北京大学化学专业课教材

北京市高等教育精品教材立项项目

北京高教精品教材项目

Comprehensive Physical Chemistry

中级物理化学

赵新生 编著

北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

北京大学化学专业课教材

中级物理化学

赵新生　编著

北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

为了适应社会发展和科技进步的新形势，进入 21 世纪后，北京大学对本科化学专业的教学进行改革，开设了基础和中级两个层次的专业课程. 本书即是这次教学改革实践的成果. 全书以精练、通畅的语言介绍量子力学基础和统计热力学基础. 书中不乏编著者独到的心得，让艰深的物理化学知识更易于学习掌握. 以本书为教材在北大讲授时受到学生的高度评价.

本书可作为高等学校化学等相关专业的高年级本科生、研究生的教材，对高等学校教师也有较高的参考价值.

图书在版编目(CIP)数据

中级物理化学/赵新生编著. —北京：北京大学出版社，2010. 1
(北京市高等教育精品教材立项项目)
(北京大学化学专业课教材)
ISBN 978-7-301-15831-9

Ⅰ. 中…　Ⅱ. 赵…　Ⅲ. 物理化学-高等学校-教材　Ⅳ. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 167381 号

书　　名：中级物理化学
著作责任者：赵新生　编著
责 任 编 辑：郑月娥
标 准 书 号：ISBN 978-7-301-15831-9/O·0794
出 版 发 行：北京大学出版社
地　　址：北京市海淀区成府路 205 号　100871
网　　址：http://www.pup.cn　电子邮箱：zye@pup.pku.edu.cn
电　　话：邮购部 62752015　发行部 62750672　编辑部 62752038　出版部 62754962
印　刷　者：北京大学印刷厂
经　销　者：新华书店
787 毫米×960 毫米　16 开本　8.75 印张　185 千字
2010 年 1 月第 1 版　2010 年 1 月第 1 次印刷
定　　价：18.00 元

序　言

北京大学本科化学及相关专业的“物理化学”(含“结构化学”)的教学一直有所改革.前些年,主要趋势是压缩学时,精简教学内容.到2002级,“物理化学”的授课顺序和学时为:

大二下　“物理化学”的热力学与统计热力学:45学时;

大三上　“物理化学”的化学动力学、电化学、胶体与界面化学:45学时;

　　　　“结构化学”:60学时.

而课程的整体面貌并没有发生根本性的改变.如今,大学本科教育已经向两个方向分化:一方面,它越来越从精英教育向普及和素质教育转化,因此专业教学的基本要求应该有所降低;另一方面,现代科学和技术的发展及知识的积累,要求未来接受高层次科研训练的学生得到与现代科学相适应的更扎实、更深厚的专业培养.我们在教学中感到,这样的任务是过去那种整齐划一的教学模式所无法完成的.同时我们也感到,上述教学顺序的安排不太符合物理化学知识结构内在的依存关系,有必要修订.基于这些考虑,从2003级开始,我们对“物理化学”的教学作了较大的调整,将整个教学过程分为“基础物理化学”和“中级物理化学”两部分.

“基础物理化学”是本科化学和相关专业的必修课:

大二下　原“结构化学”的主要内容:45学时;

大三上　原“物理化学”的热力学、化学动力学、电化学、胶体与界面化学的大部分内容:60学时;

“中级物理化学”是将成为研究生的本科化学和相关专业的选修课:

大三下　量子力学基础、统计热力学基础:45学时.

本书是为“中级物理化学”课程编写的讲义,2006年春季第一次对2003级本科生使用.在量子力学基础部分,我们强调现代语言的运用,尽量避免与“基础物理化学”内容重复.最典型的例子是没有涉及中心力场问题,因为“结构化学”已经对它作了比较详尽的讨论.本书也没有包含与量子散射有关的内容,这些在作者的另一部著作(化学反应理论导论.北京:北京大学出版社,2003)中作了介绍.事实上,作为“基础”,还有许多重要的议题没有涉及.

按照目前北京大学化学及相关专业的教学安排,学生是在本课程中第一次较系统地接触统计热力学.本书基本继承了原“物理化学”课程中相关内容的选材范围和处理方式,它离“现代”还有一定距离.需要现代物理化学前沿相关知识的同学有必要继续学习合适的课程和著作.

每一部教材都因使用对象和目的不同而有所侧重.按照本人的看法,“中级物理化学”应该由三部分构成:量子力学基础、统计热力学基础、分子反应动力学基础.但是,由于课时的限制,我们开设的“中级物理化学”主要包含量子力学基础和统计热力学基础两部分,而分子反应动力学基础只收入原“物理化学”课程中的过渡态理论.对于分子反应动力学基础,北京大学化学学院的后续课程中还有选修课,读者也可以阅读《化学反应理论导论》.本书侧重于基本物理原理的介绍,希望学生通过学习本课程,将具备独自对化学体系作更深入、更广泛认识的能力.这恰恰是设置本课程的目的所在.

编写本书时使用的主要参考书为:

Sakurai J J. Modern Quantum Mechanics. Menlo Park: Benjamin/Cummings, 1985.

韩德刚,高执棣,高盘良.物理化学.北京:高等教育出版社,2001.

曾谨言.量子力学.北京:科学出版社,1982.

周公度,段连运.结构化学基础.北京:北京大学出版社,2002.

McQuarrie D A. Statistical Mechanics. New York: Harper & Row, 1976.

赵新生.化学反应理论导论.北京:北京大学出版社,2003.

北京大学化学及相关专业2003—2006级同学在使用本讲义的过程中,提出了许多有益的意见和建议,借此机会表示衷心感谢.那些教学相长的经历,一生不忘.

赵新生

2009年秋

目　　录

第一章　数学准备

我们的目标是用抽象的语言表述量子力学.为此,需要复习线性代数的有关基本内容.

§1.1　线性空间

我们所生活的现实空间是一个三维的矢量空间,又称欧几里得空间(欧氏空间).对于这个空间,可以建立一套正交坐标系,该坐标系由原点 O 和通过原点的互相正交的三个轴 x,y,z 组成.对于空间中的任何一个点 A 可以定义一个矢量 $\boldsymbol{r}$,由从坐标原点指向 A 点的线段 OA 表示.相应地,可以选择分别平行于三个坐标轴的单位矢量 $\hat{\boldsymbol{i}}$,$\hat{\boldsymbol{j}}$,$\hat{\boldsymbol{k}}$ 作为基矢,空间中的任何一个矢量 $\boldsymbol{r}$ 都可以被表示为

$$\boldsymbol{r} = x\hat{\boldsymbol{i}} + y\hat{\boldsymbol{j}} + z\hat{\boldsymbol{k}} \tag{1.1.1}$$

将(x,y,z)称为矢量 $\boldsymbol{r}$ 在相应基矢上的坐标,它们均为实数,构成矢量 $\boldsymbol{r}$ 的坐标表示.欧氏空间是一个实数三维空间.

在欧氏空间中存在零矢量:

$$\boldsymbol{r} + \boldsymbol{0} = \boldsymbol{r} \tag{1.1.2}$$

该空间中任意两个矢量 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 的如下组合仍然是一个矢量:

$$\boldsymbol{r}_3 = a\boldsymbol{r}_1 + b\boldsymbol{r}_2 = b\boldsymbol{r}_2 + a\boldsymbol{r}_1 \tag{1.1.3}$$

其中 a,b 为任意实数.

对于任意两个矢量 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$,可定义矢量的标积:

$$\boldsymbol{r}_1 \cdot \boldsymbol{r}_2 = \boldsymbol{r}_2 \cdot \boldsymbol{r}_1 = x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2 \tag{1.1.4}$$

它是一个标量.矢量 $\boldsymbol{r}$ 的长度定义为

$$r = (\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{r})^{\frac{1}{2}} = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \geqslant 0 \tag{1.1.5}$$

两个非零矢量 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 正交的充分必要条件是

$$\boldsymbol{r}_1 \cdot \boldsymbol{r}_2 = 0 \tag{1.1.6}$$

具有上述性质的矢量空间是一种线性空间.我们所生活的现实空间是一个实的三维线性空间.

现在,将现实空间所具有的性质拓展,定义更一般的复数线性空间.首先,将一类在确定范围内有定义的函数称为矢量,踏着狄拉克的足迹,这些矢量用$|a\rangle$,$|b\rangle$,$|c\rangle$,…表示,称之为右矢.所有这些矢量的集合$\{|a\rangle\}$和所有复数的集合$\{\alpha\}$构成空间 $\boldsymbol{L}$.如果 $\boldsymbol{L}$ 的矢量集合和复数集合满足如下的运算关系,则称该空间为复数线性空间:

(i) 如果$|a\rangle$和$|b\rangle$是$\boldsymbol{L}$中的矢量，则$\boldsymbol{L}$中存在矢量$|c\rangle$，使得

$$|c\rangle = |a\rangle + |b\rangle = |b\rangle + |a\rangle \tag{1.1.7}$$

上式同时表明，矢量的加和是可交换的.

(ii) $\boldsymbol{L}$中的一个矢量$|a\rangle$和复数α的乘积仍然是$\boldsymbol{L}$中的一个矢量

$$|a'\rangle = \alpha|a\rangle \tag{1.1.8}$$

并且说$|a'\rangle$与$|a\rangle$方向相同.

(iii) $\boldsymbol{L}$中存在零矢量$\mathbf{0}$，对于任意的一个矢量$|a\rangle$都有

$$|a\rangle + \mathbf{0} = |a\rangle \tag{1.1.9}$$

(iv) $\boldsymbol{L}$中复数与矢量加和的乘积满足如下的线性运算

$$\alpha(|a\rangle + |b\rangle) = \alpha|a\rangle + \alpha|b\rangle \tag{1.1.10}$$

以后我们将复数线性空间$\boldsymbol{L}$简称为空间$\boldsymbol{L}$.

$\boldsymbol{L}$的一个子空间$\boldsymbol{L}_1$，是指$\boldsymbol{L}$中的一个非空集合，其中含有所有必需的元素，使得线性空间的运算关系(i)～(iv)在$\boldsymbol{L}_1$中成立.

§1.2　线性无关与空间的维数

在空间$\boldsymbol{L}$中，如果n个矢量$|u_1\rangle, |u_2\rangle, \cdots, |u_n\rangle$，当且仅当$\alpha_1=\alpha_2=\cdots=\alpha_n=0$时，方程

$$\alpha_1|u_1\rangle + \alpha_2|u_2\rangle + \cdots + \alpha_n|u_n\rangle = 0 \tag{1.2.1}$$

才成立，则称它们为线性无关的矢量，否则为线性相关的. 如果一个空间$\boldsymbol{L}$存在n个线性无关的矢量，而任何一组$n+1$个矢量都是线性相关的，称该空间$\boldsymbol{L}$是n维的. 一个空间的维数可以是有限的，可以是无限可数的，甚至是不可数的. 在本章下面的讨论中，设$\boldsymbol{L}$是有限维的，但是其结论事实上对任何维数都成立.

在n维空间中，n个线性无关的矢量$|u_1\rangle, |u_2\rangle, \cdots, |u_n\rangle$被说成是该空间的一组基矢，因为对于该空间的任何一个矢量$|a\rangle$，都会有一组复数$\{\alpha_i\}$，使得$|a\rangle$被$\{|u_i\rangle\}$线性展开：

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^{n}\alpha_i|u_i\rangle \tag{1.2.2}$$

现在引入空间$\boldsymbol{L}$的共轭空间$\widetilde{\boldsymbol{L}}$. $\boldsymbol{L}$中的右矢$|a\rangle$在$\widetilde{\boldsymbol{L}}$中的共轭矢量用$\langle a|$表示，称为左矢. $|a\rangle$和$\langle a|$是一一对应的，其共轭的法则是：

(i) 如果$|u_1\rangle, |u_2\rangle, \cdots, |u_n\rangle$是$\boldsymbol{L}$的基组，则$\langle u_1|, \langle u_2|, \cdots, \langle u_n|$是$\widetilde{\boldsymbol{L}}$的基组；

(ii) $\alpha|a\rangle + \beta|b\rangle$的共轭矢量为$\alpha^*\langle a| + \beta^*\langle b|$.

利用相互共轭的左、右矢，定义两个右矢$|a\rangle, |b\rangle$的内积（又称标积）为

$$\langle a|b\rangle = (\langle a|)\cdot(|b\rangle) \tag{1.2.3}$$

它一般是一个复数. 要求内积具备如下的性质：

$$\langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle^* \tag{1.2.4}$$

$$\langle a|(\beta|b\rangle+\gamma|c\rangle)=\beta\langle a|b\rangle+\gamma\langle a|c\rangle \tag{1.2.5}$$

$$\langle a|a\rangle>0,\qquad \text{除非 } |a\rangle=0 \tag{1.2.6}$$

当两个非零矢量$|a\rangle$,$|b\rangle$有关系

$$\langle a|b\rangle=0 \tag{1.2.7}$$

时,称它们是正交的.如果

$$\langle\tilde{a}|\tilde{a}\rangle=1 \tag{1.2.8}$$

称$|\tilde{a}\rangle$是归一化的.对于一个非零矢量$|a\rangle$,总可以得到相应的归一化矢量

$$|\tilde{a}\rangle=\frac{1}{\sqrt{\langle a|a\rangle}}|a\rangle \tag{1.2.9}$$

$\sqrt{\langle a|a\rangle}$称为$|a\rangle$的模.

§1.3 正交归一基组

如果$|u_1\rangle,|u_2\rangle,\cdots,|u_n\rangle$是空间$\boldsymbol{L}$的一组基矢,则可以按如下方式构造一组正交归一的基矢:

$$|\varphi_1\rangle=\frac{|u_1\rangle}{\langle u_1|u_1\rangle^{\frac{1}{2}}},\qquad \langle\varphi_1|\varphi_1\rangle=1 \tag{1.3.1}$$

然后,令$|\varphi_2\rangle=\alpha_2|u_2\rangle+\beta|\varphi_1\rangle$,由$\langle\varphi_1|\varphi_2\rangle=0$得

$$\langle\varphi_1|\varphi_2\rangle=\alpha_2\langle\varphi_1|u_2\rangle+\beta=0,\qquad \beta=-\alpha_2\langle\varphi_1|u_2\rangle$$

于是

$$|\varphi_2\rangle=\alpha_2(|u_2\rangle-|\varphi_1\rangle\langle\varphi_1|u_2\rangle) \tag{1.3.2}$$

再由$\langle\varphi_2|\varphi_2\rangle=1$求出$\alpha_2$.如此反复下去:

$$\left.\begin{aligned}&|\varphi_3\rangle=\alpha_3(|u_3\rangle-|\varphi_1\rangle\langle\varphi_1|u_3\rangle-|\varphi_2\rangle\langle\varphi_2|u_3\rangle),\qquad &&\langle\varphi_3|\varphi_3\rangle=1\\&\cdots\cdots\\&|\varphi_n\rangle=\alpha_n\Big(|u_n\rangle-\sum_{i=1}^{n-1}|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|u_n\rangle\Big), &&\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle=1\end{aligned}\right\} \tag{1.3.3}$$

这样的构造过程称做施密特正交归一化过程,由此形成的$|\varphi_1\rangle,|\varphi_2\rangle,\cdots,|\varphi_n\rangle$有如下性质:

$$\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle=\delta_{ij},\qquad \delta_{ij}=\begin{cases}1, & \text{如果 } i=j\\0, & \text{如果 } i\neq j\end{cases} \tag{1.3.4}$$

对于$\boldsymbol{L}$中的任一矢量$|w\rangle$,若设

$$|w\rangle=\sum_{i=1}^{n}w_i|\varphi_i\rangle \tag{1.3.5}$$

则

$$\langle\varphi_j|w\rangle=\sum_{i=1}^{n}w_i\langle\varphi_j|\varphi_i\rangle=\sum_{i=1}^{n}w_i\delta_{ji}=w_j \tag{1.3.6}$$

于是

$$|w\rangle = \sum_{i=1}^{n} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|w\rangle \tag{1.3.7}$$

即$|w\rangle$总可以用上述正交归一的基组展开. 在用正交归一基组展开后, 矢量

$$|v\rangle = \sum_{i=1}^{n} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|v\rangle = \sum_{i=1}^{n} v_i|\varphi_i\rangle$$

与

$$|w\rangle = \sum_{i=1}^{n} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|w\rangle = \sum_{i=1}^{n} w_i|\varphi_i\rangle$$

的内积为

$$\begin{aligned}\langle v|w\rangle &= \sum_{i,j=1}^{n} \langle v|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|w\rangle = \sum_{i,j=1}^{n} \langle v|\varphi_i\rangle\delta_{ij}\langle\varphi_j|w\rangle \\ &= \sum_{i=1}^{n} \langle v|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|w\rangle = \sum_{i=1}^{n} v_i^* w_i\end{aligned} \tag{1.3.8}$$

§1.4　线性算符

对于空间 $\boldsymbol{L}$ 的一个矢量$|u\rangle$, 如果有一个操作或运算, 使之变换或映射成为同一个空间的另一个矢量$|v\rangle$, 则称这种操作或运算为一个算符 $\hat{A}$, 记为

$$|v\rangle = \hat{A}|u\rangle \tag{1.4.1}$$

如果两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 对于任意一个矢量$|u\rangle$都有

$$\hat{A}|u\rangle = \hat{B}|u\rangle \tag{1.4.2a}$$

它们被认为是相等的, 并记为

$$\hat{A} = \hat{B} \tag{1.4.2b}$$

如果一个算符 $\hat{A}$ 对于任意一个矢量$|u\rangle$都有

$$\hat{A}|u\rangle = 0 \tag{1.4.3}$$

则被称做零算符.

算符之间可以加和, 加和满足结合律

$$\hat{A}+\hat{B}+\hat{C} = \hat{A}+(\hat{B}+\hat{C}) = (\hat{A}+\hat{B})+\hat{C} \tag{1.4.4}$$

和交换律

$$\hat{A}+\hat{B} = \hat{B}+\hat{A} \tag{1.4.5}$$

满足如下关系的算符 $\hat{A}$ 被称做线性算符: 对于任意的矢量$|u\rangle$和$|v\rangle$

$$\hat{A}(\alpha|u\rangle+\beta|v\rangle)=\alpha\hat{A}|u\rangle+\beta\hat{A}|v\rangle \tag{1.4.6}$$

线性算符是量子力学中一类重要的算符. 在下面除非有特殊说明,凡说到算符时,都是指线性算符.

两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的乘积仍是一个算符,它表示

$$\hat{A}\hat{B}|u\rangle=\hat{A}(\hat{B}|u\rangle) \tag{1.4.7}$$

算符的乘积满足结合律:

$$\hat{A}(\hat{B}\hat{C})=(\hat{A}\hat{B})\hat{C}=\hat{A}\hat{B}\hat{C} \tag{1.4.8}$$

但是,一般地

$$\hat{A}\hat{B}\neq\hat{B}\hat{A} \tag{1.4.9a}$$

即不满足交换律,或写成

$$[\hat{A},\hat{B}]=\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}\neq 0 \tag{1.4.9b}$$

此时说算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 是不对易的. 但是,一些算符之间的乘积可交换,即

$$[\hat{A},\hat{B}]=0 \tag{1.4.10}$$

此时说算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 是对易的. 以后还会用到符号$\{\hat{A},\hat{B}\}$,其含义为

$$\{\hat{A},\hat{B}\}=\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A} \tag{1.4.11}$$

如果对于任意的矢量$|u\rangle$和$|w\rangle=\hat{A}|u\rangle$,可以找到一个算符 $\hat{A}^{-1}$使得

$$|u\rangle=\hat{A}^{-1}|w\rangle$$

则称 $\hat{A}^{-1}$为 $\hat{A}$ 的逆算符. 显然

$$\hat{A}\hat{A}^{-1}=\hat{A}^{-1}\hat{A}=\hat{I} \tag{1.4.12}$$

这里 $\hat{I}$ 为单位算符,即:对任意的$|u\rangle$都有 $\hat{I}|u\rangle=|u\rangle$. 需要指出,不是所有的算符都有逆算符. 不存在逆算符的算符是奇异的,存在逆算符的算符是非奇异的.

如果 $\hat{A}=\hat{B}\hat{C}$ 有逆算符,则由

$$\hat{A}^{-1}\hat{A}=(\hat{B}\hat{C})^{-1}\hat{B}\hat{C}=\hat{I}$$

可以得出

$$\hat{A}^{-1}=(\hat{B}\hat{C})^{-1}=\hat{C}^{-1}\hat{B}^{-1} \tag{1.4.13}$$

对于任意的矢量$|u\rangle$和$|v\rangle=\hat{A}|u\rangle$,由于左、右矢的共轭关系,必定存在一个算符 $\hat{A}^{\dagger}$,使得

$$\langle v|=\langle u|\hat{A}^{\dagger} \tag{1.4.14}$$

称 $\hat{A}^{\dagger}$ 为 $\hat{A}$ 的厄米共轭算符. 利用$\langle w|v\rangle=\langle v|w\rangle^{*}$,取$|v\rangle=\hat{A}|u\rangle$,则得

$$\langle w|\hat{A}|u\rangle = \langle u|\hat{A}^\dagger|w\rangle^* \tag{1.4.15}$$

由于 $\hat{A}\hat{B}|u\rangle=\hat{A}(\hat{B}|u\rangle)$与$(\langle u|\hat{B}^\dagger)\hat{A}^\dagger=\langle u|\hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger$ 共轭，所以

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger \tag{1.4.16}$$

对于右矢$|w\rangle$和左矢$\langle u|$，定义它们的外积为$|w\rangle\langle u|$. $|w\rangle\langle u|$事实上是一个算符. 结合公理假设：一个外积$|w\rangle\langle u|$作用到一个矢量$|v\rangle$上，结果为

$$|w\rangle\langle u|v\rangle = (|w\rangle\langle u|)\ |v\rangle = |w\rangle(\langle u|v\rangle) \tag{1.4.17}$$

如果一个算符 $\hat{A}$ 和它的厄米共轭算符 $\hat{A}^\dagger$ 相等：

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \tag{1.4.18}$$

则称 $\hat{A}$ 为厄米算符. 物理上的可观测量，如坐标、动量、能量、角动量等，在量子力学中都对应于厄米算符，因此厄米算符是最重要的一类算符. 对于厄米算符，由(1.4.15)和(1.4.18)知

$$\langle w|\hat{A}|u\rangle = \langle u|\hat{A}|w\rangle^* \tag{1.4.19}$$

§1.5　本征方程

一般地，如果$|v\rangle=\hat{A}|u\rangle$，$|v\rangle$不一定与$|u\rangle$方向相同. 假如有一系列的矢量$\{|i\rangle\}$，具有

$$\hat{A}|i\rangle = a_i|i\rangle \tag{1.5.1a}$$

这里$\{a_i\}$为常数，则称$\{|i\rangle\}$为 $\hat{A}$ 的本征矢，称$\{a_i\}$为 $\hat{A}$ 的本征值，称(1.5.1a)为 $\hat{A}$ 的本征方程. 为强调$|i\rangle$是 $\hat{A}$ 的以 a_i 为本征值的本征矢，特别将其记为$|a_i\rangle$，即

$$\hat{A}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle \tag{1.5.1b}$$

定理　厄米算符的本征值必为实数，厄米算符对应于不同本征值的本征矢之间是正交的.

证明　取$|a_j\rangle$与(1.5.1b)的内积(以后将使用“$\langle a_j|$左乘(1.5.1b)”这样的语言)，得

$$\langle a_j|\hat{A}|a_i\rangle = a_i\langle a_j|a_i\rangle$$

另一方面

$$\langle a_j|\hat{A}|a_i\rangle = \langle a_i|\hat{A}|a_j\rangle^* = a_j^*\langle a_i|a_j\rangle^* = a_j^*\langle a_j|a_i\rangle$$

故

$$(a_i - a_j^*)\langle a_j|a_i\rangle = 0$$

当 $i=j$ 时，因$\langle a_i|a_i\rangle\neq0$，只能有 $a_i=a_i^*$，所以 a_i 为一实数.

当 $a_i\neq a_j$ 时，则只能有$\langle a_j|a_i\rangle=0$. 证毕.

当一组线性无关的本征矢$\{|a_i\rangle\}$具有相同的本征值$(a_i=a_j)$时，$\langle a_j|a_i\rangle$不必须为零. 此

时，可以用前面介绍的施密特过程构造正交的本征矢. 最终，一个厄米算符的所有本征矢可以选为一组正交矢.

以上定理表明，与(1.5.1b)对应的共轭方程为

$$\langle a_i|\hat{A} = a_i\langle a_i| \tag{1.5.2}$$

§ 1.6 以厄米算符的本征矢为基组

设$\{|a_i\rangle\}$是厄米算符 $\hat{A}$ 的所有正交归一化的本征矢：

$$\langle a_j|a_i\rangle = \delta_{ji} \tag{1.6.1}$$

则$\{|a_i\rangle\}$是对应于 $\hat{A}$ 有定义的空间 $\boldsymbol{L}$ 的基组，即该空间中的任意一个矢量$|w\rangle$都可以用$\{|a_i\rangle\}$展开. 令

$$|w\rangle = \sum_i w_i|a_i\rangle \tag{1.6.2}$$

$\langle a_j|$左乘(1.6.2)便得到展开系数$\{w_i\}$

$$\langle a_j|w\rangle = \sum_i \delta_{ij} w_i = w_j$$

于是

$$|w\rangle = \sum_i |a_i\rangle\langle a_i|w\rangle \tag{1.6.3}$$

(1.6.3)对于任意的$|w\rangle$成立，因此

$$\hat{I} = \sum_i |a_i\rangle\langle a_i| \tag{1.6.4}$$

是一个单位算符. (1.6.4)称为厄米算符本征矢的完备性，是一个会经常用到的重要表达式. 在式中单位算符是所有投影算符

$$\hat{P}_i = |a_i\rangle\langle a_i| \tag{1.6.5}$$

的加和. $\hat{P}_i$ 作为投影算符的意义很明显：

$$\hat{P}_i|w\rangle = |a_i\rangle\langle a_i|w\rangle \tag{1.6.6}$$

给出$|w\rangle$在基矢$|a_i\rangle$上的分量.

§ 1.7 矩 阵 表 示

一旦选定了 $\hat{A}$ 的所有正交归一化的本征矢$\{|a_i\rangle\}$为一组基矢，任一矢量 $|w\rangle = \sum_i |a_i\rangle\langle a_i|w\rangle$ 就可以用一个列矩阵

$$\boldsymbol{W}=\begin{bmatrix}\langle a_1|w\rangle\\ \langle a_2|w\rangle\\ \vdots\end{bmatrix} \tag{1.7.1}$$

表示. 对应地，$\langle w|=\sum_i\langle w|a_i\rangle\langle a_i|$ 可以用一个行矩阵

$$\boldsymbol{W}^{\dagger}=(\langle w|a_1\rangle,\langle w|a_2\rangle,\cdots) \tag{1.7.2}$$

表示. 请注意在矩阵表示中，左矢和右矢的表示互为共轭转置的关系. 而一个内积就成为矩阵的乘法：

$$\langle w|u\rangle=\boldsymbol{W}^{\dagger}\boldsymbol{U}=(\langle w|a_1\rangle,\langle w|a_2\rangle,\cdots)\begin{bmatrix}\langle a_1|u\rangle\\ \langle a_2|u\rangle\\ \vdots\end{bmatrix}=\sum_i\langle w|a_i\rangle\langle a_i|u\rangle \tag{1.7.3}$$

(1.7.3)的最后表达，可以看成是直接将(1.6.4)内插在$\langle w|u\rangle$之间得到，以后我们将经常使用这样的技巧. 矩阵表示保留矢量的所有性质，例如

$$\langle w|w\rangle=\boldsymbol{W}^{\dagger}\boldsymbol{W}=\sum_i\langle w|a_i\rangle\langle a_i|w\rangle=\sum_i|\langle w|a_i\rangle|^2\geqslant 0 \tag{1.7.4}$$

下面，找到算符 $\hat{O}$ 在基组$\{|a_i\rangle\}$上的表示. 若$|u\rangle=\hat{O}|w\rangle$，则

$$\sum_i|a_i\rangle\langle a_i|u\rangle=\sum_{i,j}|a_i\rangle\langle a_i|\hat{O}|a_j\rangle\langle a_j|w\rangle$$

于是，如果以

$$\boldsymbol{O}=\begin{bmatrix}\langle a_1|\hat{O}|a_1\rangle & \langle a_1|\hat{O}|a_2\rangle & \cdots\\ \langle a_2|\hat{O}|a_1\rangle & \langle a_2|\hat{O}|a_2\rangle & \cdots\\ \vdots & \vdots & \ddots\end{bmatrix} \tag{1.7.5}$$

作为算符 $\hat{O}$ 的表示，则$|u\rangle=\hat{O}|w\rangle$的相应矩阵表示为

$$\boldsymbol{U}=\boldsymbol{O}\boldsymbol{W} \tag{1.7.6}$$

可以验证，$\hat{O}$ 的厄米共轭算符 $\hat{O}^{\dagger}$ 的矩阵表示为 $\boldsymbol{O}$ 的共轭转置. 于是算符厄米性的矩阵表示就是

$$\boldsymbol{O}^{\dagger}=\boldsymbol{O} \tag{1.7.7}$$

有了以上的对应，矢量和算符的运算关系在矩阵运算的关系中得到满足.

不难验证，$\hat{A}$ 在自己的本征矢$\{|a_i\rangle\}$上的表示是对角化的，并且非零元素是实数：

$$\boldsymbol{A}=\begin{bmatrix}a_1 & 0 & \cdots\\ 0 & a_2 & \cdots\\ \vdots & \vdots & \ddots\end{bmatrix} \tag{1.7.8}$$

这一点在量子力学中极为重要. 它的逆命题也是成立的，即：如果一个厄米算符在一组正交归一的完备基矢上的表示是一个对角化的矩阵，则该基组是该算符的本征矢，对角元即为本征值.

§1.8 幺正变换

设空间 $\boldsymbol{L}$ 中有两组完备的正交归一化基矢 $\{|a_i\rangle\}$，$\{|b_i\rangle\}$ 分别对应于两个厄米算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$，$\boldsymbol{L}$ 中的矢量可以分别用这两组基矢展开：

$$|w\rangle = \sum_i |a_i\rangle\langle a_i|w\rangle = \sum_i |b_i\rangle\langle b_i|w\rangle \tag{1.8.1}$$

如果知道 $|w\rangle$ 在"旧"基组 $\{|a_i\rangle\}$ 上的表示 $\boldsymbol{W}_a$，如何求得它在"新"基组 $\{|b_i\rangle\}$ 上的表示 $\boldsymbol{W}_b$? 对于算符有类似的问题，需要解决的问题是如何进行两组基矢之间的变换. 定义变换算符

$$\hat{U} = \sum_i |b_i\rangle\langle a_i| \tag{1.8.2}$$

发现它在新、旧基组上的表示是一样的：

$$\boldsymbol{U} = \begin{bmatrix} \langle a_1|b_1\rangle & \langle a_1|b_2\rangle & \cdots \\ \langle a_2|b_1\rangle & \langle a_2|b_2\rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \tag{1.8.3}$$

将 $\hat{U}$ 作用于"旧"基矢 $|a_i\rangle$ 上得

$$\hat{U}|a_i\rangle = \sum_j |b_j\rangle\langle a_j|a_i\rangle = |b_i\rangle \tag{1.8.4}$$

因此 $\hat{U}$ 的作用恰好是将"旧"基矢变为"新"基矢. 而

$$\hat{U}^\dagger|b_i\rangle = \sum_j |a_j\rangle\langle b_j|b_i\rangle = |a_i\rangle \tag{1.8.5}$$

$\hat{U}^\dagger$ 的作用恰好是将"新"基矢变为"旧"基矢. 因为

$$\hat{U}\hat{U}^\dagger = \sum_{i,j} |b_i\rangle\langle a_i|a_j\rangle\langle b_j| = \sum_i |b_i\rangle\langle b_i| = \hat{I}$$

$$\hat{U}^\dagger\hat{U} = \sum_{i,j} |a_i\rangle\langle b_i|b_j\rangle\langle a_j| = \sum_i |a_i\rangle\langle a_i| = \hat{I}$$

所以

$$\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1} \tag{1.8.6}$$

(1.8.6)成立的算符称为幺正算符，对应的矩阵为幺正矩阵. 我们看到，同一空间的两套正交归一的基组之间是由幺正算符联系的. 由

$$|w\rangle = \sum_i |a_i\rangle\langle a_i|w\rangle$$

左乘 $\langle b_j|$ 得

$$\langle b_j|w\rangle = \sum_i \langle b_j|a_i\rangle\langle a_i|w\rangle = \sum_i \langle a_j|\hat{U}^\dagger|a_i\rangle\langle a_i|w\rangle$$

因此

$$\boldsymbol{W}_b = \boldsymbol{U}^\dagger\boldsymbol{W}_a \tag{1.8.7}$$