量子力学

Quantum Mechanics 学习指导

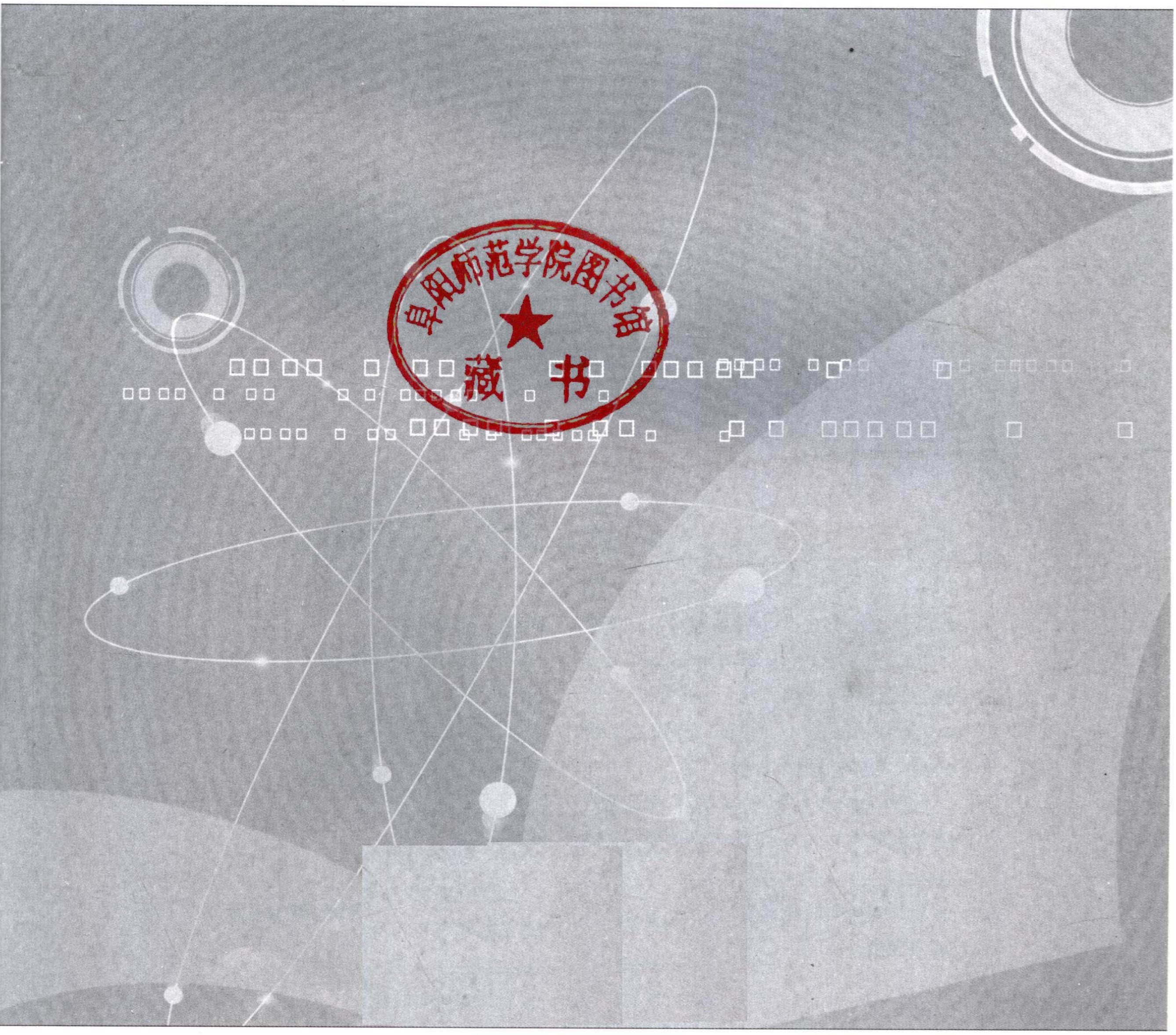
刘莲君 张哲华 编著

WUHAN UNIVERSITY PRESS
武汉大学出版社

量子力学学习指导

Quantum Mechanics

刘莲君 张哲华 编著



WUHAN UNIVERSITY PRESS
武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

量子力学学习指导(原《量子力学与原子物理学学习指导》)/刘莲君，张哲华编著．—2版．—武汉:武汉大学出版社，2007.10
ISBN 978-7-307-05854-5

Ⅰ.量…　Ⅱ.①刘…　②张…　Ⅲ.量子力学—高等学校—教学参考资料　Ⅳ.O413.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第147912号

责任编辑:任　翔　　　责任校对:王　建　　　版式设计:詹锦玲

出版发行:**武汉大学出版社**　(430072　武昌　珞珈山)
(电子邮件:wdp4@whu.edu.cn 网址:www.wdp.whu.edu.cn)
印刷:湖北新华印务公司
开本:787×1092　1/16　印张:29.25　字数:703千字　插页:1
版次:1999年5月第1版　　2007年10月第2版
2007年10月第2版第1次印刷
ISBN 978-7-307-05854-5/O·367　　定价:38.00元

再版说明

《量子力学与原子物理学学习指导》一书自2000年12月出版以来，以它的内容丰富、题型多样、适用性强等诸多特点受到了广大师生及相关的科学技术人员的普遍欢迎。为了更加有利于读者对于“量子力学”课程的学习以及排版、印刷、装订的方便与需要，这次再版是在原书的基础上删去了全部“原子物理学”的内容及部分例题，并将书名更改为《量子力学学习指导》，同时订正了第一版书中存在的一些错误。使得该书更加精练、简洁，更加适应当代科学发展的需要。

本书若有不当之处，恭请广大读者朋友批评指正。

编　者

2007年6月

前　言

本书是与我们编著的教材《量子力学与原子物理学》（武汉大学出版社，1997 年 9 月第 1 版）配套的教学辅助教材。按那本教材，本书共分同样的 11 章。每章又分为三部分。第一部分是内容提要，尽可能简要地总结了一章的主要内容，并且对个别内容作了些许扩充。第二部分是例题，全书共有 335 道例题，包括了《量子力学与原子物理学》一书中的几乎全部习题；每一道例题都有详细的解答。第三部分是练习题，全书共有 196 道练习题；练习题没有解答，但是在每一道题后都附有答案，有的题还给出了提示。本书从 1987 年起就由武汉大学教务处以讲义的形式分成上、下册刊印，提供给本校学生为指导学习量子力学课程使用；这次正式出版又增补了不少应用量子力学理论求解原子物理学问题的例题和练习题。期望本书能够对学生学习量子力学与原子物理学课程起到指导和辅助作用。

本书的编写工作由刘莲君主持；张哲华编写全书的内容提要以及四分之一的例题和练习题，刘莲君编写全书四分之三的例题和练习题。

对本书中的错误和不妥之处，恳请读者批评指正。感谢武汉大学教务处、理学院以及武汉大学出版社的支持，使本书得以出版。

刘莲君　张哲华

1999 年 1 月于武汉大学理学院物理系

目　　录

第一章　量子力学原理(Ⅰ):波函数及薛定谔方程

第一部分　内容精要

一、实物粒子的波粒二象性

德布罗意(L. de Broglie)于1923年假设:实物粒子的运动总有某种波动("物质波")相伴随;自由粒子的能量E和动量$\boldsymbol{p}$与其相伴随的单色平面波的频率ν(或角频率ω)和波矢$\boldsymbol{k}$(或波长λ)有如下关系式

$$E=h\nu=\hbar\omega \tag{1-1}$$

和

$$\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k},\text{其大小 } p=\frac{h}{\lambda} \tag{1-2}$$

这两式统称为实物粒子的波粒二象性的德布罗意关系式。它将自由粒子相伴随的单色平面波的频率ν(或角频率ω)和波矢$\boldsymbol{k}$(或波长λ)与自由粒子的能量E和动量$\boldsymbol{p}$联系起来。

1927年戴维逊(C. J. Davisson)和革末(L. H. Germer)、同年汤姆逊(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,以及德布罗意关系式成立。以后,实验陆续地证实,不仅电子而且质子、中子以及原子等都具有波动性。波动性是所有实物粒子普遍共有的,德布罗意关系式对所有实物粒子都成立。

实验证实微观粒子具有波粒二象性。因而,微观世界中出现的许多现象纯属量子效应,应用经典理论不能解释;可以圆满解释微观体系诸多量子现象的量子力学也不能由经典理论推演出来,其基本原理只能以假设的方式提出,假设的正确性则由其所得出的物理结果与实验事实完全符合(以及诸假设本身是自洽的)而得到检验。量子力学的基本假设共有五条,本章介绍其中两条。

二、量子力学的第一条假设:波函数及其统计解释

微观体系的运动状态由相应的一个波函数完全地描述,波函数作统计解释。

1. *波函数*

微观粒子在任一外界环境下均以波动方式运动,量子力学用坐标$\boldsymbol{r}$和时间t的一个复函数$\Psi(\boldsymbol{r},t)$来描述粒子的相应一个波动状态,称$\Psi(\boldsymbol{r},t)$为波函数或态函数。它是物质波场的场量。

这与经典力学描述质点运动状态的方式不同。经典力学中,一个质点的运动状态用力

学量的完全集合$\{\boldsymbol{r}(t),\boldsymbol{p}(t)\}$来完全描述和确定。

2. 波函数的统计解释

对微观粒子的波粒二象性作正确理解，就是要对波函数作正确解释。正确的解释是玻恩(M. Born)的统计解释。粒子在运动过程中始终保持完整一颗颗的，其表现为粒子的固有属性物理量(质量m、电荷q、自旋s等)保持有不可分割的完整颗粒性；但是，单个粒子的运动行为具有波动性，在任一时刻t粒子都不是决定性地一定出现在空间某一点$\boldsymbol{r}$处(因而运动过程没有轨道)，而是在空间各点都有出现的可能性。波函数$\Psi(\boldsymbol{r},t)$的绝对值平方$|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2$就正比于粒子在时刻$t$、在空间$\boldsymbol{r}$点出现的几率。这就是说，物质波是几率波，波函数(波场的场量)本身并没有直接的物理意义，而是波的强度给出粒子在时刻t在空间各点出现的几率分布。因此，如果有大量的粒子处于完全相同的运动状态$\Psi(\boldsymbol{r},t)$中，则统计的结果，$|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2$就给出空间中粒子数的密度分布。

这样的统计解释还可以由对粒子的空间坐标$\boldsymbol{r}$这个力学量而言扩展到对粒子的动量、角动量、能量等所有其他力学量。一个以粒子坐标$\boldsymbol{r}$为自变量的波函数$\Psi(\boldsymbol{r},t)$在作了相应的表象变换后(详见第五章)，可以变换为这个波函数以粒子的另外某力学量为自变量的函数(或矩阵)形式，就可以给出粒子在这个波函数所描述的运动状态下该力学量取各个可能值的几率分布。例如，归一化波函数$\Psi(\boldsymbol{r},t)$的傅里叶变换为

$$c(\boldsymbol{p},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\iiint\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\tau \tag{1-3}$$

而$|c(\boldsymbol{p},t)|^2$就是粒子在同一运动状态下在时刻t动量$\boldsymbol{p}$取各个可能值的几率分布。完全地描述体系一个运动状态的波函数在归一化后，给出粒子在这个运动状态下，在任一时刻t坐标、动量以及其他所有力学量取值的几率分布。

3. 波函数的归一化

按照波函数的统计解释，就要求粒子任一时刻t在空间各点出现的几率总和为1，即要求波函数$\Psi(\boldsymbol{r},t)$满足归一化条件。

如果粒子受外场约束，所处运动状态是束缚态，波函数满足边界条件

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)\xrightarrow{|\boldsymbol{r}|\to\infty}0 \tag{1-4}$$

则波函数$\Psi(\boldsymbol{r},t)$须满足的归一化条件是

$$\iiint_{\infty}|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2\mathrm{d}\tau=1 \tag{1-5}$$

若$\Psi(\boldsymbol{r},t)$不满足这个条件，须将它代之以$N\Psi(\boldsymbol{r},t)$，N称为归一化常数，通常取为正实数，等于

$$N=\left[\iiint_{\infty}|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2\mathrm{d}\tau\right]^{-1/2} \tag{1-6}$$

以使$N\Psi(\boldsymbol{r},t)$满足归一化条件式(1-5)。$N\Psi(\boldsymbol{r},t)$称为已归一化波函数。

如果粒子没有被外场束缚住，所处的运动状态是自由态，不遵从式(1-4)的边界条件，即粒子可以运动至无限远处(在$|\boldsymbol{r}|\to\infty$处粒子出现的几率不等于零)，例如自由粒子处于动量有确定值$\boldsymbol{p}$的运动状态，即平面波状态，波函数为

$$\Psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r},t)=N\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)},E=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} \tag{1-7}$$

则波函数不可能满足式(1-5)的归一化条件。自由粒子平面波状态波函数 $\Psi_p(\boldsymbol{r},t)$式(1-7)可有两种归一化方式。

(1)　归一化成 δ 函数

归一化表示式为

$$\iiint_{-\infty}^{\infty}\Psi_p^*(\boldsymbol{r},t)\Psi_{p'}(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau=\delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}') \tag{1-8}$$

得到已归一化的波函数为

$$\Psi_p(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)} \tag{1-9}$$

若是一维运动情况,则为

$$\Psi_p(x,t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(px-Et)} \tag{1-10}$$

(2)　箱归一化

由于自由粒子在物理实际条件下,运动总是局域在有限的空间内,这个限制由仪器的有限几何尺寸及粒子的有限运动速度所决定。据此,设粒子的运动限制在边长为 L 的立方形"箱子"内,最后可再取 $L\to\infty$. 如图 1-1 所示。于是归一化表示式为

$$\int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}\int_{-L/2}^{L/2}|\Psi_p(\boldsymbol{r},t)|^2\mathrm{d}\tau=1 \tag{1-11}$$

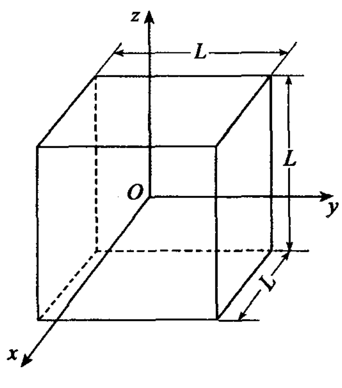


图1-1　平面波函数的"箱归一化"

得到已归一化的波函数为

$$\Psi_p(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{(L)^{3/2}}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)} \tag{1-12}$$

若是一维运动情况,则为

$$\Psi_p(x,t)=\frac{1}{\sqrt{L}}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(px-Et)} \tag{1-13}$$

另外,为了保证自由粒子哈密顿算符 $\hat{H}$ 的厄密性(详见第二章),需要波函数采取周期性边界条件,即

$$\Psi_p\left(-\frac{L}{2},-\frac{L}{2},-\frac{L}{2},t\right)=\Psi_p\left(\frac{L}{2},\frac{L}{2},\frac{L}{2},t\right) \tag{1-14}$$

这使得粒子动量 $\boldsymbol{p}$ 的取值量子化：

$$p_x=\frac{2\pi\hbar}{L}n_x,p_y=\frac{2\pi\hbar}{L}n_y,p_z=\frac{2\pi\hbar}{L}n_z$$
$$n_x,n_y,n_z=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{1-15}$$

若 $L\to\infty$，动量取值间隔 $\Delta p_{x,y,z}=\frac{h}{L}\to 0$，粒子动量的取值重又变为连续。

这里强调指出：波函数实现归一化后，也还不是完全确定的，仍含有一个任意的位相因子 $e^{i\delta}$；因为通常总是将归一化常数取为正实数，故实际上是约定将此相角 δ 取为零，这并不影响粒子坐标 $\boldsymbol{r}$ 的取值几率分布 $|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2$。但是新近发现，若体系的动力学变化过程还伴随着有一个绝热变化过程(甚至不限于绝热变化过程)，则体系运动状态的波函数中会出现一个几何位相因子 $e^{i\gamma}$，称为柏瑞位相(M. V. Berry，1984)，它被认为是量子力学发展中最近十余年来最重要的发现。它实际上不仅在量子力学，也包括在经典力学中，在许多方面都呈现出重要意义。

4. 量子态

微观体系的运动状态由相应一个波函数完全地描述，波函数作统计解释，这表明体系的运动状态是由相应的波函数给出粒子在任一时刻 t 的坐标、动量以及其他所有力学量取值的几率分布而完全确定的。这样按统计性方式(而非决定性地)来完全确定的微观体系运动状态亦称为量子态。

三、测不准关系

微观粒子运动具有波粒二象性。如果仍沿用经典力学的力学量如坐标和动量等概念来描述微观体系的运动状态，就只能作统计性的描述，而完全决定性的规律是不适用的。经典力学中，质点运动有轨道，在任一时刻坐标和动量都同时有确定值。但是，微观粒子的运动没有轨道，粒子的坐标和动量不可能同时有确定值，一般说来同时都没有确定值而各有一个不确定度。海森堡(W. K. Heisenberg)给出了在同一个维度上这两者不确定度 Δx 和 Δp 之间的关系为

$$\Delta x\cdot\Delta p\gtrsim\hbar \tag{1-16}$$

与普朗克常数 $\hbar$ 有关。它称为海森堡测不准关系。这个关系式给出经典概念和图像描述波粒二象性粒子运动所适用的限度，只有在式中的普朗克常数 $\hbar$ 可以视为零的情况下，经典力学才是完全适用的。否则，由经典力学讨论微观体系所得到的任何结果，都必须应用测不准关系作修正。

四、态叠加原理

体系如果既可能处于态 $\Psi_1(\boldsymbol{r},t)$ 中，同时又可能处于态 $\Psi_2(\boldsymbol{r},t)$、$\Psi_3(\boldsymbol{r},t)$……中，则这个体系一定是处于由这些态叠加而成的态 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 中：

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=c_1\Psi_1(\boldsymbol{r},t)+c_2\Psi_2(\boldsymbol{r},t)+c_3\Psi_3(\boldsymbol{r},t)+\cdots \tag{1-17}$$

式中：诸叠加系数 c_1、c_2、c_3……是复数并且与时间无关；因而，$\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 也是这个体系的一个可能运动状态。这就是态叠加原理。它体现出物质波作为一种波动必定遵从波的叠加原

理,又反映了物质波的统计解释。态 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 是体系的一个纯态,这个态的波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 的绝对值平方

$$|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2=|c_1\Psi_1(\boldsymbol{r},t)+c_2\Psi_2(\boldsymbol{r},t)+c_3\Psi_3(\boldsymbol{r},t)+\cdots|^2 \tag{1-18}$$

决定粒子坐标的几率分布。但是,上式中会出现干涉项(式中的交叉项就是干涉项),表明体系在叠加态下会产生干涉效应,这是体系自已的一个可能态与自己的另外一个同时可能态之间的干涉;上两式又表明,态 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 的确定不是决定性的,体系在这个态下,是分别以一定的几率幅处于 Ψ_1、Ψ_2、Ψ_3……态中的。若伴之以力学量观测,则观测结果是统计性的。

五、量子力学的第二条假设:薛定谔方程

微观体系的任一运动状态的波函数 $\Psi(t)$ 满足薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t)=\hat{H}\Psi(t) \tag{1-19}$$

式中:$\hat{H}$ 是这个体系的哈密顿算符。对于有经典对应的体系来说,算符 $\hat{H}$ 系由相应经典体系的哈密顿函数中的坐标和动量代之以相应的算符而得到。例如单粒子在势场 $V(\boldsymbol{r})$ 中运动,则

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r}) \tag{1-20}$$

于是这个体系的薛定谔方程写为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t)=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\Psi(\boldsymbol{r},t) \tag{1-21}$$

1. 薛定谔方程

薛定谔方程(1-18)指明了相应的一个微观体系的任一运动状态波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 随时间 t 演化的动力学规律,反映了量子力学的因果律。只要已知一个体系在初始时刻 t_0 的状态波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t_0)$,方程就能给出这个体系在其后任一时刻 t 的状态波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$。自然,还需要给定问题的边界条件。对于束缚态,边界条件由式(1-4)表示。另外,波函数还必须满足有限性、单值性和连续性这三个标准条件。

2. 连续性方程和几率流密度

记粒子的坐标几率密度为 $\rho(\boldsymbol{r},t)$,有

$$\rho(\boldsymbol{r},t)=|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2 \tag{1-22}$$

式中:体系运动状态的波函数 $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ 设已归一化。设所讨论的体系是单粒子在势场中运动,则由薛定谔方程容易推导出连续性方程

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{j}=0 \tag{1-23}$$

方程中

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)=\frac{\hbar}{2m\mathrm{i}}(\Psi^*\nabla\Psi-\Psi\nabla\Psi^*)=\mathrm{Re}\left(\Psi^*\frac{\hat{\boldsymbol{p}}}{m}\Psi\right) \tag{1-24}$$

是粒子的几率流密度。式(1-24)中,$\frac{\hat{\boldsymbol{p}}}{m}$ 表示粒子的速度,而 $\Psi^*\Psi$ 是粒子的坐标几率密度,故 $\boldsymbol{j}\sim\rho\boldsymbol{v}$ 确实表示粒子的几率流密度。若粒子带电荷 q,则 $q\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)$ 表示粒子运动而产生的电流密度。