

量子化学理论基础

陈念陔 高坡 乐征宇 编著



A0967537

哈尔滨工业大学出版社
哈尔滨

内 容 简 介

本书主要介绍量子化学的基本概念、原理以及对一些重要问题的处理,特别是分子轨道法的原理及应用。全书共九章,第一章和第二章介绍量子力学的一些基本概念和简单体系薛定谔方程的解法;第三章介绍群论基础知识;第四章介绍休克尔分子轨道法的原理及应用;第五章、第六章和第七章介绍量子力学中的表象理论、电子自旋、角动量和微扰理论,为学习自洽场分子轨道理论提供必要的预备知识;第八章和第九章介绍自洽场分子轨道理论和在此基础上建立的从头计算及半经验计算方法。除第九章外,每章均附有习题,并在附录Ⅲ中有较详细的习题参考答案。

本书可作为高等学校有关专业高年级学生及研究生的“量子化学”教学参考用书,也可供教师和科研工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

量子化学理论基础/陈念陔,高坡,乐征宇编著.

哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2002.3

ISBN 7-5603-1702-2

I. 量… II. ①陈… ②高… ③乐… III. 量子化学-高等学校-教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 006631 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006
传 真 0451-6414749
印 刷 肇东市粮食印刷厂
开 本 787×1092 1/16 印张 20.25 字数 493 千字
版 次 2002 年 3 月第 1 版 2002 年 3 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 7-5603-1702-2/O·128
印 数 1~3 000
定 价 26.00 元

序

1988年,波谱尔以在量子化学计算方法方面的卓越成就与科恩的密度泛函理论共同分享诺贝尔化学奖,标志着量子化学在化学各学科全面应用的开始。现今国内外著名的化学实验室和研究机构都十分重视理论化学的发展,使理论化学与实验化学相互交叉和补充。从而化学本身也处于从传统的宏观实验学科向微观结构规律探索的悄然变革之中。学习量子化学已不仅仅是理论化学工作者的使命,而是所有化学人的必须。

作为基础量子化学书籍,本书是一本普及和提高量子化学知识的适宜的教科书和参考书。全书九章内容概括了学习量子化学必备的基础知识、理论方法和多方面的应用。第一章、第二章、第三章和第五章介绍了基本数理基础,其他各章节分别详细讨论了休克尔分子轨道理论、电子自旋和角动量理论、微扰理论、自洽场分子轨道理论和量子化学计算方法等近年来广泛应用于量子化学研究的理论和方法。作者结合自己的科研体会,对不确定原理在力学量平均值应用问题、不对称分子轨道约化问题以及“表象”概念的叙述和理解上有独特见解。

基于作者多年的本科生和研究生量子化学课程的教学经历,本书可读性强,适用性广,既可作为非量子化学专业人员学习量子化学的教科书,也可作为量子化学专业人员的学习参考书。

封继康

前 言

量子化学是运用量子力学的原理来研究化学问题的科学。化学由于其本身的复杂性,目前在很大程度上还是一门实验科学。然而,那种把化学知识系统化的理论,对于化学工作者来说,还是必须掌握的。近几十年来,化学科学正处于从定性到定量、从宏观状态到微观结构研究的变革之中。要适应现代化学的发展趋势,量子化学的普及与提高是非常重要的。

在量子化学中,价键法和分子轨道法是并行的两大现代化学键理论方法。量子化学创立的初期,价键法扮演了非常重要的角色,并得到迅速发展。然而,近几十年来,分子轨道法的发展更为迅速,在无机化学、有机化学和高分子化学中的应用也日趋广泛。尤其是高速电子计算机的普遍应用,使得对一些复杂分子的计算成为可能,从而推动了理论和实践更广泛的结合。

本书是作者在黑龙江大学化学系各专业研究生“量子化学”讲义的基础上编写而成的。由于主要读者并不是准备专门从事理论化学研究的学生,故本书的内容只限于量子化学中一些重要的基础知识和以分子轨道理论为基础的几种主要计算方法。本书在介绍不确定原理时,结合厄米算符和本征态等概念做了较深入的讨论,在分子轨道图形理论一节中介绍了我国量子化学家的一些研究成果(包括作者的一部分工作)。为了使读者能够更深刻地领会书中所介绍的原理和方法,在第一至八章都附有一定数量的习题,并在附录Ⅲ中给出较详细的参考答案。

考虑到学习本书的大多数学生面对的主要障碍之一是缺少必要的数学知识,而对于化学系各专业的学生和研究生来说,由于在校学习的时间有限,不可能也没有必要深入学习大量的数学知识。本书在有关的章节中结合各部分内容的需要介绍了算符、微分方程、群论、某些特殊函数以及其他有关的数学知识,以便于读者学习。

本书的编写由陈念陔负责总体安排和指导,高坡、乐征宇负责第一至四章和附录Ⅲ中这四章习题答案的执笔,其余部分由陈念陔执笔。

在本书编写的过程中,黑龙江大学化学化工学院的阎鹏飞教授、傅宏刚教授和吉林大学理论化学研究所的张红星教授都曾提出了许多很好的建议,特别是为了能够适应当前教学改革的新思路,强调对学生的素质教育,在本书某些章节的选取和编排上都给予很多的帮助和指导。这里还应特别说明的是,本书

的顺利出版与傅宏刚教授的大力支持和帮助是分不开的。在此,我们对这三位教授表示由衷的感谢。封继康教授为本书作序,在此,我们一并表示感谢。由于本书是在作者多年讲授“量子化学”讲义的基础上编写而成的,我们还要感谢多年来黑龙江大学化学系及有机化学教研室的领导和教师们,感谢他们对本课程的设立、讲授等工作给予的多方面的支持和帮助。

由于作者的知识水平有限,且编写时间仓促,书中难免有各方面的缺点和疏漏,敬请读者批评指正。

作 者

2001 年 12 月

目 录

第一章 量子力学基础

1.1 量子理论基础——波粒二象性	1
1.2 状态与波函数	3
1.3 算符及其性质	5
1.4 力学量的算符表示和对易关系	9
1.5 厄米算符的本征函数的性质	12
1.6 态的叠加原理	15
1.7 力学量的平均值和方差平均值	16
1.8 不同力学量同时有确定值的条件	17
1.9 不确定原理	19
1.10 薛定谔(Schrödinger)方程	23
习题	27

第二章 某些简单体系定态薛定谔方程的解

2.1 方盒中的粒子	29
2.2 勒让德函数和关联勒让德函数	32
2.3 粒子在中心力场中的运动	36
2.4 氢原子和类氢离子	40
2.5 线性谐振子	45
2.6 轨道角动量	50
习题	55

第三章 群论基础

3.1 群的定义和基本概念	58
3.2 点群	65
3.3 群的表示	71
3.4 群论和量子化学	80
习题	96

第四章 休克尔(Hückel)分子轨道理论

4.1 变分法	98
4.2 休克尔分子轨道法	101
4.3 对称性与群论的应用	108
4.4 分子轨道图形理论的应用	116
4.5 含杂原子或取代基的共轭分子	130
4.6 电子密度	135
4.7 键级(或键序)、成键度和自由价	137
4.8 共轭分子的稳定性和反应活性	140

4.9 推广的 HMO 方法(EHMO 法)	142
习题	144
第五章 表象理论	
5.1 状态和力学量的表述方式	145
5.2 量子力学公式的矩阵表示	149
5.3 狄拉克(Dirac)符号	151
习题	163
第六章 电子自旋和角动量	
6.1 电子自旋	164
6.2 保里(Pauli)原理	171
6.3 斯雷特(Slater)行列式	174
6.4 角动量的一般讨论	177
6.5 角动量的相加	181
习题	184
第七章 微扰理论	
7.1 非简并态的微扰理论	186
7.2 简并态的微扰理论	191
7.3 微扰理论的应用	195
习题	200
第八章 自洽场分子轨道理论	
8.1 分子体系	201
8.2 单粒子模型	203
8.3 哈特利-福克(Hartree-Fock)方程(H-F 方程)	214
8.4 LCAO 自洽场方法和罗汤方程	226
习题	230
第九章 从头计算和半经验计算方法	
9.1 理论基础	231
9.2 从头计算法的计算步骤	232
9.3 高斯(Gauss)函数	234
9.4 多中心积分的计算	237
9.5 半经验自洽场分子轨道法	248
附录 I 矩阵代数	252
附录 II 特征标表	258
附录 III 习题参考答案	264

第一章 量子力学基础

1.1 量子理论基础——波粒二象性

量子力学是研究微观粒子运动规律的科学。它是在许多实验事实和旧量子论的基础上建立和发展起来的。

经典力学研究的是宏观世界中物体的运动规律。它所涉及的只是自然界中与物质的根本结构没有直接关系的那些方面。在 19 世纪末和 20 世纪初,物理学研究领域从宏观世界逐渐深入到微观世界,许多新的实验结果用经典理论已经不能解释。因而有必要建立新的微观理论,即量子力学理论。

关于能量量子的概念,最早是由普朗克(Planck)在 1900 年提出来的,他对黑体辐射做了详细的研究和分析。结果发现,要得到与实验结果相符的黑体辐射的公式,必须假定对于一定频率 ν 的电磁辐射,物体只能以 $h\nu$ 为能量单元,发射或吸收这一频率的电磁辐射。其中

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

h 是一个常数,称为普朗克常数,又称为作用量子。这一假设意味着,物体发射或者吸收电磁辐射的过程,不是像经典理论所认为的那样以连续的方式进行,而是不连续地以不可分割的能量量子($h\nu$)为单元进行的。

普朗克的量子假说虽然成功地解释了黑体辐射的规律,但毕竟是间接的。直接的实验证明必须是使人们能够对于有关的微观基元过程作直接分析,从而得出这种过程是不连续的、跳跃式的结论。光电效应就是一个典型的实验。

关于光的本性,曾经有过 200 多年的争论。到 19 世纪中,大量的实验无可争辩地证明光是一种电磁波。直至麦克斯韦(Maxwell)的电磁理论把关于光的理论也包括进去并得到直接实验证实以后,光的波动性似乎已经是不可动摇的了。但是到 19 世纪末发现了光电效应,其中得到的实验结果又是波动理论所无法解释的。

光电效应显示,当一定频率的光照射到某些金属表面时,金属表面会发射出电子,称为光电子。这种电子发射具有下列重要特性:

(1) 对于一定的金属,只有当照射光的频率达到或超过一定值 ν_0 时,才会有光电子从金属表面上发射出来。如果频率低于 ν_0 ,则无论光多么强,金属表面都不会发射电子。

(2) 光的强度只决定发射出来的光电子的密度(即单位时间内从单位面积上发射出来的电子数目),即决定光电流的强度,而不决定发射出来的电子的速度(动能);决定光电子速度(动能)的是照射光的频率 ν 。

(3) 当频率足够高的光照射到一定的金属表面上时,光电子几乎是立刻(约为 3×10^{-9} s)射出的,而不论光多么弱。

光电效应的这三个特性都与光的波动论相矛盾。按照光是电磁波的理论,光电子的动能应取决于光的振幅,即光的强度,而与光的频率无关。根据光是电磁波的理论来计算,强

度为 10^{-6} W/m^2 的光照在金属钠上,由于光能是分布在波阵面上的,需要大约 10^7 s (约为 115 d) 才能使金属钠中的电子获得足够的能量而从表面发射出来。

爱因斯坦(Einstein)依照普朗克的量子假说于 1905 年提出光子理论,认为光是一种微粒——光子。频率为 ν 的光,每个光子的能量为 $h\nu$, h 是普朗克常数。根据这个理论,光电效应就可以很简单地得到说明:当金属中的电子吸收一个频率为 ν 的光子时,它立刻获得了这个光子的全部能量 $h\nu$ 。如果这个能量大于电子摆脱金属表面的约束所需的功(脱出功) W ,电子就会从金属中发射出来,其动能是

$$h\nu - W = \frac{1}{2} m v^2$$

其中 m 是电子的质量, v 为其速度。这就说明光电子的动能(或速度)只与照射光的频率有关,而与光的强度无关。这个理论也说明为什么光强决定着光电流的大小,因为根据光子的概念,光强代表单位时间内落在被照射的金属表面单位面积上的光子数,由此而发射出来的相应的电子数(或者光电流)当然是与此成比例的。此外,按照这个理论所说的光电子发射机制,光电子自然应在光照射到金属表面上时几乎立刻发射出来。

爱因斯坦的光子理论比普朗克的量子假说进了一步,认为电磁辐射(光)不仅是在发射和吸收时以能量量子为单位,而且本身就是在真空中以速度 c (光速 $= 3 \times 10^8 \text{ m/s}$) 运动着的“粒子”(光子)。频率为 ν 的光子不仅具有能量 $E = h\nu$,而且还像普通的运动质点那样,具有动量 p 。 p 与 E 的关系是

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

其中 $\lambda = c/\nu$ 是波长。这个理论现已被许多实验所证实。

关于光的本性,目前为大多数人所接受的观点是:光由光子组成,频率为 ν 的光的每一光子具有能量 $h\nu$ 和动量 h/λ 。光子的运动服从麦克斯韦的电磁场方程,呈现波动性,因此自身能发生干涉,但不是经典意义下的波,而是一种具有统计规律性的波。一个光子在某处出现的几率与该处的光强(正比于经典电磁理论中电矢量或磁矢量振幅的平方)成正比。但出现时必是整个的光子,而不能是一个光子的一部分。

德布罗意(de Broglie)在光的波粒二象性的启示下,根据经典质点力学同几何光学十分相似这一特点,在 1923 ~ 1924 年提出物质波的假说:一个能量为 E 、动量为 p 的质点同时也具有波的性质,其波长 λ 由动量 p 确定,频率 ν 则由能量 E 确定

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \nu = \frac{E}{h} \quad (1.1.1)$$

这和前面关于光子的公式完全相同。对实物粒子作这样的假设,从经典力学的观点来看是很难理解的。但到 1927 年这个假设由电子衍射实验得到了证实。实验证明,电子射线以一定的速度射出,穿过晶体粉末射到屏上时,可以观察到屏上出现一系列明暗交替的环纹,正如光的衍射图形一样,这说明电子具有波动性。实验还证明,具有某一速度的电子的衍射行为与具有某一波长的光的衍射行为相一致。由衍射实验可以确定具有某一速度的电子的波长,其结果和用式(1.1.1)计算的波长是一致的。这就不仅从实验上证明了电子的波动性,而且其波长与动量之间的关系确实如式(1.1.1)所示,即动量为 p 的自由电子的波长为 h/p 。

实验证明,沿 x 方向传播的频率为 ν 、波长为 λ 的电磁波可用电场或磁场强度 ψ 来表示

$$\psi = A \cos 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right) \quad (1.1.2)$$

将式(1.1.1)代入上式,可得

$$\psi = A \cos \frac{2\pi}{h}(xp - Et) \quad (1.1.3)$$

式(1.1.3)可用来描述自由电子的行为,这个波称为德布罗意波或实物粒子波。实际上不仅电子具有波动性,质子、中子等其他粒子都具有波动性,而且都具有式(1.1.1)所表示的那种关系。所以一切微观粒子都具有波动性,并可用波函数 ψ 来描写。

以上事实说明,实物粒子的波粒二象性同光的波粒二象性一样,是与经典的概念相违背的。现今为大多数物理学家所接受的解释是:实物粒子波是一种具有统计性的几率波,它决定着粒子在空间某处出现的几率,但出现时必是一个粒子的整体,而且集中在一定的区域内,表现为一个微粒。

1.2 状态与波函数

在经典力学中,一个质点的运动状态是由它的空间坐标 r 随着时间 t 的变化来描述的。在每一个瞬间,质点的各种力学量(如坐标、动量、角动量、能量等)的值都是完全确定的。这些数值我们可以根据某些已知的条件从理论上计算出来,也可以由实验测定。我们把某一时刻质点的一切力学量取值的集合,称为质点在这一时刻的力学状态。

进一步研究这些力学量之间的关系表明,任何一个力学量 F 都可以表示为坐标 r 、动量 p 和时间 t 的函数。

$$F = F(r, p, t)$$

例如,在位能为 $V(r)$ 的力场中,质点的能量可表示为

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

如果我们知道了在某时刻 t 质点的 r 和 p 值,那么其他一切力学量的值都可以推算出来。因此,在经典力学中可以用坐标 r 和动量 p 来描述质点的力学状态。又由于动量

$$p = mv = m \frac{dr}{dt}$$

所以只要知道了坐标 r 和时间 t 的函数关系,也就知道了动量 p ,任意时刻质点的力学状态也就确定了。因而经典力学中最重要的就是研究 r 和 t 的关系。

在量子力学中,我们要研究微观粒子的运动规律。从前节我们知道,微观粒子具有波的性质,具有确定的动量 p 的粒子表现有波的特性,其波长为 $\lambda = h/p$ 。这个波长和动量的关系是普遍适用的,即对所有的真实粒子都成立。在电子衍射实验中,我们可以看到屏上出现衍射的环纹,表明电子的运动具有一定的统计规律。但是,单个电子一次的行为是不确定的。也就是说,在电子衍射实验中,如果电子流强度很小,小到电子是一个一个地发射出去的,这样照片上就会出现一个一个的衍射斑点,显示出电子的微粒性。我们无法预言每个电子经过晶体粉末以后将在照片上的什么位置出现。开始时这些斑点是无规则地散布在屏上,随着时间的延长,衍射斑点的数目逐渐增多,在照片上的分布就逐渐显示出规律性,最后的图像与波的衍射强度分布一致,显示出电子的波动性。因此,对于这些电子,坐标这个力

学量不具有确定值,而是有一定的取值几率分布。

一般说来,在一定条件下的微观粒子,总有一些力学量不具有确定值,只有一定的取值几率分布,也有一些力学量可能有确定值。这个问题以后还要进一步讨论。

关于微观粒子的某个力学量的取值几率分布可以给出明确的定义。设我们在一定的宏观条件下,对粒子的某一力学量 F 总共进行了 N 次测量(N 是个很大的数目),结果是有 N_1 次得到的值为 F_1 ,有 N_2 次得到的值为 F_2 ,...有 N_n 次得到的值为 F_n ,则 $F_1, F_2, \dots, F_n$ 称为力学量 F 的可能值。而比值 N_1/N 叫做力学量 F 取可能值 F_1 的几率,用 $W(F_1)$ 表示..... 比值 N_n/N 叫做力学量 F 取可能值 F_n 的几率,用 $W(F_n)$ 表示,即

$$W(F_i) = \frac{N_i}{N} \quad i = 1, 2, \dots, n$$

这些 $W(F_i)$ 的全体就表示力学量 F 的取值几率分布

$$W(F_1), W(F_2), \dots, W(F_n)$$

由于

$$\sum_i N_i = N$$

所以

$$\sum_i W(F_i) = \sum_i \frac{N_i}{N} = 1$$

如果某一力学量的取值几率分布是:它取某一可能值(如 F_k)的几率是 1,而取其他可能值的几率都是 0,也就是说,在给定的条件下,我们对这一力学量无论进行多少次的测量,所得到的值总是 F_k ,永远不会得到其他的值,这种情况称该力学量具有确定值 F_k 。

现在我们可以建立起量子力学中关于粒子的状态的概念:处于给定条件下的粒子,它所具有的一切力学量在某一时刻的取值几率分布的集合,就称为粒子在此时刻的状态。

为了定量地描述微观粒子的状态,量子力学有一个重要的基本假定:微观粒子的任意一个状态,总可以用相应的一个波函数 $\psi(r, t)$ 来描述。波函数的绝对值的平方,即

$$|\psi(r, t)|^2 = \psi^* \psi$$

与在时间 t 、在空间 r 这一点发现一个粒子的几率密度成正比。而在时间 t 、在空间 r 这一点的一个体积元 $dx dy dz$ 内粒子出现的几率与 $|\psi(r, t)|^2 dx dy dz$ 成正比。

近代的量子力学类似于一个几何学体系,其中提出某些公理或假设,并且提供一系列规则以导出这些假设的推论。因为量子力学是物理学的一部分,所以它采用的假定应使其推论符合实验的结果。关于微观粒子的状态可以用波函数来描述,就是量子力学中的第一个基本假定。按照这个假定,粒子出现在某处的几率是决定于 ψ 的绝对值的平方。这就导致出现干涉效应的可能性。在干涉效应中, $|\psi|^2$ 为有限值的两个区域相重叠时产生一个区域,其中 $|\psi|^2$ 减小之处是因为描述相重叠的两个区域的波函数是反符号的。这是典型的波动现象。事实上,完全可以把 ψ 与经典力学中波的振幅相类比,因为用来描述它们的微分方程具有相同的形式。

波函数可用来描述微观粒子的状态。但是,由波函数所做出的种种预言,只对在同一条件下大量的、同种粒子的集合或者单个粒子的多次重复行为才有直接意义;而对个别粒子的一次行为,一般来说只有间接的即是几率性的意义。例如,用波函数可以预言,在电子衍射

实验中,通过晶体粉末射到屏上的大量电子是怎样分布的,却不能预言一个电子将会射到哪一点上。这说明了量子力学的根本特点:它是统计性的理论,它所反映的是大量微观过程的统计规律,这些规律是完全客观的,与观测者无关。

我们用 $dW(r, t)$ 表示时刻 t 、在空间点 r 附近的体积元 $d\tau(dx dy dz)$ 内找到一个粒子的几率,则按照前面的基本假定,它应当与 $|\psi|^2 d\tau$ 成正比,即

$$dW = k |\psi|^2 d\tau$$

其中 k 是比例常数。

令 $W'(r, t) = \frac{dW}{d\tau}$, 它表示在时刻 t 、在空间点 r 附近,单位体积内发现一个粒子的几率,我们称其为几率分布函数。当 r 与 t 确定时它代表几率密度。显然

$$W'(r, t) = k |\psi(r, t)|^2$$

由于在整个空间内找到一个粒子的几率一定等于 1, 于是有

$$\int_{-\infty}^{\infty} W'(r, t) d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} k |\psi(r, t)|^2 d\tau = 1$$

$$k = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(r, t)|^2 d\tau}$$

如果我们使得波函数 ψ 满足下式

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(r, t)|^2 d\tau = 1 \quad (1.2.1)$$

则 $k = 1$, $W(r, t) = |\psi(r, t)|^2$ 。我们把满足式(1.2.1)的 ψ 称为归一化的波函数。如果一个波函数不是归一化的,只要它的绝对值平方在整个空间内是可以积分的,即

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

C 为有限值,则可以将 ψ 乘一个常数 $(1/\sqrt{C})$, 使它归一化。

根据波函数的物理意义,我们可以得出波函数必须具有的一些性质。由于波函数必须是可以归一化的,因而它必须在其整个定义域内是平方可积的。又由于 $|\psi(r, t)|^2$ 表示几率密度, $\psi(r, t)$ 必须是 r 和 t 的单值函数。此外,由于几率在空间各点的变化是连续的,所以 ψ 应是坐标的连续函数,而且它对坐标的一级微商也应是连续函数,因为波动方程是 ψ 对坐标的二级微分方程,不连续的函数是不可微的。上面这些要求,即波函数应是坐标的单值、连续、平方可积的函数,叫做波函数应满足的标准条件。满足标准条件的波函数称为品优函数。

对于没有归一化的波函数,将它乘上一个常数后,它所描写的粒子的状态并不改变。因为经过归一化后,常数即被消去。即使是归一化后的波函数,还可以乘一个任意的相因子 $e^{i\alpha}$, 这样既不影响空间各点找到粒子的几率,也不影响波函数的归一化。因为

$$|e^{i\alpha}|^2 = e^{i\alpha} \cdot e^{-i\alpha} = e^0 = 1$$

如果 $|\psi|^2$ 对整个空间的积分等于 1, 则 $|e^{i\alpha} \cdot \psi|^2$ 对整个空间的积分也等于 1。

1.3 算符及其性质

算符是一个数学运算的符号,它表示一种数学运算。把这种运算作用于某个函数 u , 使

它变为另一个函数 v , 用符号表示为

$$\hat{F}u = v$$

通常用“ $\wedge$ ”表示这个符号是算符, 以区别于一般的变量。算符有多种多样的形式, 例如:

(1) $\frac{du}{dx} = v$, $\frac{d}{dx}$ 是算符; (2) $xu = v$, x 是算符, 它对 u 的作用是与 u 相乘; (3) $\sqrt{u} = v$, $\sqrt{\quad}$ 也是算符。此外, 用常数乘、用常数加、 ∇^2 等都是算符。算符具有下面一些基本性质:

1. 算符的相等

如果两个算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 分别作用于任何一个函数 u , 所得出的两个新函数都是相等的, 即若

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

u 是任意函数, 则 $\hat{F} = \hat{G}$ 。

2. 算符的相加

如果两个算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 分别作用于任一函数 u 所得到的两个新函数之和, 等于另一算符 $\hat{M}$ 作用于 u 的结果, 则算符 $\hat{M}$ 是 $\hat{F}$ 与 $\hat{G}$ 之和, 即如果

$$\hat{F}u + \hat{G}u = \hat{M}u$$

u 为任意函数, 则

$$\hat{M} = \hat{F} + \hat{G}$$

3. 算符的相乘

如果两个算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 先后作用于任一函数 u 所得的结果与另一算符 $\hat{M}$ 作用于 u 的结果相等, 则算符 $\hat{M}$ 等于 $\hat{G}$ 和 $\hat{F}$ 的乘积, 即如果

$$\hat{G}(\hat{F}u) = \hat{M}u$$

u 为任意函数, 则

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

注意这里用 $\hat{G}\hat{F}$ 表示两个算符的乘积, 当它作用于一个函数 u 时写为 $\hat{G}\hat{F}u$, 表示先用 $\hat{F}$ 作用于 u , 所得的结果再用 $\hat{G}$ 作用上去。一般说来, 两个算符的乘积与算符的前后次序有关, 即 $\hat{G}\hat{F}$ 和 $\hat{F}\hat{G}$ 不一定相等, 所以我们对于算符相乘的先后次序以及它的意义必须十分注意。下面举一些实例加以说明。若 $\hat{G} = x$, $\hat{F} = \frac{d}{dx}$, 则 $\hat{G}\hat{F}$ 和 $\hat{F}\hat{G}$ 作用于一个 x 的函数 $u(x)$ 所得的结果是不同的, 即

$$\hat{G}\hat{F}u(x) = x \frac{du(x)}{dx}$$

$$\hat{F}\hat{G}u(x) = \frac{d}{dx}[xu(x)] = u(x) + x \frac{du(x)}{dx}$$

所以

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

这种情况下我们称算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 是不可对易的,或者说 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 不对易。

并不是所有的算符都是不可对易的。例如若 $\hat{F} = x$, $\hat{G} = y$, 由于 $xyu = yxu$, 而 u 是任意函数, 所以 x 和 y 是可对易的。又如若 $\hat{F} = \frac{\partial}{\partial x}$, $\hat{G} = \frac{\partial}{\partial y}$, 因为 $\frac{\partial}{\partial x}(\frac{\partial u}{\partial y}) = \frac{\partial}{\partial y}(\frac{\partial u}{\partial x})$, u 是任意函数, 所以算符 $\frac{\partial}{\partial x}$ 和 $\frac{\partial}{\partial y}$ 是可对易的。此外, 不难证明 $\frac{\partial}{\partial y}$ 与 x 是可对易的, 所有的用常数或函数乘、加这一类算符之间也都是对易的。

应当注意, 如果算符 $\hat{A}$ 与 $\hat{B}$ 对易, $\hat{B}$ 和 $\hat{C}$ 对易, 我们绝不能由此得出结论说 $\hat{A}$ 与 $\hat{C}$ 对易。例如 $\frac{\partial}{\partial x}$ 和 $\frac{\partial}{\partial y}$ 对易, $\frac{\partial}{\partial y}$ 和 x 对易, 但 $\frac{\partial}{\partial x}$ 却和 x 不对易。

如果算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 满足下列等式

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

则称算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 是反对易的, 或者说 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 反对易。

两个算符相乘的定义可以推广到多个算符的相乘, 例如, $\hat{F}\hat{G}\hat{H}$ 表示先用 $\hat{H}$ 作用于某一函数, 再用 $\hat{G}$ 作用, 最后用 $\hat{F}$ 作用

$$\hat{F}\hat{G}\hat{H}u = \hat{F}[\hat{G}(\hat{H}u)]$$

4. 算符的本征值与本征函数

如果一个算符 $\hat{F}$ 作用于函数 u , 所得的结果等于一个常数 λ 与 u 的乘积

$$\hat{F}u = \lambda u \quad (1.3.1)$$

则 λ 称为算符 $\hat{F}$ 的本征值, u 称为算符 $\hat{F}$ 的本征函数。一般说来, 对应于不同的本征值, 算符有不同的本征函数。为了强调本征值与本征函数之间的对应关系, 通常说 u 是算符 $\hat{F}$ 属于本征值 λ 的本征函数。例如, 在等式

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

中, 2 是算符 $\frac{d}{dx}$ 的本征值, e^{2x} 是算符 $\frac{d}{dx}$ 属于本征值 2 的本征函数。方程 (1.3.1) 称为算符 $\hat{F}$ 的本征值方程或本征方程。求本征方程的解, 就是要求出本征值和本征函数。例如, 要求算符 $\frac{d}{dx}$ 的本征方程的解, 也就是要解下列的微分方程

$$\frac{du}{dx} = \lambda u$$

这个方程的解 $u = e^{\lambda x}$ 就是所要求的本征函数, λ 是本征值, 它可以是任意常数。

对应于一个本征值, 算符可能只有一个本征函数, 但也可能有不止一个线性无关的本征函数。如果有 f 个本征函数 $u_1, u_2, \dots, u_f$ 属于同一个本征值 λ , 而且不能找到 f 个不全为 0

的常数 $c_1, c_2, \dots, c_f$ 使下面的等式成立

$$c_1 u_1 + c_2 u_2 + \dots + c_f u_f = 0$$

则我们称本征值 λ 是简并的, 简并度为 f 。

5. 线性算符

设 u_1 和 u_2 是两个任意函数, 如果算符 $\hat{F}$ 满足下列等式

$$\hat{F}(c_1 u_1 + c_2 u_2) = c_1 \hat{F}u_1 + c_2 \hat{F}u_2$$

式中 c_1 和 c_2 为任意常数, 则 $\hat{F}$ 称为线性算符。显然 $x, \frac{d}{dx}, \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}$ 等算符都是线性算符, 而 $\sqrt{\quad}$ 则不是线性算符, 因为

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

6. 厄米(Hermitian)算符

设 u 和 v 是两个任意函数, 如果算符 $\hat{F}$ 满足下列等式

$$\int u^* \hat{F}v dx = \int (\hat{F}u)^* v dx \quad (1.3.2)$$

其中 u 和 v 是 x 的任意两个平方可积的函数, 积分遍于自变量的全部区域, 则称 $\hat{F}$ 是厄米算符(或自轭算符)。

厄米算符也可以用下式定义

$$\int u^* \hat{F}u dx = \int (\hat{F}u)^* u dx \quad (1.3.3)$$

表面上看, 式(1.3.2)比式(1.3.3)是更为苛刻的条件, 但实际上这两个定义是完全等同的。

证明 令

$$\psi = u + Cv \quad (1.3.4)$$

式中 C 是任意参数, 于是由式(1.3.3)得

$$\int (u + Cv)^* \hat{F}(u + Cv) dx = \int [\hat{F}(u + Cv)]^* (u + Cv) dx$$

$$\begin{aligned} \text{即} \quad & \int u^* \hat{F}u dx + C^* \int v^* \hat{F}u dx + C \int u^* \hat{F}v dx + CC^* \int v^* \hat{F}v dx = \\ & \int (\hat{F}u)^* u dx + C^* \int (\hat{F}v)^* u dx + C \int (\hat{F}u)^* v dx + CC^* \int (\hat{F}v)^* v dx \end{aligned}$$

由式(1.3.3)可知, 上式等号两边的第一项是相等的, 两边的最后一项也是相等的, 于是

$$C^* \int v^* \hat{F}u dx + C \int u^* \hat{F}v dx = C^* \int (\hat{F}v)^* u dx + C \int (\hat{F}u)^* v dx \quad (1.3.5)$$

无论 C 等于何值, 上式都应成立, 现令 $C=1$, 则

$$\int v^* \hat{F}u dx + \int u^* \hat{F}v dx = \int (\hat{F}v)^* u dx + \int (\hat{F}u)^* v dx \quad (1.3.6)$$

若令 $C=i$, 代入式(1.3.5), 并除以 i , 得

$$- \int v^* \hat{F}u dx + \int u^* \hat{F}v dx = - \int (\hat{F}v)^* u dx + \int (\hat{F}u)^* v dx \quad (1.3.7)$$

将式(1.3.6)和式(1.3.7)相加, 并用 2 除, 即得

$$\int u^* \hat{F} v dx = \int (\hat{F} u)^* v dx$$

这就是式(1.3.2)。

下面通过一些实例说明什么样的算符是厄米算符,什么样的算符不是厄米算符。

用任何一个实函数相乘,这类算符都是厄米算符,因为 $f(x) = f(x)^*$, 所以

$$\int_{-\infty}^{\infty} u^* f(x) v dx = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)^* u^* v dx = \int_{-\infty}^{\infty} [f(x) u]^* v dx$$

可见 $f(x)$ 是厄米算符。这里 $f(x)$ 可以是 x 的任意一个实函数,如 $x, x^2, \sin x, \cos x, \ln x, (x^2 + 1)$ 等等。但必须注意,算符 $\frac{d}{dx}$ 不是厄米算符,因为

$$\int_{-\infty}^{\infty} u^* \frac{dv}{dx} dx = u^* v \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{du^*}{dx} v dx = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{du^*}{dx} v dx$$

最后一步是因为 u 和 v 都是平方可积的函数,在 $x \rightarrow \pm \infty$ 时等于 0,从这个结果可知,算符 $\frac{d}{dx}$ 不满足关系式(1.3.2),所以它不是厄米算符。而动量算符 $\hat{P}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ 是厄米算符,可以证明

$$\int_{-\infty}^{\infty} u^* \frac{\hbar}{i} \frac{dv}{dx} dx = \frac{\hbar}{i} u^* v \Big|_{-\infty}^{\infty} - \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{du^*}{dx} v dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{du}{dx} \right)^* v dx$$

厄米算符有一个重要的性质,就是它的本征值一定是实数。

证明 设 $\hat{F}$ 是厄米算符,以 λ 表示它的本征值, u 表示对应的本征函数,即 $\hat{F}u = \lambda u$ 。

$$\begin{aligned} \int u^* \hat{F} u dx &= \lambda \int u^* u dx \\ \int (\hat{F} u)^* u dx &= \lambda^* \int u^* u dx \end{aligned}$$

根据厄米算符的定义可知,以上两式左边是相等的,所以右边也应当相等,故可得

$$\lambda = \lambda^*$$

即 λ 是实数。

如果算符既是线性的又是厄米的,就称为线性厄米算符。以后我们将看到量子力学中表示力学量的算符都是线性厄米算符。

必须注意,线性算符的乘法满足结合律和分配律,但不一定满足交换律。因此,对于算符的代数运算,乘积因子的前后次序不能任意交换。例如

$$(\hat{A} + \hat{B})(\hat{A} - \hat{B}) = \hat{A}^2 - \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} - \hat{B}^2$$

其中 $\hat{A}\hat{B}$ 和 $\hat{B}\hat{A}$ 不能消去。

1.4 力学量的算符表示和对易关系

我们已经知道,当微观粒子处于某一状态时,有的力学量可能有确定值,另外有些力学量不具有确定值,只有一定的取值几率分布。在量子力学中,用波函数来描述微观粒子的状态。前面说过,波函数可以说明微观粒子的几率分布,要说明各种力学量的取值,还要应用量子力学的第二个基本假定,这个假定指出:“微观粒子的任意一个给定的力学量 F ,总可以