

Quantum
Mechanics

量子力学

闫学群 编著

清华大学出版社

Quantum Mechanics

量子力学

闫学群 编著

责任编辑：傅强
封面设计：傅强
版式设计：傅强
印刷：傅强

清华大学出版社

内 容 简 介

本书是作者在讲授量子力学课程多年所用教案的基础上编写而成. 书中系统和详细地讲述了量子力学的基本概念、原理、处理问题的方法和一些重要问题的求解过程. 全书共分 9 章, 主要内容包括: 量子力学的诞生、薛定谔方程和状态描述、量子力学中的波函数和算符、表象理论、中心力场、近似方法、自旋、散射、量子力学若干新进展等. 各章均有习题, 书末附有数学附录.

本书可作为物理及相关专业量子力学课程的教材或参考书, 也可供研究生、教师和科研人员阅读参考.

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

量子力学/闫学群编著. --北京: 清华大学出版社, 2015

ISBN 978-7-302-40534-4

I. ①量… II. ①闫… III. ①量子力学 IV. ①O413.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 137538 号

责任编辑: 朱红莲 洪 英

封面设计: 常雪影

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: 北京嘉实印刷有限公司

经 销: 全国新华书店

开 本: 185mm×260mm 印 张: 13.25 字 数: 318 千字

版 次: 2015 年 9 月第 1 版 印 次: 2015 年 9 月第 1 次印刷

印 数: 1~2000

定 价: 35.00 元

近代以来,量子力学一直被作为物理及相关专业必修的、最重要的基础理论课.特别是近些年来,由于技术的进步,它的应用范围越来越广泛.量子力学与爱因斯坦建立的相对论的一个很大的不同是:量子力学离我们的日常生活更近.由量子力学产生的技术方面的应用结果常常被用于我们的日常生活.20世纪40年代,人类掌握了核能技术,物理学把人类社会带入了“原子时代”.如今核技术不但给人类提供能源,还被广泛应用于医学领域,大家熟知的放射性和核磁共振诊疗就是典型的例子.1947年,晶体管的发明标志着信息时代的到来.五六十年代,激光的发明大大改变了现代人类的生活.所有这一切都是建立在量子概念或是量子力学的基础之上.当今的化学、材料科学、生物学乃至宇宙学,没有量子力学就绝不可能有目前的发展.可以毫不夸张地说,没有量子力学,就没有我们今天的生活.

由于量子力学理论较为抽象,给初学者在学习上带来了很大困难.本书力求在不对理论造成错误理解的基础上,尽可能地交代给读者一个“生动”的量子力学理论.为了让学生接受起来感觉自然,本书仍然依照量子力学产生的历史顺序讲起.我们把一些近些年发展起来的新思想贯穿于整体内容之中,并且重点放到了最后一章,在不对学习基本内容造成干扰的基础上,扩大了学生的知识面.

量子力学学习的难点,也是它与牛顿力学乃至经典物理学的不同点,在于它对物理量的数学描述方式.我们的经典物理学在建立物理体系的时候选用的所有物理量,也可以说出现在方程和公式中的量,都是和实验有直接关系的量.这些物理量或者是可以直接测量,或者是可以用直接测量量计算得到.然而,当我们学习了量子力学后会发现,这种情况发生了根本性的改变,方程和公式中出现的最重要的“东西”居然是无法测量得到的,甚至由测量量经过直接计算也无法得到,它们就是波函数和算符.量子力学,特别是初等量子力学,这“两样东西”贯穿于理论始终.以我个人多年讲授量子力学的粗浅理解,初学者可以通过图0-1了解量子力学的基本结构.量子力学是一座大厦,支撑这座大厦的是两块“基石”:算符和波函数.大厦下面的地基是线性代数、数学物理方法等.显然,地基不结实,大

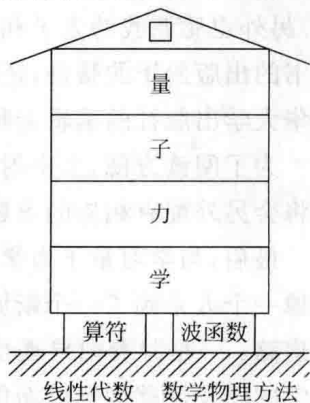


图 0-1

厦就会不稳.因此,学好量子力学,打好地基、铺稳基石是必须要做的.

另外,经典理论中所得到的物理定律与量子现象方面所暗示的物理定律之间有着两个根本性的区别.第一个区别是,经典理论总是处理连续变化的量,而量子理论还要处理不连续或不可分的过程.第二个区别是,经典理论完全决定了变量在较早时刻与稍后时刻之间的关系(即完全的因果理论),而量子定律只能由给定的有关过去的条件决定未来事件的概率.量子力学虽然产生于对微观世界的描述,但是它的规律并不是与宏观物质世界无关.有一些宏观现象,量子效应也直接地表现出来,例如,近些年实验观察到的玻色-爱因斯坦凝聚现象.因此,经典力学和量子力学适用范围的分界线,到目前为止仍然不明确.

量子力学的很多问题仍然没有解决,因此量子力学是一个还在不断发展的学科.作者在教学之余也在做一些量子光学和量子信息方面的研究工作,这些工作无疑促进了作者的教学工作.为了开阔视野,作者把一些新的、初学者容易理解的内容加进了本书,在突出基本内容的同时,附加了带“*”号的部分.基本内容部分自成体系,反映本科学习的基本要求;带“*”号部分可作为学生自学内容.希望在学完本课程之后,对于一些有志于进一步钻研的学生学习高等量子力学,进而针对某一研究方向学习量子场论、量子统计物理学、量子光学等理论课程有所帮助.

本书的主要特点有以下几个方面:第一,在指出并强调了波函数和算符是量子力学的两块基石的基础上,以波函数和算符作为主线贯穿于全书始终,从而给出了初等量子力学理论的清晰脉络.第二,本书力求对所讲解的问题给出尽可能详尽的交代,努力使有一定基础的读者即使通过自学也能读懂本书.第三,书中加入了一些当前量子力学研究热点等新内容,例如“纠缠”以及与之相关的内容等.这些内容对开阔学生的思路,提高学习量子力学的兴趣都很有帮助.第四,对传统内容讲法作了一些调整.例如,对谐振子只在粒子数表象中求解,既引入了重要的产生、湮灭算符,又求解了谐振子问题,省略了传统的数值解法求解谐振子问题.这样做既避免了对一个问题二次求解,也为进一步学习二次量子化内容打下了基础.另外,也因为传统的数值解法在很多地方都讲过,如氢原子问题等,所以省略数值解法求解谐振子问题并不影响学生对数值解法求解问题方法的掌握.

本人多年从事量子力学的教学工作,使用和参考过多位前辈的教材,如周世勋、钱伯初、曾谨言等老师的著作.因此,本书很多地方借鉴了这些著作的内容,在此对这些前辈表示感谢.另外也感谢我的妻子利用业余时间帮我录入了大量的文字内容,同时感谢门云阁老师对本书的出版给予的帮助,还要感谢我的研究生们对本书的完成做了许多工作.并衷心地感谢清华大学出版社的编辑老师们对本书所做的精心细致的审改.

为了阅读方便,书中附有若干附录,介绍一些与内容有关的数学工具.对于书中习题,我们将会另外配有相应的习题解答书籍.

最后,与学习量子力学的读者分享一则我自己的学习心得,供大家参考.初学量子力学,就像一个人来到了一个新城市,感到迷茫,道路一点儿都不熟悉,不知怎么走.有两种方法熟悉道路:一是跟着向导逐步熟悉;二是看地图了解大概,再循着自己想去的地方走.而量子力学的新发展就像开辟新的道路.这里我给大家推荐的方法是,在学校学习应该采用第一种方法,独立做科研可以采取第二种方法.有了一定的基础之后,你就可以迈入开辟新道路的

队伍之中了.或许以上方法对于学习其他学科同样适用.

由于作者水平有限,错误之处在所难免,真诚希望阅读此书的老师和同学们多提宝贵意见.我的邮箱是:1770640973@qq.com.

作 者

2015年7月于天津

第 1 章 量子力学的诞生	1
1.1 黑体辐射	1
1.2 光子	3
1.3 旧量子论	5
1.4 德布罗意的物质波	7
习题	9
第 2 章 薛定谔方程和状态描述	11
2.1 薛定谔方程	11
2.2 波函数的统计解释及叠加原理	14
2.3 定态的一般性质	20
2.4 一维势阱问题	24
2.5 势垒贯穿	29
习题	33
第 3 章 量子力学中的波函数和算符	36
3.1 波函数和算符	36
3.2 量子力学算符的一般特征	39
3.3 波函数和力学量的平均值	43
3.4 动量	48
3.5 力学量算符的对易关系	51
3.6 两个力学量算符的共同本征态	53
3.7 不确定关系	55
3.8 状态和力学量随时间的变化	58
3.9 守恒定律和对称性	66
3.10 全同粒子与波函数的交换对称性	70

习题	73
第 4 章 表象理论	76
4.1 狄拉克符号	76
4.2 量子力学公式及其矩阵表示	80
4.3 能量、坐标和动量表象	87
4.4 粒子数表象(线性谐振子)	90
4.5 角动量及角动量耦合	97
习题	102
第 5 章 中心力场	106
5.1 中心力场的一般概念	106
5.2 库仑场,类氢离子	108
习题	113
第 6 章 近似方法	115
6.1 非简并态微扰论	115
6.2 简并态微扰论	120
6.3 变分法	123
6.4 与时间有关的微扰论	128
6.5 跃迁实例	131
6.6 光的发射和吸收	136
习题	140
第 7 章 自旋	144
7.1 电子自旋角动量	144
7.2 简单塞曼效应	147
*7.3 磁共振	148
7.4 光谱的精细结构	151
7.5 两个电子的自旋耦合	153
习题	157
第 8 章 散射	159
8.1 弹性散射	159
8.2 分波法	161
8.3 玻恩近似	164
习题	166

* 第 9 章 量子力学若干新进展	168
9.1 纠缠以及量子信息相关内容简介	168
9.2 贝利相位	176
9.3 量子力学实验的一些新结果及新思考	178
习题	182
附录 A 哈密顿力学简介	183
附录 B 厄密多项式	185
附录 C 球谐函数和连带勒让德多项式	187
附录 D 贝塞尔函数	189
附录 E 矩阵简介	192
附录 F 张量积	196
附录 G 常用物理量	198
参考文献	200

量子力学的诞生

量子力学主要是随着物理学的研究范围从宏观世界逐步深入到微观世界而产生的一种微观理论(后来的实验研究发现,它在个别宏观系统中也起作用,尽管其中的原因还不明确),是在众多实验事实和玻尔旧量子论的基础上建立起来的.它有两个重要特点:其一,它所包含的理论概念与我们的许多日常经验不符;其二,把这个理论应用到即使最简单的例子上,所需要的数学工具也比经典物理学(“经典”是相对于后来建立的物理学理论,即量子力学和相对论来说的)中相应问题所要求的复杂得多.

19世纪末20世纪初,物理学理论经过科学家们二三百年的努力,已经发展到让物理学家踌躇满志地认为,物理学理论的“大厦”已经建成,今后物理学家只要在这个“大厦”上做些修修补补的工作就可以了.例如,人们看到宇宙中星体等的运动可以用牛顿力学很准确地计算,电磁现象以及光的规律可以用麦克斯韦方程组描述,热现象可以用热力学和玻耳兹曼统计物理理论解释.因此,在当时看来,物理现象的基本规律已经完全被揭示,剩下的工作只是把这些基本规律应用到具体问题上,进行一些计算而已.不过,就在经典物理学理论取得伟大成就的同时,物理学家也发现了一些当时的物理学理论无法解释的物理现象,黑体辐射就是其中之一.接下来的内容是在介绍黑体辐射现象的基础上,简单回顾量子力学产生的过程并提出一些基本概念.

1.1 黑体辐射

具体来说,这一节我们主要解答三个问题:第一,什么是黑体辐射?第二,理论和实验的矛盾是什么?第三,如何破解这个矛盾?

从历史角度来说,量子力学的产生是由于人们试图说明黑体中电磁辐射的平衡分布.19世纪的时候,黑体辐射问题已经被广泛、深入地进行了研究.人们知道,所有物体都发出热辐射(从前技术设备不发达时,人们通过目视掌握“火候”冶炼金属,因为火的颜色由辐射频率决定,与温度有关).对于外来辐射,物体有反射或吸收辐射的作用.如果一个物体能全部吸收投射在其上面的辐射而无反射,这种物体就称为绝对黑体,简称黑体.一个有小孔的不透明空腔,即可以看做是“黑体”(见图1.1.1).例如日常生活中,我们观察远处建筑物的小窗户,如果建筑物内部没有光源,尽管是白天,看到的小窗户

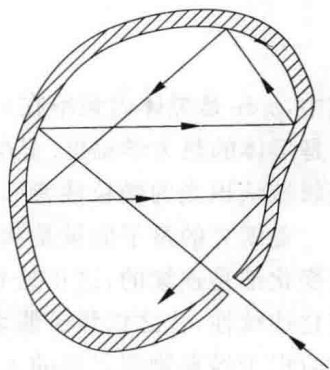


图 1.1.1 黑体模型

也是黑色的,窗户越小就越黑,这个窗户及所在的腔体就构成了一个近似程度不高的黑体(注意:不要把黑体和宇宙学中的“黑洞”混为一谈).对于黑体,当空腔与内部的辐射处于平衡时,腔壁每一处每一时刻单位面积单位时间发射的辐射能量与它吸收的辐射能量相等.

到19世纪末期,实验上已经准确地测定了平衡时黑体辐射能量密度按波长分布的曲线,并表明其形状和峰值位置只与黑体的温度有关,而与空腔的形状及组成的物质无关.当时有许多人试图用经典物理学来说明这种能量分布的规律,推导出与实验结果符合的能量分布公式,但都未能成功.最具代表性的要算是维恩(Wien)以及瑞利(Rayleigh)和金斯(Jeans)的工作.容易理解,黑体辐射系统是一个热力学系统,可以利用热力学和统计物理学理论进行研究.维恩首先由热力学理论,再加上一些特殊假设得出了一个能量分布公式——维恩公式.如图1.1.2所示,这个公式在短波部分与实验结果还比较符合,而在长波部分则显著不一致.瑞利和金斯则根据统计物理学和经典电动力学得到了另一个能量分布公式——瑞利-金斯公式.该公式在长波部分与实验结果比较符合,而在短波部分完全不符(见图1.1.2).在紫外区,当长波趋于零时,瑞利-金斯线趋于无穷大,这显然是荒谬的,这种困难在当时被称为“紫外灾难”.

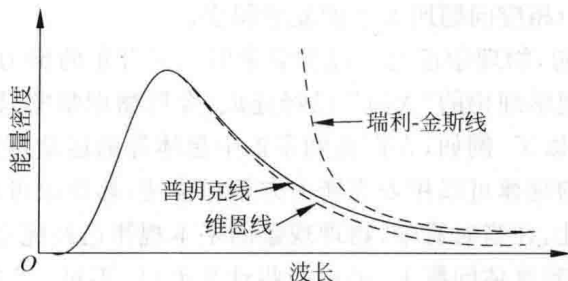


图 1.1.2 黑体辐射能量分布曲线

1900年12月14日,普朗克(Planck)在柏林的德国物理学会上提出了用电磁振子能量量子的假说来解释黑体辐射问题.普朗克认为,频率为 ν 的电磁振动能量不是连续变化的,只能“量子”式地变化,每份“量子”为

$$\epsilon = h\nu = \hbar\omega, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (1.1.1)$$

式中, $h=6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$,后来被称为普朗克常数.基于这个假定,普朗克得到了与实验结果符合得很好的黑体辐射公式为

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu \quad (1.1.2)$$

式中, $\rho_\nu d\nu$ 是黑体内频率在 ν 到 $\nu+d\nu$ 之间的辐射能量密度; c 是光速; k_B 是玻耳兹曼常数; T 是黑体的热力学温度.显然,普朗克的理论突破了经典物理学的束缚,标志着迈出了在微观领域认识光的微粒性特征的历史性一步,打开了现代物理学发展的一扇大门.

普朗克的量子假设是和经典物理的整套概念相抵触的.按照经典物理学,一切物质的能量变化都是连续的,这正是导致热平衡下能量均分定理成立的前提条件.普朗克舍弃了能量变化连续性,代之以量子假设,在概念上是一次革命性的突破.它与整个经典物理格格不入,使习惯于经典物理思维的人们感到难以接受.说起来略带一点不可思议的是,普朗克本人就曾花了多年时间研究能否不要量子假设,仅在经典物理框架内解决黑体辐射问题,但是最终

未能获得成功. 当然, 这是必然的结果.

1.2 光子

普朗克虽然把产生电磁场的电磁振子量子化了, 但电磁场本身仍然保留了经典物理的概念. 1905年, 爱因斯坦(Einstein)为解释光电效应, 进一步将电磁场量子化. 爱因斯坦认为, 电磁波(光波)的结构应该是量子化的, 其最小单元为一个光子(这里提醒初学者特别注意: 光子的概念很微妙, 不同作者在不同情况下对光子有不同的定义, 我们这里姑且把光子称做光子), 每个光子均以光速 c 运动. 频率为 ν 、波长为 λ 的光波, 其光子的能量和动量为

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1.2.1)$$

$$p = \frac{h}{\lambda}, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.2.2)$$

式中, \mathbf{k} 是光波矢量, 光子的运动方向和光波的传播方向一致.

光和其他物质发生相互作用时, 基元过程通常表现为光子-电子或光子-原子相互作用. 利用光子的概念并对作用过程应用能量守恒定律和动量守恒定律, 一般可以得出一些重要结论.

1.2.1 光电效应

当光照射到某些金属时, 有电子从金属中逸出, 这种现象称为光电效应, 逸出的电子称为光电子. 实验表明, 光电子的能量只依赖于照射光的频率, 与光的强度无关; 光的强度只决定光电子数目的多少; 而且当光的频率低于某个阈值时, 无论光强有多大, 都不能引起光电子的发射. 光电效应的这些规律是经典理论无法解释的. 按照光的电磁理论, 光的能量只取决于光的强度, 而与光的频率无关, 光电子的发射和光电子的能量应该依赖于光的能量, 即依赖于光的强度.

光电效应与经典物理学理论的矛盾用爱因斯坦光子概念则可迎刃而解. 其解释如下: 金属中的自由电子要逸出金属表面, 需要克服逸出功 W . 当金属受到频率为 ν 的光照射时, 自由电子即可吸收光子, 从而获得能量 $h\nu$ (电子同时或在短时间内连续吸收两个以上光子的机会极少, 可以不考虑这种可能性). 如果 $h\nu > W$, 电子就可以从金属中逸出, 并具有动能

$$T = \frac{1}{2}m_e v_e^2 = h\nu - W \quad (1.2.3)$$

式中, m_e 是电子的质量; v_e 是电子脱出金属表面后的速度. 由此可见, 光电子的动能完全由逸出功 W (由金属性质决定) 和入射光的频率 ν 所决定, 而与光的强度无关. 光电子的数目则与入射光的强度成正比, 即与入射光子的总数成正比. 对光电子动能的实验测量完全证实了爱因斯坦公式(1.2.3)的正确性. 由式(1.2.3)还可看出, 当逸出功 W 给定后, 入射光的频率 ν 必须超过 W/h 才能产生光电效应; 如果 $h\nu < W$, 尽管光很强, 也不会产生光电子, 这个结论也已为实验所证实.

1.2.2 康普顿散射

关于光子能量和动量的爱因斯坦公式(1.2.1)和式(1.2.2), 于1923年被康普顿(Compton)散射实验所证实. 实验发现, X射线被石蜡等轻物质散射时, 波长增大. 经典电磁

理论很难解释这种现象. 康普顿利用光子的概念以及相对论力学, 并假设在光子-电子作用过程中能量守恒定律和动量守恒定律成立, 对散射过程作出了成功的理论分析.

X 射线的光子能量约在 10^3 eV 以上. 轻物质中外层电子的原子能级仅几个电子伏, 可以当作自由电子. 设 X 射线的入射波长为 λ , 则入射光子的能量、动量由式(1.2.1)和式(1.2.2)决定, 即能量为 $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, 动量为 $p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$. 电子的初动量为 0, 初始能量为 $m_e c^2$. 散射(碰撞)后, 设光子沿 θ 方向, 如图 1.2.1 所示, 频率变为 ν' , 动量为 p' , 波长为 λ' , 则能量及动量变为

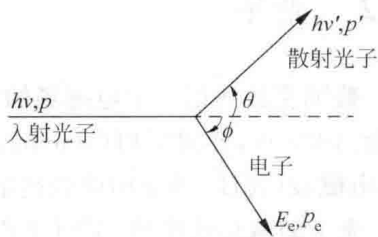


图 1.2.1 康普顿散射

$$E' = h\nu' = \frac{hc}{\lambda'} \quad (1.2.4)$$

$$p' = \frac{E'}{c} = \frac{h\nu'}{c} = \frac{h}{\lambda'} \quad (1.2.5)$$

电子的反冲角为 ϕ , 能量和动量设为 E_e 和 p_e , 按照相对论力学公式, 有

$$E_e^2 = c^2 p_e^2 + m_e^2 c^4 \quad (1.2.6)$$

对散射过程应用能量守恒定律, 得到

$$h\nu + m_e c^2 = h\nu' + E_e$$

亦即

$$h(\nu - \nu') = E_e - m_e c^2 \quad (1.2.7)$$

对散射过程应用动量守恒定律, 得到

$$\mathbf{p} - \mathbf{p}' = \mathbf{p}_e \quad (1.2.8)$$

上式取平方, 得到

$$p^2 + p'^2 - 2\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}' = p_e^2$$

亦即

$$h^2(\nu^2 + \nu'^2 - 2\nu\nu' \cos\theta) = E_e^2 - m_e^2 c^4 \quad (1.2.9)$$

上式右边用到了式(1.2.6). 式(1.2.7)取平方, 则得

$$h^2(\nu^2 + \nu'^2 - 2\nu\nu') = (E_e - m_e c^2)^2$$

与式(1.2.9)相消, 得到

$$\begin{aligned} 2h^2\nu\nu'(1 - \cos\theta) &= 2m_e c^2 (E_e - m_e c^2) \\ &= 2m_e c^2 h(\nu - \nu') \end{aligned}$$

得到第二式时用到了式(1.2.7). 因此, 有

$$\frac{1}{\nu'} - \frac{1}{\nu} = \frac{h}{m_e c^2} (1 - \cos\theta)$$

亦即

$$\lambda - \lambda' = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos\theta) \quad (1.2.10)$$

经过散射, X 射线的波长有所增加, 增量 $(\lambda' - \lambda)$ 与散射角有关, 并与 $\frac{h}{m_e c}$ 成正比, 后者称

为康普顿波长,记为 λ_c ,

$$\lambda_c = \frac{h}{m_e c} = 2.43 \times 10^{-12} \text{ m} \quad (1.2.11)$$

对散射光波长的实验测量证实了式(1.2.10)的正确性. 因此,康普顿散射实验证实了如下事实:

- (1) 光子的能量、动量公式(1.2.1)和式(1.2.2)是正确的;
- (2) 微观基元过程中,能量守恒定律和动量守恒定律成立;
- (3) 相对论力学是正确的.

1.3 旧量子论

为了建立适合于微观过程的原子理论,玻尔(Bohr)率先提出了解决的办法. 玻尔理论虽然在电子本性的认识上具有较严重的缺陷,但他的某些观点直到今天仍然有效. 玻尔理论为以后的量子力学的建立起到了开拓性的作用,被后人称为旧量子论.

1.3.1 氢原子光谱

基于19世纪后期对大量原子光谱资料的积累和分析,1885年,巴尔末(Balmer)在氢原子光谱中发现了一个光谱线的定量公式,其频率可以精确地表示成

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = cR \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (1.3.1)$$

式中, $R = 10967758.1 \text{ m}^{-1}$ (里德伯常数).

后来又相继发现了其他谱线系. 总的来说,氢原子光谱全部谱线的频率可以归纳成公式:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = cR \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad m < n (m, n \text{ 为正整数}) \quad (1.3.2)$$

光谱公式虽然是经验公式,但是其精确度极高. 因此,有理由相信,在这些公式后面一定隐藏着某种深刻的物理规律.

1.3.2 卢瑟福原子模型

1903年,汤姆孙(J. J. Thomson)在考虑到原子光谱的原子结构成因以及原子中包含有电子这一事实时,提出了原子的果冻模型结构. 然而,在此之后卢瑟福(Rutherford)通过 α 粒子散射实验却否定了这个模型. 1912年,卢瑟福分析了 α 粒子散射的实验结果后,提出了后来著名的原子核式模型,即原子的正电荷及绝大部分质量集中在很小的原子核(半径不超过10fm)中,形成原子的坚实核心. 电子在原子核的库仑力吸引下环绕原子核运动,电子的轨道半径即原子半径.

尽管原子核式模型解释了卢瑟福的主要实验结果,但是在电磁辐射问题上,该模型遇到了严重的困难. 因为按照经典力学,在原子核的库仑力场作用下,电子可以沿圆形或椭圆形轨道运动,原子核位于轨道的焦点处. 按照经典电动力学,质点作加速运动时,将辐射电磁波. 因此电子在运动过程中,将不断辐射电磁波,即发光,其频率等于电子的轨道频率及其倍频. 由于对外辐射电磁波,电子运动的总能量逐渐降低,轨道半径逐渐缩小,而运动频率则逐

渐加快,最后电子将落入原子核中,即原子将崩溃.按照经典力学和电动力学的计算,如取初始原子半径 $a \approx 0.1 \text{ nm}$,由于电磁辐射而造成原子崩溃的时间约为 10^{-10} s .在此过程中,电子将辐射出各种频率的电磁波,频率呈连续分布.以上就是按照卢瑟福原子模型和经典物理理论描绘的原子辐射的情景,它显然与原子可以稳定存在这样一个基本事实有着根本矛盾.

1.3.3 玻尔理论

为了解决上述矛盾,1913年,年仅28岁的丹麦物理学家玻尔提出了原子结构的量子论.玻尔将卢瑟福原子模型和普朗克光子概念结合起来,扬弃了经典物理学的某些基本概念,代之以一系列量子假设,从而不但使上述矛盾得到了解决,还开辟了一条探索物理问题的新路.下面介绍玻尔量子论的要点.首先假设:

(1) 原子只能处于能量 E 取不连续的量子数值的能量状态(稳定轨道): $E = E_1, E_2, \dots, E_n, \dots, E_m, \dots$. 电子将始终沿着同一条稳定轨道运动,不辐射电磁波.

(2) 在外界作用下,如果电子从一个稳定状态跃迁到另一个能量较低的稳定状态,则在此状态跃迁过程中,电子将发光(辐射电磁波),其频率为

$$\nu = \frac{E_n - E_{n'}}{h} \quad (1.3.3)$$

上式称为频率规则, h 为普朗克常数.容易理解,式(1.3.3)是能量守恒定律和光量子概念的必然结论,但它与经典力学理论存在根本概念上的矛盾.按照电动力学,电磁辐射频率应该等于电子当时的轨道运转频率,而式(1.3.3)则由跃迁前后两个状态的能量差决定.

(3) 考虑了圆形轨道,玻尔提出轨道角动量的取值必须等于 h 的整倍数,即

$$L = m_e v_e r = n h, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.3.4)$$

式中, v_e 为电子线速度; r 为电子轨道半径.式(1.3.4)称为玻尔量子化条件.

其次,玻尔利用量子化条件(1.3.4)和频率规则(1.3.3)求出了氢原子中电子的稳定轨道的半径和能量,以及光谱频率,成功地解释了氢原子光谱公式(1.3.2).

玻尔的上述假设和做法看起来很生硬,但是整个过程思路明确、结果美妙,给后人的研究工作以极大的启发和激励.总结玻尔的做法主要就是,在坚信卢瑟福原子模型正确的基础上加之普朗克的量子化思想,推导出一个被广泛认可的实验规律——氢原子光谱公式.

后来,索末菲(Sommerfeld)将玻尔的量子化条件推广成为

$$\oint p dq = n h, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.3.5)$$

式中, p, q 为一对共轭的正则动量和坐标.推广后的量子化条件可以适用于任何周期性轨道,如氢原子中电子的椭圆轨道.

玻尔认为,量子理论和经典物理理论之间并无不可逾越的鸿沟.量子理论既适合于微观尺度系统,也适合于宏观尺度系统,经典理论仅适用于宏观尺度系统,在宏观尺度上,两种理论应该是一致的,这个观点称为**对应原理**.玻尔把对应原理看做他的理论的核心.

玻尔理论虽然成功地解释了氢原子光谱等具体问题,但它也存在缺陷,因为玻尔理论并不能算是一个完整的理论体系.例如,一方面玻尔把微观粒子(电子、原子等)看做经典力学的质点,用了坐标和轨道的概念,并且还应用牛顿定律来计算电子轨道;另一方面又加上量子条件来限定稳定运动状态的轨道,所以玻尔理论是经典理论加上量子条件的混合物.实际

上,微观粒子具有比宏观粒子复杂得多的波粒二象性,正是在这一基础上,当德布罗意揭开了新理论大幕的一角之后,1926年薛定谔、海森伯等人建立了量子力学.由于量子力学反映了微观粒子的二象性,所以成为了一个完整地描述微观粒子运动规律的理论体系.

1.4 德布罗意的物质波

在玻尔的原子论和玻尔-索末菲量子条件的理论发展起来以后,德布罗意(de Broglie)注意到:与能级分立性联系在一起的爱因斯坦关系式(1.2.1),似乎意味着每个能级都联系着一个相应的频率.而经典物理在讨论被包着的波的运动时也会出现一组分立的容许频率.基于这种形式上的类比,德布罗意因此推想实物粒子(指静止质量不等于零的粒子)也具有波动与粒子二象性,只不过其波动性尚未被人们认识到.

如果物质果真是由波组成的,那又怎样能解释它在量子效应出现以前所普遍表现出的粒子性呢?要回答这个问题,先让我们回忆一下,在几个世纪以前,人们也曾认为光是由粒子组成的,因为在日常经验中,光线似乎是沿直线传播的.后来发现光可以绕过物体边缘发生衍射,并能显示干涉现象,但衍射和干涉仅当光遇到与波长可比拟的客体时才有可能显现出来.因此德布罗意认为,如果物质波存在,那么它们的波长也许很短,以致迄今只能看到它们射线似的运动,而在较灵敏的实验中,或许能显示出它们的衍射和干涉效应.至此,德布罗意于1923年大胆地提出假设:实物粒子的运动总有某种波动相伴随,自由粒子的能量 E 和动量 p 与其相伴随的单色平面波的频率 ν (或角频率 ω)和波长 λ (或波矢 k)之间有如下关系式:

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1.4.1)$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \text{ 或 } p = \hbar k \quad (k = 2\pi/\lambda) \quad (1.4.2)$$

式中出现普朗克常数.上面两式统称为实物粒子的波粒二象性的德布罗意关系式.它与光的波粒二象性的爱因斯坦关系式在形式上完全相同.这样,波动与粒子二象性成为物质(包括电磁辐射和实物粒子)的普遍性质.

德布罗意提出可以借助物质波假设来理解原子的内部运动

状态的量子性,他从玻尔的量子化条件 $\oint p dq = nh, n = 1, 2,$

$3, \dots$ 出发,应用关系式 $p = \frac{h}{\lambda}$ 直接得到 $\oint \frac{dq}{\lambda} = n, n = 1, 2,$

$3, \dots$,它表明满足玻尔量子化条件的电子匀速圆周运动轨道的

周长恰好是电子波长的整数倍,如图1.4.1所示.德布罗意用驻波的概念来理解原子的定态,用在原子内的有限空间中的电

子的驻波波长及频率的不连续性来理解原子定态及其能量的量子化,并解释玻尔的量子化条件.这种物理图像虽然从后来几年建立的量子力学的观点来看有其不确切之处并有其局限性,但很有启发性.

事实上,起初德布罗意的物质波假设并没引起人们的注意,直到几年后,当戴维逊(Davisson)和革末(Germer)证实了电子的衍射非常类似光通过光栅的衍射时,人们才开始注意德布罗意的建议,并且在物质波思想的基础上很快就创立了量子力学的一种形式——波动力学.但是人们自然会问:为什么过去长期在宏观环境中的实践都没有发觉实物粒子有

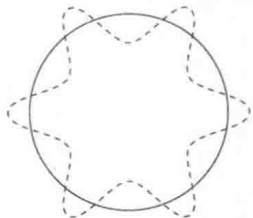


图 1.4.1 德布罗意驻波模型

波动性? 将实物粒子作为经典粒子来处理并没有出什么差错呀? 这些问题可以举例解释如下. 前面提到过, 德布罗意认为实物粒子的波长一般是很短的, 特别是宏观物体. 例如质量为 1g 的质点, 以 $v=10\text{m/s}$ 的速度自由运动, 它的德布罗意波的波长 $\lambda=h/mv\approx 6.6\times 10^{-32}\text{m}$. 又如悬浮在液体中的一颗布朗微粒, 设其质量约为 10^{-15}kg , 在常温下其热运动能量 $3kT/2\approx 0.6\times 10^{-20}\text{J}$, 它的德布罗意波的波长 $\lambda=h/\sqrt{3mkT}\approx 2\times 10^{-16}\text{m}$. 可见, 这些质点的德布罗意波波长与其所处宏观环境的尺寸相比都极短, 因此在宏观世界中它们完全不显现出波动性, 应用轨道概念和经典力学规律就能足够好地描述其运动行为.

但是到了微观世界中, 实物粒子的波动性便会明显地呈现出来. 例如电子, 质量 $m=9.11\times 10^{-31}\text{kg}$, 设其自由运动的非相对论性能量为 $E(\text{eV})$, 则它的德布罗意波的波长为

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \sqrt{\frac{150}{E}} (\text{\AA}) \quad (1.4.3)$$

如果自由电子的能量 $E=1\text{eV}$, 则 $\lambda=12.25\text{\AA}$; 若 $E=150\text{eV}$, 则 $\lambda=1\text{\AA}$. 氢原子基态的能量是 13.6eV , 按照玻尔的氢原子量子论, 氢原子内基态下电子匀速圆周运动的动能为 13.6eV , 故电子的德布罗意波波长 $\lambda\approx 3.3\text{\AA}$, 比氢原子的直径 $2a_0\approx 1\text{\AA}$ 还长, 因此在氢原子内电子会呈现出显著的波动性.

德布罗意于 1924 年建议用晶体对电子的衍射实验来证实物质波的存在. 这是因为晶体的表面相当于一个衍射光栅, 表面上原子的间距与电子的德布罗意波波长同数量级. 1927 年戴维逊和革末、同年汤姆孙(G. P. Thomson)各自独立地完成了电子在晶体上的衍射实验, 证实电子具有波动性. 此后, 科学家们又相继做了中子衍射实验、各种原子和分子束的衍射实验, 20 世纪 90 年代甚至做了 C_{60} (由 60 个碳原子构成的足球状超大分子) 束衍射实验, 结果无一例外地证实了实物粒子波动性的存在.

1993 年, 科学家用扫描隧道显微镜技术, 把蒸发到铜(111)表面上的铁原子排列成了半径为 7.13nm 的圆环形量子围栏. 在量子围栏内, 铜的表面态电子波受到铁原子的强散射作用, 与入射的电子波发生干涉, 从而形成了驻波. 图 1.4.2 所示是用实验观测到的在量子围栏内所形成的同心圆驻波, 它直观地证实了电子的波动性.

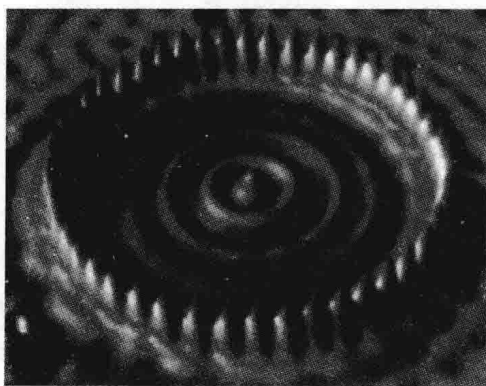


图 1.4.2 量子围栏

取自网络

* 量子力学的建立简史

1900 年, 为了解释黑体辐射问题, 普朗克提出了能量量子化概念, 成为了量子理论研究