

师范专科学校试用教材 852236

331

8011

2.3

理论物理概论

——量子力学 Ⅲ

俞雪珍 李法和 陈光旨 编



高等教育出版社

内 容 简 介

《理论物理概论》包括电动力学、统计物理学和量子力学三篇。本书是第三编——量子力学。

本书系作者在多年讲授量子力学所用讲义的基础上，根据师专物理专业的教学要求改编而成。

本书内容包括：量子力学的基本概念、薛定谔方程及其应用、力学量的算符表示、微扰理论、自旋与全同粒子。

本书可作为三年制师专物理专业的教学用书，亦可供师范院校本科及工科院校有关专业参考。

师范专科学校试用教材

理论物理概论

第三分册

量子力学

俞雪珍 李法和 陈光旨 编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

开本850×1168 1/32 印张6.25 字数151 000

1988年5月第1版 1988年5月第1次印刷

印数 0001—2 650

ISBN 7-04-000992-7/O·556

定价 1.20 元

编者的话

本书是《理论物理概论》的第三分册。作为量子力学概论，它要求能用较少的篇幅阐明量子力学的基本原理与方法。为此，本书包含下述五部分内容：(一) 量子力学的基本概念；(二) 薛定谔方程及其应用；(三) 力学量的算符表示；(四) 微扰理论；(五) 自旋与全同粒子。对于量子力学的另外一些重要内容，如表象理论、散射、多粒子体系(氦原子与氢分子等)，等等在本书中均未涉及。且在微扰理论中只讨论了非简并定态的微扰，而没有讨论简并定态的微扰问题。在与时间有关的微扰问题中，着重论述了量子跃迁问题。这样处理的目的在于使教师能够在 40—50 学时内向学生讲清楚量子力学的基本原理、方法及其应用。

为了便于初学者掌握，编者在注意使教材有较严密的系统性的前提下，对难点作了适当的分散(如算符放在薛定谔方程之后)。在对问题的论述中，力图加强物理意义的说明。在有些问题中(如薛定谔方程的应用)，为了不打断论述的连贯性，避免把学生引入纯粹的数学计算中去，在正文中删去了某些数学运算，而把这部分内容完整地放到书后的附录中，以备参考。

在本书编写过程中得到了许多同志的热情帮助，尤其是汪方儒、李申生几位先生对书稿提出了许多宝贵的意见，在此一并致谢。

如有错误和不妥之处，希望读者不吝指正。

— 100 / 05

目 录

绪论	1
第一章 量子力学的基本概念	9
§ 3-1-1 德布罗意假设	9
§ 3-1-2 波函数及其统计解释	13
(一) 波函数及其统计解释	13
(二) 波函数的标准条件	15
(三) 自由粒子的波函数	16
§ 3-1-3 测不准原理	17
§ 3-1-4 态叠加原理	22
§ 3-1-5 微观粒子动量的几率分布	25
第二章 薛定谔方程	31
§ 3-2-1 薛定谔方程	31
(一) 薛定谔方程的建立	31
(二) 从薛定谔方程看波函数的性质	35
§ 3-2-2 定态·定态薛定谔方程	37
§ 3-2-3 一维无限深势阱	40
(一) 波函数	40
(二) 能量	42
(三) 几率分布	44
§ 3-2-4 线性谐振子	47
(一) 线性谐振子的定态薛定谔方程	47
(二) 线性谐振子的波函数及其能量	48
§ 3-2-5 势垒	51
(一) $E > U_0$ 的情况	54
(二) $E < U_0$ 的情况	57
§ 3-2-6 氢原子	61
(一) 氢原子的定态薛定谔方程	61

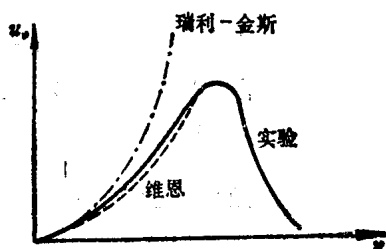
(二) 氢原子波函数的角向部分	63
(三) 氢原子波函数的径向部分	65
(四) 氢原子核外电子的几率分布	63
(五) 氢原子中电子的能量	74
第三章 力学量的算符表示	81
§ 3-3-1 力学量的平均值	18
§ 3-3-2 算符的一般性质	89
(一) 算符相等	89
(二) 算符相加	89
(三) 算符相乘	90
(四) 算符的对易性	90
(五) 线性算符	92
(六) 厄密算符	93
§ 3-3-3 算符的本征值和本征函数	96
§ 3-3-4 厄密算符的本征函数的基本性质	100
(一) 正交归一性	100
(二) 完全性	102
§ 3-3-5 不同力学量同时具有确定值的条件	104
§ 3-3-6 角动量算符	108
(一) 角动量算符	109
(二) 角动量算符的对易规律	112
§ 3-3-7 有心力场中粒子的角动量	114
§ 3-3-8 哈密顿算符与守恒定律	118
第四章 微扰理论	124
§ 3-4-1 非简并的定态微扰理论	125
(一) 一级修正	126
(二) 二级修正	129
§ 3-4-2 量子跃迁	137
§ 3-4-3 光的发射与吸收	141
(一) 辐射系数与吸收系数	141
(二) 辐射与吸收的几率	144
§ 3-4-4 选择定则	152

第五章 自旋与粒子的全同性	161
§ 3-5-1 电子自旋的实验基础	161
§ 3-5-2 电子自旋的性质	164
§ 3-5-3 全同粒子的特性	166
(一) 全同粒子体系波函数的对称性	168
(二) 泡利不相容原理	170
附录	173
I δ 函数	173
II 傅里叶变换	174
III 线性谐振子的波函数和能量	176
IV 球极坐标中的拉普拉斯算符	181
V 氢原子波动方程的解	182
VI 氢原子的能级和径向波函数	186
VII 算符的矩阵表示	190
VIII 一个积分的计算	192

第三编 量子力学

绪 论

十九世纪末期，经典物理学已建立起比较完整的理论体系。当时，绝大多数的物理学家都把它看成是物理学的“最终的理论”。然而，对于某些问题（黑体辐射的能量密度、气体比热容随温度的变化以及固体在低温下的比热容等等），经典物理学却遇到了困难。例如，对于一个保持恒定温度的、完全封闭的空腔内的辐射场，实验表明辐射强度随波长（频率）而变化。辐射场的单色能量密度，即单位体积内，频率在 ν 至 $\nu + d\nu$ 之间的能量 u_ν 与 ν 的函数关系如图中的实线所示。为了从理论上求出 u_ν 的具体函数形式，维恩应用热力学理论及多普勒效应导出了如下公式。



$$u_\nu = c_1 \nu^3 e^{-\frac{c_2 \nu}{T}} \quad (3.0.1)$$

其中 T 为平衡温度， c_1, c_2 为两个与频率无关的常数。这个公式所给出的曲线是图中的虚线。它在高频区与实验曲线相符合，但是在低频区却与实验曲线差别很大。这显然是不能令人满意的。

瑞利和金斯为了解决这一问题,认为物质中带电粒子的热振动形成一个个带电的经典振子。在振子周围将产生变化的电磁场。电磁场的变化频率与振子的振动频率相同。利用经典的统计理论给出一个振子的平均能量为 kT (k 是玻耳兹曼常数), 以及频率在 ν 到 $\nu + d\nu$ 之间的振子数为 $\frac{8\pi\nu^2 V}{c^3} d\nu$ (其中 V 为辐射场的体积, c 为光速) 的结果, 得到辐射场中单位体积内频率在 ν 到 $\nu + d\nu$ 之间的能量是

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu. \quad (3.0.2)$$

按照此瑞利-金斯公式所画出的 u_ν 随 ν 变化的函数曲线如图中的点划线所示。有趣的是, 它在低频范围内与实验曲线相符, 而在高频范围内却与实验相差甚远。并且由于 $u_\nu d\nu$ 与 ν^2 成正比, 频率又无上限, 于是, 辐射场中单位体积内各种频率的辐射总能量, 即能量密度为

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \int_0^\infty \frac{8\pi\nu^2 V}{c^3} kT d\nu = \infty$$

辐射场中单位体积内的能量为无穷大, 这是不可想象的。因而当时把这一结果称为“紫外灾变”。

维恩与瑞利-金斯这两个公式只分别在一定的有限频率范围内与实验一致的事实, 引起了普朗克的浓厚兴趣。他在进一步分析了实验曲线之后, 提出一个纯经验公式:

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu \quad (3.0.3)$$

这个公式所给出的 u_ν 与 ν 的函数关系与实验是符合的, 而且在高频时, 由于 $e^{\frac{h\nu}{kT}} \gg 1$, 于是上式可以写成

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

这正是维恩公式(3.0.1). 在低频下, 由于 $h\nu \ll kT$ 在 $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ 的级数展开式中可只取前两项, 即

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT},$$

于是(3.0.3)式变成:

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\frac{h\nu}{kT}} d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu,$$

这正是瑞利-金斯公式(3.0.2).

前面曾指出, 式中 kT 这一项是由经典的能量均分定理而来的. 正是这个因子的存在, 使得恒定温度下辐射场的能量随频率的升高而无限增大; 同时又导致频率一定时能量密度与温度成正比. 这两个结论都是与实验结果相矛盾的. 普朗克由此认识到, 除非放弃经典物理学中关于能量连续变化的概念, 否则将无法回避能量均分定理给出的 kT 因子. 于是, 他在 1901 年提出一个假设: 物体只能一份一份地发射或吸收电磁辐射. 每一份是一个“能量子”或简称“量子”. “量子”的能量 ϵ 与辐射的频率 ν 成正比:

$$\epsilon = h\nu.$$

(这个比例常数称为普朗克常数, $h = 6.625 \times 10^{-34}$ 焦耳·秒)因而, 物体中那些发射或吸收辐射的振子的能量 ϵ 也只能是 $h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots$, 即

$$\epsilon = n h \nu \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

以此为基础, 运用统计物理的理论求出振子的平均能量不再是 $\bar{\epsilon} = kT$, 而是

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

以此代替瑞利-金斯公式中的 kT , 就得到普朗克辐射公式.

普朗克的这种能量子的理论与物理学的传统观念是格格不入的，所以当时的科学界并没有对此表示很大的热情。恰巧也在那一时期，经典物理学在光电效应问题上又遇到困难。光电效应显示出的三个特性是：

(1) 对于一定的金属，只有当照射光的频率 ν 达到或超过一定值 ν_0 时，才会有光电子从金属表面射出。

(2) 光电流的强度(光电子的密度)是由入射光的强度决定的，但是光电子的速度(动能)却由入射光的频率决定。

(3) 光电子的释放是瞬时的。实验证明，一般说来从光线射到物体表面至产生光电子的时间间隔不大于 10^{-9} 秒。而且，无论入射光多么弱，只要其频率 ν 达到或超过一定值 ν_0 时，射到金属表面就能立即释放出光电子。

这三个特性用光的电磁理论是无法解释的。到了 1905 年，爱因斯坦依照普朗克的量子假说，提出“光子”(当时爱因斯坦称之为“光量子”)的概念。他认为光束是一束光子流。对于频率为 ν 的光，其中每个光子的能量为

$$e = h\nu.$$

根据这一理论，光电效应就可以很简单地得到说明，当频率为 ν 的光子射到金属表面时，金属中的电子吸收了光子的能量 $h\nu$ 。如果 $h\nu$ 大于电子摆脱金属对它的约束所需的功 W (逸出功) 时，电子就能从金属中逸出。设与逸出功对应的能量为 $W = h\nu_0$ ，则光电子的动能为

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W = h\nu - h\nu_0$$

可见，只有当

$$\nu \geq \nu_0$$

时，光电子才能逸出金属表面。显然，光电子的动能只与入射光的频率有关而与光的强度无关。

另外,根据光子理论,单位时间内从金属表面单位面积逸出的电子数 n_e 是由单位时间内投射到金属表面单位面积上的光子数 n_p 决定的。但是, n_e (电子数) 决定着光电流的强弱, 而 n_p (光子数) 却直接依赖于入射光的强度。这样一来, 光电流的强弱自然是由入射光的强度决定的。

至于光电效应的第三个特性, 从光子理论来看也是显然的。光电效应是金属中的电子吸收了光子的能量所引起的, 而能量的吸收是瞬时的, 因此光电效应的产生也是瞬时的。关键在于电子所吸收的能量 $h\nu$ 要大于电子的逸出功 W 。

爱因斯坦的光子理论比普朗克的量子论更进了一步, 他认为, 不仅物体在发射和吸收电磁辐射时是以能量子 $\varepsilon = h\nu$ 为单位, 而且光波本身也具有“粒子”性。光束可以看成是以速度 c (在真空中) 运动着的光子流。光子的能量为

$$\varepsilon = h\nu,$$

而光子的动量为

$$p = \frac{\varepsilon}{c}.$$

将 $\varepsilon = h\nu$ 代入上式, 则可得光子动量的另一种表示,

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}.$$

设 $\mathbf{n}$ 表示沿光传播方向的单位矢量, 则光子动量又可写成:

$$\mathbf{p} = \frac{h}{\lambda} \mathbf{n}.$$

令

$$\mathbf{k} = 2\pi \frac{\mathbf{n}}{\lambda},$$

则有

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}.$$

其中 $\mathbf{k}$ 称为波矢量, $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.055 \times 10^{-34}$ 焦耳·秒, 是量子力

学中最常用的普朗克常数。

至此，经典物理学所遇到的黑体辐射问题以及光电效应的困难已经解决了。但是对于原子光谱以及原子结构的问题仍然一筹莫展。实验指出，原子光谱是频率分立的线光谱，而且原子在正常状态下是稳定的和不辐射的。但是根据经典电动力学，原子中的电子围绕原子核运动，由于电子作加速运动，它必然要发射电磁波，而逐渐失去能量。电子在原子核的库仑力作用下的运动将会越来越快，轨道半径越来越小，因而电子绕核转动的频率也越来越高，而且是连续变化的。这样它所发射的电磁波的频率也将连续变化。由此可见，根据经典电动力学无法说明“原子发射的光谱是频率分立的线状光谱”。不仅如此，按照经典理论，原子应是不稳定的，因为电子绕核运动的轨道越来越小，最后必将“掉进”原子核里去。

这样看来，经典物理学既没有弄清原子发光的机制，也不能解释正常原子的稳定性。为了克服经典物理学在原子光谱的解释中所遇到的困难，丹麦物理学家玻尔(N. Bohr)把普朗克和爱因斯坦所提出的量子概念应用于原子中的电子。他假设原子中电子的角动量是受量子条件限制的，也就是说，原子中电子的角动量应满足如下关系式：

$$p_{\phi} = n_{\phi} \frac{h}{2\pi}, \quad (n_{\phi} = 1, 2, 3, \dots)$$

根据这一假设得出了电子绕核运动的轨道半径是量子化的，电子的能量也是量子化的，因而原子的能量只能取一系列分立的值。玻尔还提出，当电子沿确定的轨道运动时，能量具有确定的值。这时原子是不辐射电磁波的，是稳定的。要想使原子从较低能级 E_m 跃迁至较高能级 E_n ，必须吸收一定的能量，该能量值应等于两能级的能量差，反之，当原子从较高能级 E_n 跃迁至较低能级 E_m 时，将辐射电磁波。电磁波的频率由下式决定：

$$h\nu = E_n - E_m,$$

上式称为玻尔频率条件。这一条件表明：当能级取分立值时，能级差必然也不连续。因而原子由高能级跃迁至低能级时发射的光谱，其频率也必然是不连续的。玻尔理论不仅成功地解释了原子的稳定性以及原子的线状光谱的成因，而且由此所导出的谱线波数的公式

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

与由光谱的实验规律归纳出的广义巴耳末公式是一致的。

1916年索末菲进一步推广了玻尔理论，提出电子绕原子核运动的轨道不应该是圆的，而应是椭圆。从而得出不仅原子的能量和角动量是量子化的，而且角动量在外场方向上的分量也是量子化的。玻尔和索末菲所提出的这些理论统称为量子论。它不仅成功地解释了氢原子光谱，而且对于类氢原子（氢离子、锂离子、碱金属原子等）的光谱也能给出与实验相符的结果。

量子论虽然获得了一定的成就，但也遇到了不少的困难。首先，它只能适用于单电子原子或者可以看成单电子原子的体系，对于多电子原子（那怕是比氢原子只多一个电子的氦原子）来说，却得不到与实验吻合的结果。另外，它只能求出原子光谱谱线的频率，对于谱线强度的计算却是无能为力的。这就迫使人们不得不重新对它进行推敲、审查。通过更深入的研究之后，人们发现玻尔的量子理论是不彻底的。他虽然舍弃了关于电子运动的经典观点，但却沿用了轨道的概念。这说明玻尔和索末菲仍然把电子看作是经典力学中的质点，只不过加上了一些量子条件。另外，尽管玻尔禁止电子在一个轨道上辐射电磁波，但对此却找不出任何恰当的理由。对于为什么要引进量子条件也没有适当的理论解释。因此，量子论从它的理论体系来看是拼凑而成的，不能自圆其说；从它与实验结果的比较来看，又是不完整的。这种情况实际上正孕育着新理论的产生。

1924年,一位当时还不出名的法国物理学家路易·德布罗意(L. de Broglie)提出物质波的概念。紧接着,奥地利物理学家薛定谔(E. Schroedinger)提出以他的姓氏命名的波动方程——薛定谔方程,它给量子论提供了数学基础,也是波动力学的基石。

在此以前,矩阵力学的创始人海森伯(W. Heisenberg)认为旧量子论中引用了一整套没有实验根据的概念,他从物理上的可观测量出发,赋予每一个物理量以一个矩阵。而各力学量(矩阵)之间的关系(矩阵方程),形式上与经典力学相似,但运算规则不同,从而建立了描述微观现象的矩阵力学。矩阵力学与薛定谔所建立的波动力学是等价的,都称为量子力学。

量子力学是近代物理学的一大支柱。它的出现使经典物理学的原理得到了根本的改造。同时也对其它自然科学学科,如近代化学、近代生物学、近代宇宙学……产生了巨大的影响。另外,许多工程技术,如激光、半导体、原子核工程等的发展也都与量子力学有着密切的联系。

反映微观粒子运动规律的量子力学,是在旧量子论的基础上建立起来的。它的出现加深了人们对物质的物理和化学性质及其变化规律的认识,并为这些规律在生产中的运用开辟了广阔的道路。

第一章 量子力学的基本概念

在本章中,我们将学到一些与经典物理学不同的概念:物质波、波函数、测不准关系以及态的叠加原理等。它们是量子力学的基础。

§ 3-1-1 德布罗意假设

法国物理学家德布罗意仔细研究了光的微粒性与波动性的发展历史,注意到几何光学与经典质点力学之间的相似性,提出了物质波的假说。他认为:与光的波粒二象性类似,实物粒子也具有波粒二象性。与实物粒子相联系的波称为物质波,又称为德布罗意波。德布罗意为了更自然地理解微观粒子能量的不连续性,并且能把实物粒子与光的理论统一起来,提出任何粒子的能量 ϵ 和动量 p 与相应物质波的频率 ν 和波长 λ 之间的关系是:

$$\nu = \frac{\epsilon}{h}, \quad (3.1.1)$$

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (3.1.2)$$

其中 h 为普朗克常数。他的这一大胆设想在当时很难被人们接受。因为长期以来人们没有发现微观粒子的波动性,总是用经典力学的理论来描述微观粒子(如悬浮在液体中的微粒、阴极射线管中的电子等)的运动情况,并没有出现什么问题。然而,德布罗意却认为:粒子在有些情况下没有表现出波动性并不能说明粒子不具有波动性。正象光的波动性与粒子性的出现是有条件的一样。例如,当光射到一个小孔上时,如果小孔的直径 a 比入射光的波长

λ 大得多, 出现的是针孔成象, 并不出现波动性。这时, 完全可以用几何光学来说明。然而, 当小孔直径与入射光的波长差不多, 即 $a \approx \lambda$ 时, 将出现圆孔衍射花样, 这是光的波动性的体现。前面已经提到, 物质波的波长反比于粒子的动量 [见 (3.1.2) 式], 由于比例常数 h 是一个很小的量, 所以, 在一般的宏观条件下, 物质波的波长是很短的, 因而波动性不会表现出来。例如, 对于直径为 1 微米、质量为 10^{-16} 千克的微粒, 在常温 ($T = 300 \text{ K}$) 下, 其热运动能量为

$$E_k = \frac{3}{2} kT,$$

相应的动量为:

$$p = \sqrt{2 m E_k} = \sqrt{3 m k T}.$$

根据 (3.1.2) 式, 相应的德布罗意波长为

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3 m k T}} \sim 2 \times 10^{-6} \text{ \AA}$$

波长这样短, 对于一般的测量仪器说来, 呈现不出波动性。

然而, 对于电子, 其质量 $m_e = 9 \times 10^{-31}$ 千克。如果电子的能量用电子伏为单位来表示, 则 $E = eV$ (e 是电子电荷, $e = 1.6 \times 10^{-19}$ 库仑, V 是加速电子的电势差), 于是

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (3.1.3)$$

又

$$\frac{mv^2}{2} = eV,$$

所以

$$mv = \sqrt{2 m e V}.$$

将此式代入 (3.1.3) 式中, 即得

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{h}{\sqrt{2me}} \frac{1}{\sqrt{V}} \sim \frac{12.25}{\sqrt{V}} \times 10^{-10} \text{米}.$$

可见,当 $V=1$ 伏时, $\lambda=12.2 \text{ \AA}$; 当 $V=150$ 伏时, $\lambda=1 \text{ \AA}$. 这与 X 射线的波长相近, 波动性应能显示出来.

如何从实验上证明粒子具有波动性呢? 人们已经知道, 干涉和衍射现象都是由于一些具有一定相位和振幅的波的叠加而引起的. 它们是波所特有的现象. 显然, 如果能够观察到粒子的衍射或干涉现象, 也就证明了粒子的波动性.

1927 年戴维孙(G. J. Davisson)和革末(L. H. Germer)研究了电子束在晶体表面上的散射. 用从电子枪出来的具有一定能量的电子垂直射向镍单晶的磨光平面上. 用一活动的法拉第筒, 通过与它相连的电流计所指示的电流强度, 可以求出被反射到与磨光晶片平面的法线成 θ 角的方向上的电子数目. 戴维孙与革末观察了不同角度上反射电子束的强度, 发现在某些角度上出现强度的极大值. 这种强度随角 θ 变化的规律, 与 X 射线的衍射现象极其相似. 在垂直入射情况下, 单晶平面等效于反射光栅, 当下列条件满足时, 将出现反射波加强:

$$n\lambda = d\sin\theta, \quad (3.1.4)$$

其中 n 是反射极大值的级, d 是光栅间距. 根据实验所给出的反射电子束的峰值位置, 利用(3.1.4)式可以算出与电子相应的德布罗意波的波长 λ . 这一结果与根据(3.1.2)式利用电子的动量所得波长 λ 的值是一致的. 所以, 戴维孙-革末实验, 既显示了电子的波动性, 同时也证明了德布罗意关于物质波的波长(频率)与相应粒子的动量(能量)之间的关系式(3.1.2)和(3.1.1)的正确性.

以后又发现, 电子束不仅在单晶体表面上被散射后能够产生衍射现象, 当电子束通过晶体粉末或金属箔时, 同样也能呈现衍射