

基础量子化学原理

吉 林 大 学 封 继 康 编

高 等 教 育 出 版 社

基础量子化学原理

吉林大学 封继康 编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是理科化学教材编审委员会组织编写的高等物理化学丛书之一。全书共有十一章。即量子力学基础,简单体系定态薛定谔方程的解,表象理论,电子自旋和角动量,多体问题和近似方法,群论基础,价键理论,简单分子轨道理论,自洽场分子轨道理论,密度矩阵理论和配位场理论。

本书可作综合大学、高等师范院校化学系化学专业研究生和物理化学专业高年级学生的专业课教学用书,也可作为化学系其它专业的选修课教学用书。本书对科技人员系统学习量子化学基础理论也是有帮助的。

822222

基础量子化学原理

吉林大学 封继康 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

长春新华印刷厂印装

*

开本787×1092 1/32 印张41.75 字数980,000

1987年10月第1版 1987年10月第1次印刷

印数00 001—5 160

书号13010·01122 定价7.90元

前 言

从1900年普朗克提出量子假说到1926年薛定谔建立量子力学的基本方程后，量子力学才真正建立起来。在量子力学的建立和发展过程中，普朗克、爱因斯坦、玻尔、德布罗意、海森堡、薛定谔、狄喇克、保里、玻恩等人都作出了重大的贡献。

量子力学建立之后很快就应用到化学中来，1927年海特勒和伦敦用量子力学研究氢分子，提供了价键理论的理论基础，可以说从此就发展了量子化学。早期，由于量子化学的计算工作量较大，一些好的近似方法也还没有建立起来，因此在化学上实际应用的范围不太大，但它提供的微观概念对化学的发展起了促进作用。近一、二十年来，由于新的实验成果不断涌出，理论方法日臻完善和计算技术的飞跃发展，使量子化学得到以比过去更快的速度向前发展。目前量子化学的基本原理和方法已逐步深入到化学学科的每一个分支领域中。例如配位场理论已是理论无机化学及结构分析的有力工具；分子轨道理论则对阐明有机化学的结构和反应活性等方面发挥了重大的作用。此外，在化学动力学、催化反应、电化学、生物化学、半导体化学等方面，量子化学的概念和计算方法也有许多重要的应用，量子化学同化学动力学相结合发展了一门崭新的学科——微观反应动力学等，就是一个突出的事例。至于应用量子化学的概念、方法进行结构分析（如光谱、电子能谱、磁共振、X射线衍射等），更是现代化学实验技术必不可少的重要方面。展望未来，可以预期运用量子化学的计算方法会解决更多的实际化学问题。总之量子化学正在飞速的发展，它在化学各个领域的应用也日益广泛，掌握量子化学的基本原理已是化学工作者的共同需要。

本书是理科化学教材编审委员会组稿的高等物理化学丛书之一。可以作为理科大学化学系物理化学专业的选修课教学用书，也可以用作化学系其它有关专业的选修课参考和研究生的有关课程教学用书。当然这本书在应用于不同对象时，根据学生的实际情况、专业需要和讲授时数，在内容可以有不同的要求。

学习量子化学需要比较广泛的数理基础，如数学物理方法、线性代数、群论、四大力学等。尤其是量子力学，更是必不可少的。因为所谓量子化学实际上就是量子力学的基本原理在化学问题上的具体应用，二者的关系类似于化学热力学和热力学的关系，不懂得量子力学的基本原理就不可能掌握量子化学。但是从目前的教学计划来看，化学系的同学一般都没有学过上述课程，因此本书在取材方面就要考虑到这种情况，把有关的数理基础补上，同时在写法上则力求深入浅出，通俗易懂，一切公式推导尽可能详细，使得一般只学过化学系现有基础课的同学能够看得懂，学后对量子化学的原理能够有一个正确理解，并且具备一定的实际运算能力（各章附有习题就是起这个作用的）。

量子化学课程在化学系一般是在学生学完“结构化学”课以后开设的，为了使这两门课程更好的衔接，量子化学的内容既要避免和结构化学不必要的重复，又要照顾到量子化学学科体系的完整性并在已有结构化学的基础上提高一步，这也是本书编写过程中已注意到的一个问题，

但不一定处理得好。

考虑到本书主要是一本教学用书，因此在编写过程中我们把主要精力集中在如何正确地又比较通俗地阐明量子化学的基本原理方面，使同学具备熟悉这个领域最必要的基础，同时也注意到在适当之处介绍一些量子化学的较新成就和发展动向。书后附有各章主要参考书目。

在本书的编写过程中曾得到唐敖庆教授、孙家钟教授和江元生教授的指导帮助，孙家钟教授在百忙中负责审阅全书，并提出了不少宝贵意见，作者在此一并致以衷心的感谢。

本书第十一章由郭用猷编写，其余均由封继康编写，限于我们的水平，难免存在许多错误和不当之处，望读者批评指正。本书责任编辑是蒋栋成副教授。

编 者

1984年7月

序

现代化学学科的发展趋势是合成化学、结构化学和量子化学的紧密配合并互相促进。它有五个方面的特点：那就是由宏观到微观，由体相到表相，由定性到定量，由静态到动态，由纯化学学科到边缘学科。因此量子化学已经成为化学专业的学生必须学习的基本知识，这是大家都知道的事情。

吉林大学化学系在一九六六年前就已开设过量子化学选修课，1978年以后又继续开设量子化学，并编写了讲义。1980年物理化学编审小组在上海开会，认为要适应化学学科的发展和人才培养的需要，就物理化学学科而言，需要组编一套高等物理化学丛书，并希望吉林大学化学系封继康、郭用猷两位教师能在已有讲义基础上，再经过教学实践，编写一本《基础量子化学原理》并作为丛书之一。初稿编出以后，在1982—1983年之间又在本系和中国科学院应用化学研究所两处为研究生学习量子化学使用过，之后又进行了修改。

本书系统介绍了量子化学的基础知识和分子结构中的三个重要理论——价键理论，分子轨道理论和配位场理论。在此基础上又介绍了量子化学的几种重要的计算方法，如从头计算、CNDO、PPP以及X_a等。编者还注意到量子化学在有关学科中的应用。编者的意图是极为明显的，希望读者能够通过对本书的学习，学到并掌握量子化学中最基本的又能与学科发展衔接所需要的知识，我相信编者这个愿望是能够达到的。

孙家锺

1983年12月

目 录

第一章 量子力学基础..... 1	六、一维谐振子的本征值问题 123
§ 1. 状态与波函数..... 1	习题 127
§ 2. 定态和能量算符的本征方程..... 3	第四章 电子自旋和角动量..... 129
§ 3. 任意一个力学量的算符表示..... 5	§ 1. 电子自旋..... 129
§ 4. 本征函数的性质..... 9	一、电子自旋在实验上的发现 129
§ 5. 算符的代数运算和对易关系.....12	二、非相对论量子力学关于自旋的理论 130
§ 6. 不同力学量同时有确定值的条件15	三、电子总的状态波函数..... 136
§ 7. 状态叠加原理.....17	§ 2. 角动量的一般讨论..... 141
§ 8. 力学量的平均值和方差平均值.....20	习题 146
§ 9. 测不准关系.....22	第五章 多体问题和近似方法..... 148
§10. 薛定谔方程.....26	§ 1. 二体问题和多体问题..... 148
习题31	§ 2. 全同性原理..... 153
第二章 简单体系定态薛定谔方程的解.....35	一、全同粒子和全同粒子体系 153
§ 1. 方盒中的粒子.....35	二、全同粒子体系哈密顿算符的特点..... 153
§ 2. 勒让德函数和联属勒让德函数.....40	三、全同粒子体系波函数整的特点 154
§ 3. 粒子在中心力场中的运动.....54	四、对称和反对称波函数..... 155
§ 4. 氢原子和类氢离子.....62	五、保里“原理”和斯来脱行列式 156
§ 5. 轨道角动量.....71	§ 3. 定态微扰理论..... 161
§ 6. 刚性转子.....80	一、微扰法的基本思想 162
§ 7. 一维谐振子.....82	二、非简并情况下的微扰理论 163
习题91	三、简并情况下的微扰理论 164
第三章 表象理论.....95	四、氢原子的斯塔克效应..... 166
§ 1. 矩阵代数.....95	§ 4. 变分法..... 169
§ 2. 状态和力学量的表象..... 103	§ 5. 分割技术..... 176
§ 3. 量子力学公式的矩阵表述..... 108	§ 6. 玻恩-奥本海默近似 185
§ 4. 狄喇克符号..... 112	§ 7. 氢原子基态..... 187
一、右矢和左矢 112	§ 8. 中心力场近似和半经验的屏蔽系 数法..... 196
二、线性算子和自轭算子..... 113	§ 9. 自治场方法..... 198
三、本征值和本征矢 115	习题 211
四、状态和力学量的表象..... 117	第六章 群论基础..... 213
五、基矢换(表象变换) 120	

§ 1. 群的定义和基本概念	213
一、群的定义和例子	213
二、子群及其陪集	217
三、同构和同态	219
四、类	220
五、不变子群和商群	223
六、直接乘积	224
§ 2. 点群	225
一、对称元素的组合定理	226
二、各类点群	227
三、确定点群的一般步骤	237
§ 3. 群的表示	238
一、 $C_2(\phi)$ 的表示	238
二、 C_{3v} 的表示	239
三、群表示理论	244
四、循环群的表示	251
§ 4. 群论和量子化学	257
一、波函数作为不可约表示的基	257
二、对称性匹配的线性组合——投影算符方法	267
三、表示的直积	276
习题	284
第七章 价键理论	287
§ 1. 氢分子——电子配对法的量子力学基础	287
§ 2. 海尔曼——费曼定理和维里定理	303
§ 3. 双原子分子	310
§ 4. 杂化轨道理论	313
§ 5. 共轭分子 多原子分子的一般价键理论	332
习题	344
第八章 简单分子轨道理论	346
§ 1. 简单分子轨道理论大意	346
§ 2. 氢分子——分子轨道理论和价键理论比较	349

§ 3. 烷、烯、炔	351
一、甲烷	351
二、乙烯	355
三、乙炔	360
四、乙硼烷	362
§ 4. 共轭分子的结构	366
一、丁二烯	367
二、苯	372
三、萘	381
四、甲苯	386
五、交替烃和非交替烃	388
§ 5. 分子轨道图形理论	392
一、问题的提出	392
二、多烯烃和 $g_n(x)$	393
三、单环共轭烃和 $P_n(x)$	396
四、本征多项式的图形理论	399
五、分子轨道	413
§ 6. 共轭分子的稳定性	421
§ 7. 共轭分子的反应活性	427
一、分子图和反应活性	427
二、过渡态理论	433
§ 8. 周环反应的对称规律	435
一、电环合反应	436
二、环加成反应	440
§ 9. 几何构型问题	446
习题	454
第九章 自洽场分子轨道理论	457
§ 1. 自洽场分子轨道	457
§ 2. 闭壳层的 HFR 方程	463
一、闭壳层和开壳层、组态相互作用	463
二、闭壳层的 HFR 方程	467
§ 3. 正则分子轨道	473
一、考柏曼定理	473
二、布里渊定理	475
§ 4. 从头计算和多中心积分	476
§ 5. CNDO和INDO、MINDO	488

§ 6. HMO、EHMO、PPP和PMO...	497
一、HMO	497
二、EHMO 法	500
三、PPP法	504
四、PMO法	507
§ 7. 数学准备——贝塞尔函数.....	511
§ 8. X_α 方法.....	520
习题	530
第十章 密度矩阵理论	532
§ 1. 系综密度矩阵.....	532
§ 2. 约化密度矩阵.....	537
§ 3. 自然展开.....	546
§ 4. 自然轨道.....	552
§ 5. 本征值的上界.....	555
§ 6. 能量的下界.....	560
§ 7. N 表示理论.....	564

习题	566
第十一章 配位场理论	568
§ 1. 自由原子结构.....	568
一、电子相互作用	568
二、矩阵元的计算	570
三、谱项能量和本征矢	584
四、旋轨耦合	593
§ 2. 配位场理论.....	600
一、配位场势能	600
二、 d 轨道能级的分裂	606
三、弱场 (d^n 组态).....	615
四、强场.....	621
五、相关图	634
§ 3. 分子轨道理论.....	635
习题	642
附录	644

第一章 量子力学基础

§1 状态与波函数

虽然我们也把微观世界的个体,如电子、原子等称作“粒子”,但是这种粒子和经典力学中的质点有着本质的区别,它们既有微粒性又有波动性,是二象性的矛盾统一体。因此经典力学中关于质点力学状态的概念和描述方法对微观粒子是不适用的。我们必须从微观粒子运动的实际出发,建立微观粒子力学状态的概念并确定描述这种状态的方法。

首先我们回顾一下经典力学中质点的力学状态的概念和描述方法。

经典力学中的质点(它是宏观客体的抽象)在任意给定的条件下总是沿着一定的轨道运动;在每一个瞬时,它的各种力学量(如坐标、动量、角动量、能量等)的取值都是完全确定的。例如,子弹离开枪口后,总是沿着一定的弹道飞行,只要我们知道枪口的位置和方向,枪膛内的压力以及地心引力、空气阻力等条件,则每时每刻子弹的各种力学量都有完全确定的值,这些值我们可以在理论上计算出来也可以在实验上测量出来。在某时刻质点一切力学量取值的集合就称为质点在该时刻的力学状态。

进一步研究这些力学量之间的关系表明,任何一个力学量 L 都可以表示为坐标 $\vec{r}$,动量 $\vec{p}$ 和时间 t 的函数:

$L = L(\vec{r}, \vec{p}, t)$ 。例如,在位能为 $V(\vec{r})$ 的力场中,质点的能量 E 可表为 $E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V$

$(\vec{r})$ 。于是,如果已知了某时刻 t 质点的 $\vec{r}$ 和 $\vec{p}$ 值,那末其它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 $\vec{r}$ 和动量 $\vec{p}$ 来描述质点的力学状态。又因为 $\vec{p} = m \frac{d\vec{r}}{dt}$,所以只要知道了坐标 $\vec{r}$ 和时间 t 的函数关系,也就等于知道了动量 $\vec{p}$,任意时刻质点的力学状态也就知道了,这就是经典力学中总是研究 $\vec{r}(t)$ 的道理。

现在再来看微观粒子,通过“电子衍射”实验发现电子的运动表现出一定的统计规律:单个电子的一次行为是不确定的,它可能到达照象板上的这点,也可能到达照象板上的那点,但单个电子的多次重复行为是完全确定的:在照象板上形成一定的衍射花样。因此我们说此时坐标这个力学量不取确定值而是有一定的取值几率分布。

处于其它宏观条件下的其它微观粒子,其力学量的取值也有这种情况,只是在不同的宏观条件下,有的力学量不取确定值,也有的力学量取确定值。

关于微观粒子某力学量取值几率分布的问题我们需要给予明确的定义:

设我们在一定的宏观条件下,对粒子的某一力学量 L 总共进行了 N 次测量(N 是一个很大

的数)注, 结果是有 N_1 次 L 取值为 L_1 , 有 N_2 次 L 取值为 L_2 ...有 N_n 次 L 取值为 L_n ...。则 $L_1, L_2, \dots, L_n, \dots$ 叫做力学量 L 的可能取值。而比 $\frac{N_1}{N}$ 叫做 L 取可能值 L_1 的几率, 记为 $W(L_1)$...比 $\frac{N_n}{N}$ 叫做 L 取可能值 L_n 的几率, 记为 $W(L_n)$...。表示如下:

$L_1 \quad L_2 \quad L_3 \dots L_n \dots$ (L 的可能值)

$W(L_1) \quad W(L_2) \quad W(L_3) \dots W(L_n) \dots$ (对应的几率)

其中 $W(L_n) = \frac{N_n}{N} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$ (1.1-1)

这些 $W(L_n)$ 的全体就表示力学量 L 的取值几率分布。

由于 $N_1 + N_2 + \dots + N_n + \dots = N$

故 $\sum W(L_n) = 1$ (1.1-2)

如果某力学量取值的几率分布是这样的: 它取某一个可能值 (如 L_n) 的几率是1, 而取其它可能值的几率都是零, 则此时该力学量具有确定值 (L_n)。

现在我们可以建立起量子力学中的一个基本概念——粒子的状态: 处在给定的宏观条件下的粒子, 它所具有的一切力学量在某一瞬时的取值几率分布的集合, 就称为该瞬时粒子的(力学)状态。

那末怎样定量地描写这样一个状态呢?

量子力学提出下面这样一个重要的基本假设 (或称基本原理):

微观粒子的任意一个状态, 总可以用相应的一个波函数 $\psi(\vec{r}, t)$ 来描述, $|\psi(\vec{r}, t)|^2 = \psi^* \psi$ 与在时刻 t 在空间 $\vec{r}$ 处发现一个粒子的几率成正比。

这个基本假设和以后将要涉及的其它基本假设一起, 能成功地解释大量微观粒子的现象, 它的正确性也只能由此来检验。当然它也不是凭空产生的, 我们已经学过提出这个假设的来龙去脉, 这里就不再重复了。

由此可见波函数乃是量子力学中用来描写微观粒子状态的概念, 由波函数所作的种种预言, 只对在同一宏观条件下, 大量的、同种的且相互无关的粒子的集合或单个粒子的多次重复行为才有直接的意义, 而对个别粒子的一次行为, 一般来说只有间接的也就是几率性的意义。例如, 用波函数可以预言, 在电子衍射实验中, 通过晶体射到照象板上的大量电子是怎样分布的, 却不能预言一个个别的电子究竟将射到照象板的哪一点上。又如, 用波函数可以判断, 原子从一个量子态跃迁到另一个量子态的几率有多大, 从而给出相应谱线的强度, 但不能预言, 一个指定的个别原子究竟在哪一瞬间发生这种跃迁。这就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, 这些统计规律是完全客观的, 与观察者无关。

我们用 $dW(\vec{r}, t)$ 表示在时刻 t , 在空间 $\vec{r}$ 点附近的体积元 $d\tau$ 内找到一个粒子的几率, 则按照上述基本假设, 它应当与 $|\psi|^2$ 成比例, 此外, 显然还应当与该体积元的大小成比

注: 这种测量要求用大量的、全同的、互相独立的粒子体系做实验, 而不能用一个体系进行大量的重复测量, 这是因为一般来说测量过程要引起体系状态的变化。

例, 即

$$dW(\vec{r}, t) = k |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau \quad (1.1-3)$$

其中 k 是比例常数。量 $W(\vec{r}, t) = \frac{dW}{d\tau}$ 表示在时刻 t , 在空间 $\vec{r}$ 点附近, 单位体积内发现一个粒子的几率, 我们称它为 (位置) 几率密度或 (位置) 几率分布函数。

$$\text{显然 } W(\vec{r}, t) = k |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (1.1-4)$$

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

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

$$k = \frac{1}{\int_{\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau} \quad (1.1-5)$$

$$\text{如果让 } \int_{\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau = 1 \quad (1.1-6)$$

(这个过程称为归一化)

$$\text{则 } k = 1, W(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (1.1-7)$$

我们称满足 (1.1-6) 的 ψ 为归一化了的波函数。归一化了的波函数的模的平方就等于 (位置) 几率密度 (1.1-7)。

既然要求 (1.1-5) 成立, ψ 在整个定义域就必须是平方可积的, 即有 $\int_{\infty} |\psi|^2 d\tau$ 这个积分存在^{注1}。由于 $|\psi(\vec{r}, t)|^2 = W(\vec{r}, t)$ 表示几率密度, 所以 $\psi(\vec{r}, t)$ 必须是 $\vec{r}$ 和 t 的单值函数。

最后, 我们指出, 根据波函数的物理意义, 可以引出波函数的一个很重要的性质: 将波函数乘上一个常数因子以后所描写的状态并不改变。即 $c\psi(\vec{r}, t)$ 和 $\psi(\vec{r}, t)$ 描写同一个状态 ($c = \text{常数}$)。这是因为粒子在空间各点出现的几率密度之比等于波函数在这些点的模的平方比, 而不取决于 $\psi(\vec{r}, t)$ 的绝对大小, 因此当将波函数乘上一个常数后, 粒子在空间各点出现的几率之比不变, 所以粒子所处的物理状态也就相同。

即使是归一化以后的波函数 $\Psi(\vec{r}, t)$, 还可以乘一个任意的相因子 $e^{i\delta}$, 即 $e^{i\delta}\Psi(\vec{r}, t)$ 既和 $\Psi(\vec{r}, t)$ 描写同一个状态, 而且还归一化。当 $\delta = \pi$ 时 $e^{i\pi} = -1$, 显然 $-\Psi(\vec{r}, t)$ 和 $\Psi(\vec{r}, t)$ 一样, 都是描写同一个状态, 并且归一化的波函数。通常我们都取 $e^{i\delta} = 1$ 。^{注2} (第二章 §3 我们将看到另一种具体的相因子的取法。)

§2 定态和能量算符的本征方程

在各种各样的状态中, 我们最关心的是粒子的能量具有确定值的状态, 把这种状态称为定

注 1. 有的书上把这个要求说成是要求波函数 $\psi(\vec{r}, t)$ 在处处都是有限的, $\psi(\vec{r}, t)$ 在处处都有限当然可以保证平方可积。但实际上这是更强的要求, 因为有时也会遇到这样的函数, 它在个别点上可能是无穷大, 但整个来说仍然平方可积。

注 2. 因此我们过去学过的原子轨道或分子轨道 (即原子或分子中的单电子波函数) 的有关图形中的正号和负号只具有相对的意义。如 s 轨道图形通常表示为正号但也可表示为负号。

对 p 轨道的角度分布如 p_z 既可以图形上部正, 图形下部为负, 也可以反过来表示。

态。过去我们已经学过定态薛定谔方程为

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1.2-1)$$

下面我们对这个方程进行几点讨论：

1. 曾经介绍过建立这个方程的一点线索，但决不能把它理解为这个方程的推导。和量子力学的所有基本假定一样，这个方程的正确性只能通过实践来检验。

2. $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) = T + V$ 是一个算符，通常称为哈密顿算符，代表总能量。

$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 称拉普拉斯算符， T 称为动能算符

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad h: \text{普朗克常数}$$

$\psi(\vec{r})$: 波函数，它只是空间坐标的函数，与时间无关。

3. 方程 (1.2-1) 是含有一个参数 E 的微分方程，但它的解 $\psi(\vec{r})$ 必须满足一定的附加条件——波函数的自然条件，所谓波函数的自然条件条件是：

因为方程 (1.2-1) 要有意义， ψ 及 ψ 的一级微商必须是连续函数。连同上节指出的 ψ 必须是单值和平方可积的函数，统称为波函数的自然条件或标准条件。满足这些要求的函数称为品优函数。

另外，由于方程 (1.2-1) 是齐次方程，因此 $\psi(\vec{r}) \equiv 0$ 总满足这个方程，此外也满足自然条件，它叫作零解。在量子力学中零解因为没有任何物理意义而被舍弃。

一般地说，并非对于参数 E 的任何取值，方程 (1.2-1) 都存在满足自然条件的非零解。为了要有这样的解存在，参数 E 只能取某些特定的值。参数 E 的这样一个可能取的值，称为能量算符 H 的一个本征值，而与之相应的一个解 $\psi(\vec{r})$ ，就称为能量算符 H 的属于这个本征值的一个本征函数。方程 (1.2-1) 就叫作能量算符 H 的本征方程。^注

应当指出一个体系若位能是 $V(\vec{r})$ (即仅仅与空间坐标有关)，则称为保守系，此时总能量 E 守恒，保守系或守恒体系的名称即由此而来。

对保守系，哈密顿函数 H 就是用坐标及其共轭动量表示的总能量，故哈密顿算符 H (它当然亦不显含时间) 即代表总能量。在以下的讨论中，一般我们总是讨论保守系。

一个给定的能量算符 H 的全部本征值的集合，叫作该能量算符的本征值谱或简称为能谱。

一般地说，一个能量算符 H 的本征值，可能是一系列断续的值；也可能是某一区域内的连续值，还可能在某一区域内是断续的，而在另一区域内是连续的，分别称为断续谱，连续谱和混合谱。

注：一般说来，一个算符 A 作用于一个函数 f_1 得到的是另一个函数 f_2 。如 $A = \frac{d}{dx}$, $f_1 = x^2$, 则 $Af_1 = \frac{d}{dx}(x^2) = 2x = f_2$ 。

在特殊情况下， A 作用于函数 f_1 所得的函数 f_2 是 f_1 乘上一个常数 a ，如

$$A = \frac{d}{dx} \quad f_1 = e^{5x}$$

则 $Af_1 = \frac{d}{dx}(e^{5x}) = 5e^{5x} = f_2 = 5f_1$ ，则称函数 f_1 为算符 A 的本征函数，常数 a (上例中 $a=5$) 称为本征值。

一个给定的能量算符 H 的全部本征函数的集合,叫做该能量算符的本征函数系。

现在我们可以把定态薛定谔方程的物理意义表述为:对于任意给定的保守力场,能量算符 H 的本征值谱就是在此场中粒子能量的全部可能取值; H 的属于某一本征值 E 的本征函数 ψ ,就是粒子能量具有 E 这个确定值的定态波函数。

4. 本征值的退化:为了一般地表述退化的概念,有必要先介绍关于多个函数线性独立的定义。

定义:对于 f 个函数 $u_1(x), u_2(x) \cdots u_f(x)$,如果存在 f 个不全为零的常数 $c_1, c_2, \cdots, c_f$,使得下面恒等式成立:

$$c_1 u_1 + c_2 u_2 + \cdots + c_f u_f \equiv 0 \quad (1.2-2)$$

则说这 f 个函数是线性相关的;否则只有当 $c_1 = c_2 = \cdots = c_f = 0$ 时上式才能成立,则说这 f 个函数是线性无关或线性独立的。

对于 $f=2$ 的情形,按此定义,容易看出,如果两个函数 u_1 和 u_2 线性相关,则它们之比等于一个常数;反之如果它们的比不等于常数,它们就是线性独立的。

值得注意的是,如果 f 个函数 $u_1, u_2 \cdots u_f$ 线性相关,那么必然,它们之中一个或几个函数可以表示为其余那些函数的线性组合。

例如,函数 $f_1 = 2x, f_2 = 3x^2 - x, f_3 = x^2$ 不是线性独立的,因为 $f_2 = 3f_3 - \frac{1}{2}f_1$ 。函数 $u_1 = 1, u_2 = x, u_3 = x^3$ 是线性独立的,因为没有任何一个可以写成其它二个的线性组合。

至此可以将本征值的退化概念表述如下:

如果存在着 $f (\geq 2)$ 个线性独立的本征函数,同属于能量算符 H 的某一个本征值,比如 E_0 ,则我们说 E_0 这个本征值是退化的, f 叫做本征值 E_0 的退化度(退化也叫简并,退化度也叫简并度)。

§3 任意一个力学量的算符表示

定态薛定谔方程在量子力学中不算一个基本假定(或原理)因为它只是我们现在要建立的内容更广泛的基本原理的组成部分。

我们已经知道,微观粒子的某些力学量(例如坐标)可以取连续改变的值,而另外一些力学量(如氢原子的能量)却只能取特定的量子化的值。其次,当微观粒子处于某种状态时,有的力学量取确定值,有的力学量的取值不确定。例如在一般的稳定态,能量取确定值,而坐标取值则不确定。那么,怎样从理论上指出一个力学量的可能取值有那些,在什么样的状态这个力学量取确定值呢?

定态薛定谔方程回答了这个问题中关于能量 E (一个特殊的力学量)的那部分。在前面关于定态薛定谔方程的讨论中我们看到,在位能 $V(\vec{r})$ 所表征的力场中,粒子的能量算符的本

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$$

征值与实验上观测到的粒子的能量 E 的可能取值相一致。如果粒子处于 H 的属于某一个本征值

E 的本征函数 ψ 所描述的状态时,粒子的能量 E 就取确定值 E 。这就是说,能量算符 H 通过它的本征方程能给出能量 E 的可能取值和取确定值的状态。在此意义上,我们说粒子的能量 E 这个力学量可以用能量算符 H 来表示。

现在我们把它推广到其它力学量,作为量子力学的第二个基本假定提出来:

微观粒子的任意一个给定的力学量 L ,总可以用相应的一个算符 $\hat{L}$ 来表示:算符 $\hat{L}$ 的本征值谱就是实验上观测到的力学量 L 的全部可能取值;算符 $\hat{L}$ 的属于某一本征值 L 的本征函数 ψ 所描述的状态,就是力学量 L 取确定值 L 的状态。

自然,这里讲到的算符 $\hat{L}$ 的本征值、本征函数、本征方程等概念就是上节讲过的能量算符 H 的相应概念。如 $\hat{L}$ 的本征方程就是

$$\hat{L}\psi = L\psi \quad (1.3-1)$$

其中参数 L 的可能取值就是 $\hat{L}$ 的本征值等。

现在剩下的问题是:怎样写出表示每个力学量的算符的具体形式?

量子力学提出下列算符化规则,作为第二个基本假定的组成部份:

1. 时空坐标这些力学量的算符就是它自己,即:

$$x = x \quad y = y \quad z = z \quad t = t \quad (1.3-2)$$

2. 动量的算符为:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (1.3-3)$$

3. 任意一个力学量 L (如果这个力学量在经典力学中有它的对应量)的算符 $\hat{L}$ 可按下列步骤得到:

- ① 写出经典力学中对应量的表达式

$$L = L(x, y, z, p_x, p_y, p_z, t)$$

- ② 将上式中的动量换成动量算符(时空坐标算符就是它自己)。

按照上述规则,我们来写出能量算符:

$$\textcircled{1} \quad E = T + V = \frac{1}{2m} p^2 + V = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z)$$

$$\begin{aligned} \textcircled{2} \quad \hat{H} &= \frac{1}{2m} \left[\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right] + V(x, y, z) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \end{aligned}$$

这就是我们熟知的能量算符形式。因为势能项 $V(x, y, z)$ 只是坐标的函数,故保持不变。关于 $(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})^2$ 涉及到算符的代数运算问题,我们将在下一节仔细讨论,(反过来,也可以把上述 $\hat{H}$ 的形式看作是已知的,由此理解(1.3-3)的道理,当然作为普遍的原理,(1.3-3)只能看作是一个基本假定。)

微观粒子还有一些新的力学量,在经典力学中根本不存在它们的对应量,如粒子的自旋。此时上述算符化规则当然无效,于是就只好以实验所发现的这些力学量的客观性质为依据,并

考虑到算符应属的类型, 才能写出表示这些力学量的算符形式。

什么叫算符应属的类型呢? 下面我们就来说明这个问题。为此我们要把一些数学概念更进一步明确起来。

1. 算符

设某一运算将函数 $u(x)$ 变为函数 $v(x)$, 用符号表示为:

$$Lu(x) = v(x) \quad (1.3-4)$$

则称表示这种运算的符号为算符 (或称算子)。

例: ① $\frac{du(x)}{dx} = v(x)$ 如 $\frac{d(x^2)}{dx} = 2x$

式中 $\frac{d}{dx}$ 就是算符, 它的作用是对变量 x 作一次微商。

② $v(x) = f(x)$ $u(x)$ 如 $f(x) = \sin x$; $f(x) = x$; $f(x) = c$ (常数) 等等。

$f(x)$ 也是算符, 它的作用是用 $f(x)$ 去乘。

③ $v(x) = \sqrt{u(x)}$, $\sqrt{\quad}$ 也是算符, 它的作用是开平方。实际上, 我们早已接触过甚至更复杂的算符, 如拉普拉斯算符 ∇^2 等, 只是没有特别强调算符的这个一般定义而已。

2. 线性算符: 如果某算符 L 满足

$$\begin{aligned} L[c_1 u_1(x) + c_2 u_2(x)] \\ = c_1 L u_1(x) + c_2 L u_2(x) \end{aligned} \quad (1.3-5)$$

其中 $u_1(x)$ 和 $u_2(x)$ 是两个任意函数, c_1, c_2 是二个任意常数, 则称 L 是线性算符。

如 $\frac{d}{dx}$ 和 x 都是线性算符; 而象开平方的算符 $\sqrt{\quad}$, 取对数的算符 $\log$ 等都不是线性算符。

3. 厄米算符

我们知道如果 $z = a + bi$ 是一个复数, 则 $z^* = a - bi$ 是它的共轭复数。函数 ψ 的共轭复函数 ψ^* 就是把 ψ 中的 i 改为 $-i$ 。算符 L 也有它的复数共轭算符 L^* , L^* 就是把 L 中的 i 改为 $-i$ 。

下面我们给出厄米算符的定义:

如果算符 L 满足

$$\int u_1^*(x) L u_2(x) dx = \int u_2(x) L^* u_1^*(x) dx \quad (1.3-6)$$

其中 $u_1(x)$ 和 $u_2(x)$ 是任意二个平方可积的函数, 积分遍于自变量的全部区域, 则称 L 是厄米算符。

例: 1. 坐标算符 x 是厄米算符

注意到算符 x 的作用是乘以 x , 并且 x 是实变量 $x^* = x$, 我们有:

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

可见算符 x 是厄米算符。

2. 动量算符 $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ 是厄米算符

当自变量只有 x 时, $p_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$, 用分部积分法, 我们有:

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} u_1^* p_x u_2 dx &= -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} u_1^* \frac{du_2}{dx} dx \\ &= -i\hbar u_1^* u_2 \Big|_{-\infty}^{\infty} + i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} u_2 \frac{du_1^*}{dx} dx\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} u_1^* p_x u_2 dx &= i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} u_2 \frac{du_1^*}{dx} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} u_2 (i\hbar \frac{d}{dx}) u_1^* dx = \int_{-\infty}^{\infty} u_2 (-i\hbar \frac{d}{dx})^* u_1^*(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} u_2 p_x^* u_1^* dx\end{aligned}$$

这就证明了 p_x 是厄米算符 (当自变量不只 x 时, 同理可证)。

注意算符 $\frac{\partial}{\partial x}$ 并不满足 (1.3-6), 因此不是厄米算符, 由此可见 p_x 中的虚数 i 对这个算符的厄米性具有决定性的作用。

4. 线性厄米算符

如果一个算符既是线性算符, 又是厄米算符, 则称之为线性厄米算符。

显然, 算符 x 和 p_x 就是线性厄米算符。既然坐标算符和动量算符都是线性厄米算符, 而根据算符化规则, 其它力学量的算符都可以看成由坐标算符和动量算符组合而成。因此不难导出如下看法:

表示微观粒子的任意一个可观测力学量的算符都应当是线性厄米算符 (这就是所谓算符应属的类型)。至于为什么应当是线性厄米算符, 我们将在后面 (如§4、§8等) 有关内容中说明。

到此为止, 我们已经引进了量子力学中又一个重要的基本原理。这个原理的重要意义在于它使得我们可以通过求解算符的本征方程这样一个一般的纯数学的方法来预言粒子的任何一个力学量在实验上的全部可能取值, 并指出该力学量具有确定值的状态。当某一个算符 L 具有断续的本征值谱时, 我们就说, 这个算符所表示的力学量 L 的可能取值是量子化的; 反之当算符 L 具有连续的本征值谱时, 我们就说力学量 L 的可能取值是连续的。

实践是检验真理的标准, 上述关于力学量的算符表示的正确性已为大量的实验观测所证实。

从根本上来说波动-微粒二象性的矛盾是微观粒子运动过程中的主要矛盾。正是这个矛盾的存在和发展, 规定或影响着其它矛盾的存在和发展。力学量的连续和断续 (量子化) 的矛盾也不例外, 因为二象性的矛盾决定了在量子力学中用波函数来作为描述体系状态的数学工具, 波函数既然能描述体系的状态, 它就应当包含该体系我们应当知道并且可能知道的所有力学量的