

分子振动光谱学原理

◎ 吴国祯 编著

清华大学出版社

外借

© 吴国祯 编著

分子振动光谱学原理

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书较系统地介绍了分子振动光谱学的基础理论知识。全书共分 16 章,介绍了量子力学基础、分子的转动、振动、点群表示、电子的休克方法、拉曼效应、拉曼虚态、拉曼旋光、键极化率、微分键极化率方法以及高激发振动等内容,并备有习题及解答。

本书汇集了作者多年来在此领域授课和研究的心得,对于在分子谱学、物理和化学领域学习和工作的教师、科研工作者、研究生,以及本科生均有参考价值。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

分子振动光谱学原理/吴国祯编著. —北京:清华大学出版社,2018
ISBN 978-7-302-49367-9

I. ①分… II. ①吴… III. ①分子振动—光谱学 IV. ①O561.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 014499 号

责任编辑:鲁永芳

封面设计:傅瑞学

责任校对:赵丽敏

责任印制:杨 艳

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社 总 机:010-62770175 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:三河市国英印务有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:170mm×230mm 印 张:13

字 数:247 千字

版 次:2018 年 3 月第 1 版

印 次:2018 年 3 月第 1 次印刷

定 价:39.00 元

产品编号:077454-01

前 言

分子光谱学是一门研究分子的运动及其与光的相互作用的科学,或者说是运用光—电磁波为手段来研究分子的运动的一门科学。可见分子光谱学的内涵有两个组成部分,其一是光的本身性质以及分子的结构、运动,其二是它们之间的相互作用。在光的强度不是很强的情况下,光波本身可以用经典的电磁波理论来描述。在高强度光强时,则必须以量子的概念来描述光,这时光的粒子性质显得非常突出,再也不能视为单纯的波的物理现象了。至于分子的结构及其运动,由于构成分子的粒子——电子与原子核——是微观的粒子,它们的运动状态需要以量子力学来描述。因此,我们可以明确地说,分子光谱学从理论上讲已经解决了,因为不论是分子还是光,它们的运动规律已经被人们所掌握。有这样的想法,固然合乎逻辑,但问题的关键在于运动规律的掌握不等于具体问题的完全解决。其中最主要的原因是,即便是最简单的氢分子,它的量子力学的描写也是很难精确得到的。至于化学中的一般分子,那问题就更难解决了。问题的核心在于分子是由多个电子和原子核组成的,这样的多体问题,在量子力学方程中是解不出来的。由于这个原因,研究分子与光的相互作用,或是分子光谱学,很大程度上需要依靠实验手段来取得有关的数据,同时也需要用理论分析的方法对所取得的数据进行分析、推论,以阐明实验观察中所隐含的物理以及化学的意义。所以说分子光谱学是一门实验性和理论性都很强的科学,要做好此领域的工作,必须有实验和理论两方面的素养,二者缺一不可。

前面谈及分子是由电子和原子核所构成的多体体系,它的运动是很复杂的。虽说复杂但不是杂乱无章。其中一个最大的特征是电子的质量比原子核的质量小很多,只有万分之一或更小。换句话说,电子的运动速率要比原子核的运动速率快千万倍以上。当原子核只运动一点点时,电子却已经在分子里运动了好几千万个周期了。因此可以设想,当分子因核的运动而处于不同构型时,电子的运动状态总能跟上核运动的变化。这就是说当核在运动时,电子总能在瞬间调整其运动使之满足核在任何瞬时对它的运动状态的要求。反之,如果因为某种原因,譬如光的吸收,使得电子的运动状态改变了,这时由于核的运动速率比电子的要慢很多,所以核将一时还保持着原来的构型及运动状态。不难设想由于电子的运动速率比核的快上千万倍,因此改变电子运动所需的能量要比改变核运动所需的能量大很多。

核的运动可以划分为核间距离做周期性变化的振动运动和核整体绕某个轴的旋转运动。读者或许已经知道当分子含有 N 个原子时,对线形分子而言有 $3N-5$ 个振动模,2 个旋转模,3 个移动模;对非线形分子而言,则有 $3N-6$ 个振动模,3 个旋转模,3 个移动模。移动模是指分子在空间做整体的简单平移移动,本书将不做讨论。类似于分子中电子的运动速率比核的快很多,分子的振动频率也要比分子的转动快很多,当分子振动了几百个周期,分子才在空间旋转一周。因此,我们也可以粗略地将这两类运动分开来处理。同样改变分子振动所需的能量也将比改变分子的旋转能量大上千百倍。

综上所述,我们可将分子的运动划分为电子的运动、分子的振动和转动(还有有关核的自旋的运动,暂且不予讨论)。因此,分子光谱学也依研究对象的不同,划分为电子光谱学、振动光谱学和转动光谱学。这样划分完全是人为的权宜之计。在任何时刻,我们都必须牢牢记住,这些运动只是分子运动的几个侧面,它们之间的关系是紧密的。不能设想分子的任何一个层次的运动能和其他层次的运动截然无关。因此分子光谱学虽然分为几支,但一个好的分子光谱学工作者,不能只专一样,而对其余的完全陌生。学习分子光谱学的读者也一样,不能只了解电子的运动理论,而不懂得分子的振动或转动理论。可见分子光谱学是一门相当复杂的科学,它牵涉很多的领域。有人说分子光谱学就是一门分子物理学,这样的提法是不过分的。

从以上分析可知,要掌握好分子光谱学,首先要打好基础,这个基础就是量子力学。有了量子力学的基础,还得有量子化学的知识,因为量子化学是研究分子中电子运动的课题,然后还需通盘掌握有关分子振动和转动的理论。如果研究对象是液态或固态的,则还得掌握有关液体或固体的理论知识。因此分子光谱学是一门多层次的科学,它不仅牵涉化学也牵涉物理。尽管如此,就每一个分子光谱学(基础性和应用性)工作者来说,工作总会有所侧重,不可能做到面面俱到,但树立一个全局的观点是很重要的,对一个初入门的人来说亦然。平常我们可能会听到人们谈及他是从事红外或紫外的工作等,这无非是依研究手段来划分工作。从上面的阐述,我们可以说这样的提法是不妥当的。准确的提法应该是按研究工作对象来划分,这样便有可能打破按研究手段来划分的圈地思想。事实上,应该是以研究对象的性质来决定研究手段的使用。

如上所述,分子光谱学所牵涉的范畴是相当广泛的,但是我们也不应该以为只有全面学习完各个范畴、领域的知识才算了解、掌握了分子光谱学,然后才能开展研究工作。果真如此,那可能大半辈子也学习不完这些知识。这就要求我们在最短的时间内,先掌握最基本、最关键的基础知识。有了这基础后,随着研究工作的要求、需要,再逐步提高和逐步较全盘地掌握各层次的理论以及实验知识。

掌握量子力学的基础知识是很关键的。有关量子力学的书,坊间很多。本书的撰写主要在介绍有关分子的振动和转动的基础知识。只要有量子力学的基础知识就可以阅读本书了,即便没有量子化学方面的知识也不受影响。对于完全没有量子力学基础的读者,我建议先读一些量子力学的书,然后再阅读本书。不然,也得在阅读本书时,同时阅读有关量子力学的书。

第1章,首先简略回顾一下有关的量子力学基础知识,然后将重点集中在和分子光谱学有直接关系的光和分子体系作用的课题上。从实验的角度看,分子和光作用的结果主要表现在测得的谱图上。对有关谱图的形状和其中所含有物理过程的信息,将重点介绍。

第2章,首先介绍分子中电子的运动及如何将其与核的运动分开,即玻恩-奥本海默近似。然后介绍所谓的分子势能曲线,事实上是由电子的能量,包括电子的动能、电子间的排斥能、与核相吸的势能,以及核间相互排斥的能量的总和。有了势能曲线的概念,便容易了解分子的振动和转动的物理图像了。在此基础上,将详细介绍有关振动、转动以及它们和光相互作用的特点、性质。核的自旋量子态也会影响到分子的转动、振动乃至电子态。这看起来似乎难以理解,但如果从分子的对称性角度来看,却又是必然的,这点本章也将提及。然后,介绍分子的振动和转动总谱图以及如何从实验谱图求得有关分子结构的参数。

第3章,介绍分子的振动分析。这是全书的一个核心组成部分,读者务必充分了解各种有关核坐标的定义、变换关系以及简正振动分析的来龙去脉。不但要理解数学关系式的物理内涵,还得在自己的脑海中建立起分子振动的几何图像。因为分子的振动,按照经典的简谐运动来看,它是具有明确的几何图像的。准确建立这样的图像有利于深刻理解分子振动的理论与特点。

第4章的立意在于让读者了解到,有了第3章“分子的振动”的概念后,是可以将之“用”起来的。本章一个重要的观念是对实验结果要能构造出明确的物理图像。所举的例子是 SCN^- 吸附在银电极表面后,其振动模频率随银表面电位不同而变化的行为。经过简正振动的分析,可以得到相当清晰的 SCN^- 吸附在银表面的图像。

第5章,介绍分子的点群及其在分子振动分析上的应用。分子经常具有几何对称性,本章的主旨是如何运用此对称性来简化对分子振动、转动的分析。分子对称性的概念很重要,它对电子态的分析非常有用。本章只简要地介绍点群在分子振动方面的应用原理。读者如想对此课题做更广泛的接触,有关的图书不胜枚举,如科顿所著的《群论及其在化学中的应用》一书就是很好的读物。本章中,也需注意 5.19 节有关点群性质的补充说明。这些补充说明容易被忽略,甚而导致对点群性质的误解。此外,5.20 节从群论的角度来理解量子数的观点也很重要。这个观

点和第 14 章的内容有关。

第 6 章,介绍点群的概念在固体(晶体)中的应用。重点介绍位群、空间群以及它们和分子点群之间的关系。这些内容对于研究固体,特别是分子晶体的振动,包括相变是不可或缺的。

第 7 章,介绍休克的分子中电子波函数形成的原理。同时,也结合第 5 章群论的方法对其作对称性的归类。这样,有助于我们对反映电子态和振动态耦合的拉曼过程的了解。

第 8 章,介绍拉曼效应。前面提及分子中的电子运动和核的运动有着紧密的关系。拉曼效应充分展示了这种关系。拉曼效应过程首先是光子被分子捕获。分子因吸收光子而使电子跃迁到高的量子状态。这个高的量子状态是不稳定的,也未必正好是本征态。当电子从高的量子态跃迁至基态并将能量以光的形式发射出去时,有时不会回到原来的振动态或转动态。换言之,分子以振动或转动的方式吸收了一部分光的能量。自然,也有可能振动或转动的能量被释放到发射出的光中。(应了解在整个过程中,电子的运动状态虽然经历了许多变化,但核的位置、运动状态始终是变化很少的,因为电子的运动速率比核的运动快很多。)如果被吸收光子的能量正好能将电子从基态跃迁至高的本征激发态,则电子在本征激发态停留的时间会较长,这会使拉曼散射过程发生的概率增加很多,相应地拉曼峰强也会增加很多,这就是共振拉曼效应。相应的非激发到本征态的过程,称为非共振拉曼效应。拉曼效应是个双光子过程,它不仅展示了分子振动或转动的信息,更重要的是它包含着分子振动态和电子态耦合的信息。从这个观点看,我们可以从拉曼效应得到的信息要比红外效应的多很多。

第 9 章,着重用量子力学的方法分析拉曼效应的核心过程——电子与核相互作用的机制,从而深入理解共振拉曼效应是这种机制的结果。

第 10 章,介绍近年来人们关注的表面增强拉曼效应。介绍作者建立的从拉曼峰强求取键极化率的方法,用此方法我们可以得到很多有关该效应的机制与性质。在此着重强调拉曼峰强所隐含的物理或化学信息是不可忽视的。

第 11 章,运用第 10 章的从拉曼峰强求取键极化率的方法,研究了拉曼效应中电子激发扰动态的物理本质,明确了所谓的“拉曼虚态”的电子结构特征。

第 12 章,介绍旋光性,特别是拉曼旋光性。这个领域还处在新生阶段。随着谱学技术的发展,人们完全有理由相信它会是一个有生命力的新领域,因为它反映了分子的立体结构信息,也揭示着比红外与一般拉曼过程更高一个层次的光和分子的相互作用。

第 13 章,介绍同样是作者创立的从拉曼旋光谱求取微分键极化率的方法。微分键极化率反映的是分子手性的机制及其本质特征。这个方法是研究拉曼旋光谱

以及手性本质的有效手段。

第 14 章,介绍用群论对称性的方法理解双电子原子的能谱特征。初看会以为这个课题和分子的振动、转动无关。事实上,由于电子间的排斥作用,双电子原子的电子激发态的构型会类似于(线形的)三原子分子结构,也因此,其能谱必然反映着类似三原子分子振动和转动谱的特征。如何从电子能谱分析出这些特征呢?解波函数的方法肯定不是个妥当的首选思路,反而是用对称性对其量子数进行归类的方法(结合 5.20 节的论述),可以达到这样的结果。这个结果也告诉我们,分子和原子体系的物理本质是第一性,而剖析它们性质的方法,如量子力学只是属于第二性的方法。量子力学解波函数的方法固然是研究微观量子体系的重要手段,但不是唯一的。第 16 章关于研究分子高激发振动态的内容,也揭示着这种观点。

第 15 章,深入阐述分子对称性的意义、内涵。初学群论的人往往误以为点群是分子对称性的全部内涵(主要内涵)。事实上点群只是将分子看作几何结构时所具有的几何对称性,分子的对称内涵远远超出这个范畴。本章我们将准确阐述分子对称性的定义,并了解如何处理具有不定几何构型分子的电子、振动、转动等问题。

第 16 章,介绍近年来逐渐为人们所重视的有关分子高激发振动态的课题。对于低激发振动态而言,传统量子力学的薛定谔方法是合适的,它所体现的是简正振动模形式。然而对于高激发振动态,薛定谔方法就很难再有效了。由于非线性效应,高激发振动的模式是异常复杂的。随着近年实验技术的进展,有关分子高激发振动的谱图已逐渐多了起来,如何理解这些谱图?它们所隐含的有关分子高激发振动态的物理图像、内涵是什么?有迹象显示它们和混沌结构有关。本章将介绍作者在此领域的有关工作以及看法、观点。这个方法有别于用波函数的方法,它结合了二次量子化算子表达、海森伯对应、经典力学——哈密顿方法、单摆的动力学、非线性力学的概念——李雅普诺夫指数、混沌等领域,而数据则来自实验的观察——量子化能级的间距。

通过第 16 章和第 14 章的内容,我们认识到薛定谔波函数的方法不是必然的。显然,其他的方法包括经典的以及群论的方法更富于挑战性,也往往能让我们直指问题的核心,了解到体系的本质特征。

总之,这是个崭新的、引人入胜、富有生命力的领域,也开拓了分子振动光谱学与别的学科领域,如非线性学科的相通渠道。人们应该认识到分子振动光谱学还在前进中,它远未成熟,还处在茁壮成长的发育期。

本书的目的在于期望初学者能尽快掌握有用的基本原理,而不迷失在浩瀚的、似乎没有尽头的理论学习当中。对于教育与科研工作者,如研究生、教师,作者期望本书能起到学与用相结合、相促进的作用。核心问题在于:对于一个科研课题,

要害就在于能否提出一个物理思想。作者期望这本书确能带给读者这些作者认为弥足珍贵的东西。

作者认为读者在阅读了本书的有关章节后,将对分子振动、转动的光谱学有基础性的掌握。有了这个基础后,根据个人工作的范畴特点,再去深入钻研,心中就比较有数了。作者在完成本书的过程中,始终是按照这个目标撰写的。作者认为这样的学习方式才是行之有效的。学习的目标,在于掌握最基本的、关键的和核心的东西,学习的目的完全是为了创新、创造。如果把学习搞得复杂化、巨细无遗、面面俱到,钻在其中而不能自拔,就不是我们的愿望了。

本书可为大专院校具有初步量子力学基础的学生、研究生或科技工作者研习分子振动光谱学之用。本书的撰写源自于2001出版的第1版(《分子振动光谱学:原理与研究》)。此次再版删去了原版中的一些内容不是很重要的章节,也添加了这些年来作者在这个领域学习、工作和教学的心得和经验。正因如此,本书一定有许多缺憾,因此作者诚挚地要求读者以批评的眼光和独立的思考来阅读本书。

此次出版得到清华大学低维量子物理国家重点实验室的支持,在此一并表示感谢。

吴国祯

2017年8月

于清华园

目 录

第 1 章 量子力学基础	1
1.1 量子状态与算符	1
1.2 不含时的微扰	5
1.3 含时的微扰	5
1.4 光的作用	6
1.5 爱因斯坦的光的吸收和辐射理论	8
1.6 谱线的形状与宽度	9
1.7 关于波数	11
参考文献	11
习题	11
第 2 章 分子的转动	13
2.1 概述	13
2.2 玻恩-奥本海默近似	14
2.3 刚体转子	16
2.4 谱线	17
2.5 对称性	18
2.6 简谐振子	19
2.7 分子振动转动谱线	20
2.8 离心力效应	22
2.9 非简谐效应	23
2.10 多原子分子的转动光谱	23
参考文献	24
习题	25
第 3 章 分子的振动	26
3.1 简正振动模	26

3.2	简正坐标	28
3.3	选择定则	30
3.4	一般坐标	31
3.5	共振现象	35
3.6	具有若干旋转稳定点的分子	36
3.7	分子内旋转运动	37
3.8	官能团频率	39
3.9	结语	40
	参考文献	41
	习题	41
第4章 键力常数的计算与 SCN^- 在电极表面的吸附		43
4.1	引言	43
4.2	SCN^- 吸附在银电极表面的振动分析	44
	参考文献	45
第5章 点群的表示及其应用		46
5.1	分子的对称性与群的定义	46
5.2	群的分类	48
5.3	群的一些性质	48
5.4	点群	50
5.5	群的表示	50
5.6	特征值	51
5.7	特征表	51
5.8	可约表示的约化	53
5.9	基	53
5.10	以简正坐标为基的表示	55
5.11	以原子位移为基的表示的约化	56
5.12	分子振动的分析	57
5.13	不可约表示基的寻找	58
5.14	对称坐标	58
5.15	直积群	59
5.16	简正振动波函数的对称性	61
5.17	选择定则	64

5.18 相关	65
5.19 关于点群的几点说明	66
5.20 关于量子数	67
参考文献	68
习题	68
第 6 章 分子晶体的振动与群的相关	70
6.1 分子晶体的振动	70
6.2 单胞群、位群、平移群	72
6.3 分子点群、位群及单胞群的相关及其物理意义	75
参考文献	79
第 7 章 电子波函数	80
7.1 电子波函数	80
7.2 原子轨道线性组合的概念	80
7.3 杂化轨道系数的确定	81
7.4 久期方程	83
7.5 休克近似	84
7.6 对称和群的应用	88
7.7 相关	89
7.8 HMO 的改进	90
7.9 电子在轨道间的跃迁和选择定则	90
7.10 结语	91
参考文献	91
习题	91
第 8 章 拉曼效应	93
8.1 散射现象	93
8.2 拉曼效应	96
8.3 拉曼效应的量子观点	97
8.4 选择定则	99
8.5 极化率	101
8.6 沃肯斯坦键极化率理论	102
8.7 共振拉曼效应	103

8.8 高次拉曼效应	104
参考文献	104
习题	104
第 9 章 振动—电子态的耦合与拉曼效应	106
9.1 引言	106
9.2 拉曼极化率	106
9.3 非共振拉曼极化率	108
9.4 共振拉曼极化率	108
9.5 M^+TCNQ^- 的共振拉曼谱	109
参考文献	111
第 10 章 键极化率的计算	112
10.1 引言	112
10.2 分子键极化率的计算	114
10.3 表面增强拉曼峰强	116
10.4 表面增强吸附分子键极化率的计算	117
参考文献	121
第 11 章 拉曼虚态的电子结构	122
11.1 拉曼峰强	122
11.2 拉曼虚态	122
11.3 2-氨基吡啶的拉曼虚态电子结构	123
11.4 虚态弛豫的测不准关系	127
11.5 结语	127
参考文献	127
第 12 章 旋光性	128
12.1 引言	128
12.2 磁过程、电四极矩过程与电偶极矩的作用	131
12.3 分子振动旋光性的模型	132
12.4 分子振动旋光的电荷流动模型	132
12.5 结语	134
参考文献	135

第 13 章 拉曼旋光与微分键极化率	136
13.1 拉曼旋光下的键极化率	136
13.2 (+)-(R)-methyloxirane 的键极化率和微分键极化率	138
13.3 分子内手性对映性	141
13.4 拉曼、拉曼旋光峰强和键极化率、微分键极化率的等同性	142
参考文献	143
第 14 章 双电子原子的能谱与双原子分子转动振动谱的相似性	144
14.1 氢原子电子运动的对称性	144
14.2 氦原子双电子的激发态	145
14.3 d 和 I 组态的归类	147
14.4 总结	149
参考文献	149
习题	150
第 15 章 分子的对称	151
15.1 置换反演群	151
15.2 分子的对称群、点群和转动群	153
15.3 分子波函数的对称分类	155
15.4 选择定则	158
参考文献	160
习题	161
第 16 章 分子高激发振动	162
16.1 前言	162
16.2 莫尔斯振子	162
16.3 单摆的动力学	163
16.4 二次量子化算符的表达	164
16.5 一个共振等同于一个单摆的动力学	165
16.6 一个共振对应于一个守恒量	166
16.7 混沌	166
16.8 海森伯对应	167
16.9 共振的重叠导致混沌的产生	169

16.10 动力学势	170
16.11 结论	174
参考文献	174
习题解答	175
附录 A 点群特征表	185

第 1 章 量子力学基础

本章主要回顾量子力学的基本概念,然后着重叙述那些和分子光谱学有关的量子课题。本章虽然没有牵涉具体的分子的电子、振动、转动等内容,但它是以后各章有关分子运动的基础。

1.1 量子状态与算符

在量子力学中,一个物理状态可以用一个称作状态函数(state function)的量子态 $|a\rangle$ (或 $\langle a|$)来表示。 $|a\rangle$ 有时也被称作状态向量(state vector)。这是因为 $|a\rangle$ 满足数学中向量的许多性质的缘故。例如,两个向量之和仍为一向量;一数乘以一向量仍为一向量。对应地,有

$$\begin{aligned} |a\rangle + |b\rangle &= |c\rangle \\ c|a\rangle &= |d\rangle \end{aligned}$$

此处, $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle, |d\rangle$ 等均为状态函数,而 c 可为任意复数。

向量间除了有“+”这种运算的联系外,还有一个重要的性质,就是两个向量之内积(通常以符号“ \cdot ”表示),为一实数。同样地,两个状态函数 $\langle a|, |b\rangle$ 之间亦可定义一内积运算,并以

$$\langle a|b\rangle \quad \text{或} \quad \langle b|a\rangle$$

表示。与向量之内积不同, $\langle a|b\rangle$ 不一定为实数,可为复数。若以积分形式来表示(这是量子力学中的一种表象),则

$$\langle a|b\rangle = \int \varphi_a^* \varphi_b d\tau$$

式中, φ_a^*, φ_b 为描述 $\langle a|b\rangle$ 状态之代数函数(称作波函数);符号“ $*$ ”表示取复共轭,即将函数中之虚数 i 改为 $-i$; $d\tau$ 是对 φ_a, φ_b 函数定义的空间作积分。从上式,明显的有

$$\langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle^*$$

可见状态函数间之内积若不为实数,则做内积运算时,函数之先后顺序是重要的。

向量之集合与运算构成了称作向量空间的数学结构,状态函数的集合与运算则构成了希尔伯特空间(Hilbert space)。

以上叙述了对物理状态的描述。怎样表示“物理操作”这个概念呢?为此,人

们引入算符的运算。算符是一种数学概念。广义地说,它就是一种变换。一个状态函数 $|a\rangle$ 可以经由一个算符 \hat{T} 的作用变换到另一个状态函数 $|b\rangle$ 。形象地说,就是一个物理状态经过某个“物理操作”以后,因为该物理操作对它起了作用,从而变成了另一种状态。在量子力学中,一种物理操作对应着一个算符,可以用数学式子表示为

$$\hat{T} | a \rangle = | b \rangle$$

如果 $|b\rangle$ 正好为 $a|a\rangle$,则上式变为

$$\hat{T} | a \rangle = a | a \rangle$$

此时就称 a 和 $|a\rangle$ 为 \hat{T} 的本征值(eigenvalue)和本征函数(eigenfunction)。一个算符可以有一组本征函数,并且它们间的内积均为零。

物理操作所对应的数学算符 \hat{T} 都满足以下的关系式:

$$\langle a | \hat{T} | b \rangle = \langle b | \hat{T} | a \rangle^*$$

满足以上关系的算符就称作厄米算符(Hermitian)。可以证明,厄米算符的本征值必然为实数。

在量子力学中,每一个物理操作都对应着一个算符,它们和经典力学中的物理量有着简单的对应关系,见表 1.1。表中 x_k, p_{xj}, J_{xj}, H 分别为运动粒子 j 的坐标,动量,角动量和哈密顿量(Hamiltonian)。 V 表示势能。此处 h 为普朗克常数, $\hbar = h/2\pi$,下同。

表 1.1 物理量在经典力学和量子力学中的对应表示式

经典力学	量子力学
x_k	x_k
$p_{xj} = m_j v_j = m_j \left(\frac{dx_j}{dt} \right)$	$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial X_j}$
$J_{xj} = m_j \left(y_j \frac{dz_j}{dt} - z_j \frac{dy_j}{dt} \right)$	$\frac{\hbar}{i} \left(y_j \frac{\partial}{\partial z_j} - z_j \frac{\partial}{\partial y_j} \right)$
$H = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{m_j} (p_{xj}^2 + p_{yj}^2 + p_{zj}^2) + V$	$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{1}{m_j} \nabla_j^2 + V$

算符间存在对易(commute)和不对易两种关系。对算符 \hat{A} 和 \hat{B} ,定义:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

显而易见,下式也均成立:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$$

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}]$$