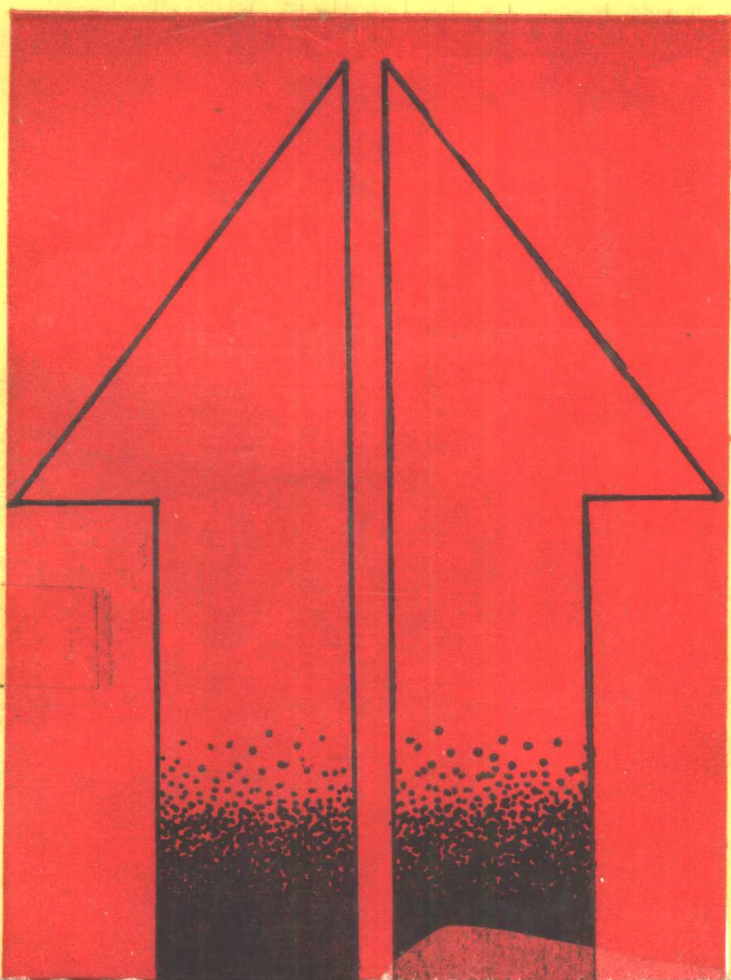


量子力学

王瑞西 编

高等教育出版社



内 容 简 介

本书系作者根据多年授课讲义经修改编写而成。主要内容包括:波函数和薛定谔方程、一维定态问题、量子力学中的力学量、氢原子、态和力学量的表象、定态微扰及变分法、自旋与全同粒子、原子的跃迁问题等。

本书经高等学校工科物理课程教学指导委员会组织评选,由余守宪教授、杨诚明教授主审。

本书可作为高等院校各工科专业的量子力学选修课教材,也可供有关人员参考。

(京)112号

量 子 力 学

王瑞西 编

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 10 字数 240 000

1992 年 9 月第 1 版 1992 年 9 月第 1 次印刷

印数 0001—1 100

ISBN7-04-003944-3/O·1150

定价 4.55 元

前 言

本书系根据工科院校的特点,结合学生的实际情况,并参考理
科院校的《量子力学教学大纲》编写而成。

本书着重于量子力学的基本概念、基本规律和基本方法的阐述,对一些重要的基本概念的介绍作了详细的分析和讨论,并且努力把科学方法论的思想贯穿于始终。在运用数学工具时,尽量以学生已有的数学知识为基础,对理论论证和公式推导中的繁难演算作了适当的省略,而着重突出物理思想和方法。在内容安排上,注意由浅入深、由易到难,逐步提高,循序渐进。为了逐步培养学生运用基本原理和方法解答习题的能力,本书在很多重要的章节安排了典型例题。在习题的选择上,以基本题及中等难度的题为主,辅以少量的难题,以利于读者掌握量子力学的主要原理和重要方法。

本书由余守宪教授和杨诚明教授主审。在审查中两位教授对本书提出了许多宝贵的意见。在最后定稿中,郑伯坚教授根据审稿意见对本书原稿进行了校订。对他们热情支持和帮助,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,本书缺点错误在所难免,欢迎读者批评指正。

王瑞西

1991年5月

3A53/120

目 录

结论	1
(一) 经典物理学的困难	1
(二) 量子理论的提出	7
(三) 量子力学的建立	11
第一章 波函数和薛定谔方程	13
§ 1.1 微观粒子的波粒二象性	13
§ 1.2 德布罗意波的实验证实	18
§ 1.3 德布罗意波及波函数的物理意义	22
§ 1.4 态的叠加原理	27
§ 1.5 薛定谔方程	31
§ 1.6 定态薛定谔方程	35
§ 1.7 概率流密度 概率守恒定律	38
复习与思考一	43
习题一	44
第二章 一维定态问题	46
§ 2.1 一维无限深方势阱	46
§ 2.2 一维线性谐振子	51
§ 2.3 谐振子的试探解法	61
§ 2.4 势垒问题	66
§ 2.5 求解定态薛定谔方程小结	77
复习与思考二	79
习题二	80
第三章 量子力学中的力学量	83
§ 3.1 力学量的平均值 力学量的算符	83
§ 3.2 算符的基本性质	91
§ 3.3 表示力学量算符的性质	96

§ 3.4	力学量的算符本征方程	101
§ 3.5	算符与力学量之间的一般关系 概率幅	103
§ 3.6	算符的对易关系 两力学量同时有确定值的条件	111
§ 3.7	不确定度关系	114
§ 3.8	不确定度关系的数学推导	120
§ 3.9	量子力学的基本原理	123
	复习与思考三	124
	习题三	125
第四章	氢原子	129
§ 4.1	角动量算符	129
§ 4.2	$\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的本征值和本征函数	132
§ 4.3	氢原子的能级和波函数	137
§ 4.4	氢原子核外电子的概率分布	144
§ 4.5	氢原子的正常塞曼效应	152
	复习与思考四	155
	习题四	155
第五章	态和力学量的表象	158
§ 5.1	态的表象	158
§ 5.2	算符的矩阵表示	162
§ 5.3	量子力学公式的矩阵表述	173
§ 5.4	狄拉克符号	174
§ 5.5	用狄拉克符号求解一维线性谐振子问题	182
	复习与思考五	189
	习题五	190
第六章	定态微扰论及变分法	192
§ 6.1	非简并定态微扰论	192
§ 6.2	电介质的极化率	197
§ 6.3	非谐振子	203
§ 6.4	简并情况下的微扰论	205
§ 6.5	氢原子的一级斯塔克效应	209
§ 6.6	周期势场中电子的运动	215

§ 6.7 变分法	220
复习与思考六	224
习题六	224
第七章 自旋与全同粒子	226
§ 7.1 施特恩-盖拉赫实验	226
§ 7.2 乌仑贝克-高德斯密特的电子自旋假设	228
§ 7.3 自旋算符	229
§ 7.4 自旋波函数	236
§ 7.5 全同粒子	243
§ 7.6 全同粒子体系的波函数 泡利原理	246
§ 7.7 两个电子的自旋波函数	252
§ 7.8 氢原子	259
复习与思考七	264
习题七	265
第八章 原子跃迁问题	267
§ 8.1 与时间有关的微扰理论	267
§ 8.2 周期微扰下的跃迁概率	271
§ 8.3 原子对光的吸收和发射	279
§ 8.4 选择定则	286
复习与思考八	289
习题八	290
附录	291
I δ 函数	291
II 连续谱本征函数的归一化	294
III 角动量算符球坐标形式的推导	297
IV 磁矩在磁场 B 中能量公式的推导	300
V 常用数学公式	300
VI 物理常数表	303
习题答案	304

绪 论

量子力学是关于微观粒子(分子、原子、原子核、基本粒子等)运动规律的科学。它是在本世纪二十年代总结大量实验事实和旧量子论的基础上建立起来的。量子力学,特别是非相对论量子力学,从它们建立到现在近 60 年的时间里,经历了无数实践的考验。由于量子力学规律的普遍性,它不仅深入到了物理学的各个领域,构成了现代物理学的基础,而且也成为现代化学、生物学以及许多近代技术的物理基础。

量子力学所采用的科学思想和科学方法是全新的,这点在量子力学的建立和形成过程中表现得十分突出和明显,因此,在我们系统阐述量子力学理论之前,回顾一下量子力学形成和发展的历史将是十分有益的。

(一) 经典物理学的困难

19 世纪后期,经典物理学已经发展到了十分完善的地步,它以经典力学、热力学、统计物理学、电磁学(包括光学)等为基础,形成了严密而完整的理论体系,许多宏观物理现象原则上都可以由它解决。经典物理学的巨大成就使当时的绝大多数科学家相信,物理学已经发展到了它的顶峰,有人甚至认为它已包括了物理世界的一切规律而成了永恒的不变的终极真理,物理学今后的任务只是求解微分方程和实际应用罢了。可是,随着科学技术的发展和人们对自然认识的深化,一系列新的实验事实(如热辐射、光电效应、固体在低温下的比热、原子光谱等的实验事实)相继被发现,当运用经典物理理论去考查它们时,遇到了重重困难,引起了难以克服的种种矛盾。下面,我们将具体地列举这些实验并指出它们

给经典物理学所带来的困难.

1. 热辐射

所谓热辐射是指与温度有关的电磁辐射. 十九世纪末期, 冶金技术、高温测量以及天文学等方面工作的发展, 推动了人们对热辐射的研究. 1859—1893 年间, 一些著名物理学家相继得到了各种重要的热辐射定律, 其中基尔霍夫(Gustave Kivchhoff, 德国, 1824—1887)定律, 斯特藩(Joseph Stefan, 奥地利, 1835—1893)位移定律. 1896 年维恩又根据热力学和统计力学导出了热辐射的理论公式, 即辐射能密度与波长、温度的函数关系为

$$\rho_{\lambda} d\lambda = C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} d\lambda$$

其中 ρ_{λ} 为单色辐射能密度, C_1 和 c_2 是两个常数.

为了验证上述各定律的正确性, 1899 年卢默尔 (Otto Lummer, 德国, 1854—1920) 等人以空腔辐射作为黑体辐射的模型, 对之进行了精确的实验研究. 他们获得了黑体辐射单色辐射能密度与绝对温度, 波长之间的函数关系实验曲线 (图 0-1). 实验结果证明了四次方定律和位移定律的正确性, 但是, 也发现了维恩辐射公式在长波范围与实验有偏离 (图 0-2). 因为维恩公式有

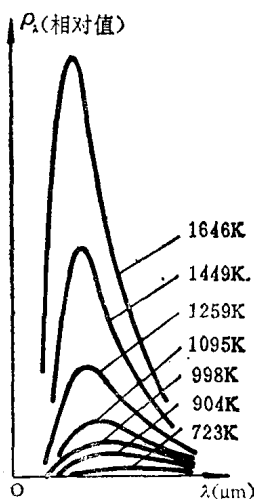


图 0-1 黑体辐射能谱实验曲线

缺陷, 1900 年瑞利 (Lord Johmuilliam Rayleigh, 英国, 1842—1919) 运用电磁理论和能量均分定理导出了另一个辐射公式, 后来金斯 (James Hopwood, Jeans, 英国, 1877—1946) 稍加修改, 成为瑞利-金斯定律:

$$\rho_{\lambda} d\lambda = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} d\lambda$$

瑞利-金斯公式与维恩公式相反，在长波范围与实验曲线相符，而在短波范围与实验偏离很大(图 0-2)。

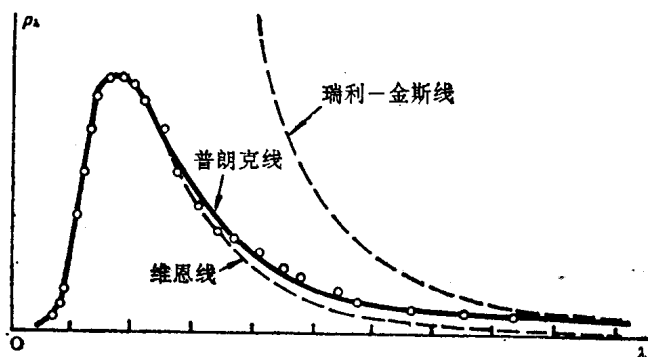


图 0-2 实验曲线与理论曲线

维恩公式和瑞利-金斯公式对黑体辐射实验曲线的偏离暴露了经典电磁理论和热力学实质上的缺陷。

2. 固体的低温热容

1819 年杜隆(Pierre Louis Dulong, 法国, 1785—1838) 和珀替(Alexis Therèse Petit, 法国, 1791—1821) 通过实验发现, 一切固体, 在充分高的温度下, 摩尔热容都近似地等于 $3R$. 这个实验规律完全可以用热力学理论加以解释. 从微观角度看, 固体的内能来源于固体结晶点阵附近的离子或原子的振动, 这种振动可以看成三个方向谐振动的合成. 由能量均分定理知道每一个自由度的平均动能和平均势能为 $1/2 kT$, 故 1 摩尔原子的振动总能量为

$$U = 3N_0 \left(\frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT \right) = 3RT$$

式中 N_0 为阿伏伽德罗常数, R 为普适气体常数, k 为玻耳兹曼常数, $R = N_0 k$. 因固体在体积不变时吸收的热量将全部变为内能. 故摩尔热容为

$$C = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_T = \frac{dU}{dT} = 3R$$

这就是杜隆-珀替所得的理论值。但是 1872 年, 韦伯却测出金刚石、石墨、硼、硅等固体的摩尔热容要比杜隆-珀替值低得多, 只在温度较高时才接近这个值。于是在低温情况下用能量均分定律解释固体热容遇到了很大的困难。

3. 光电效应

1887 年赫兹 (Heinrich Rudolph Hertz, 德国, 1857—1894) 在验证电磁波是否存在的著名实验中, 发现当接收线路中的两锌球之一受到紫外光的照射时, 在两锌球之间很容易产生电火花, 这就是最早观察到的光电效应。

1899 年勒纳德 (Philipp Eoluard von Lenard, 匈牙利, 德国, 1862—1947) 用实验证明了光电效应就是从光照的金属表面逸出电子 (称这样的电子为光电子) 形成光电流的现象。1900—1902 年间, 勒纳德又精心地进行了光电效应的实验研究。他用各种频率的光去照射钠汞合金做成的电极, 取得了许多实验数据, 并且创造了一种用反向电压遏止光电流的方法, 成功地测定了光电子逸出后的最大速度。由此, 勒纳德发现了光电效应的重要实验规律:

(1) 光电效应的产生与照射光的强度无关, 而只与频率有关; 当照射光的频率小于某一频率 ν_0 时, 不管光强多大, 光电效应都不会产生, 而大于 ν_0 时, 微弱的光也可以产生光电效应。 ν_0 称为截止频率。

(2) 光电子的最大初动能与照射光的频率成正比。如图 0-3 所示。

按照光的波动理论, 光电效应的产生与频率无关而仅取决于光强。显然, 光的波动理论与光电效应的实验规律之间存在着尖锐的矛盾。

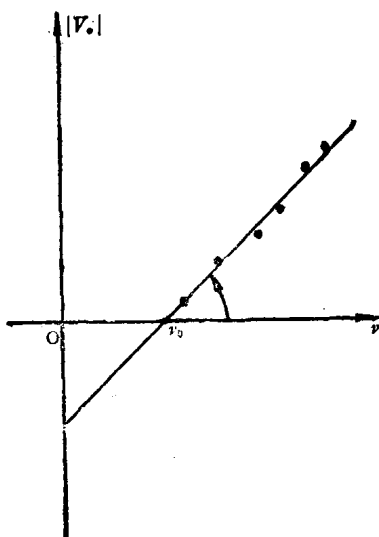


图 0-3 光电效应频率与遏止电压(光电子初动能)的关系(示意图)

4. 原子的线状光谱及其规律

1666 年牛顿首次运用三棱镜对太阳光进行了分析, 获得了由红到紫连续分布的光谱, 从而确定了太阳光的组成成分. 此后长期的光谱研究积累了大量的丰富资料, 获得了不连续分布的原子线状光谱, 并且在这些工作的基础上形成了用以识别元素类别的光谱分析方法. 但是, 在半个多世纪的光谱研究中, 光谱按波长分布的重要规律并未引起人们的思考与注意. 1884 年, 瑞士巴塞尔女子中学的数学教师巴尔末 (Johann Jakob Balmer, 1825—1931) 对光谱的分布问题产生了浓厚的兴趣. 他根据当时已经得到的氢光谱前四条谱线的波长值(图 0-4), 发现了一个光谱按波长分布规律的经验公式, 用波数 ν ($\nu = \frac{1}{\lambda}$) 表示为:

$$\nu = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5, 6, \dots$$

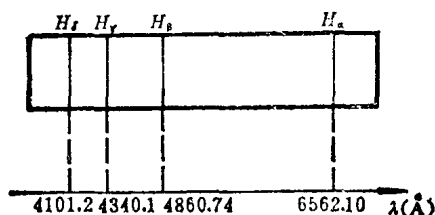


图 0-4 氢原子光谱前四条谱线

式中 $R = 1.09737315 \times 10^7 \text{m}^{-1}$, 称为里德伯常数。

1890 年, 里德伯(Johannes Robbert Rydberg)发现碱金属原子光谱按波长的分布也可以表述为与巴尔末公式相似的数学形式。1908 年里兹(Walter Ritz, 瑞士, 1878—1909)对上述各公式进行了高度的概括, 提出了更为普遍的公式, 称为里兹并合原则。这一原则指出, 每一种原子都有一系列光谱项(例如氢原子的光谱项为 R/n^2), 原子光谱的波数 ν 总可以表示为两个光谱项之差为

$$\nu = T(m) - T(n)$$

其中, m, n 为正整数。

这个简单得惊人的公式, 却支配着那样复杂的光谱规律。这个公式在经典物理学范围内是难以理解的。

5. 原子的行星模型

在原子结构的研究中, 卢瑟福(Ernest Rutherford, 新西兰-英, 1856—1940)的工作具有开创性意义。1911年, 他通过 α 粒子大角度散射的精确实验研究, 提出了原子中的正电荷必定集中分布在原子中心极小范围处的论断。

这个微小范围的正电集体叫做

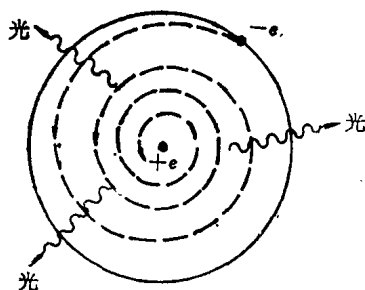


图 0-5 不稳定原子沿螺旋线轨道运动

原子核。在这个基础上,为了构造一幅稳定的原子动力学图象,类比太阳系的结构,必须假设原子中的电子不断地绕原子核作圆周运动。这就是卢瑟福原子的行星模型(图 0-5)。为了阐明原子发光的本质,这种行星模型又不可能是稳定的,因为根据电磁理论,做圆周运动的电子将因其加速运动而不断向周围连续地发出电磁辐射,这就是原子发光的过程。但是这样一来,电子由于辐射而不断减少能量,致使其运动半径不断地减小,从而顷刻之间,电子将落入原子核中。这就是说,原子成了一个不稳定的系统(图 0-5)。

于是我们看到,经典物理学在处理原子规律时,其内部存在矛盾,使得不能用它既构造一幅稳定的原子图象,同时又能阐明原子发光的过程。经典物理学理论又一次显示了它的不足。

运动的连续性,能量的连续性,各种物理量的连续性是经典物理的基石和出发点。经典物理在解释黑体辐射等一系列新实验现象所遇到的困难,显示了它的局限,同时也暴露了连续性概念的缺陷。

(二) 量子理论的提出

1. 普朗克量子理论

1899 年,普朗克(Max Karl Ernst Lndwig Planck, 德国, 1858—1947)从电磁理论出发,仿效维恩的思路,研究了等效于黑体辐射的空腔辐射。他假定空腔壁是由一系列的线性谐振子组成,每一个振子都能与辐射场交换能量,即吸收具有同频率的电磁波,也可以辐射一定频率的电磁波。平衡时,空腔辐射的嫡达到最大值。在此基础上,普朗克以维恩公式为一极限(短波范围),以鲁本斯(Heinrich Rubens, 德国, 1865—1922)和库尔鲍姆(Ferdinand Kurlbanm, 德国, 1857—1927)的实验结果,即“单色辐射能密度在高温时与温度成正比”为另一极限(长波范围),利用数学内插方法,得到了介于两者之间的辐射公式

$$\rho_{\nu} = \frac{C_1 \nu^3}{e^{\frac{C_2 \nu}{T}} - 1}$$

式中, C_1 与 C_2 为常数, ν 为频率, T 为绝对温度。

1900 年 10 月 19 日, 在德国物理学会议上, 普朗克报告了他的研究结果。当天晚上, 鲁本斯和普林塞姆(Ernst Georg Plingsheim, 德国, 1881—1917)把普朗克的公式与他们自己新近的实验结果进行对照, 发现公式与实验之间具有惊人的一致性(图 0-2)。普朗克得知这个消息后, 大大地鼓舞了自己的信心, 于是立即着手去寻找这个公式的物理支柱。终于, 他借助玻耳兹曼统计热力学理论, 导出了上述公式。推导时, 对振子作出了如下的称为量子论的假说:

(1) 为了得到与实验一致的平均能量, 诸振子吸收或者辐射的能量只可能是间断的, 不连续的。也就是说振子的能量应该是分立的。它们为某一能量元 ε_0 的整数倍, 即

$$E_n = n\varepsilon_0, n = 0, 1, 2, \dots$$

(2) 能量元 ε_0 必须与频率成正比, 即

$$\varepsilon_0 = h\nu$$

其中, ν 为振子频率, h 为普朗克常数, 它的值由实验测定, 当时, 普朗克作出的估计约为 $6.5 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, 现代测量值约为 $6.62607(55) \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 。 ε_0 就是振子吸收或辐射的最小能量, 称它为能量子。普朗克获得了具有明确物理意义的辐射公式

$$\rho_{\nu} d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu$$

用波长表示为

$$\rho_{\lambda} d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{hc/kT\lambda} - 1} d\lambda$$

式中 c 是真空中光速。1900 年 12 月 14 日普朗克在柏林物理学会上再次提出了已经具有明显物理意义的辐射公式。这一天就

是现在公认的“量子”诞生之日。

普朗克关于能量量子化的假说，具有划时代的意义。它以普朗克常数 h 为标志，用能量子的概念具体地显示一些自然过程的不连续性，是对经典物理关于一切自然过程连续性的根本否定。

2. 爱因斯坦的光量子假说 光的波粒二象性.

1905 年爱因斯坦 (Albert Einstein, 德国, 1879—1955) 提出，只有认为光也具有不连续的结构，光的产生和转化规律才能够得以完满地解释。他假设：“从点光源发出的光是由个数有限的并局限在空间各点的能量子所组成，这些能量子能够运动，但是不能再分割，而只能整个的被吸收或产生出来。”（参阅爱因斯坦文集第二卷 38 页）。

经过推导，爱因斯坦独立地得到了光量子的能量方程

$$E = h\nu$$

从这个假设出发，爱因斯坦建立了光电方程，成功地解释了光电效应。十年后，密立根 (Robert Andrews Milliken, 美国, 1868—1953) 用实验证明了光电方程的正确性并得出光子能量方程中的 h 就是普朗克常数。

1907 年爱因斯坦又把量子理论运用于固体热容的问题上。他假定固体中原子振动能量是量子化的，它们只能是单元能量的整数倍，即 $0, e_0, 2e_0, \dots$ 等值。如果认为固体中所有原子在三维空间中都作频率为 ν 的振动，则摩尔热容为

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3R \frac{e^{h\nu/kT}}{e^{h\nu/kT} - 1} \cdot \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2$$

上式表明，当 $h\nu/kT \ll 1$ 即在高温时， $c_V = 3R$ ，而在 $h\nu/kT \gg 1$ 即低温时， c_V 很小。这就全面地说明了固体摩尔热容的实验规律。

继光量子理论提出之后，爱因斯坦又对光的性质进行了全面

的研究。1909年,爱因斯坦又根据前一年他对黑体辐射能量涨落问题研究的成果提出了光具有波粒二象性,并且在1916年提出了光不仅具有能量而且也具有动量的论断,通过推导,建立了动量与波长的关系:

$$p = h/\lambda$$

这样人们就得到了描述光子性质的两个方程:

$$E = h\nu$$

$$p = h/\lambda$$

这两个方程通过普朗克常数 h 把表征光子波动性的量 (频率 ν 和波长 λ) 与表征粒子特征的能量 E 和动量 p 有机地联系在一起,使光的矛盾着的波动性和粒子性得到了统一。

1923年,康普顿 (Author Holly Compton, 美国, 1892—1962) 发表了他从实验观察到的康普顿效应,证明了光子能量和光子动量的真实性。从此光子不再是一个假设而是客观存在的实体了。光子概念的建立极大地推动了现代物理学的发展。

3. 玻尔的氢原子理论

在量子概念发展的同时,人们对原子结构探索也十分活跃。1911年卢瑟福提出原子行星模型后,原子的稳定性问题引起了玻尔 (Niels Bohr, 丹麦, 1885—1962) 的注意。他根据氢光谱的实验规律,把量子概念引入到原子内部的运动,1913年他提出了原子的量子理论,在物理学史上,第一次构造了一幅较好地反映原子现象的鲜明图画 (图 0-6)。玻尔理论的两个主要假设是: (1) 原子内量子定态的存在; (2) 原子定态间跃迁的频率条件。玻尔理论成功地解释了原子的稳定性和氢原子与类氢离子光谱的实验规律。

从1900年普朗克量子理论的建立,经过爱因斯坦光量子理论的提出,到玻尔氢原子理论的确立,表明物理学对自然的表述产生

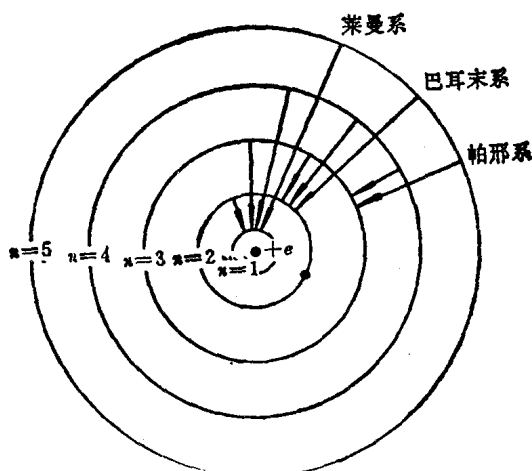


图 0-6 玻尔的氢原子结构

了一连串的飞跃。普朗克量子论提出了辐射体以及辐射过程中的能量量子化，爱因斯坦的光量子论则进一步揭露了辐射场(光)能量的量子化，而玻尔的氢原子理论又巧妙地把量子化与原子结构结合起来，这样物理学就初步建立起了量子理论体系，为尔后量子力学的建立提供了基础，构造了从经典物理达到量子力学的桥梁。通常称这一阶段的量子理论为旧量子论。

(三) 量子力学的建立

量子力学的建立是通过两条途径进行的。1924年德布罗意(Louis Victor De Broglie, 法国, 1892—1986)提出了物质波的思想。他认为微观粒子和光一样也具有波粒二象性，与微粒子相联系的这种波就叫做德布罗意波或物质波。薛定谔(Erwin Schrödinger, 奥地利, 爱尔兰, 1887—1961)在接受物质波思想之后积极地去寻找物质波的运动方程。他把力学与光学进行了类比，于1926年找到了表示波函数时空变化规律的偏微分方程，完成了描述微观粒子运动规律的数学框架。以这个方程为主体形成的理论就是波动力学。利用波动力学，可以很自然地得到氢原子不