《量子化学》

第1章 算符代数和量子力学基本原理

Chapter 1 Operator Algebra and Fundamental Theories of Quantum Mechanics

樊建芬

Contents

◆经典力学中，力学量（位置、速度、动量、角动量、能量等）是坐标与动量的函数，如H原子体系能量为：

$$E = T + V = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

◆微观粒子由于**波粒二象性**，坐标与动量不能同时准确确定，因此，不能用上式求算能量，于是就得另辟蹊径。

◆在量子力学中，引入算符这种数学手段来研究微观粒子的力学量。

1.1 算符(Operator)

1.1.1 基本概念

算符是一种数学运算符号，它使一个函数 u 变成另一个函数 v，即：$\boxed{\hat{A}u = v}$，如下表所示。

表1.1　几个简单算符及其运算

$\hat{A}$	d/dx	d^2/dx^2	$\sqrt{\ }$	x	$+c$
u			x^2		
v	$2x$	2	$\|x\|$	x^3	x^2+c

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$ 拉普拉斯算符（Laplace operator）

1 算符相等： 若对任意函数 u,

$$\hat{A}u=\hat{B}u \longrightarrow \hat{A}=\hat{B}$$

2 算符相加： 若对任意函数 u,

$$\hat{C}u=(\hat{A}+\hat{B})u \longrightarrow \hat{C}=\hat{A}+\hat{B}$$

加法
- 结合律 $\hat{A}+(\hat{B}+\hat{C})=(\hat{A}+\hat{B})+\hat{C}$
- 交换律 $\hat{A}+\hat{B}=\hat{B}+\hat{A}$

3 算符相乘：

若对任意函数 u,

$$\hat{A}\hat{B}u=\hat{C}u \longrightarrow \hat{A}\hat{B}=\hat{C}$$

①注意**算符作用的次序**：$\hat{A}\hat{B}u=\hat{A}(\hat{B}u)$

②满足结合律：$\hat{A}\hat{B}\hat{C}=(\hat{A}\hat{B})\hat{C}=\hat{A}(\hat{B}\hat{C})$

③通常不服从交换律：$\hat{A}\hat{B}\neq\hat{B}\hat{A}$ （通常）

例：$\hat{A}=x\,;\ \hat{B}=\dfrac{d}{dx}$

则：$\hat{A}\hat{B}u=x\dfrac{d}{dx}u=xu_x'$

$$\hat{B}\hat{A}u=\frac{d}{dx}\cdot xu=u+xu_x'$$

故：$\hat{A}\hat{B}\neq\hat{B}\hat{A}$

④算符相乘一定要注意前后次序。例：

$$(\hat{A}+\hat{B})(\hat{A}-\hat{B})=\hat{A}^2-\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A}-\hat{B}^2$$

⑤自身算符相乘

$$\hat{A}\hat{A}f=(\hat{A})^2 f=\hat{A}^2 f$$

例： $E_x=\frac{1}{2}mv_x^2=\frac{p_x^2}{2m}$

$$\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x},$$

$$\hat{E}_x=\frac{\hat{p}_x^2}{2m}=\frac{\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^2}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

4 算符的本征值与本征方程

如果 $\hat{A}u = au$，且a 为常数(常量)，则为本征方程。

u为 $\hat{A}$ 的本征值为a 的本征函数 。

例1： $\frac{d}{dx}e^{2x} = 2e^{2x}$

e^{2x} 是算符 $\frac{d}{dx}$ 的本征值 2 的本征函数.

例2： $\hat{x}f(x) = xf(x)$ 不是本征方程

例3： 薛定谔方程 $\hat{H}\Psi = E\Psi$ ，为本征方程

例： 假设体系的状态波函数为 $\Psi(x)=\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi x}{l}$

动能算符 $\hat{E}_k=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$

试验证该函数是否为动能算符的本征函数？

证明： $\hat{E}_k\Psi(x)=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\left(\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi x}{l}\right)$

$$=\frac{n^2h^2}{8ml^2}\Psi(x)$$

结论：该函数是动能算符的本征函数。

Notes:

①在状态Ψ下,对力学量Q，若存在本征方程 $\hat{Q}\Psi = q\Psi$ ，这表明Ψ状态下，力学量Q有确定值*q*。这就是**本征方程的量子力学意义。反之亦然（有确定值，则必有本征方程）.**

> 判断一个函数是否为本征函数？
> (1)看看是否存在本征方程？
> (2) 看看算符对应的物理量是否有确定值？

如上例中，$\hat{E}_k\Psi(x) = \dfrac{n^2h^2}{8ml^2}\Psi(x)$ 成立，

表明Ψ(x)状态下，粒子的动能有确定值 $\dfrac{n^2h^2}{8ml^2}$ 。

②算符的全部本征值的集合称为**本征值谱**。

如上例中，$\hat{E}_k\Psi(x)=\dfrac{n^2h^2}{8ml^2}\Psi(x)$ 成立，

$\boxed{\dfrac{n^2h^2}{8ml^2}}$ 是动量算符 $\hat{E}_k=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2}$ 的**本征值谱*(n=1,2,3…)***。

③对应于一个本征值，算符若只有一个本征函数，则称为**非简并的本征函数**。

$\Psi(x)=\sqrt{\dfrac{2}{l}}\sin\dfrac{n\pi x}{l}$ 是动能算符 $\hat{E}_k$ 的**非简并本征函数**。

④对应于一个本征值，算符若存在不止一个线性无关的本征函数，则称为简并的本征函数。

例：H原子体系，$\boxed{\Psi_{2s}, \Psi_{2p_x}, \Psi_{2p_y}, \Psi_{2p_z}}$

都是能量算符的本征值为-3.4 *eV* 的本征函数，则这些本征函数是简并的。

1.1.2 线性算符与Hermite算符

1 线性算符

若 $\hat{A}[au+bv]=a\hat{A}u+b\hat{A}v$ (a, b为任意常数),

则 $\hat{A}$ 为线性算符。

例：√ $\frac{d}{dx}$ 、 $\frac{d^2}{dx^2}$ 、乘实函数、积分运算 等

× $\sqrt{\ }$,+c

注：若 $\hat{Q}_1$ 和 $\hat{Q}_2$ 为线性算符,

则 $c_1\hat{Q}_1+c_2\hat{Q}_2$ （c_1和c_2为常数）为线性算符。

例1： $\left.\begin{aligned} \hat{p}_x &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \\ \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{aligned}\right\}$ 线性算符

例2： 保守场中单个粒子的总能量算符

$$\hat{H} = \hat{E}_{动} + \hat{V}_{势}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(x,y,z)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$ 线性算符

2 厄米(Hermite)算符

若Ψ_1、Ψ_2为合格波函数，有相同的定义域，满足

$$\int \Psi_1^* \hat{A} \Psi_2 d\tau = \int \Psi_2 \hat{A}^* \Psi_1^* d\tau$$

$$\boxed{\langle A \rangle = \langle A \rangle^*}$$

则 $\hat{A}$ 为厄米算符。

注：①上式两边算符作用的函数变更了；

②是在积分下成立的等式，这是比被积函数相等要弱的条件。

例1： $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ 是厄米算符。

证明：设有合格波函数Ψ_1、 Ψ_2，
有相同的定义域（- ∞，∞）。

根据波函数的性质，可知

$$\boxed{\begin{aligned}\Psi_1(\infty) &= \Psi_1(-\infty) = 0 \\ \Psi_2(\infty) &= \Psi_2(-\infty) = 0\end{aligned}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_1^*\frac{\partial^2\Psi_2}{\partial x^2}dx=\left[\Psi_1^*\frac{\partial\Psi_2}{\partial x}\right]_{-\infty}^{\infty}-\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial\Psi_1^*}{\partial x}\frac{\partial\Psi_2}{\partial x}dx$$

$$=0-\left[\Psi_2\frac{\partial\Psi_1^*}{\partial x}\right]_{-\infty}^{\infty}+\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_2\frac{\partial^2\Psi_1^*}{\partial x^2}dx$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_2\frac{\partial^2\Psi_1^*}{\partial x^2}dx$$

显然，$\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}$ 是厄米算符。

注：若 $\hat{Q}_1$和 $\hat{Q}_2$为厄米算符，

则$c_1\hat{Q}_1+c_2\hat{Q}_2$ （c_1和c_2为常数）为厄米算符。

拉普拉斯算符 $\nabla^2=\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial z^2}$

总能量算符

$$\hat{H}=\hat{E}_k+\hat{V}$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(x,y,z)$$

厄米算符

例2：算符 $\frac{\partial}{\partial x}$，$\frac{\partial}{\partial y}$，$\frac{\partial}{\partial z}$ 不是厄米。

例3：动量算符 $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ 是厄米。

量子力学第二假设指出每个力学量 Q 都有一个**线性厄米算符** $\hat{Q}$ 与之对应。

算符 $\hat{Q}$ 的本征值谱就是实验上观测到的力学量 Q 的全部可能取值。

1.2 薛定谔（Schrödinger）方程

1.2.1 状态函数和概率

微观粒子具有波粒二象性, 具有确定的动量 p的粒子表现有波的特性, 其波长为 $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$

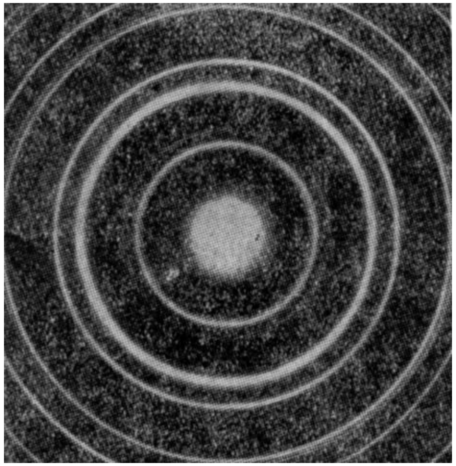
量子力学假定：微观粒子的任意一个状态, 总可以用相应的波函数 $\Psi(\vec{r},t)$ 来描述。

波函数的绝对值的平方 $\boxed{|\Psi(\vec{r},t)|^2 = \Psi^*\Psi}$

表示在时间t、在空间 $\vec{r}$ 这一点发现微粒的**几率密度**。

波函数用来描述微观粒子的状态。但是波函数所做出的种种预言，只对在同一条件下大量的、同种粒子的集合或者单个粒子的多次重复行为才有直接意义；而对个别粒子的一次行为，一般来说只有间接的即是几率性的意义。

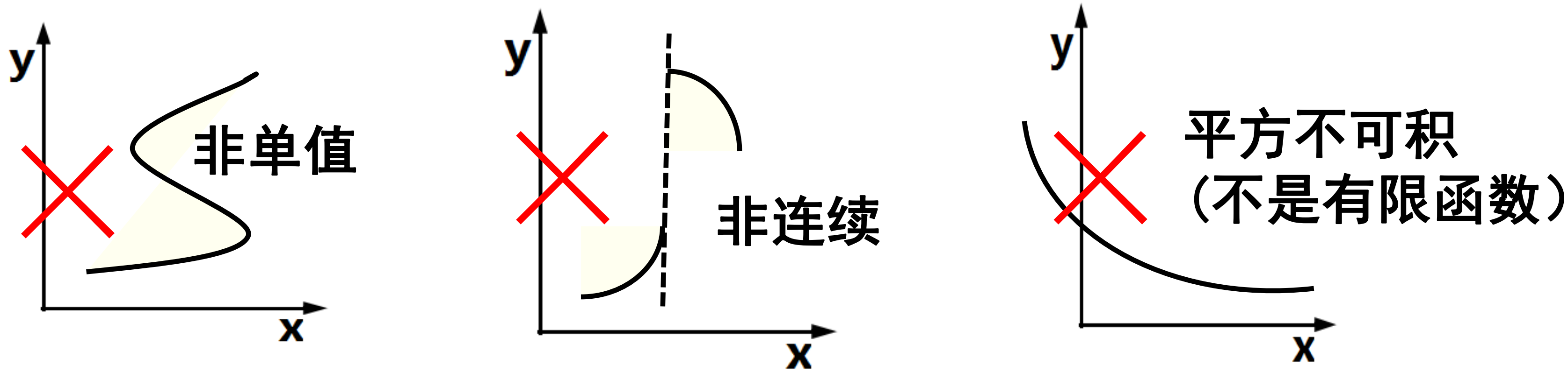
例如，用波函数可以预言，在电子衍射实验中，通过晶体粉末射到屏上的大量电子是怎样分布的，却不能预言一个电子将会射到哪一点上。



金晶体的电子衍射图

这说明了量子化学的根本特点：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，这些规律是完全客观的，与测量者无关。

根据波函数的物理意义，可以得出波函数应是坐标的**单值、连续、有限、平方可积的函数**，叫做波函数应满足的标准条件。



Ψ和$c\Psi$表示的是相同的状态。所以，对于没有归一化的波函数，乘上一个常数后，它所描述的粒子的状态并不改变。

若 $\int_{\infty}|\Psi|^2 d\tau = c$ （C为常数），

则 $\frac{1}{\sqrt{c}}\Psi$ 为归一化波函数，

1.2.2 薛定谔（Schrödinger）方程

人们对于物质结构系统、科学的研究始于十九世纪末，二十世纪初，普朗克、爱因斯坦及玻尔等人提出了一些量子化的假设，进而形成了旧量子论。

1926年,薛定谔首次建立了微观粒子的波动方程，标志着新量子时代到来，之后这一领域取得了辉煌的成就，并对其它化学学科激起了层层千浪。特别是随着计算机的高速发展，可以快速、简便地获得大量微观电子结构，从而能为化学研究提供丰富的信息。

薛定谔(E. Schrödinger)
奥地利物理学家

薛定谔,奥地利物理学家,最早运用微分方程建立了描述微观粒子运动状态的波动方程 ,著述包括：《波动力学论文集》、《关于波动力学的四次演讲》、《生命是什么——活细胞的物理学观》、《统计热力学》、《时空结构》、《膨胀的宇宙》等，工作几乎涉及当时所有的物理学前沿。薛定谔也是一位哲学家，爱好经典文学名著，发表过诗集。

1933年与狄拉克共获诺贝尔物理学奖。

单粒子定态Schrödinger 方程的形式为：

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{即：} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\Psi = E\Psi$$

上式作为一个基本方程，只是一个尝试性的形式方程。

事实表明至今还没有发现其推论结果与实验事实有矛盾，现在人们承认Schrödinger 方程像牛顿方程一样，是一个正确的基本方程，至少在原子核和电子的运动层次上是如此。

例1：自由粒子（设：势能=0）

能量算符为：

$$\hat{H} = \hat{E}_K = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Schrödinger方程为： $\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi = E\Psi}$

例2：H原子中的电子， Schrödinger方程为 ：

$$\boxed{(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r})\Psi = E\Psi}$$

例3: 线性谐振子的Schrödinger 方程：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\right)\Psi=E\Psi$$

多粒子体系:
总能量要考虑所有粒子的动能及整个体系的势能。

例4：He原子中的电子

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2+\nabla_2^2\right)+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{2}{r_1}-\frac{2}{r_2}+\frac{1}{r_{12}}\right)\right]\Psi=E\Psi}$$

1.2.3 原子单位和Dirac符号

1 原子单位制

1原子单位长度 = a_0 = 0.529Å

1原子单位质量 = m_e = $9.1*10^{-31}$ Kg

1原子单位电量 = e = $1.6*10^{-19}$ C

1原子单位能量 = 27.2116 eV

1 Hartree=27.2116 eV=2625.505 kJ/mol=627.51 kcal/mol

m_e=1, e=1, $\hbar$ =1

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$

例：自由粒子（设：势能=0），Schrödinger方程为 ：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi=E\Psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi=E\Psi$$

SI制

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi=E\Psi$$

A.U.制

2 Dirac符号 ⟵ 右矢|⟩ 左矢⟨|

微观体系的状态波函数 ⟷ 右矢$|\Psi\rangle$

波函数的共轭 ⟷ 左矢$\langle\Psi|$

互为共轭

例1：Schrödinger 方程 $\hat{H}\Psi = E\Psi$

可写成 $\boxed{\hat{H}|\Psi>=E|\Psi>}$

例2：波函数的归一化可表达成 $\boxed{\int_\tau \Psi^*\Psi d\tau=<\Psi|\Psi>=1}$

例3：厄米算符定义式：$\int\Psi_1^*\hat{A}\Psi_2 d\tau=\int\Psi_2\hat{A}^*\Psi_1^* d\tau$

可表达成 $\boxed{<\Psi_1|\hat{A}|\Psi_2>=<\Psi_2|\hat{A}|\Psi_1>^*}$

1.3　力学量算符

1.3.1　算符与量子力学

所谓力学量，是指位置、速度、动量、角动量、能量等。

量子力学的一个基本假设为：

每一个力学量都对应一个线性厄米算符。

量子力学第二假定

1 量子力学算符书写规则

①规定时空坐标的算符就是它们本身。

$$\hat{x}=x,\quad \hat{y}=y,\quad \hat{z}=z,\quad \hat{t}=t$$

②动量算符定义：

$$\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x},\quad \hat{p}_y=-i\hbar\frac{\partial}{\partial y},\quad \hat{p}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$$

③将力学量写成坐标、时间和动量的函数，由此获得其算符形式。

例1：单粒子动能

$$E_{动}=\frac{1}{2}m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)$$

其算符为

$$\hat{E}_{动}=\frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2+\hat{p}_y^2+\hat{p}_z^2) \qquad \hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

例2：类氢离子体系中电子

动能算符为 $\hat{E}_{动} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$

势能算符为 $\hat{V} = -\frac{Ze^2}{r}$

总能量算符为 $\hat{H} = \hat{E}_{动} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}$

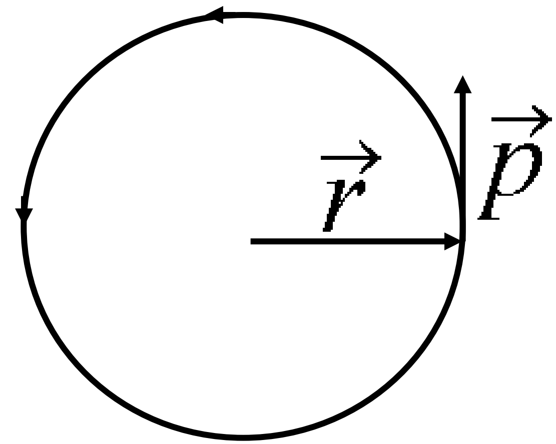
例3：x、 y、 z方向上的角动量分量算符

$$\hat{M}_x = \hat{y}\,\hat{p}_z - \hat{z}\,\hat{p}_y = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$\hat{M}_y = \hat{z}\,\hat{p}_x - \hat{x}\,\hat{p}_z = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$\hat{M}_z = \hat{x}\,\hat{p}_y - \hat{y}\,\hat{p}_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

在经典力学中，粒子的角动量被定义为粒子的位置矢量与线动量的叉积。



$$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p}$$

$$\boxed{\vec{r} = x\,\vec{i} + y\,\vec{j} + z\,\vec{k}}$$

$$\boxed{\vec{p} = p_x\,\vec{i} + p_y\,\vec{j} + p_z\,\vec{k}}$$

$$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

则:

$$\boxed{\begin{aligned} M_{lx} &= yp_z - zp_y \\ M_{ly} &= zp_x - xp_z \\ M_{lz} &= xp_y - yp_x \end{aligned}}$$

任何一个力学量，只要知道它和坐标、动量和时间的函数关系，就可以写出它的算符形式。

如果对算符 $\hat{Q}$ ，存在本征方程 $\hat{Q}\Psi = q\Psi$ ，

就可以求出本征值为 q 的本征函数Ψ，根据量子力学第二个基本假定，可知函数 Ψ 所描述的状态就是力学量Q取确定值 q 的状态。

根据量子力学的第一、二假定，可以说波函数能够描述一个微观粒子体系的状态。它不仅能表示粒子在空间各点出现的几率，而且能说明所有力学量的取值几率分布。事实上，当体系处于力学量 Q 的本征态Ψ时，Q 必定有确定值，即为本征态 Ψ 对应的本征值q，而当体系所处的状态Ψ不是力学量Q的本征态，Q则没有确定值，但必定是 $\hat{Q}$ 所有本征值中的某一个。

2 算符对易性

$[\hat{A},\hat{B}]=\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}$ 称为这两个算符的对易子

$$[\hat{A},\hat{B}]\begin{cases}=0 & \hat{A},\hat{B}\text{对易}\\ \neq 0 & \hat{A},\hat{B}\text{不对易}\end{cases}$$

$[\hat{A},\hat{B}]\overset{?}{=}0$ ⟸ $\boxed{\hat{A}\hat{B}u\overset{?}{=}\hat{B}\hat{A}u}$

*u*为任意函数

例1： 证明 $\hat{x}$ 和 $\hat{p}_x$ 不对易？

证明： $\hat{x}\hat{p}_x f = x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)f = -i\hbar x\frac{\partial f}{\partial x}$

$$\hat{p}_x\hat{x}f = \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)xf = -i\hbar\left(f + x\frac{\partial f}{\partial x}\right)$$

显然， $\hat{x}\hat{p}_x \neq \hat{p}_x\hat{x}$ 　　则： $\hat{x}$ 和 $\hat{p}_x$ 不对易。

$$\boxed{[\hat{x},\hat{p}_x] = \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar}$$

注意：当算符 $\hat{A}$和$\hat{B}$ 对易，$\hat{B}$和$\hat{C}$ 对易时，$\hat{A}$和$\hat{C}$ 不一定对易。

例：当算符 $\frac{\partial}{\partial x}$和$\frac{\partial}{\partial y}$ 对易，$\frac{\partial}{\partial y}$和$x$ 对易时，

$\frac{\partial}{\partial x}$和$x$ 不对易。

对易子运算基本规则：

$$[\hat{F},\hat{G}]=-[\hat{G},\hat{F}]$$

$$[\hat{F},\hat{G}+\hat{H}]=[\hat{F},\hat{G}]+[\hat{F},\hat{H}]$$

$$[\hat{F}\hat{G},\hat{H}]=\hat{F}[\hat{G},\hat{H}]+[\hat{F},\hat{H}]\hat{G}$$

$$[\hat{F},\hat{G}\hat{H}]=\hat{G}[\hat{F},\hat{H}]+[\hat{F},\hat{G}]\hat{H}$$

基本算符： 坐标算符 $\hat{x},\hat{y},\hat{z}$ 动量算符 $\hat{p}_x,\hat{p}_y,\hat{p}_z$ 常数 $\hat{C}$ 任意算符 $\hat{F}$

它们间的对易关系：

$$[\hat{F},\hat{C}]=0$$

$$[\hat{\alpha},\hat{\beta}]=0$$

$$[\hat{p}_\alpha,\hat{p}_\beta]=0$$

$$\alpha,\beta=x,y,z$$

$$[\hat{\beta},\hat{p}_\alpha]=\begin{cases}0 & \alpha\neq\beta\\ i\hbar & \alpha=\beta\end{cases}$$

$$[\hat{x},\hat{p}_x]=i\hbar$$

$$[\hat{y},\hat{p}_y]=i\hbar$$

$$[\hat{z},\hat{p}_z]=i\hbar$$

据此，可以推出复杂算符间的对易关系。

例：$[\hat{M}_x,\hat{p}_y]=[(\hat{y}\hat{p}_z-\hat{z}\hat{p}_y),\hat{p}_y]$

$$=[\hat{y}\hat{p}_z,\hat{p}_y]-[\hat{z}\hat{p}_y,\hat{p}_y]$$

$$=\hat{y}[\hat{p}_z,\hat{p}_y]+[\hat{y},\hat{p}_y]\hat{p}_z-\hat{z}[\hat{p}_y,\hat{p}_y]-[\hat{z},\hat{p}_y]\hat{p}_y$$

$$=0+i\hbar\,\hat{p}_z-0-0=\hbar^2\frac{\partial}{\partial z}$$

同理可以证明： $[\hat{M}^2,\hat{M}_z]=0$

1.3.2 态的叠加原理

在经典物理学中，关于声、光的波动理论都有波的叠加原理。实物粒子具有波粒二象性，描述实物粒子运动状态的波函数也应该服从叠加原理。这就是量子力学中的第三个假定——态的叠加原理。

若 ϕ_1， ϕ_2， …, ϕ_n 是体系的状态函数，则

$\Psi = \sum_i c_i \phi_i$ 也是体系的状态函数,此为“态的迭加原理”。

例：$2p_{+1}$和$2p_{-1}$轨道是求解H 原子的Schrödinger 方程直接得到的复函数解，是体系的状态函数。

两者的线性组合可得到p_x和p_y轨道（波函数），

$$p_x=\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{+1}+p_{-1})$$

$$p_y=\frac{1}{\sqrt{2}i}(p_{+1}-p_{-1})$$

故也是体系可能的状态函数。

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{+1}+d_{-1})=d_{xz}$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}}(d_{+1}-d_{-1})=d_{yz}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{+2}+d_{-2})=d_{x^2-y^2}$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}}(d_{+2}-d_{-2})=d_{xy}$$

d 轨道

$$\frac{1}{i\sqrt{2}}\left(p_{+1}-p_{-1}\right)$$

□

$$\leftrightarrow \frac{1}{i\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left(e^{i\phi}-e^{-i\phi}\right)$$

$$=\frac{1}{2i\sqrt{\pi}}\left[\underline{\cos\phi}+i\sin\phi\underline{-\cos\left(-\phi\right)}-i\sin\left(-\phi\right)\right]$$

$$=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin\phi$$

球极坐标下：

$$y=r\sin\theta\sin\phi \Rightarrow y\leftrightarrow\sin\phi$$

所以 $\boxed{\frac{1}{i\sqrt{2}}\left(p_{+1}-p_{-1}\right)\leftrightarrow\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin\phi\leftrightarrow p_y}$

$$\boxed{\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{+2}+d_{-2})}\leftrightarrow \sin^2\theta\,(e^{i2\varphi}+e^{-i2\varphi})$$

$$=\sin^2\theta(\cos 2\varphi+i\sin 2\varphi)+\sin^2\theta(\cos 2\varphi-i\sin 2\varphi)$$

$$=\sin^2\theta\cos 2\varphi$$

$$=\sin^2\theta\cos^2\varphi-\sin^2\theta\sin^2\varphi$$

$$\boxed{\leftrightarrow d_{x^2-y^2}}$$

$$\boxed{\begin{aligned}x&=r\sin\theta\cos\varphi\\ y&=r\sin\theta\sin\varphi\\ z&=r\cos\theta\end{aligned}}$$

根据厄米算符的本征函数的正交归一性，

当 $\Psi=\sum_i c_i\phi_i$ 时，

由：$\int|\Psi|^2 d\tau=1,$

则：$\int(\sum_i c_i\phi_i)^*\sum_j c_j\phi_j d\tau=\sum_i c_i^*\sum_j c_j^*\delta_{ij}=1$

则：$\sum_i |c_i|^2=1$

可见，$|c_i|^2$ 具有几率的意义，

表示在叠加态 $\Psi=\sum_i c_i\phi_i$ 中 ϕ_i 所占的份额。

在状态ϕ_1，ϕ_2，…，ϕ_n下

力学量Q本征值分别为q_1，q_2，q_3,…，q_n（不尽相同），

则在叠加态 $\Psi=\sum_i c_i\phi_i$ (假设Ψ归一化)下，Q没有确定值，

其可能值为 $q_1, q_2, q_3, \cdots,$

概率分别为 $|c_1|^2, |c_2|^2, \cdots, |c_n|^2$

平均值为 $\overline{Q}=|c_1|^2 q_1+|c_2|^2 q_2+\cdots+|c_n|^2 q_n$

当$q_1=q_2=\cdots=q_n=q$时，在Ψ(简并态迭加)下，有确定值q。

例：H原子体系, 某个态 （Ψ已归一化）

$$\Psi = c_1\phi_{311} + c_2\phi_{211} + c_3\phi_{210} + c_4\phi_{2,1,-1}$$

能量的可能值为-1.51*eV*和-3.4*eV*,

概率分别为 $|c_1|^2$ 和 $|c_2|^2 + |c_3|^2 + |c_4|^2$

轨道角动量大小有确定值为 $\sqrt{2}\hbar$。

1.3.3 不同力学量同时有确定值的条件

1 力学量具有确定值的条件

在某状态φ_i下，如果力学量 F 有确定值，则下列本征方程成立：

$$\hat{F}_i\varphi_i = f_i\varphi_i$$

力学量具有确定值的条件是：体系所处的状态波函数φ_i是该力学量对应算符 $\hat{F}$的本征函数。

2 不同力学量同时有确定值的条件

在某状态φ_i下，如果力学量*F*和*G*同时有确定值，假设确定值分别为f_i和g_i，则下列**两式同时成立**：

$$\hat{F}\varphi_i = f_i\varphi_i \qquad (1)$$

$$\hat{G}\varphi_i = g_i\varphi_i \qquad (2)$$

不同力学量*F*和*G*同时有确定值的条件：φ_i是$\hat{F}$和$\hat{G}$共同的本征函数。

由(1)和(2)得：

$$\hat{F}\hat{G}\varphi_i = \hat{F}g_i\varphi_i = g_i\hat{F}\varphi_i = g_i f_i\varphi_i \quad (3)$$

$$\hat{G}\hat{F}\varphi_i = \hat{G}f_i\varphi_i = f_i\hat{G}\varphi_i = f_i g_i\varphi_i \quad (4)$$

显然，$\hat{F}\hat{G}\varphi_i = \hat{G}\hat{F}\varphi_i$

由于这里的 φ_i并不是一个任意函数，所以上式并不能说明 $\hat{F}$和$\hat{G}$ 对易。

假如共同的本征函数φ_i不止一个，而且可以构成一个**完备集合**，则任意函数u可以写成 $u=\sum_i c_i\varphi_i$

$$[\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}]u=[\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}](\sum c_i\varphi_i)$$
$$=\sum c_i[\hat{F}\hat{G}-\hat{G}\hat{F}]\varphi_i$$
$$=0$$

即对任意函数u，$\hat{F}\hat{G}u=\hat{G}\hat{F}u$，则$\hat{F}$和$\hat{G}$ **对易**。

综上，若两力学量对应的算符具有共同本征函数完备集合，则两算符对易。反之，若两算符对易，则它们必具有共同本征函数完备集合（证明参见P18）。

两算符存在共同本征函数完备集合的充分而又必要的条件是两算符对易。

显然，在两个算符的共同本征函数所描述的状态中，两个算符所代表的力学量都有确定值。

对于H原子体系，$[\hat{M}_l^2, \hat{M}_{lz}] = 0$

$$\boxed{M_l^2 = l(l+1)\hbar^2 \qquad M_{lz} = m\hbar}$$

例1: $H, (\Psi_{3d_{+2}})^1 \qquad l = 2, m = 2$

$M_l^2 = 6\hbar^2; \quad M_{lz} = 2\hbar$ 两者同时有确定值

例2: $H, (\Psi_{2p_x})^1 \qquad l = 1, m = +1, -1$

$M_l^2 = l(l+1)\hbar^2 = 2\hbar^2$ 有确定值

$M_{lz} = \hbar \ \text{or} -\hbar$ 没有确定值

例3: $\Psi = c_1\Psi_{3d_{-1}} + c_2\Psi_{3p_{-1}}$

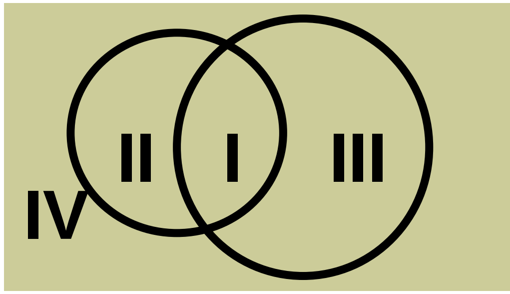
$M_l^2 = 6\hbar^2 \;\; or \;\; 2\hbar^2$ 无确定值

$M_{lz} = -\hbar$ 有确定值

例4: $\Psi = c_1\Psi_{2s} + c_2\Psi_{3p_{-1}}$

$$\left.\begin{array}{l} M_l^2 = 0 \;\; or \;\; 2\hbar^2 \\ M_{lz} = 0 \;\; or \; -\hbar \end{array}\right\} \text{均无确定值}$$

①在I区， $\hat{F}$和$\hat{G}$ 具有共同的本征函数，此时，两者同时有确定值。



②在II区的函数是$\hat{F}$ 的本征函数，而不是$\hat{G}$ 的本征函数。此时，F 有确定值，而G 没有确定值。

③在III区的函数是 $\hat{G}$ 的本征函数，而不是 $\hat{F}$的本征函数。此时，G 有确定值，而F 没有确定值。

④在IV区的函数都不是 $\hat{F}$和$\hat{G}$ 的本征函数，此时，G 和F都没有确定值。

1.4 量子力学基本假设

1.4.1 假设 I ——波函数和概率

量子力学假设I：微观粒子的任意一个状态, 总可以用相应的波函数 $\Psi(\vec{r},t)$ 来描述。

波函数的绝对值的平方 $\boxed{|\Psi(\vec{r},t)|^2 = \Psi^*\Psi}$

表示在时间t、在空间 $\vec{r}$ 这一点发现微粒的几率密度。

1.4.2　假设 II——力学量与线性Htermite算符

量子力学假设II：每一个可观测的力学量都对应于一个线性厄米算符。

可观测的力学量 ***F*** ⟷ $\hat{F}$ **线性厄米算符**

↓

（如：总能量、动能、势能、位置、动量、角动量等。）

1.4.3 假设Ⅲ——力学量算符的本征函数和本征值

如果某力学量*F* 对应的算符$\hat{F}$ 作用于某状态函数Ψ，等于某个常数 F_0 乘以Ψ本身，即：

厄米性

$$\hat{F}\Psi = F_0\Psi$$

实数

常数F_0即为力学量 *F* 在状态 Ψ 时的确定值也称本征值，

而Ψ则为力学量 *F* 的本征函数。

对应不同本征值的本征函数彼此正交归一。

1.4.4 假设Ⅳ——状态随时间变化的Schrodinger方程

微观粒子的运动遵循含时的Schrodinger方程。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(x,y,z,t)\right]\Psi(x,y,z,t)=-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi(x,y,z,t)}{\partial t}$$

定态Schrodinger方程：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(x,y,z)\right)\Psi(x,y,z)=E\Psi(x,y,z)$$

对含时的Schrodinger方程的启发式导引

◆光的波粒二象性： $E = h\nu = \hbar\omega$ (1)

角频率

假设波函数是个复值平面波 $\Psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)}$ (2)

则对时间的偏导数为 $\frac{\partial}{\partial t}\Psi = -i\omega\Psi$ (3)

两边各乘 $i\hbar$，代入(2): $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hbar\omega\Psi = E\Psi$ (4)

$\left(\text{或} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Psi\right)$

◆德布罗意假设 $p=\frac{h}{\lambda}=\hbar k$ 角波数 (5)

复值平面波波函数: $\Psi(x,t)=Ae^{i(kx-\omega t)}$

对于位置的二次偏导数为 $\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi=-k^2\Psi$ (6)

两边各乘-$\hbar^2$，代入(3): $-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi=\hbar^2k^2\Psi=p^2\Psi$ (7)

经典力学中单独粒子的总能量为 $E=\frac{p^2}{2m}+V$ (8)

因此，势场V(x)中单独粒子的薛定谔方程为: $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+V(x)\Psi=E\Psi$ (9)

由此得到广义形式的薛定谔方程: $\boxed{\hat{H}\Psi=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi}$ (或 $=-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Psi$)

1.4.5 假设Ⅴ——全同性原理与Pauli原理

1 全同性原理

全同粒子体系 电子体系

全同粒子是指质量、电荷和自旋等固有性质完全相同而无法用物理方法加以区分的微观粒子。

全同粒子体系，基于全同粒子的不可区分性，下列两个状态是相同的。

状态(a)		状态(b)	
粒子1	↑	粒子2	↑
粒子2	↑	粒子1	↑

由全同粒子构成的体系遵循全同性原理，即交换其中任意两个粒子，体系的状态保持不变。

$$|\Psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots,n)|^2=|\Psi(1,2,\cdots,j,\cdots,i,\cdots,n)|^2$$

$$\Psi(1,2,\cdots,i,\cdots,j,\cdots,n)=\pm\Psi(1,2,\cdots,j,\cdots,i,\cdots,n)$$

全同粒子构成的体系的状态波函数必定是:
对称的或者是反对称的，而不可能是非对称的.

——全同性原理。

2 保里原理　　针对电子体系

根据“保里不相容原理”，一个轨道最多只能排两个自旋方向相反的电子。$\boxed{\uparrow\downarrow}$

若为 $\boxed{\uparrow\uparrow}$，此时交换两个电子，波函数完全不变，即为对称波函数。 而电子的这种排布方式是不允许的。

故多电子体系的波函数必须是反对称的。