

基础量子化学

清华大学化学与化学工程系

1985.10.



序 言

量子化学是用量子力学原理研究原子、分子和晶体的电子层结构、化学键理论、分子间作用力、化学反应理论、各种光谱、波谱和电子能谱的理论，以及无机和有机化合物、生物大分子和各种功能材料的结构和性能关系的科学。

量子力学一建立，很快就应用到化学上来。1927年Heitler和London用量子力学研究氢分子，提出了价键理论的理论基础，从此就有了量子化学。三十年来，由于计算方法的发展和大型计算机的应用，使原子、分子和晶体的电子能级和电荷分布等的计算已成为可能，为化学工作者提供了宝贵的信息数据，量子化学已成为近代化学的一门基础学科。

学习量子化学需要比较广泛的数学和物理基础，例如线性代数、复变函数、数学物理方程、群论和量子力学等。量子化学内容比较丰富，包括基础理论、价键理论、配位场理论、分子轨道理论、微观反应动力学、分子光谱、表面化学以及应用量子化学。在学习《量子力学基础》和《物质结构》课程基础上，本课程进一步讲授量子力学基本原理、自洽场分子轨道理论和群论三个部分的内容。在章节编排上尽量紧凑，在写法上力求深入浅出，通俗易懂，基本公式的理论推导尽量详细，以求学习后对量子化学基础理论内容有正确理解，并具备一定的实际运算能力。

参考文献：

唐敖庆：《量子化学》（即将出版）

吉林大学物化教研组编写《基础量子化学》讲义

周世勋：《量子力学》

徐光宪、黎东民：《量子化学基本原理和从头计算方法》（上册）

F. A. 科顿著，刘春万等译：《群论在化学中的应用》

本书由廖沐真、王念极、吴国是、郭金禄同志编写。由于时间匆促，限于我们自己水平，缺点和错误在所难免，望读者指正并提出宝贵意见。

0641.12/017

063731



200280873



00555814



录

序言

第一章 量子力学基础

- § 1.1 状态、波函数
- § 1.2 定态、能量算符的本征方程
- § 1.3 任意一个力学量的算符表示
- § 1.4 本征函数的性质
- § 1.5 算符的代数运算和对易关系
- § 1.6 不同力学量同时有确定值的条件
- § 1.7 状态叠加原理
- § 1.8 力学量的平均值和方差平均值
- § 1.9 测不准关系
- § 1.10 薛定谔方程

第二章 表象理论和近似方法

- § 2.1 矩阵代数
- § 2.2 状态和力学量的表象
- § 2.3 量子力学公式的矩阵表述
- § 2.4 狄拉克 (Dirac) 符号
- § 2.5 测易理论
- § 2.6 变分法
- § 2.7 定态微扰方法



第三章 自洽场分子轨道理论

§3.1 电子自旋和全同粒子体系

§3.2 多电子体系的定态薛定谔方程

§3.3 轨道近似和反对称化的波函数

§3.4 自旋本征函数

§3.5 Hartree-Fock 方程 (闭壳层)

§3.6 Roothaan 方程

第四章 群论在分子轨道理论中的应用

§4.1 群的定义和性质

§4.2 分子对称性和对称操作群

§4.3 群的特征标

§4.4 群论在量子化学中的应用

附录 化学上重要对称群的特征标表

第一章 量子力学基础

§1.1 状态、波函数

微观世界的个体，如电子、光子等与经典力学中的质点有着本质的区别，它们既有微粒性，还有波动性，是二象性的矛盾统一体。

经典力学中的质点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）的取值是完全确定的，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。而任一力学量下都可以表示为坐标 $\vec{r}$ ，动量 $\vec{p}$ 和时间 t 的函数， $F=f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ 。因为 $\vec{p} = m \frac{d\vec{r}}{dt}$ ，所以只要知道坐标 $\vec{r}$ 和时间 t 的函数关系，也就知道了动量 $\vec{p}$ ，任意时刻质点力学状态也就知道了。

微观粒子如电子，我们从“电子衍射”实验得知电子的这种表现出一定的统计规律：单个电子的一次行迹是不确定的，它可能到达照象板上这点，也可能到达另一点，但单个电子的多次重复行迹是完全确定的，在照象板上形成一定的衍射花斑，故坐标这个力学量不取确定值而是有一定的取值几率分布。处于其他宏观条件下的其它微观粒子，其力学量的取值也有这种特点，只是在不同的宏观条件下，有的力学量不取确定值，有的力学量取确定值。

微观粒子某力学量取值几率分布的问题作如下的定义：

设在一定的宏观条件下，对粒子的某一力学量 L 总共作了 N 次测量，结果是有 N_1 次 L 取值与 L_1 ，有 N_2 次 L 取值与 L_2 ，... 有 N_n 次 L 取值与 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 $W(L_n)$ ，... 表示为

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

这些 $W(L_n)$ 的全体就表示力学量 L 的取值几率分布。由于

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

$$\text{故} \quad \sum_{n=1}^{\infty} W(L_n) = 1 \quad (1.1-2)$$

若某力学量取某一可能值(如 L_n)的几率是 1, 而取其他可能值的几率都是 0, 则此时该力学量具有确定值(L_n)。

处在给定的宏观条件下的量子, 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, 就称为该瞬时粒子的(力学)状态。定量的指写这样一个状态, 量子力学提出一个重要的基本假设:

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, $|\psi(\vec{r}, t)|^2 \equiv \psi^* \psi$ 与在时刻 t 在空间 $\vec{r}$ 处发现一个粒子的几率成正比。

这一基本假设和以后将要涉及的基本假设一起, 能成功的解释大量微观粒子的现象, 它的正确性也只能由此来检验。由波函数所作的种种预言, 又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。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。

设 $dW(\vec{r}, t)$ 与在时刻 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, 则按上述基本假设, 它应当与 $|\psi|^2$ 成正比。此外, 还应与该体积元的大小成比例, 即

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

式中 k 为比例常数。

$W(\vec{r}, t) = \frac{dW}{d\tau}$ 表示在时刻 t , 在空间 $\vec{r}$ 点附近, 单

单位体积内发现一个粒子的几率，称为（位置）几率密度或（位置）几率分布函数，显然，

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

在整个空间内找到一个粒子的几率一定等于 1，故有

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

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

$$\text{令} \quad \int_{\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau = 1 \quad (1.1-7)$$

$$\text{则 } k=1, \quad W(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (1.1-8)$$

称满足 (1.1-7) 式的 $\psi(\vec{r}, t)$ 为归一化了的波函数

满足 (1.1-6) — (1.1-8) 式的 ψ 波函数必须是平方可积的且必须是 $\vec{r}$ 和 t 的单值函数

由波函数物理意义可引出波函数一个重要性质：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 = 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之比，而不取决于 $|\psi(\vec{r}, t)|$ 的绝对大小。

§1.2 定态 能量算符的本征方程

在各种状态中，粒子的能量具有确定值的状态称为定态。

《物质结构》课程中已经讨论过定态薛定谔方程，这就是

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

对于这个方程作几点讨论

$$1. \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) = T + V \quad \text{是一个算符，通常称为哈密顿算符，代表总能量。}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{称为拉普拉斯算符, } \nabla \text{ 称为动能}$$

算符, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h 为普朗克常数, $\psi(\vec{r})$: 波函数, 它只是空间坐标函数, 与时间无关。

2. 方程 (1.2-1) 是含有参数 E 的微分方程, 但它的解 $\psi(\vec{r})$ 必须满足波函数的自然条件, ψ 及 ψ 的一级微商必须是连续函数, 在上节指出的 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, 此外 $\psi(\vec{r}) \equiv 0$ 总满足这方程, 也满足自然条件, 它叫做零解, 在量子力学中零解因其没有任何物理意义常被丢弃。

方程 (1.2-1) 要有能满足自然条件的非零解, 通常参数 E 只能取某些特定的值, 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) 叫做能量算符 H 的本征方程。

应指出 H 哈密顿算符, 只是在保守场, 即 H 不显含时间 t , (势能是 $V(\vec{r})$) 时才同时是能量算符, 不是保守系的体系, $V(\vec{r}, t)$ 称为力函数, 不是体系的势能, $H = T + V(\vec{r}, t)$ 为哈密顿算符仍有意义, 但不再是体系的能量算符。

一个给定的能量算符 H 的全部本征值的集合, 称为该能量算符的本征值谱或简称为能谱, 可分为分立谱, 连续谱和混合谱。

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。

定态薛定谔方程的物理意义可: 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。

3. 本征值的退化:

多个函数线性独立的定义: 对于 f 个函数 $u_1(x), u_2(x), \dots, u_f(x)$. 若存在 f 个不全为零的常数 $C_1, C_2, \dots, C_f$, 使下恒等式成立.

$$C_1 u_1 + C_2 u_2 + \dots + C_f u_f \equiv 0 \quad (1.2-2)$$

则说这 f 个函数是线性相关的; 否则又有当

$$C_1 = C_2 = \dots = C_f = 0$$

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.

本征值的退化概念.

如果存在着 $f (> 2)$ 个线性独立的本征函数. 同属于能算符 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.

§ 1.3 任意一个力学量的符号表示.

由定态薛定谔方程讨论可看出, 在位能 $V(\vec{r})$ 所代表的力场中, 粒子的能算符 H 的本征值与实验上观测到的粒子的能量 E 的可能取值相一致. 能算符 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. 因可以说粒子的能量 E 这一力学量可以用能算符 H 表示, 把它推广到其他力学量, 作为量子力学的第一个基本假定提出来.

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符号 $\hat{L}$ 来表示. 符号 $\hat{L}$ 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; 符号 $\hat{L}$ 的属于某一本征值 L_n 的本征函数 ψ_n 所描述的状态, 就是力学量 L 取确定值 L_n 的状态, $\hat{L}$ 的本征方程就是

$$L\psi = \lambda\psi$$

(1.3-1)

式中参数 λ 的可能值就是 L 的本征值等。

量子力学提出下列符号化规则，作为第一个基本假设的组成。

1. 时空坐标这些力学量的符号就是它自己，即

$$X = x, Y = y, Z = z, t = t \quad (1.3-2)$$

2. 动量的算符为

$$P_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, P_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, P_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (1.3-3)$$

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）的符号 $\hat{L}$ 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（时空坐标符号就是它自己）。

按照上述规则，写出能量算符：

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

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

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。此时上述符号化规则当然无效。只有以实验所发现的这些力学量的客观性质为依据，并考虑到符号本身的类型，才能写出表示这些力学量的符号形式。

下面讨论符号及各类符号概念。

一、符号

将
设某一运算符 $U(x)$ 变为函数 $V(x)$, 用符号表示为

$$\mathbb{L} U(x) = V(x) \quad (1.3-4)$$

则称表示这种运算符的符号为算符 (或称符号)

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, $f(x)$ 也是算符。

③ $V(x) = \sqrt{U(x)}$, $\sqrt{\quad}$ 也是算符, 又如 ∇^2 也是算符, 即拉普拉斯算符。

二、线性算符: 如果某算符 $\mathbb{L}$ 满足

$$\mathbb{L}(C_1 U_1(x) + C_2 U_2(x)) = C_1 \mathbb{L} U_1(x) + C_2 \mathbb{L} U_2(x) \quad (1.3-5)$$

式中 $U_1(x)$ 和 $U_2(x)$ 是两个任意函数, C_1, C_2 是两个任意常数, 则称 $\mathbb{L}$ 是线性算符。

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

三、厄密算符:

如果算符 $\mathbb{L}$ 满足

$$\int U_1^*(x) \mathbb{L} U_2(x) dx = \int U_2(x) \mathbb{L}^* U_1^*(x) dx \quad (1.3-6)$$

式中 $U_1(x)$ 和 $U_2(x)$ 是任意两个平方可积的函数, 积分遍及自变量的全部区域, 则称 $\mathbb{L}$ 是厄密算符。

例①坐标算符 x 是厄密算符, 因为

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} U_1^*(x) x U_2(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} U_2(x) x U_1^*(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} U_2(x) x^* U_1^*(x) dx \end{aligned}$$

② 动量算符 $P_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ 是厄密算符，因可用分部积分法。

我们可得

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} u_1^* P_x u_2 dx &= -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} u_1^* \frac{\partial u_2}{\partial x} dx \\ &= -i\hbar u_1^* u_2 \Big|_{-\infty}^{\infty} + i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} u_2 \frac{\partial u_1^*}{\partial x} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} u_2 (i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) u_1^* dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} u_2 (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})^* u_1^* dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} u_2 P_x^* u_1^* dx \end{aligned}$$

四、线性厄密算符

如果一个算符既是线性算符，又是厄密算符，则称为线性厄密算符。

坐标算符和动量算符是线性厄密算符。由坐标算符和动量算符组成的其他力学算符，显然也还是线性厄密算符。因而不难得出：

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密算符。这就是所谓算符应属的类型（在 §1.4, §1.8 中还会作进一步说明）。

上述关于力学量的算符表示的正确性已由大量的实验观测所证实。

§1.4 本征函数的性质

量子力学中表示微观粒子的任意一个可观测力学量的算符都

是线性厄密算符。这种算符的本征函数具有一些基本性质。

一、正交性。

二个函数正交的定义是：

若有两个函数 $u_1(x)$ 和 $u_2(x)$ ，满足

$$\int u_1^*(x) u_2(x) dx = 0$$

(积分是对自变量 x 的全部区域进行的)，则称 $u_1(x)$ 和 $u_2(x)$

相互正交。

定理：同一厄密算符的属于不同本征值的本征函数彼此正交

证明：设 ψ_m, ψ_n 是力学算符 $\hat{L}$ 的属于两个不同本征值 $\angle_m, \angle_n$ 的本征函数。

$$\hat{L} \psi_m = \angle_m \psi_m \quad (1.4-1)$$

$$\hat{L} \psi_n = \angle_n \psi_n \quad (1.4-2)$$

对 (1.4-1) 两边取复数共轭

$$\hat{L}^* \psi_m^* = \angle_m^* \psi_m^* = \angle_m \psi_m^* \quad (1.4-3)$$

因为 $\hat{L}$ 是厄密算符，可证明厄密算符的本征值是实数（见后面），故 $\angle_m^* = \angle_m$ 。

将 ψ_n 乘 (1.4-3) 式两边。

$$\psi_n \hat{L}^* \psi_m^* = \psi_n \angle_m \psi_m^* = \angle_m \psi_m^* \psi_n \quad (1.4-4)$$

将 ψ_m^* 乘 (1.4-2) 式两边。

$$\psi_m^* \hat{L} \psi_n = \psi_m^* \angle_n \psi_n = \angle_n \psi_m^* \psi_n \quad (1.4-5)$$

(1.4-4) - (1.4-5) 并对自变量的全区域积分。

$$\int \psi_n \hat{L}^* \psi_m^* dx - \int \psi_m^* \hat{L} \psi_n dx = (\angle_m - \angle_n) \int \psi_m^* \psi_n dx$$

由公式 (1.3-6) 可知

$$(\angle_m - \angle_n) \int \psi_m^* \psi_n dx = 0 \quad (1.4-7)$$

因为 $\angle_m \neq \angle_n$, 故

$$\int \psi_m^* \psi_n dx = 0 \quad (\text{证毕}) \quad (1.4-8)$$

证明厄密算符的本征值是实数.

设 F 是厄密算符, λ 表示它的本征值, ψ 是对应的本征函数.

$$F\psi = \lambda\psi \quad (1.4-9)$$

由厄密算符定义

$$\int u^* F v dx = \int v F^* u^* dx \quad (1.4-10)$$

令 (1.4-10) 式中的 u 和 v 都等于 F 的本征函数 ψ , 则 (1.4-10)

左边等于

$$\int \psi^* F \psi dx = \lambda \int \psi^* \psi dx \quad (1.4-11)$$

(1.4-10) 式右边等于

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

得到 $\lambda = \lambda^*$, 即 λ 是实数.

可见量子力学定义力学算符是厄密算符的重要意义.

定理: 属于同一个本征值的不同的本征函数的任意线性组合, 还是这个本征值的本征函数.

证明: 设 $L\psi_{n_i} = \angle_n \psi_{n_i} \quad i=1, 2, \dots, f, \quad f: \text{有限数}$, 这些 ψ_{n_i} 是任意线性组合是

$$\psi = C_1 \psi_{n_1} + C_2 \psi_{n_2} + \dots + C_f \psi_{n_f}$$

$$L\psi = L[C_1 \psi_{n_1} + C_2 \psi_{n_2} + \dots + C_f \psi_{n_f}]$$

$$= C_1 L\psi_{n_1} + C_2 L\psi_{n_2} + \dots + C_f L\psi_{n_f} \quad [\text{因 } L \text{ 是线性算符}]$$

$$= C_1 \hat{L}_n \psi_{n1} + C_2 \hat{L}_n \psi_{n2} + \dots + C_f \hat{L}_n \psi_{nf}$$

$$= \hat{L}_n [C_1 \psi_{n1} + C_2 \psi_{n2} + \dots + C_f \psi_{nf}] = \hat{L}_n \psi$$

故 ψ 仍是 $\hat{L}$ 的属于本征值 $\hat{L}_n$ 的本征函数。这也看出量子力学中定义力学量的算符是线性算符的重大意义。

属于同一本征值的不同的（即指线性无关的）本征函数是否正交呢？回答是不一定正交，但可以造一些互相正交的本征函数。于相同值的本征函数有 f 个，经过任意线性组合后，线性独立的本征函数一定仍然是 f 个。原则上可造出 f 个新的本征函数，它们是互相正交的。具体的造法叫 Schmidt 正交化方法（后面将具体介绍）。

综上所述，结合波函数的归一化公式（1.1-7），可把本征函数的正交归一化性质合写为

$$\int \psi_m^* \psi_n dx = \delta_{mn} = \begin{cases} 1 & \text{当 } m=n \text{ 时} \\ 0 & \text{当 } m \neq n \text{ 时} \end{cases} \quad (1.4-12)$$

二、完整性

在数学中“完整性”的定义为：若任何一个具有相同自变量的，在同一定义域且满足同样边界条件的连续函数，恒可写成一个函数系的线性组合，则该函数系是完整的。

在量子力学中任何一个表示力学量的算符的本征函数系都构成完整系。这一点目前在数学上还不能给出严格的一般的证明，可当作量子力学的一个假设。

当体系所处的状态 $\psi(x)$ 是力学量 $\hat{L}$ 的本征态时，测 $\hat{L}$ 的结果将是以各种几率得到 $\hat{L}$ 的各种不同的本征值 $\hat{L}_n$ ($n=1, 2, \dots$)。此时 $\psi(x)$ 就可以写为 $\psi_n(x)$ 的线性组合，即

$$\psi(x) = \sum_n C_n \psi_n(x) \quad (1.4-13)$$

§1.5 算符的代数运算和对易关系

一、算符的代数运算规则

(1) 算符的相等

若两个算符 A 和 B 满足

$$Au(x) = Bu(x) \quad (1.5-1)$$

其中 $u(x)$ 为任意函数, 则说算符 A 和 B 相等, 表示为

$$A = B \quad (1.5-2)$$

(2) 算符相加

如果算符 A 、 B 和 C 满足

$$Cu(x) = Au(x) + Bu(x) \quad (1.5-3)$$

其中 $u(x)$ 为任意函数, 则说算符 C 是算符 A 和 B 之和, 表示为

$$C = A + B \quad (1.5-4)$$

这个定义可推广到多个算符之和的情况, 且算符加法满足结合律和交换律.

(3) 算符的相乘

如果算符 A 、 B 和 C 满足

$$Cu(x) = A(Bu(x)) \quad (1.5-5)$$

其中 $u(x)$ 是任意函数, 则说算符 C 是算符 A 和 B 之积, 表示为

$$C = AB \quad (1.5-6)$$

按此定义, 两个算符的乘积与作用顺序有关, 即一般说 $AB \neq BA$, 乘积算符之结果也是一个算符 C , 一般规定乘积作用顺序是先后后左.

例①: 试证 $P_x x \neq x P_x$

证明:

$$P_x x u(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (xu(x)) = -i\hbar u(x) - i\hbar x \frac{\partial}{\partial x} u(x)$$