北京高等教育精品教材

BEIJING GAODENG JIAOYU JINGPIN JIAOCAI

北京大学化学专业课教材

COMPREHENSIVE PHYSICAL CHEMISTRY

中级物理化学

（第2版）

赵新生　蒋鸿　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

(第2版)

赵新生　蒋鸿　编著

北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

中级物理化学 / 赵新生，蒋鸿编著．—2版．—北京：北京大学出版社，2019.3
（北京大学化学专业课教材）
ISBN 978-7-301-30279-8

Ⅰ.①中… Ⅱ.①赵… ②蒋… Ⅲ.①物理化学—高等学校—教材 Ⅳ.①O64

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第034575号

书　　名	中级物理化学（第2版） ZHONGJI WULI HUAXUE（DI-ER BAN）
著作责任者	赵新生　蒋　鸿　编著
责 任 编 辑	郑月娥
标 准 书 号	ISBN 978-7-301-30279-8
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　新浪微博：@北京大学出版社
电 子 信 箱	zye@pup.cn
电　　话	邮购部62752015　发行部62750672　编辑部62767347
印 刷 者	北京市科星印刷有限责任公司
经 销 者	新华书店
	787毫米×1092毫米　16开本　16.25印张　390千字
	2010年1月第1版
	2019年3月第2版　2019年3月第1次印刷
定　　价	49.00元

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、分子光谱基础和统计热力学基础的内容，注重理论本源及应用，而不追究数学细节。书中不乏编著者独到的心得，让艰深的中级物理化学知识更易于学习掌握。以本书为教材在北大讲授，受到学生的高度评价。

本书第1版于2012年被评为北京高等教育精品教材，第2版大大扩充了第1版的内容，并新增分子光谱基础的介绍。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。

第 2 版序言

感谢北京大学出版社的郑月娥编辑不断地敦促我们，建议对《中级物理化学》第 1 版进行修订，使我们有机会纠正第 1 版中的错误，并大大扩充原来的内容。2015 年春，蒋鸿接任了北京大学化学与分子工程学院“中级物理化学”课程的讲授；2016 年春，赵新生为北京大学元培学院创办的整合科学实验班开设“量子力学与分子光谱基础”课程。第 2 版反映了这两门课程教材建设的最新成果。它延续了第 1 版注重理论本源而不追究数学细节的风格，以便让读者以较少的投入获得较系统的量子力学、分子光谱和统计热力学的基本知识。历年使用本书和讲义的同学为本书的完善做出了不可或缺的贡献，在此真诚致谢。

编写本书第 2 版时使用的主要参考书，除第 1 版序言中已列出的，还有如下书籍：

R. A. Alberty & R. J. Silbey. Physical Chemistry. 2nd Ed. New York: John Wiley, 1997.

R. G. Mortimer. Physical Chemistry. 2nd Ed. Harcourt Academic Press, 2000.

D. J. Griffiths. Introduction to Quantum Mechanics. 2nd Ed. Pearson Education, 2005.

徐光宪，黎乐民，王德民. 量子化学——基本原理和从头计算法. 上册，第二版. 北京：科学出版社，2007.

王国文. 原子与分子光谱导论. 北京：北京大学出版社，1985.

J. I. 斯坦菲尔德. 分子和辐射. 北京：科学出版社，1983.

C. H. Townes & A. L. Schawlow. Microwave Spectroscopy. New York: Dover, 1975.

G. Herzberg, translated by J. W. T. Spinks. Atomic Spectra and Atomic Structure. New York: Dover, 1944.

G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. Ⅰ, Spectra of Diatomic Molecules. 2nd Ed. New York: VNR, 1950.

G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. Ⅱ, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. New York: VNR, 1945.

G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. Ⅲ, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules. New York: VNR, 1966.

翁羽翔，陈海龙，等. 超快激光光谱原理与技术. 北京：化学工业出版社，2013.

我们还阅读过大量互联网上的资料和其他书籍，并引用了其中的部分内容。恕不一一列出，在此一并致谢。

赵新生　蒋鸿

2018 年秋

第1版序言

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，精减教学内容。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（赵新生，化学反应理论导论，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:

J. J. Sakurai. 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.

D. A. McQuarrie. 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

数学是物理学的基本语言,对量子力学来说,最重要的数学工具是线性代数。线性代数对于量子力学有两方面的意义:(1) 线性代数提供了一套抽象的形式语言来表述量子力学的基本原理;(2) 线性代数是将量子力学应用于实际问题的必要工具。因此有必要复习一下线性代数的有关基本内容。由于本书强调量子力学基本概念的理解和掌握,而不是其对具体体系的应用,因此本章将主要强调线性代数作为抽象形式语言的方面,其具体应用所涉及的矩阵运算的有关知识放在附录 A。

§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 $\boldsymbol{e}_1,\boldsymbol{e}_2,\boldsymbol{e}_3$ 作为基矢,空间中的任何一个矢量 $\boldsymbol{r}$ 都可以被表示为

$$\boldsymbol{r}=x\boldsymbol{e}_1+y\boldsymbol{e}_2+z\boldsymbol{e}_3 \tag{1.1.1}$$

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。以上定义了三维欧氏空间的笛卡儿坐标系表示。

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:

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

两个矢量的标积是一个实数,也称为标量。从上面的定义可以看出,两个矢量的标积是可交换的。矢量 $\boldsymbol{r}$ 的长度定义为

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

当且仅当 $\boldsymbol{r}$ 为零矢量时,其长度才为零。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,常称作三维几何空间。

现在,将现实的三维几何空间所具有的性质拓展推广,定义更一般的复数线性空间。利用代数中集合的概念,线性空间包含一类满足一定条件的元素的集合,集合中的这类元素称为矢量。踏着狄拉克的足迹,这些矢量用 $|a\rangle,|b\rangle,|c\rangle,\cdots$ 表示,称之为右矢(英

语为 ket)。称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:

1) 可以定义矢量加和的操作,用数学的"+"表示,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。

2) 可以定义 $\boldsymbol{L}$ 中的一个矢量$|a\rangle$和复数 α 的乘积,所得仍是 $\boldsymbol{L}$ 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。另外,矢量和复数的乘积是可交换的,即 $\alpha|a\rangle$和$|a\rangle\alpha$ 代表同一个矢量。

3) $\boldsymbol{L}$ 中存在零矢量$|0\rangle$,或直接写为 $\mathbf{0}$,对于任意的一个矢量$|a\rangle$都有

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

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

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

在以后的讨论中,为了表述简洁起见,我们将复数线性空间 $\boldsymbol{L}$ 简称为空间 $\boldsymbol{L}$。

子空间的概念:$\boldsymbol{L}$ 的一个子空间 $\boldsymbol{L}_1$,是 $\boldsymbol{L}$ 的一个非空子集,其含有所有必需的元素,使得线性空间的运算关系 1)~4)在 $\boldsymbol{L}_1$ 中成立。

下面我们举两个复数线性空间的实例。

【例 1.1.1】 $S_{1/2}$空间:考虑由所有矩阵元为复数的二维列矩阵作为矢量所构成的空间,$|a\rangle\equiv\begin{bmatrix}a_1\\a_2\end{bmatrix}$,其中 a_1 和 a_2 为任意复数。很容易证明,这个空间是一个复数线性空间,其中两个矢量相加定义为

$$|a\rangle+|b\rangle\equiv\begin{bmatrix}a_1\\a_2\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}b_1\\b_2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}a_1+b_1\\a_2+b_2\end{bmatrix} \tag{1.1.11}$$

一个复数和矢量的乘积定义为

$$\alpha|a\rangle\equiv\alpha\begin{bmatrix}a_1\\a_2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\alpha a_1\\\alpha a_2\end{bmatrix} \tag{1.1.12}$$

零矢量即为

$$|0\rangle\equiv\begin{bmatrix}0\\0\end{bmatrix} \tag{1.1.13}$$

为了后面讨论方便,我们将这个线性空间记为 $S_{1/2}$空间。

【例 1.1.2】 $\boldsymbol{L}_2[0,a]$空间:作为另外一个实例,我们考虑由定义在区间$[0,a]$上并以满足如下条件的所有函数 $f(x)$作为矢量的集合:1) 在区间内$(0,a)$一阶导数连续;2) $f(0)=0,f(a)=0$。容易证明这个空间是一个复数线性空间,为了后面讨论方便,将这个线性空间记为$\boldsymbol{L}_2[0,a]$。

§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，但是其结论在作适当推广之后对于任何维数的空间同样成立。

【练习】证明 $S_{1/2}$ 是个二维的复数线性空间。

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（英语为 bra）。$|a\rangle$ 和 $\langle a|$ 是一一对应的，其共轭的法则是：

1）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；

2）$\alpha|a\rangle+\beta|b\rangle$ 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

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

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

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

(1.2.4)和(1.2.6)式表明，一个非零的右矢和它自己的内积是个正的实数。

当两个非零矢量 $|a\rangle,|b\rangle$ 的内积满足如下关系时

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

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。

下面以前面所举的两个线性空间为例，讨论本节中的概念。

【例 1.2.1】　$S_{1/2}$ 空间：容易证明 $S_{1/2}$ 空间是一个二维线性空间，其基组选取的一种方式是

$$|\boldsymbol{e}_1\rangle\equiv\begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix},\qquad|\boldsymbol{e}_2\rangle\equiv\begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix} \tag{1.2.10}$$

于是,任意矢量$|a\rangle$可以用这两个基矢作线性展开,

$$|a\rangle \equiv \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = a_1|\boldsymbol{e}_1\rangle + a_2|\boldsymbol{e}_2\rangle \tag{1.2.11}$$

两个矢量的内积定义为

$$\langle a|b\rangle \equiv \begin{bmatrix} a_1^* & a_2^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = a_1^* b_1 + a_2^* b_2 \tag{1.2.12}$$

按照该内积定义,容易证明前面所给的两个基矢构成了一组正交归一基矢。

【例 1.2.2】 $\boldsymbol{L}_2[0,a]$空间:可以证明这是个无限可数空间,另外,两个矢量的内积定义为

$$\langle f_1|f_2\rangle \equiv \int_0^a f_1^*(x) f_2(x)\mathrm{d}x \tag{1.2.13}$$

该空间中基矢的一种选取方式是

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right), \qquad n = 1,2,3,\cdots \tag{1.2.14}$$

后面会看到,$\boldsymbol{L}_2[0,a]$空间是常被提及的量子力学体系——无限深方势阱——所对应的线性空间。量子力学中所涉及的很多线性空间,其中的矢量都是满足一定边界条件的空间坐标的函数,其内积的定义也都类似于(1.2.13)。

【练习】 证明(1.2.14)给出的基矢是正交归一的。

§1.3　正交归一基组

原则上,任何一组线性无关的n个矢量都可作为n维线性空间的基矢。但是,为了简单和方便起见,我们总是尽可能选择正交归一的矢量作为基矢。在三维几何空间中,单位矢量$\boldsymbol{e}_1,\boldsymbol{e}_2,\boldsymbol{e}_3$就是这样一组正交归一基矢。从互相不正交的三个线性无关的几何矢量出发,我们很容易构建出一组正交归一基矢。

下面我们考虑在一般n维线性空间中,如何构建正交归一基组。如果$|u_1\rangle$,$|u_2\rangle,\cdots,|u_n\rangle$是空间$\boldsymbol{L}$的任意一组基矢,则可以按如下方式构造一组正交归一的基矢:首先可以将第一个矢量归一化

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

然后,令$|\varphi_2\rangle = \alpha_2|u_2\rangle + \beta|\varphi_1\rangle$,由正交化条件$\langle\varphi_1|\varphi_2\rangle = 0$可以得到

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

于是

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

再由归一化条件$\langle\varphi_2|\varphi_2\rangle = 1$求出$\alpha_2$。如此反复下去:

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

这样的构造过程称作格莱姆-施密特(Gram-Schmidt)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:

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

这里引入了非常重要的克罗内克(Kronecker)δ 符号,有时也被称为克罗内克 δ 函数,它显然是一个二元离散函数。后面我们会将其推广到连续函数的形式,也就是著名的狄拉克(Dirac)δ 函数。

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

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

则对上式两边取其与任一基矢$|\varphi_j\rangle$的内积,可得

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

于是

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

即$|w\rangle$总可以用上述正交归一的基组展开,并且对应于基矢$|\varphi_i\rangle$的展开系数即是该基矢与$|w\rangle$的内积。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

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

通过引入正交归一基组,我们实际上把抽象的矢量用列矩阵来表示。这一点我们会在后面作具体讨论。

【练习】 推导出(1.3.2)中 α_2 的具体表达式。

§1.4 线性算符

1. 线性算符的定义

对于 $\boldsymbol{L}$ 空间的一个矢量 $|u\rangle$，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

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

在三维几何空间中，算符的一个具体例子就是三维几何矢量的旋转。选定某个取向为 $\boldsymbol{n}$ 的旋转轴，我们可以对矢量进行一定角度 θ 的旋转操作，一般记作 $\hat{R}_n(\theta)$。关于旋转操作，后面会有更详细的讨论。

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

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

它们被定义为相等，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

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

则被称作零算符。

算符之间可以定义加和的操作，并且算符的加和满足结合律

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

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 $\hat{A}$ 被称作线性算符：对于任意的矢量 $|u\rangle$ 和 $|v\rangle$

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

其中 α 和 β 为任意复数。后面会看到，在量子力学中，任何对物理体系的操作都用算符来表示。同时，任何物理可观测量都可以和一定的物理观测过程相联系，而观测过程本身一定是对物理体系的一种操作，因此物理可观测量也都用算符来表示。量子力学中所涉及的绝大部分算符都是线性算符。在下面除非有特殊说明，凡说到算符时，都是指线性算符。

2. 算符的乘积与对易关系

两个算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的乘积表示依次做两次操作，显然仍是一个算符，

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

算符的乘积满足结合律：