
原子物理学

第六章 量子力学导论

复旦大学物理系
一九八三年三月

原子物理学

第六章 量子力学导论

- § 1 玻尔理论的困难
- § 2 波粒两象性
- § 3 不确定关系
- § 4 波函数及其统计解释
- § 5 薛定谔方程
- § 6 平均值与算符
- § 7 氢原子的薛定谔方程

小结

附录 A 波函数的对称性及泡利不相容原理

B 爱因斯坦的 A、B 系数

C 跃迁的选择规则

第六章 量子力学 导论

思维世界的发展，从某种意义上说，就是对
“惊奇”的不断摆脱。

——爱因斯坦

十九世纪末的三大发现，即 1895 年的 X 射线（第五章），1896 年的放射性（第七章）和 1897 年的电子（第一章），揭开了近代物理发展的序幕。接着，1900 年，普朗克针对经典物理解释黑体辐射的困难，提出辐射能量的量子化概念（第二章）；1905 年，爱因斯坦针对光电效应的实验事实与经典观念的矛盾，提出光量子的概念（第二章）；1913 年，玻尔把普朗克—爱因斯坦的量子化概念用到了卢瑟福模型（第一章），提出量子态的观念，并对氢光谱作了满意的解释（第二章）；借助于 1925 年泡利提出的不相容原理（第四章）及同年乌伦贝克和古兹米特提出的电子自旋假设（第三章），象塞曼效应、元素周期性等一系列实验事实都得到了很好的解释（第三、四章）。

不过，至此形成的量子论（称之旧量子论），不论在逻辑上还是在对实际问题的处理上，都有严重的缺陷与不足（见本章 § 1）。为建立一套严密的理论体系，需要有新的思想，这就是“物质粒子的波粒两象性”（§ 2）。关于光子的波粒两象性，实际上已由爱因斯坦在 1905 年和 1917 年明确提出（第二章），并为康普顿实验进一步证明（第五章），但只是在 1924 年，才由德布罗意把它推广到所有的物质粒子（§ 2）。

在此基础上，经过几年的努力，终于在 1925—1928 年期

间由海森堡、玻恩、薛定谔和狄拉克等人建立了量子力学——它与相对论一起形成了近代物理的两大理论支柱。它们是在20世纪中称得上“革命性”的理论。

波粒两象性是量子力学的最重要的概念。要特别强调的是，对微观粒子，这里讲的“波”，或者“粒子”，与经典的相应概念是截然不同的（§2，4）。量子力学的本质特征在1927年海森堡提出的不确定关系中得到了最明确的反映（§3）；它是微观粒子波粒两象性的必然结果。

量子力学的内容可以包括三个方面：一是介绍产生新概念的一些重要实验，二是提出一系列不同于经典物理的新思想；三是给出解决具体实际问题的方法。

根据本书的要求，我们着重阐明前两方面的内容，而对第三方面的内容只作简略的介绍（§5、7）。即使对于前两方面的内容，我们的讲授原则依然是：言犹未尽。

§1 玻尔理论的困难

在第二章中，我们已充分说明，玻尔在1913年提出的氢原子理论获得了很大的成功：它所提出的量子态概念得到实验的直接验证；它成功地解释了近30年来氢光谱之谜，从理论上算出了里德堡经验常数；它解释了并预告了氦离子光谱；它很好地说明了特征X光谱并第一次用物理的观念阐明了元素的周期性。

然而，由于玻尔理论把微观粒子看作经典力学中的质点，把经典力学的规律用于微观粒子，就不可避免地使得在这一理论中存在难以解决的内在矛盾。首先，在概念上就难以理解为什么在

氢原子中核与电子之间的静电相互作用是有效的，而加速电子在驻态时发射电磁辐射的能力却消失了；对驻态之间跃迁过程中发射和吸收辐射的原因是不清楚的，对过程的描写是十分含糊的。为了清楚地看出这些矛盾，我们讲一下卢瑟福提出的质疑及薛定谔提出的非难。

当卢瑟福收到玻尔的文稿时，他当即提出如下质疑〔1-3〕：

“当电子从一个能态跳到另一能态时，您必须假设电子事先就知道它要往那里跳！”

为什么这样说呢？假如电子处于 E_1 能态，它必须吸收能量为 $E_2 - E_1$ 的光电子才能跳到 E_2 ，吸收其它能量的光子都不会引起预期的跃迁（为简单起见，我们假定只有两条能级 E_1 和 E_2 ，且 $E_2 > E_1$ ）。那末，电子怎么从各种能量的光子中选择它要的光子呢？为了要选择它要的光子，电子必须在事先就知道它要去的能级（ E_2 ），好象它以前已经去过了，但是为了“去过了”，首先必须先吸收它要的光子，……。这样，就陷入了逻辑上的恶性循环。

下面，我们再介绍一下薛定谔的非难，即著名的“糟透的跃

〔1〕 N. Bohr, proc. Phys. Soc., 78 (1961) 1083;

〔2〕 J. B. Birks, ed., Rutherford at Manchester
(New York: W. A. Benjamin, 1963), p. 127.

〔3〕 玻尔著，郁韬译，原子物理学和人类知识论文续读，商务印书店，1978年版，第49页。

迁！”〔4〕

电子从一个轨道跃迁到另一个轨道时，按照相对论，它的速度不能无限大，即不能超过光速，因此它必须经历一段时间。在这一段时间里，电子已经离开 E_1 态，尚未到达 E_2 态，那时电子处在什么状态呢？！这是那“糟透的跃迁”理论无法回答的。

玻尔理论（旧量子论）不仅对这些逻辑上的矛盾与困难束手无策*，而且还在一系列实际问题上处处碰壁，例如，这种理论竟无法解释简单程度仅次于氢原子的氦原子光谱；即使对于氢原子，对其谱线强度及精细结构也无能为力；它还无法说明原子是如何组成分子及构成液体和固体的。

而对这些困难，有人主张彻底放弃量子论，完全回到经典学说。但是，大量事实越来越显示出量子假说的生命力；我们需要的是新的思想。

§ 2. 波粒两象性

（1）经典物理中的波和粒子

波和粒子这两个概念，在经典物理中是非常重要的。它们是两种仅有的、又完全不同的能量传播的方式，即，能量的传播总

〔4〕 W. Heisenberg, *Physics & Beyond*,

(Harper & Row Pub., 1972), p. 75

* 尼尔斯·玻尔 (Niels Bohr)。参阅：

〔5〕 B. Hoffmann, *The strange story of the Quantum*, Dover Pub., 1959.

可以用波或者用粒子来描述。例如，声音使耳膜感受到振动，这便是声音以波的形式传递能量的反映。又如将一石子猛击玻璃使之破碎，这则是以粒子的形式传递能量的一个例证。经验又告诉我们，波和粒子这两个概念永远无法同时应用，即不能同时用波和粒子这两个概念去描写同一现象，这在逻辑上是不可能的。

我们知道，对于理想的粒子来说，它具有完全的定域性，可无限精确地确定它的质量、动量及电荷。粒子可视为一质点，而“质点”是相同的，尽管在自然界中所有粒子都具有有限大小，但在一定条件下总可视为一质点。如在气体分子运动论中，分子可被视为质点，虽然它有内部结构；同样，在银河系中，星球亦可被视为质点。粒子本身的线度相对于体系的大小可忽略时，即可视这粒子为质点。对于质点，只要初始位置和初始速度已知，则用牛顿力学即可完全描述它未来的位置和速度。

对于波，我们通过波的单缝衍射、双缝衍射及干涉等，也已有所了解。波的特征量是波长和频率，对于理想的波来讲，它具有确定的频率和波长。原则上，频率和波长可被无限精确地测定，但为此，波不能被约束，而必须是在空间无限扩展的。

综上所述，当说到粒子在空间的位置可无限精确地测定时，包含着这样一个假定，即粒子是一无限小的质点；而若要无限精确地测定一个波的频率或者波长，则这个波必须是在空间无限扩展的波。

那么，具体如何测定一个波的波长呢？在实验上可以采取“拍”的方法。即如图 6-1 所示，取一振幅恒定、频率已知为 ν_1 的波（原则上完全可以从波的发生器得到）与一频率未知设为 ν_2 的波发生干涉，产生“拍”（二波的振幅相同，仅频率不

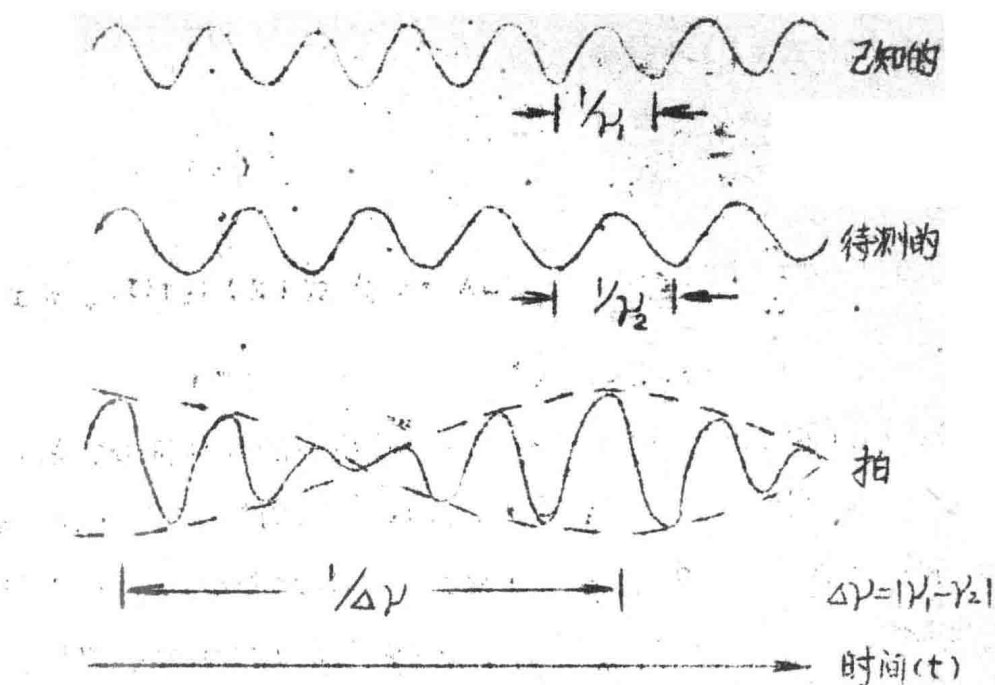


图 6-1

同 1。从是否存在拍，可以判定 ν_1 与 ν_2 是否有差值。由数学的富里哀分析知，如图 6-2 所示这样的波形是由许多不同频率的正弦波迭加而成的。

因此在观察拍时，至少要看一个拍。由图 6-1 可知，观察一个拍所需要的时间是

$\frac{1}{\Delta\nu}$ ，故“至少要看一个

拍”即意味着所需时间为

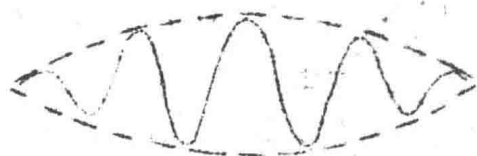


图 6-2

$$\Delta t \geq \frac{1}{\Delta\nu}, \text{ 或 } \Delta t \Delta\nu \geq 1 \quad (1)$$

设波速为 v ，则在 Δt 时间内波所走过的路程是

$$\Delta \omega = v \cdot \Delta t$$

将此代入式(1)，便有

$$\frac{\Delta \omega}{v} \geq \frac{1}{\Delta v} \quad (2)$$

又因 $v = \frac{v}{\lambda}$ ，则 $\Delta v = \frac{v}{\lambda^2} \Delta \lambda$ ，代入式(2)且移项便得到

$$\Delta x \Delta \lambda \geq \lambda^2 \quad (3)$$

式(1)和(3)这两个关系式就是前面带着重线符号的那一句话的数学表述；(1)式表示，要无限精确地测准频率，就需化费无限长的时间；(3)式表示，要无限精确地测准波长，就必须在无限扩展的空间中进行观察，以后将会看到，量子力学中最重要的不确定关系是可以从这里来的。

(2) 光的波粒两象性

关于光的本性的研究，已有很长的历史。早在1672年，牛顿就提出光的微粒说，认为光是由微粒组成的。但不到六年，即1678年，荷兰的惠更斯(H. Huygens)向巴黎学院提出了《光论》，把光看成是纵波波动，用光的波动说导出了光的直线传播规律、反射折射定律，并解释双折射现象。从此，光的微粒说和波动说一直在争论中不断发展。

直到十九世纪初，在菲涅耳(A. J. Fresnel)、夫琅和费(J. Fraunhofer)与杨氏(T. Young)等人证实光的干涉、衍射的实验之后，光的波动说才为人们普遍承认。到了十九世纪末，马克思韦尔和赫芝更肯定了光是电磁波；那时，光的波动说似乎得到了决定性的胜利。

可是，正如在第二章中所指出的，在本世纪初，对光的本性

的认识又有了一个螺旋式的上升。

爱因斯坦在1905年用光的量子说解释了光电效应，提出光子的能量

$$E = h\nu \quad (4)$$

在1917年又指出，光子不仅有能量，而且有动量：

$$p = \frac{h}{\lambda}, \quad \text{或者} \quad \vec{p} = h\vec{k} \quad (5)$$

式中波矢 $k = \frac{1}{\lambda}$ ，从而把标志波动性质的 ν 和 λ ($\vec{k}$)，通过一个普适常数——普朗克常数 h ，同标志粒子性质的 E 和 P 联系起来了。光是粒子性和波动性的矛盾统一体。式(4)、(5)即是光的波粒两象性的数学表示式。

光的这种特性在1923年的康普敦散射实验中得到十分清晰的体现：在实验中，用晶体谱仪测定X射线波长，它的根据是波动的衍射现象；而散射对波长的影响方式又只能把X射线当作粒子来解释。可见，光在传播时显示出波性，在转移能量时显示出粒子性。光既能显示出波的特性，又能显示出粒子的特性；但是在任何一个特定的事例中，光要么显出波性，要么显出粒子性，两者决不会同时出现*。

*对光的本性有兴趣的读者，可参阅：

(6) M. O. Scully & M. Sargent, Physics Today,
March 1972, p. 38

**关于德布罗意的生平，参：

(7) 阎康年，物理，11(1982)758

13] 德布罗意假设

正当不少物理学家为光的波粒两象性感到十分迷惑的时候，一个刚从历史学的研究转向物理学的法国青年人，路易·德布罗意**，把波粒两象性推广到了所有的物质粒子，从而朝创建量子力学迈开了革命性的一步。

德布罗意在1929年领诺贝尔奖金时曾回忆过当时的想法：一方面，并不能认为光的量子论是令人满意的，因为它依照方程 $E = h\nu$ 定义了光粒子的能量，而这个方程却包含着频率 ν 。在一个单纯的微粒理论中，没有什么东西可以使我们定义了一个频率；单单这一点就迫使我们，在光的情形中，必须同时引入微粒的观念和周期性的观念。

另一方面，在原子中电子稳定运动，确立，引入了整数；到目前为止，在物理学中涉及整数的现象只有干涉和振动，真正模式。这一事实使我产生了这样的想法：不能把电子简单地视为微粒，必须同样赋予它们以周期性。

德布罗意在1923年9—10月间一连写了三篇短文，并于1924年11月向巴黎大学理学院交了题为《量子理论的研究》的博士论文。在这些论文中他提出了所有的物质粒子都有波粒两象性的假设。他认为“任何动体皆随以波，而且不可能将物体的运动和波的传播分开”；并给出粒子的动量 p 与这伴随着的波的波长 λ 之间的关系为〔8〕：

〔8〕在倪光炯、李洪芳所编的“近代物理”一书中（上海科技出版社，1979），较详细地介绍了这一关系式的由来。

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

(6)

这就是著名的德布罗意关系式。它是式(5)的推广；德布罗意认为它对所有物质粒子，不论其质量是否为零，都成立。我们只能把它看作一种假设，它的正确与否，必须通过实验来检定。

式(6)与相对论中的质能关系式

$$E = mc^2$$

(7)

是近代物理学中最重要的两个关系式。前者，通过普朗克常数（一个很小的量）把粒子性和波性联系起来；后者，通过光速（一个很大的量）把能量与质量联系了起来。能在表面上完全不同的物理量之间找到内在的联系，不能不说是物理学的一大胜利。

式(6)也使我们进一步看清了普朗克常数的意义。在1900年普朗克引入这一常数时，它的意义是：量子化的量度，即，它是不连续性（分立性）程度的量度单位。而现在，经过爱因斯坦和德布罗意的努力，物质粒子的波粒两象性的观念出现了，而在物质波性和粒子性之间起桥梁作用的，又是这个普朗克常数。量子化和波粒两象性，是量子力学中最基本的两个概念，而一个相同的常数 h ，在这两个概念中都起着关键的作用；这一事实本身就说明了，这两个重要概念有着深刻的内在联系。

在任何表达式中，只要有普朗克常数 h 的出现，就必然意味着这一表达式的量子力学特征。

(4) 戴维孙——革末实验*

1925年，戴维孙和革末在做电子在镍(Ni)中的散射实验时，由于一次偶然的破坏真空事故，致使镍被氧化了，为了还原，他们采取对镍加热处理，结果镍形成了单晶结构，从而第一次得

到了电子在晶体中的衍射现象，当时他们并没有看到德布罗意的
工作。后来，了解到物质波的概念后，在1927年他们较精确地
进行了这个实验。这个实验的装置如图6-3所示。从加热的灯
丝出来的电子经电位差加速，以动能 eV 从“电子枪”射出；这
电子束垂直投射在一块镍的单晶上；探测器安装在一个特殊角度
 θ 上而在不同数值的加速电压 V 下读取“反射”束的强度。结果
发现，当 $V=54$ 伏、 $\theta=50^\circ$ 时，探测到的反射束强度出现一
个明显的极大，如图6-4(a)、(b)所示。所有这些强“反射”
的电子束都可由假定电子具有一个 $\lambda = \frac{h}{p}$ 的波长并由发生在某些
“布拉格平面”族上的反射来说明，如同在上一章对x射线描述
的那样。图6-4所示的测量结果不能仅仅据粒子运动来说明，但

* 除戴维孙和革末的实验外，独立地证明电子波性的，还有
G. P. 汤姆逊的实验，本节只介绍戴维孙和革末的实验但读者可
参阅
(9) G. J. Davisson & L. H. Germer, Phys. Rev.,
30(1927)1705;

(10) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc., A(London)
117(1928)600, Nature, 120(1927)1802.

应该指出，利用晶体做电子衍射的实验，首先是德布罗意在
1924年举行论文答辩时提出来的，当时著名的科学家佩林
(J. B. Perrin)问他：“这些波怎样用实验来证实呢？”德布
罗意答道：“用结晶对电子的衍射实验可以做到。”

参阅：(11) M. Jammer, The Conceptual Develop-
ment of Quantum Mechanics,

McGraw-Hill Book Co., N.Y., 1966,

P. 247

能用干涉来解释，而按照经典观点，粒子不能干涉，只有波动才能干涉。

电子在晶体中的散射是在晶格中散射的一个特例，如图 6-5 所示，这时的散射平面既是一个镜面，又是一个晶面。与第五章的图 5-15 对应起来看，现在横竖晶格间隔都为 a ，入

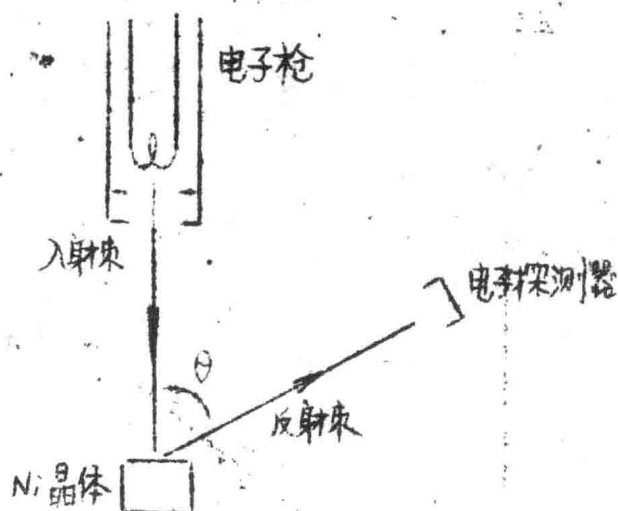


图 6-3 电子衍射装置示意图

射与出射方向

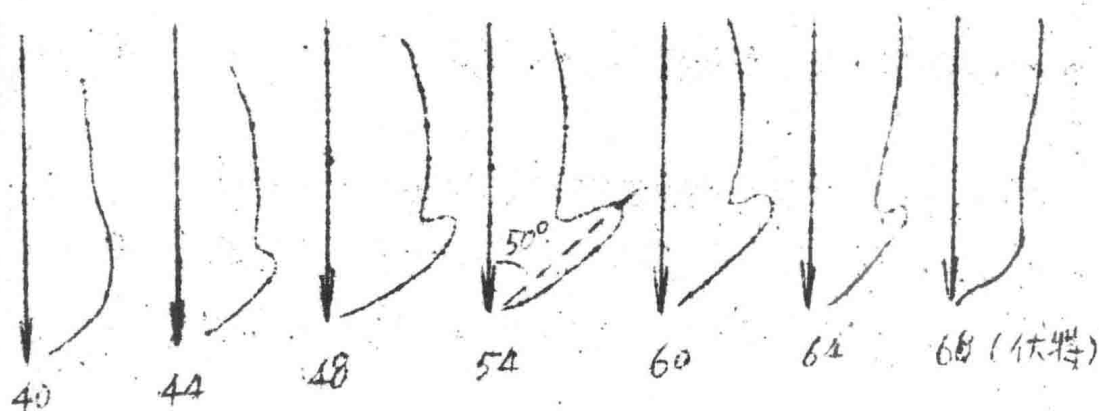
的夹角为 θ ，图中的 $\alpha = \frac{\theta}{2}$ ，有效面间距 $d = a \sin \alpha$ 。则强波束射出的条件是

$$n\lambda = 2d \cos \alpha = 2a \sin \alpha \cos \alpha = a \sin 2\alpha = a \sin \theta$$

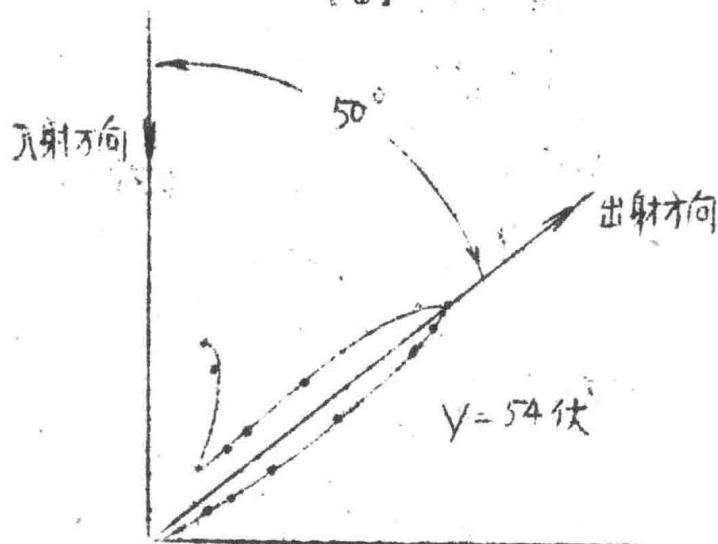
即

$$n\lambda = a \sin \theta \quad (8)$$

按照德布罗意假设，波长 $\lambda = \frac{h}{P}$ ，又由相对论关系知，当能量不



(a)



(b)

图 6-4 戴维孙-革末实验结果

高时，动量 P 可用经典表示，故有

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{hc}{\sqrt{2mc^2 E}}$$

将有关数值代入，得到电子的德布罗意波长

$$\lambda = \frac{12400 \text{ eV} \cdot \text{\AA}}{\sqrt{2 \times 0.511 \times 10^6 \text{ eV} \cdot E(\text{eV})}} = \frac{12.26}{\sqrt{E(\text{eV})}} \text{\AA} \quad (9)$$

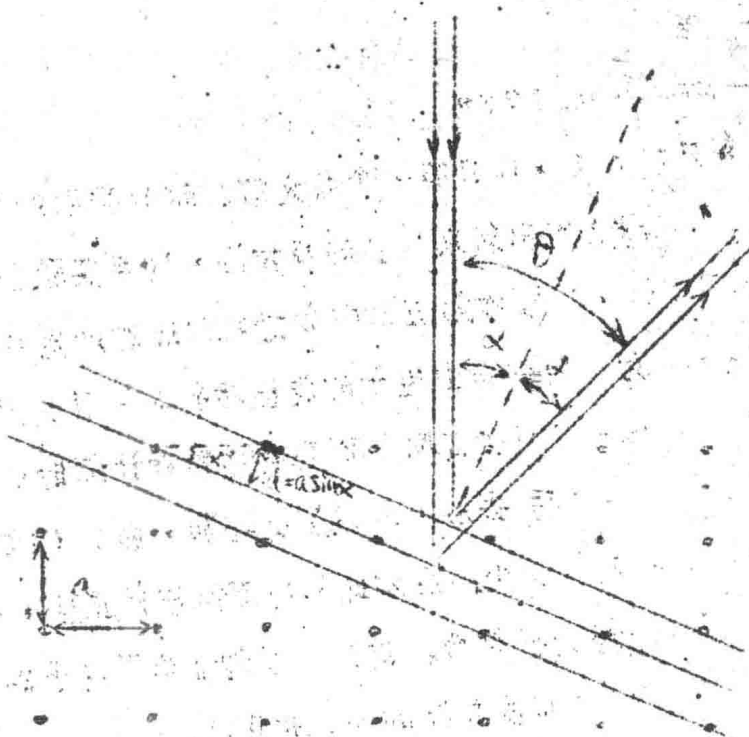


图 6-5 在 $\theta = 50^\circ$ 及 $V = 54$ 伏的强“散射”是从间隔为 d 的布拉格平面族上象波一样“反射”引起的。

注意：上式仅对电子才成立，这同在第二章中给出的对光子成立

的关系式 $\lambda = \frac{12.4}{E(\text{KeV})} \text{ \AA}$ 有所不同。当入射电子能量 $E = 54 \text{ eV}$

时，由式 (9) 便可算得 $\lambda = 1.67 \text{ \AA}$ 。将式 (9) 代入式 (8) 且移项后便有

$$\sin \theta = \frac{n}{a} \cdot \lambda = \frac{n}{a} \cdot \frac{12.26}{E(\text{eV})} \quad (10)$$

对镍来说， $a = 2.15 \text{ \AA}$ ，若取入射电子能量 $E = 54 \text{ eV}$ ，代入上式即有

$$\sin \theta = 0.776n$$

由此可知， n 只能为1，即只有一个极大值。这样得到的结果是在 $\theta = 50.9^\circ$ 方向上有出射束强度的极大值，这与实验值差 1° 。这 1° 之差并不奇怪，回顾在第五章中曾把X射线的产生称之为光电效应之逆，因为金属中自由电子的脱出功相对可见光来说不可忽略，相对X射线一般可被忽略，而现在在精确计算时要加以考虑。因此粒子进入晶格中去后，其速度要增加，由式(10)知，能量 E 增大，则 θ 角就要变小。经如此考虑而作出修正后，得到 $\theta = 50^\circ$ ，与实验结果完全符合。这就有力地证明了电子的波动性，证明了对于电子的德布罗意波的公式的正确。

三十年代以后，实验进一步发现，不但电子，而且一切实物粒子，如中子、质子、中性原子等都有衍射现象，也就是都有波动性，它们的波长也都由式(7)决定，从而证实了德布罗意假设的实在性。表6-1给出的是德布罗意波长 $\lambda = 1\text{\AA}$ 时所对应的各粒子的动能*。由于室温相当的能量为

$$KT = 8.6 \times 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}^\circ} \times 300\text{K}^\circ = 0.025\text{eV}$$

表6-1 德布罗意波长 $\lambda = 1\text{\AA}$ 时所对应的各粒子的动能

光子	电子	中子	氮原子
12.4KeV	150eV	0.081eV	0.02eV

*表6-1中光子的数据由 $\lambda = \frac{12.4}{E(\text{KeV})} \text{\AA}$ 算得，这里仅

仅为了比较而一并列出。