

293730

成都工學院圖書
基本館藏

高等学校教学用书

原子物理与量子力学

YUANZI WULI YU LIANGZILIXUE

蔡建华 編



人民教育出版社

統一書號 K13010·931

定價 ¥ 1.50

高等学校教学用书



原子物理与量子力学

YUANZI WULI YU LIANGZILIXUE

蔡建华 编

人民教育出版社

资源如学
PDG

本书内容共分十四章,阐述了原子结构和原子现象,量子力学的基本原理和方法;作者试图将量子力学原理和方法及其对原子物理的应用融合成系统的叙述。第十四章总结还介绍了各学派的量子力学解释。书末的附录补充了必要的数学工具和重要的常数。

本书可供综合大学和师范学院物理、化学等专业教学参考。

原子物理与量子力学

蔡建华 编

北京市书刊出版业营业许可证出字第2号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

京华印书局印装

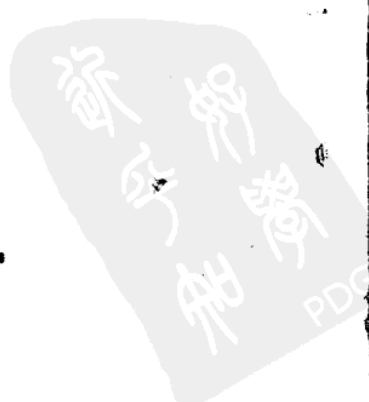
新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号K13010·931 开本 850×1169¹/₃₂ 印张 16³/₁₆

字数 403,000 印数 0,001—5,000 定价(6) 1.50

1982年6月第1版 1982年6月北京第1次印刷



序

本书是根据作者在南京大学物理系所授“原子物理与量子力学”課程的内容写成，并作了少許补充。书中試图将量子力学的基本原理和方法及其对原子物理的应用融合成系統的叙述。

我們认为避开量子力学的根本解釋会妨碍讀者深刻掌握量子力学的基本概念。从各方面看来，量子力学的系綜解釋是比較完整合理的見解。因此本书是以此为依据的，另在总结中简单地介紹了其它学派的主張。

在編写本书的过程中得到姚希賢，柯善哲等同志的許多帮助，深表謝忱。

1962年5月

目 录

序	vii
引言	1
第一章 原子物理学的基本现象	5
§ 1. 光电效应	5
§ 2. 光子	9
§ 3. 粒子的波动性	16
§ 4. 原子光谱	22
§ 5. 原子的能级	27
§ 6. 原子模型	33
§ 7. 原子的不连续性	37
第二章 量子力学的基本概念	43
§ 8. 德布罗意波的统计解释	43
§ 9. 平面波和波包	47
§ 10. 粒子的位置和动量的平均值	53
§ 11. 量子系综	55
§ 12. 不确定关系式	60
§ 13. 定态的薛定谔方程	65
§ 14. 一维方形位阱	67
§ 15. 一维谐振子	73
§ 16. 隧道效应	77
§ 17. 在周期性一维位场中的运动	79
第三章 量子力学的数学表述	83
§ 18. 力学量的算符表示	83
§ 19. 算符的本征值与本征函数	87
§ 20. 本征函数的一些性质	91
§ 21. 力学量本征值的几率·完全集合	96
§ 22. 薛定谔方程·连续方程	101
§ 23. 力学量随时间的变化	107
§ 24. 算符的矩阵表示	110
第四章 单电子光谱	124
§ 25. 在有心力场中的运动·轨道动量矩	124

§ 26. 軌道磁矩	128
§ 27. 三維球形方阱中的粒子	130
§ 28. 氫原子	133
§ 29. 碱金屬光譜	138
§ 30. 碱金屬原子的能級	142
第五章 輻射过程·含时微扰理論	149
§ 31. 含时微扰——变更系数法	149
§ 32. 光的輻射与吸收	153
§ 33. 自发輻射	159
§ 34. 偶极跃迁	165
§ 35. 选择規則	169
§ 36. 光电效应	173
§ 37. 二級过程、并合散射	176
第六章 定态問題的近似处理	182
§ 38. 定态微扰——非簡并情形	182
§ 39. 非諧振子	187
§ 40. 定态微扰——簡并情形	189
§ 41. 碱金屬原子的能級	195
§ 42. 在外磁場中光譜綫的分裂——蔡曼效应	197
§ 43. 在外电場中光譜綫的分裂——斯塔克效应	201
§ 44. 二次斯塔克效应	206
§ 45. 温、克、布三氏法·隧道效应	210
第七章 电子自旋	219
§ 46. 光譜綫的多重結構·电子自旋	219
§ 47. 动量矩理論	223
§ 48. 自旋态与自旋算符	229
§ 49. 动量矩的合成	236
§ 50. 电子的总动量矩	245
§ 51. 氫光譜的精細結構	247
§ 52. 碱金屬光譜的精細結構	253
§ 53. 在外磁場中的原子	259
§ 54. 反常蔡曼效应·向量模型	264
§ 55. 斯塔克效应	271
第八章 多体問題	278
§ 56. 量子力学的多体問題	278
§ 57. 反对称与对称波函数·泡利原理	282
§ 58. 元素周期系統·原子的电子壳层結構	284

§ 59. 氦原子	291
§ 60. 氦光譜	297
§ 61. 变分法	302
§ 62. 氦原子的变分計算	307
§ 63. 自洽場方法	311
第九章 多电子原子	317
§ 64. $L-S$ 耦合	317
§ 65. 按照 $L-S$ 耦合来确定原子的态	321
§ 66. 其他耦合方式	327
§ 67. 被激发的原子	330
§ 68. 倫琴射綫的标識譜	335
§ 69. 原子磁性	341
第十章 分子結構与分子光譜	345
§ 70. 氫分子	345
§ 71. 化学鍵	352
§ 72. 分子光譜·分子的内部运动	356
§ 73. 双原子分子的能級	359
§ 74. 双原子分子光譜	364
§ 75. 范德瓦耳力	369
第十一章 散射理論	373
§ 76. 一些准备知識	373
§ 77. 有心力的散射·部分波法	379
§ 78. 三維球形方阱的散射	384
§ 79. 变分法	388
§ 80. 玻恩近似	393
§ 81. 其他問題	397
第十二章 表象理論	401
§ 82. 黑伯特空間·态向量	401
§ 83. 黑伯特空間中的綫性变换·算符	404
§ 84. 表象	408
§ 85. 量子条件	414
§ 86. 么正变换	416
§ 87. 运动方程	419
第十三章 二次量子化手續	423
§ 88. 玻色子系的二次量子化	423
§ 89. 費密子系的二次量子化	435
§ 90. 应用	442

第十四章 总结	449
§ 91. 微觀理論的发展·量子力学的适用范围	449
§ 92. 关于量子力学的解釋	453
附录	461
I. 公式(6.1)的証明	461
II. δ 函数	463
III. 厄密多項式	469
IV. 球諧函数	472
V. 貝塞耳函数	478
VI. 拉該尔多項式·氫原子波函数	483
VII. 电磁場的矢量势与标量势	487
VIII. § 36 中一个积分的計算	490
IX. 电子的軌道动量矩与自旋动量矩的合成	493
X. 用氫原子波函数計算的几个平均值	497
XI. 原子在基态时的电子組态	499
XII. 氮的庫侖积分与交换积分	502
XIII. 黑萊拉斯变换	505
XIV. 重要常数	508

引 言

(1)本书的主要目的是說明原子結構和原子現象及解釋原子結構和原子現象的理論工具——量子力学。原子物理学是微觀物理中被研究得最为透徹的一部分，量子力学是随着原子物理的发展而建立起来的关于微觀現象的普遍理論。这两方面的知識都是繼續专业学习的必要基础。

近代物理的許多重要方向如固体物理、原子核物理、基本粒子物理等等都是在原子物理的基础上发展起来的。这些領域中的許多研究成果如原子核能、无綫电固体元件等已經得到了实际应用，并且在現代技术中正起着革命性的影响。另一些重要的研究方向如金属材料强度、超导电性、超流性、聚变反应、基本粒子等等的巨大实践意义，也是可以預見得到的。另外，原子物理学和物理学的其他部門以及別的自然科学也都有密切联系。

量子力学是解釋一切微觀現象的基本理論，它的发展曾經引起物理思想上的巨大变革，它产生的影响，不低于由于相对論的建立所引起的。在本課程中，我們將主要地結合原子物理学的問題来介紹这个理論，然而應該注意到：它的原理是有一般意义的。

(2)除了古代哲学以外，原子的概念起初是在化学中被提出的，原子假設說明了各种化学反应和它們遵从的規律(定比定律，倍比定律等)。

在上世紀已經建立了一些原子物理的基础，例如法拉第电解定律証明了电荷的不連續性，阴极射綫的发现証明了电子的存在，电子电荷的測定，原子光譜的研究，倫琴射綫的发现和 research，电子論和气体分子运动論的成就，元素周期系統的許多証明等等。

在上世紀末和本世紀初確定了原子的構造模型，並積累了關於原子光譜的大量材料，在解釋原子結構和原子光譜的問題上經典物理學遭遇到無法克服的困難。同時在一系列其他問題中也發現了經典物理概念的局限性。1900年普朗克提出量子假設，成功地解決了熱輻射問題，在這個問題上經典物理所給出的結果是不合理的。以後愛因斯坦在光電效應和固體比熱等問題中發展了量子假設，提出了光子概念。玻爾又把這個概念應用於原子結構和原子光譜問題，他根據原子的核模型和他提出的量子條件成功地解釋了氫光譜。其後，玻爾、索末菲和威爾遜等建立了較完整的舊量子論，用以說明了原子的一些重要性質。

但是玻爾-索末菲理論不能說明一切問題，它還遇到了許多重大困難，並且它的理論基礎極不穩固。

為了克服這些困難，德布羅意在1924年提出了電子的波動性的假設，並且不久就得到了實驗證明。在這假設的基礎上，薛定諤發展了波動力學(1926年)。同時，從玻爾的對應原理出發，海森伯提出了矩陣力學(1925年)的概念，隨後，由玻恩和約當以及狄拉克加以發展並給予嚴密的數學表述。這兩種力學應用於原子問題中得到了完美的結果，不久薛定諤證明它們是等價的。玻恩於1926年提出了正確的物理解釋之後，新的微觀理論，即量子力學的基礎便完備了。

量子力學極成功地應用於各種原子現象和其他微觀現象，在這些應用中，量子力學的方法得到很大發展，它的原理也得到許多補充，其中主要的有關於電子自旋和全同粒子系統的理論，相對論量子力學和量子場論的發展等等。

(3)原子物理學的發展歷史表明了唯物主義的基本原理(物質的第一性和意識的第二性與世界及其規律的可認識性原理)的正確性。在今天，大多數的人已經不再懷疑原子的客觀存在。原子物理學的發展歷史，說明原子理論是這個客觀實在和它的客觀規律在人的意識中的反

映。量子力学发展初期的出发点和数学形式完全不同的两条途径归于一致，这就很好地证明了它是唯一的客观真理的反映，而不是臆造的。虽然原子小得不能被直接觉察到，原子理论的成就证明它最终还是可以被完全认识的，理论所预期的能在实验中完全实现足以说明这一点。

原子物理学的发展历史也表明，在自然科学的研究中辩证观点的正确指导是不可缺少的。经验证明，如将宏观物理的概念不加分析地搬到微观领域，将无法得到满意的结果。微观现象具有根本区别于宏观现象的特殊性，不正确认识这些特殊性便不能正确理解微观现象。一个例子是在波力学获得成功之后，薛定谔给出的物理解释基本上仍属于经典概念的范畴，当这个解释不得不被放弃时，他甚至对量子力学感到失望。

(4)学习本课程应该具备普通物理，理论力学，电动力学，高等数学和数学物理方法的知识，还需要一些初步的统计概念。

主要的参考书是：

Э. В. 史包尔斯基，原子物理学，第一卷和第二卷上册，人民教育出版社。

Д. И. 布洛欣采夫，量子力学原理，上册和下册，人民教育出版社。前者有丰富的实验资料，后者是一本很好的量子力学教科书。本书采用的量子力学的系综解释是以布洛欣采夫的阐述为依据的。此外在原子光谱方面可参考 G. 赫芝堡，原子光谱与原子结构（1959年，科学出版社）。H. E. White, Introduction to Atomic Spectra。在这两本书中不用量子力学来处理问题。严格的用量子力学的讨论可参考 E. U. Condon and Shortley, The Theory of Atomic Spectra 一书。关于量子力学尚可参考 D. Bohm, Quantum Theory, L. I. Schiff, Quantum Mechanics, 2nd ed.

需要更深入一些可参考：

Л. Ландау и Е. Лифшиц, Квантовая Механика。

P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, 4th ed.
其他个别题目的参考材料将在正文附注中指出, 这里不予详举了。

第一章 原子物理学的基本现象

在引言中已经指出：微观领域中的现象与宏观现象间存在本质的区别。这种区别主要表现在微观物质的波动与微粒的二象性和微观系统物理性质的许多不连续性（特别是微观客体运动的不连续性，普朗克常数 h 为其绝对度量）。在本章中我们初步地来认识微观现象的这些特性，着重在它们的实验基础。

§ 1. 光电效应

历史上，普朗克在解释热辐射问题时（1900年）第一次提出了常数 h 。以后（1905年）爱因斯坦在光电效应的理论中提出了光子的概念。我们就光电效应来开始讨论^①。

光电效应是赫芝在1887年发现的。在用共振器研究电磁波时，他注意到如共振器的电极受光照射，火花就较易发生。以后斯托列托夫，密立根等对这个现象进行了详细的实验研究。

将两片电极封在高真空中，两端加以电压。如用光照射在阴极上，就发生电流；如果光照在阳极上，则不发生电流。这一现象表明：光照在电极上时，使金属中的电子获得能量，脱出金属，因而发生电流^②，我们称这样发射的电子为光电子。当阴极受照射时，光电子受电场加速，向阳极运动而构成电流；当阳极受照射时光电流被反向电场遏止。用固定强度和频率的光照射所得光电流和两极间电位差的实验曲线如图

^① 热辐射本身是一个重要的物理问题，但它的理论主要是统计理论，因此我们从光电效应开始。

^② 这里所说的是表面光电效应，另外还有内光电效应。

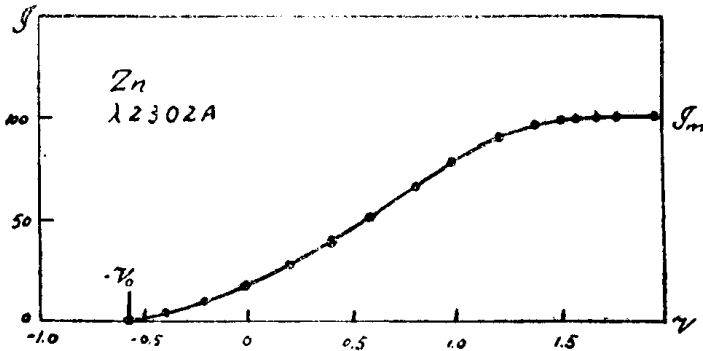


图 (1)

(1)所示。当 V 足够大时,光电流达到饱和值 J_m ;当 $V \leq -V_0$ 时,光电流停止。显然, J_m 与电子电荷绝对值 e 之比等于单位时间内从阴极脱出的电子数。关于电位差 $-V_0$ 可以这样来解释:电子脱出金属后有初速 v_0 和初动能 $\frac{1}{2}mv_0^2$,如果反向电场的电位差超过 V_0 ,

$$eV_0 = \frac{1}{2}mv_0^2, \quad (1.1)$$

则电子就不能到达阳极。 V_0 称为截止电位。由此可知:由 J_m 和 V_0 可以决定单位时间内脱出的光电子数和它们的初速。总结主要的实验结果可得出下列四点:

- (1)单位时间内脱出的光电子数与光强成正比。
- (2)初动能与光强无关,而与光的频率成线性关系。
- (3)当频率低于某一 ω_{\min} 时,不论光强如何,没有光电子发生。频率 ω_{\min} 称为红限,它的大小随不同金属而异,一般在可见光到紫外光的范围内。

(4)即使光强非常微弱,开始照射后立即有光电子发生,所经过的时间至多为 10^{-9} 秒的数量级。

初看起来光电效应是不难被解释的。我们知道在金属中存在自由电子,通常它们是被禁闭在金属内部的,因为金属内的电位高于其表面

外的电位(电子在金属内的位能低于它在表面外的位能), 没有足够的动能电子不能克服这一电位差而脱离金属。光照射金属时, 电子就有可能从光波获得能量而脱出。

然而应用经典电磁理论却得出与上述主要实验结果完全相反的结论。按照光的经典电磁理论, 光波连续地输送能量到金属表面, 电子连续地从光波吸收到能量。假定金属表面附近的电子在外加周期性电场作用下作强迫运动, 那末电子吸收的功率将与外力振幅的平方, 即与光强成正比, 而与频率无关。的确不难证明, 电子吸收的功率为^①

$$\frac{2\pi^2 e^2}{mc} I,$$

I 为入射光的每单位频率间隔的强度。由此可知: (1) 光电子获得的能量主要决定于光的强度, (2) 对于任何频率, 只要有足够的强度, 总会发生光电效应, (3) 电子吸收能量 u 需经过时间

$$\Delta t = \frac{u}{\frac{2\pi^2 e^2}{mc} I}$$

设入射光的总强度为 10^3 尔格·厘米⁻²·秒⁻¹ (约为距 10 瓦灯泡 1 米处的光强), 它的波长分布在 $(4000 \pm 1) \text{ \AA}$ 范围内, 则 $\Delta\omega \approx 10^{12} \text{ 秒}^{-1}$, $I \approx 10^{-9}$ 尔格·厘米⁻²。光电子吸收的能量至少为它的初动能, 设 $u \approx 3$ 电子伏特 $\approx 5 \times 10^{-12}$ 尔格, 则 $\Delta t \approx 0.03 \text{ 秒} \gg 10^{-9} \text{ 秒}$, 即在不太弱的光的照射下, 也要经过较长时间才能发生光电效应。以上经典电磁理论的结论与实验结果直接矛盾, 因此在光电效应的问题上经典物理学遇到了严重的困难。

1905 年爱因斯坦提出了一个简单而成功的解释。继承了普朗克在热辐射的研究中的思想, 他假定: 任何光波的能量只能是一个最小单

^① 见 W. K. H. Panofsky and M. Phillips, *Classical Electricity and Magnetism*, § 21-8.

位的整数倍，频率为 ω 的光波的最小能量单位为 $h\omega$ ，这里 h 是一个普适常数，称为普朗克常数。

按照这个假定，在光的照射下，金属电子或者不吸收能量或者吸收一份 $h\omega$ 而脱出金属（电子吸收一份 $h\omega$ 后，保持不损失掉，亦不脱出金属，在相当时间后，再吸收一份的可能性是非常小的）。除了作必要的功 ϕ 来克服金属内外的电位差之外，其余的成为脱出后的初动能，

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = h\omega - \phi. \quad (1.2)$$

对于每一种金属脱出功 ϕ 有固定的数值，因此光电子的初动能与频率成线性关系。(1.2)式称为爱因斯坦公式，密立根曾仔细对它作了实验检验，证明它完全正确。密立根精密地测定了截止电位 \mathcal{V}_0 和 ω 的关系，由(1.1)和(1.2)式知道： $\mathcal{V}_0 \sim \omega$ 的曲线为直线，它的斜率为普适常数 h/e 。实验结果完全证实了这一直线关系，并且对不同金属的测量结果表明 $\mathcal{V}_0 \sim \omega$ 直线的斜率确为不变常数。常数 h 的现代最精密数值为^①

$$h = 1.05443 \times 10^{-27} \text{ 尔格} \cdot \text{秒}。$$

由爱因斯坦公式可以看出：当光的频率

$$\omega < \omega_{\min} = \phi/h$$

时，电子吸收一份 $h\omega$ 后，仍没有足够的能量来脱出金属，因而光电效应不能发生。上式给出了红限频率与脱出功的关系。

光的强度决定它所包含的 $h\omega$ 份数的多少，因而也就决定每秒发生的光电子的数目。

^① 这里的 h 即为一般书中的 h ，等于一般所称的普朗克常数除以 2π 。 h 的数值取自 E. R. Cohen and J. W. M. Dumond, Encyclopedia of Physics, Vol. XXIV, p. 82。测定 h 的最准确方法是利用伦琴射线连续谱的短波极限，见下节。