

结构化学中可观测物理量的确定值与平均值

陈 兰 孙宏伟* 赖城明
(南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 以类氢原子轨道的组合态为体系, 分析了能量和轨道角动量具有确定值的条件。并结合实例讨论了非本征态下的位置、能量和轨道角动量平均值的计算中容易出现的若干问题。

关键词: 结构化学; 可观测物理量的确定值; 可观测物理量的平均值
中图分类号: O641; G64

The Definite Values and Average Values of Physical Observables

CHEN Lan SUN Hong-Wei* LAI Cheng-Ming
(College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China)

Abstract: For systems with state formed from the combination of hydrogen-like orbitals, the conditions for having definite values of physical observables such as energy and angular momentum have been analyzed. Several problems are also discussed in finding average values of position, energy and angular momentum for non-eigenstates.

Key Words: Structural chemistry; Definite values of physical observables;
Average values of physical observables

可观测物理量的确定值与平均值是结构化学中最基本的知识点之一。而考查学生对这部分内容掌握程度的最有效方法, 就是分析类氢原子轨道的组合态以及势箱中粒子的薛定谔方程本征态的组合态下相关物理量的取值问题。本文结合学生在作业和考试中容易出现的错误, 总结了类氢原子轨道组合态的能量和轨道角动量具有确定值的条件, 并对非本征态下的位置、能量及轨道角动量平均值的计算中存在的一些问题进行了讨论。

1 可观测物理量的确定值

量子力学中用波函数 Ψ 描述微观体系的状态, 而对应于每个可观测的物理量 A 都存在一个线性厄密算符 $\hat{A}$ 。在状态 Ψ 下研究物理量 A 时, 可将算符 $\hat{A}$ 作用于 Ψ , 如果作用的结果恰好等于一个常数 a 乘以 Ψ , 即 $\hat{A}\Psi = a\Psi$, 那么 Ψ 为 $\hat{A}$ 的本征态, a 为 $\hat{A}$ 的本征值, 而状态 Ψ 下的物理量 A 就具有确定值^[1]。

首先考虑类氢原子轨道 ψ_{p_1} 、 $\psi_{p_{-1}}$ 、 ψ_{p_x} 和 ψ_{p_y} , 它们之间的关系如式(1)和式(2)所示:

$$\begin{cases} \psi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{p_1} + \psi_{p_{-1}}) \\ \psi_{p_y} = \frac{1}{\sqrt{2}i}(\psi_{p_1} - \psi_{p_{-1}}) \end{cases} \quad (1)$$

*通讯作者, Email: sunhw@nankai.edu.cn

基金资助: 国家基础科学人才培养基金(J1103306)

$$\begin{cases} \psi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{p_x} + i\psi_{p_y}) \\ \psi_{p_{-1}} = \frac{1}{\sqrt{2}i}(\psi_{p_x} - i\psi_{p_y}) \end{cases} \quad (2)$$

ψ_{p_x} 和 $\psi_{p_{-1}}$ 都是轨道角动量 z 分量算符 $\hat{M}_z$ 的本征态, 而用 $\hat{M}_z$ 作用于式(1)的结果表明, ψ_{p_x} 和 ψ_{p_y} 都不是 $\hat{M}_z$ 的本征态。也就是说, 在由 $\hat{A}$ 的本征态所组合出的状态下, 物理量 A 可能没有确定值; 而由式(2)可知, 在由 $\hat{A}$ 的非本征态所组合出的状态下, A 又可能有确定值。所以, 分析物理量的取值不能只看 Ψ 的组成, 而要看算符作用于 Ψ 的结果。

接下来讨论 Ψ 为类氢原子轨道的组合态, 即 $\Psi = \sum \psi_{n_i l_i m_i}$ 时的能量、轨道角动量的平方和轨道角动量的 z 分量, 将算符 $\hat{H}$ 、 $\hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 分别作用于 Ψ , 有:

$$\hat{H}\Psi = \sum_i \hat{H}\psi_{n_i l_i m_i} = \sum_i E_{n_i} \psi_{n_i l_i m_i} \quad (3)$$

$$\hat{M}^2\Psi = \sum_i \hat{M}^2\psi_{n_i l_i m_i} = \sum_i l_i(l_i + 1)\hbar^2 \psi_{n_i l_i m_i} \quad (4)$$

$$\hat{M}_z\Psi = \sum_i \hat{M}_z\psi_{n_i l_i m_i} = \sum_i m_i \hbar \psi_{n_i l_i m_i} \quad (5)$$

当所有的 n_i 相同时, 由式(3)有:

$$\hat{H}\Psi = E_{n_i} \sum_i \psi_{n_i l_i m_i} = E_{n_i} \Psi \quad (6)$$

当所有的 l_i 相同时, 由式(4)有:

$$\hat{M}^2\Psi = l_i(l_i + 1)\hbar^2 \sum_i \psi_{n_i l_i m_i} = l_i(l_i + 1)\hbar^2 \Psi \quad (7)$$

当所有的 m_i 相同时, 由式(5)有:

$$\hat{M}_z\Psi = m_i \hbar \sum_i \psi_{n_i l_i m_i} = m_i \hbar \Psi \quad (8)$$

式(6)为 $\hat{H}$ 的本征方程, 故 Ψ 的能量 E 有确定值的条件就是所有的 n_i 都相同, 与另外两个量子数 l_i 和 m_i 无关; 同理, 式(7)为 $\hat{M}^2$ 的本征方程, Ψ 的轨道角动量平方 M^2 有确定值的条件是所有的 l_i 都相同, 与 n_i 和 m_i 无关; 式(8)为 $\hat{M}_z$ 的本征方程, Ψ 的轨道角动量 z 分量 M_z 有确定值的条件是所有的 m_i 都相同, 与 n_i 和 l_i 无关。这里需要注意的是, 一般情形下, 实函数形式的类氢原子轨道的磁量子数没有确定值, 但是 s 、 p_z 、 d_{z^2} 和 f_{z^3} 轨道的磁量子数 m 都等于零。

2 可观测物理量的平均值

当 Ψ 不是 $\hat{A}$ 的本征态时, 该状态下的物理量 A 没有确定值, 可以按式(9)计算它的平均值 $\langle a \rangle$ 。考虑到 $\hat{A}$ 的所有本征函数可以构成一个完备集 $\{\psi_j\}$, 故 Ψ 可以展开为 ψ_j 的线性组合 $\Psi = \sum c_j \psi_j$, 而当组合中所有的 ψ_j 相互正交时, 式(9)可以简化为式(10), 平均值 $\langle a \rangle$ 就等于与 ψ_j 相应的本征值 a_j 的加权平均值^[2]。

$$\langle a \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (9)$$

$$\begin{aligned}
 \langle a \rangle &= \frac{\int \left(\sum_i c_i \psi_i \right)^* \hat{A} \left(\sum_j c_j \psi_j \right) d\tau}{\int \left(\sum_i c_i \psi_i \right)^* \left(\sum_j c_j \psi_j \right) d\tau} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \psi_i^* \hat{A} \psi_j d\tau}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau} \\
 &= \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j a_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j a_j \delta_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \delta_{ij}} = \sum_i \left(\frac{c_i^* c_i}{\sum_i c_i^* c_i} \right) a_i = \frac{\sum_i |c_i|^2 a_i}{\sum_i |c_i|^2}
 \end{aligned} \quad (10)$$

在式(10)的推导过程中, 由 $\int \psi_i^* \hat{A} \psi_j d\tau = a_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau$ 要求 ψ_j 必须是 $\hat{A}$ 的本征函数, 而 $\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}$ 则要求所有的 ψ_j 相互正交, 这两点就是在教学中要反复强调的公式(10)的使用条件, 也是学生最容易出错的地方。请看下面几个例子。

例1 若一维势箱中粒子的状态 $\Psi = \sqrt{\frac{1}{l}} \left(\sin \frac{\pi x}{l} + \sin \frac{2\pi x}{l} \right)$, 求该状态下粒子的能量和位置的平均值。一维势箱中粒子的 Schrödinger 方程的解为 $\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}$, $E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$, 故 $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2)$ 。由于 ψ_1 和 ψ_2 都是能量算符 $\hat{H}$ 的本征函数且相互正交, 所以可以用式(10)方便地求出能量平均值 $\langle E \rangle = \frac{(1/2) \times E_1 + (1/2) \times E_2}{1/2 + 1/2} = \frac{5h^2}{16ml^2}$ 。至于位置平均值, 因为 ψ_1 和 ψ_2 状态的 $\langle x \rangle$ 均为 $l/2$, 它们的组合态 Ψ 的 $\langle x \rangle$ 容易被想当然地认为也等于 $l/2$, 但这种推断是错误的。平均值不能完全靠想像, 而要严格地计算。考虑到 ψ_1 和 ψ_2 都不是位置算符 $\hat{x}$ 的本征函数, $\langle x \rangle$ 只能按式(9)来求, 结果如下:

$$\begin{aligned}
 \langle x \rangle &= \frac{\int (\psi_1 + \psi_2) \hat{x} (\psi_1 + \psi_2) dx}{\int (\psi_1 + \psi_2) (\psi_1 + \psi_2) dx} = \frac{\int \psi_1 x \psi_1 dx + 2 \int x \psi_1 \psi_2 dx + \int \psi_2 x \psi_2 dx}{\int \psi_1 \psi_1 dx + 2 \int \psi_1 \psi_2 dx + \int \psi_2 \psi_2 dx} \\
 &= \frac{l/2 + 2 \int x \psi_1 \psi_2 dx + l/2}{1 + 0 + 1} = \frac{l}{2} + \int x \psi_1 \psi_2 dx = \frac{l}{2} - \frac{16l}{9\pi^2} \approx 0.32 l
 \end{aligned}$$

$\langle x \rangle$ 小于 $l/2$, 这一点可以从波函数和概率密度图上得到验证。从图1可以清楚地看到, $|\psi_1|^2$ 和 $|\psi_2|^2$ 关于 $x = l/2$ 都是对称的, 所以 ψ_1 和 ψ_2 状态的 $\langle x \rangle$ 均为 $l/2$; 而 $|\Psi|^2$ 关于 $x = l/2$ 不是对称的, 且粒子在势箱左半侧出现的概率比右半侧要大, 故 $\langle x \rangle$ 小于 $l/2$ 。

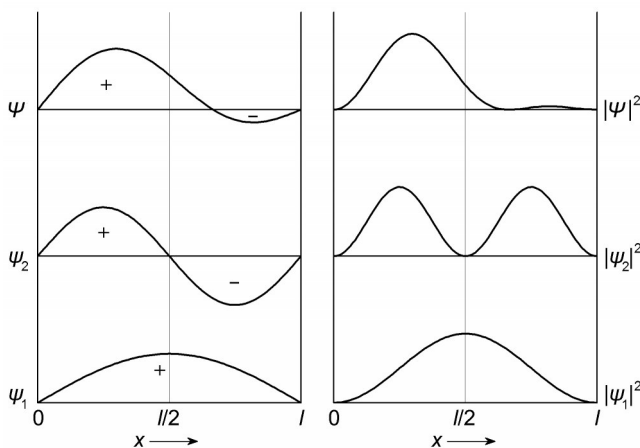


图1 一维势箱中粒子的波函数及概率密度图

例2 若氢原子的状态 $\Psi = \psi_{3s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_1}$, 求能量平均值。这里的 ψ_{3s} 、 ψ_{2p_x} 和 ψ_{2p_1} 都是 $\hat{H}$ 的本征函数, 可以直接用式(10)求能量平均值吗? 不行! 因为 ψ_{2p_x} 与 ψ_{2p_1} 彼此不正交, 将 $\psi_{2p_x} = \frac{\psi_{2p_1} + \psi_{2p_{-1}}}{\sqrt{2}}$

代入 Ψ 有: $\Psi = \psi_{3s} + 1.707\psi_{2p_1} + 0.707\psi_{2p_{-1}}$, 而 ψ_{3s} 、 ψ_{2p_1} 和 $\psi_{2p_{-1}}$ 是相互正交的, 那么:

$$\langle E \rangle = \frac{1^2 \times (-R/9) + 1.707^2 \times (-R/4) + 0.707^2 \times (-R/4)}{1^2 + 1.707^2 + 0.707^2} = -0.219R$$

例3 若氢原子状态 $\Psi = \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_z} + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{d_{z^2}}$, 讨论这个状态的轨道角动量。首先考虑角动量的 z 分量, 由于 ψ_s 、 ψ_{p_z} 和 $\psi_{d_{z^2}}$ 都是 $\hat{M}_z$ 的本征函数且磁量子数均为0, 那么:

$$\hat{M}_z \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_z} + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{d_{z^2}} \right) = 0\hbar \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_z} + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{d_{z^2}} \right)$$

所以 Ψ 的 M_z 具有确定值0。再看角动量的平方 M^2 , ψ_s 、 ψ_{p_z} 和 $\psi_{d_{z^2}}$ 也都是 $\hat{M}^2$ 的本征函数且相互正交, 但它们的角量子数不相等, 所以 Ψ 的 M^2 没有确定值, 其平均值(Ψ 已归一化)见式(11), 其角动量的均方根 $\sqrt{\langle M^2 \rangle}$ 为 $\sqrt{3}\hbar$ 。

$$\langle M^2 \rangle = \frac{0(0+1)\hbar^2}{6} + \frac{1(1+1)\hbar^2}{2} + \frac{2(2+1)\hbar^2}{3} = 3\hbar^2 \quad (11)$$

与式(11)相对应请看式(12):

$$\langle |M| \rangle = \frac{\sqrt{0(0+1)}\hbar}{6} + \frac{\sqrt{1(1+1)}\hbar}{2} + \frac{\sqrt{2(2+1)}\hbar}{3} = \frac{3\sqrt{2} + 2\sqrt{6}}{6}\hbar \quad (12)$$

这是将 $|M| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ 作为本征值来求角动量大小的平均值, 这就引出了一个问题—— $|M|$ 是否是本征值? 由于角动量是矢量, 其对应的角动量算符也是矢量算符: $\hat{M} = \hat{M}_x\vec{i} + \hat{M}_y\vec{j} + \hat{M}_z\vec{k}$, 3个分量 $\hat{M}_x$ 、 $\hat{M}_y$ 和 $\hat{M}_z$ 以及角动量平方 $\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2$ 在给定的坐标系下都有明确的表达式。可以证明, 角动量的3个分量算符互相不对易, 角动量平方算符与任意一个分量算符对易, 因此, 角动量的平方可以和任意一个分量同时确定, 但角动量的3个分量不能同时确定(角动量为0的情形除外)。考虑到球坐标系下 $\hat{M}_z$ 的形式比 $\hat{M}_x$ 和 $\hat{M}_y$ 要简单, 所以量子力学中一般只讨论 $\hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 这两个算符的本征方程, 相应的本征值分别为角动量的平方 M^2 和角动量的 z 分量 M_z , 而 $|M| = \sqrt{M^2}$ 只表示 $\hat{M}^2$ 的本征态下角动量的大小, $|M|$ 本身并不是本征值, 也没有任何力学量算符与之直接对应, 所以无论根据式(10)还是式(9)都无从讨论 $\langle |M| \rangle$ 。如果讨论的状态是 $\hat{M}^2$ 的本征态, 例如 $\Psi = \psi_{2p_1} + \psi_{3p_1} + \psi_{4p_1}$, 由于 $\hat{M}^2(\psi_{2p_1} + \psi_{3p_1} + \psi_{4p_1}) = 2\hbar^2(\psi_{2p_1} + \psi_{3p_1} + \psi_{4p_1})$, 故 M^2 具有确定值 $2\hbar^2$, 那么 $|M|$ 也就具有确定值 $\sqrt{2}\hbar$ 。综上, 笔者认为在 $\hat{M}^2$ 的非本征态下, 讨论 $\langle M^2 \rangle$ 或 $\sqrt{\langle M^2 \rangle}$ 更为妥当, 至于 $|M|$ 则可以在 $\hat{M}^2$ 的本征态下进行讨论。

参 考 文 献

- [1] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2008.
- [2] Levine, I. N. *Quantum Chemistry*. 6th ed. 北京: 世界图书出版公司, 2011.