

周孝谦 编

LIANGZI LIXUE

量子力学

量子力学

周孝谦 编著

江苏科学技术出版社

量子力学

周孝谦 编著

出版：江苏科学技术出版社

发行：江苏省新华书店

印刷：江苏漂水印刷厂

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 18.875 字数 414,900

1987 年 12 月第 1 版 1987 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—3,000 册

书号：13196·234 定价：4.35 元

责任编辑 王永发

序

近代物理学的领域十分宽广，涉及的内容极其丰富。长期科学研究的结果使人们深信，物质按其广延的大小分成一些层次，各个层次的运动规律都不相同。由牛顿、法拉第和麦克斯韦等所建立的经典物理学是属于较低层次的物质的运动规律，适用于讨论有关常见的较粗大的物体的问题，而量子力学则是属于较高层次的物质，例如原子、原子核等不为目前的仪器所能直接观察的微观客体的运动规律。较高层次的物理学为较低层次的物理学的深入和发展，同时又是更高层次的物理学的基础和出发点，而较低层次的物理学则又是较高层次的物理学的近似和极限。类似经典物理学，量子力学也有一个相当完整的体系，并在现代物理学中处于承前启后的地位。量子力学不但是现代物理学的入门课程，而且也是现代化学、生物学、材料科学的必备知识，所以是一门读者对象广泛的课程。

1979年在苏州和1980年在北京召开了两次高校物理教材会议，本书参照了对于量子力学课程的要求选择内容。考虑各类大专院校课时数不同，所以将一部分比较高深的课题作为参考内容以便按学时的多寡进行取舍。

初次接触量子力学的学者往往会在两个方面感到困难。第一方面是他们的生活经验限于宏观现象，又习惯于经典物

理学的思想方法。然而微观现象和过程却远不如宏观情况那样直观，以致规律也不如经典物理那样直接，这些都会导致在学习中产生不习惯的感觉；以致更难掌握量子力学方法的运用。针对这些问题，本书有专门一章介绍从经典物理到量子力学的演化过程，简单地总结了十九世纪末近代物理中的一些重大发现，特别是光电效应、普朗克量子论和玻尔原子理论对于促进认识飞跃的历史意义。这一章的重点是介绍当时的物理学家们确实曾经竭力采用经典物理的规律来理解和处理这些新发现。但是所有这种努力都归于失败，人们才逐渐以实验事实为指针来寻找新的途径，这些努力导致量子力学的诞生。这一章的目的是通过近代物理发展史的讲述来克服机械论的观点，建立通过根据实验结果寻找物质运动的新形态和新规律的思想方法，同时也是学习量子力学作好方法论的准备。第二方面的困难是量子力学的概念和规律比较抽象，所用数学工具比较陌生。为了减轻这些困难，作者采用一种特有的分散重点和难点而同时又处处保持系统性的安排。具体实施方法是先将整个量子力学的内容分成一些单元（或称块），前面一块可以完全不牵涉后面一块的内容，然后在前一块的知识的基础上添进一个原理或一、二个计算方法构成后一块的内容，这样在学习后一块时既复习了前面的内容又扩大了知识范围。这样一块套一块地进行学习，直到最后一块包括整个基础量子力学的内容。这种安排可以做到分散重点和难点，同时又保证在学习的各个阶段所得的知识都是系统的。作者在十余次使用本书作为教材进行教学时，发现教学效果良好。

虽然国内外关于量子力学的书籍已出版多种，但从教学方法的角度来看，本书的出版还是有其必要的。

本书承吴祖媚、屠传士、宋为基等同志多次试用，并提出宝贵意见，特此致谢。

周孝谦

1986年6月于苏州

目 录

序	1
第一章 从经典物理到量子力学	1
§ 1.1 经典物理在微观领域中遇到的困难和量子概念的引入	1
§ 1.2 几率波(德布罗意波)	6
§ 1.3 德布罗意波的物理意义	9
§ 1.4 薛定谔的理论的来源	14
〔参考内容1.1〕 量子力学和经典力学的关系	20
习题	28
第二章 量子力学基础	
§ 2.1 δ -函数和傅立叶变换	30
§ 2.2 波函数的统计解释	43
§ 2.3 态的迭加原理	46
§ 2.4 力学量在量子力学中的表达	50
§ 2.5 算符的本征值和本征函数	61
§ 2.6 测量在量子力学中的意义	70
习题	83
第三章 量子力学的简单应用	30
§ 3.1 一维空间中的自由粒子	87
§ 3.2 谐振子	91
§ 3.3 转动子	100
§ 3.4 和角动量相应的算符	109

§ 3.5 类氢原子的能级	118
§ 3.6 势垒隧道效应	128
§ 3.7 质心和折合质量	134
〔参考内容3.1〕 厄密多项式的基本性质	137
〔参考内容3.2〕 缔合勒让德函数的一些基本性质	142
习题	150
第四章 量子力学中的近似方法	156
§ 4.1 微扰理论的近似性质	156
§ 4.2 非简并态的微扰理论	157
§ 4.3 氢原子基态的能量	162
§ 4.4 简并态的微扰理论	167
§ 4.5 氢原子的线性斯塔克效应	172
§ 4.6 变分法理论概要	180
§ 4.7 线性变分函数	186
〔参考内容4.1〕 WKB(文策-克拉茂-布里渊)近似方法	191
习题	200
第五章 量子跃迁理论	203
§ 5.1 与时间有关的薛定谔方程	203
§ 5.2 量子力学中的连续性方程和几率流密度	205
§ 5.3 定态	208
§ 5.4 与时间有关的微扰理论	210
§ 5.5 散射问题	219
§ 5.6 原子体系放出和吸收辐射	225
§ 5.7 辐射和吸收几率系数的确定	228
§ 5.8 氢原子的选择法则	237
〔参考内容5.1〕 电子运动的解析力学	241
习题	247

第六章 表象理论初步249

§ 6.1 矩阵的定义	249
§ 6.2 特殊矩阵	253
§ 6.3 连续矩阵	257
§ 6.4 将态和算符表成矩阵的形式	259
§ 6.5 表象理论 x 表象和 p 表象	264
§ 6.6 力学量的 p 表象	267
§ 6.7 不连续自变量表象	271
§ 6.8 变换理论	273
§ 6.9 表象理论和线性代数的比较	283
§ 6.10 算符的本征值问题	289
§ 6.11 谐振子本征态的能量表象和声子数表象	292
§ 6.12 电子的自旋和电子自旋算符	302
§ 6.13 自旋波函数	305
〔参考内容6.1〕 角动量的矩阵表示	308
〔参考内容6.2〕 狄拉克符号	314
〔参考内容6.3〕 量子力学中的表象和图象	319
习题	326

第七章 多电子问题328

§ 7.1 量子力学中的多体问题	328
§ 7.2 多电子问题和泡里原理	329
§ 7.3 多电子原子内部的相互作用和能级	343
§ 7.4 氢光谱	359
§ 7.5 塞曼效应	363
〔参考内容7.1〕 角动量耦合系数	364
习题	370

第八章 散射理论379

§ 8.1 散射问题和束缚态问题	379
------------------------	-----

§ 8.2	散射截面	379
§ 8.3	分波法处理散射问题	386
§ 8.4	球势阱产生的散射	393
§ 8.5	玻恩近似	396
§ 8.6	玻恩近似适用的条件	400
§ 8.7	实验室坐标系和质心坐标系	402
习题		406
第九章	相对论量子力学	408
§ 9.1	引言	408
§ 9.2	狄拉克方程	411
§ 9.3	从相对论量子力学过渡到非相对论量子力学	415
§ 9.4	正电子理论	418
§ 9.5	氢原子光谱的精细结构	422
§ 9.6	狄拉克方程的协变形式	433
§ 9.7	狄拉克方程不是描述单粒子运动的方程	438
习题		440
第十章	双原子分子	442
§ 10.1	分子运动方程的近似处理	442
§ 10.2	氢分子离子的结构	445
§ 10.3	氢分子	452
§ 10.4	多原子分子的定性讨论	457
§ 10.5	分子的振动和转动光谱	459
§ 10.6	电子运动、核的转动和核的振动能的量级估计	464
习题		466
第十一章	二次量子化	468
§ 11.1	粒子数表象	468
§ 11.2	多自由度粒子数表象	473

§ 11.3 费米子算符的对易关系	477
§ 11.4 玻色子算符	480
§ 11.5 费米子算符	486
§ 11.6 多体问题的简单讨论	488
习题	493
第十二章 量子力学的新发展——路径积分法简介	495
§ 12.1 传播算符(格林函数)	495
§ 12.2 自由粒子的传播算符	496
§ 12.3 路径积分	499
§ 12.4 从路径积分求自由粒子的传播算符	501
§ 12.5 路径积分法和薛定谔方程等价	505
§ 12.6 费曼路径积分的经典极限	507
§ 12.7 评述	510
习题答案	511
附录	587
一、常用的常数表	587
二、索引	589

第一章 从经典物理到量子力学

§ 1.1 经典物理在微观领域中遇到的困难和量子概念的引入

量子力学的创立,是以经典物理的高度发展为基础的.随着实验技术不断地改进,新的物理现象接连出现,充分地暴露出经典物理的理论和微观领域中的现象之间的矛盾,这就为量子力学的创立提出了要求和准备了条件.

十九世纪末,经典物理的各个部分都已经发展得很成熟了,建立了严密的理论体系,能够说明大量的宏观客体现象,以致当时有些持有机械论观点的物理学家以为经典物理已经是非常完美,没有发展的余地了.这种看法显然是错误的.

即使是经典物理学鼎盛的时期,人们也发现了一些无法用经典物理理论来正确解释的现象.最突出的是黑体辐射的能量密度按波长的分布问题.在十九世纪末和二十世纪初,许多卓越的物理学家曾经对这个问题紧张地进行实验和理论方面的研究,却无法得到与实验完全一致的黑体辐射能量和波长之间的正确函数关系.他们在理论探索中所用的方法和假设虽然各不相同,但都按经典物理的传统信条——一切物理量都是连续变化的,认为辐射的能量也是连续地被发射和吸收着.问题的症结正在这里.

1900年,普朗克(Planck)提出了富有独创性的量子假设——辐射体和电磁场交换能量时,只能以 $\epsilon = h\nu$ 的整倍数

ε 、 2ε 、 3ε 吸收或放出，这里的 $h = 6.62559 \times 10^{-27}$ 尔格·秒，称为普朗克常数， ν 是辐射频率。 $\varepsilon = h\nu$ 称为量子。

普朗克的假设是量子理论发展的起点，其中引进了经典物理从所未见的新概念：能量的变化具有不连续性。由于普朗克所导出的黑体辐射能量分布公式与实验出色地符合，这个新概念得到了普遍的承认。

量子的物理意义也是逐步地明确起来的。为了解释光电效应的规律，爱因斯坦在 1905 年提出了光量子的概念，认为在某些现象中，光表现为粒子（光子或光量子），每个光子的能量是 $h\nu$ 。从爱因斯坦的观点来看，辐射机构只能以光子的能量 $h\nu$ 为单位吸收或放出，也就是吸收或放出整个的光子，这样就使普朗克的理论有了明确和清晰的图象。

后来康普顿 (compton) 在 X 射线对电子的散射实验研究中，发现光子不但具有能量 ε ，

$$\varepsilon = h\nu, \quad (1.1-1)$$

而且还具有动量 p ，

$$p = \frac{h}{\lambda}, \quad (1.1-2)$$

式中的 λ 是光的波长。

这种关于光的新学说，认为光同时具有波动和粒子两重性质，这就是所谓波粒二象性理论。当然这里所说的“波”和“粒”不是重复历史上的经典概念而有崭新的内容。和量子力学同时发展起来的量子电动力学，能够将光的这种新的二象性完美地表达出来。光的二象性理论不仅推动了光学的前进，而且也促进原子结构理论的发展。

促使普朗克和爱因斯坦的量子理论发展的是二十世纪初期的原子物理学。原子层次不能通过人类的视觉直接认识，但

长期的光谱实验显示,各种元素都有它的特征光谱。1885年巴耳末(Balmer)找到了一个非常简单而又极其准确的经验公式,能将氢原子光谱的可见部分的那些谱线联系起来。这个事实有力地说明作为物质单元的原子的内部有确定的运动规律。由于经典物理规律在广泛的宏观现象中有普遍的适用性,所以理所当然,物理学家一开始便试图将经典物理的理论和方法拓展到象分子、原子这样的微观客体的范围中去。原子有怎样的结构,这个问题必须明确,否则对象不明,物理的方法就无法应用。关于原子究竟象什么这个问题,是有争论的。汤姆孙(Thomson)认为原子是一个均匀分布的带正电的小球,带负电的电子则按适当的位置嵌在这个球中的特定位置以保持平衡。卢瑟福(Rutherford)主张原子的形状象一个微小的太阳系。居于中心有一个带正电的原子核,原子的绝大部分质量集中在核上,有若干电子绕着核作圆周运动。原子的结构究竟是怎样的这个问题要依靠实验来解决。卢瑟福用带正电荷的 α 粒子射向原子,进行碰撞发生散射的研究。如果原子中的正电荷是均匀分布的,则由于 α 粒子受到的排斥力不是集中的,因而偏转角大的散射只能起因于多次碰撞,发生这种多次过程的几率是很小的。如果正电荷集中在核上,则当入射的 α 粒子靠近某个原子核通过时,就会受到很大的排斥力,因而会产生很大的偏转。盖革(Geiger)等人做的实验完全支持卢瑟福的原子具有一个核的模型。至于原子的稳定性问题,最初也是用经典物理来处理的。带正电的核和带负电的电子之间的库仑吸引力提供了电子绕核作圆周运动的向心力,但圆周运动是一种加速运动。按经典电磁理论,凡是作加速运动的带电物体必然要连续地以电磁波的形式放出能量,电子的速率将不断变小,从而不能保持在一个半径恒定的圆

周上，也就是说卢瑟福的模型是不稳定的。纯粹的经典物理在这里遇到不可克服的困难。在1913年玻尔(Bohr)初次将量子的概念引入了原子物理，在氢原子问题中得到很大的成功。他的理论是以卢瑟福的模型为基础的，在经典物理中添进了以下两个假设：

(1) 量子条件 电子在稳定的轨道上的运动必须满足

$$\oint p dq = nh \quad (n = 1, 2, 3, \dots).$$

(p 、 q 分别是粒子的角动量和角位置， h 是普朗克常数。)

(2) 频率条件 电子从一个可能的轨道跳跃到另一个可能的轨道，必须将多余或不足的能量分别以电磁辐射的形式释放或吸收，写成公式就是

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

(E_n 和 E_m 分别是原子的原始状态和终了状态的总能量， $h\nu$ 是被释放的光子的能量，若 $h\nu$ 是负值则表示光子是被吸收的。)

从玻尔的理论可以算出氢原子的总能量

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots).$$

这些能量成为一个分立的谱，可以按他们的大小和一些能级相应。将能谱公式和频率条件结合起来就从理论上导出巴耳末的经验公式。玻尔的朴素而明朗的理论在氢原子问题所获得的成功给人很深的印象，指出处理原子问题必须考虑量子的特征。接着索末菲(Sommerfeld)将玻尔的圆形轨道推广到椭圆形轨道的情形，除开得到氢原子的正确能谱外，还突出了角动量的概念在微观理论中的地位。在量子力学诞生

以前的近十年之中，当时许多最卓越的物理学家如玻尔、索末菲、埃仑费斯特(Ehrenfest)、玻恩(Born)等竭尽才智，使用了经典力学和经典电磁理论的全部知识和技巧，试图推广玻尔理论和解决氢原子以外的其他原子，例如氦原子的问题。但没有得到任何实质的进展。

玻尔理论在解决具体问题所遇到的困难，大致有：

(1) 不能定量地处理核外有二个或二个以上的电子的原子的问題；

(2) 不能处理非周期性运动的问题；

(3) 没有完整的讨论发射强度的方法；

(4) 在遇到角动量时有系统的错误，必须将角量子数 l 改成 $\sqrt{l(l+1)}$ ；

(5) 在讨论双原子分子光谱时理论和实验不符。

另外在理论的系统上也有很大的缺陷。玻尔理论是经典物理和量子条件的混合物，量子条件硬性地將轨道固定下来了，但仍然没有消除有加速度的电子在运动中因辐射而损耗能量导致轨道不能稳定的矛盾。

玻尔的功绩在于指出了量子特征在讨论原子结构问题的必要性，但他的理论并没有抓住微观事物的物理本质，因此在处理原子中的最简单的一員——氢原子——所得到的成功带有偶然性。经过无数的努力之后，人们认识到在微观领域中，经典物理是不适用的。

1924—1926 年间，物理学发生了一次质变。在短短的三年之中德布罗意(de Broglie)提出了物质的波粒二象性，海森伯(Heisenberg)和薛定谔(Schrödinger)建立了量子力学，能够真正反映原子层次的动力学规律诞生了。后面一节将介绍德布罗意的工作，在下一章将系统地阐述量子力学的规律。

§ 1.2 几率波(德布罗意波)

在分析光电效应的基础上, 爱因斯坦将光的微粒性的一面提到应有的位置上来, 而德布罗意则是沿着和爱因斯坦相反的途径, 推测微观粒子, 例如电子、质子等也会有波动性的一面。后来实验证明他的想法——物质的波动和粒子的二象性确实反映了微观客体所普遍具有的重要特性。这种波和经典的波的性质有很大的区别, 因而称德布罗意波。后来又认为这种波应该以统计的观点来理解, 所以又称几率波。设以 λ 代表和粒子相应的德布罗意波的波长, E 和 p 分别表示自由粒子的动能和动量, 德布罗意假设光的二象性理论中的两个关系(1.1-1)和(1.1-2)对于微观粒子相应的德布罗意波也能成立, 即

$$E = h\nu, \text{ 或 } E = \hbar\omega, \quad (1.2-1)$$

这里的 $\omega = 2\pi\nu$, $\hbar \equiv h/2\pi$, 符号“ $\equiv$ ”代表“定义为”, 以后类同。

$$p = \frac{h}{\lambda} \equiv \hbar k,$$

$$\hbar \equiv 2\pi/\lambda. \quad (1.2-2)$$

这两个关系称德布罗意公式。

将这两式代到平面波的公式中, 就得到和自由粒子(不受任何外力作用, 因而势能等于零的粒子)相应的德布罗意波的公式。先写出一维的情形:

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= C e^{2\pi i \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right)} = C e^{i(kx - \omega t)} \\ &= C e^{2\pi i \left(-\frac{px}{h} - \frac{E}{h} t \right)}. \end{aligned} \quad (1.2-3)$$