

高等学校教学参考书

量子力学初步

郭敦仁

人民教育出版社

高等学校教学参考书

量子力学初步

郭 敦 仁

人 民 教 育 出 版 社

高等学校教学参考书

量子力学初步

郭敦仁

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

罗田县印刷厂印装

开本 787×1092 1/32 印张 $5 \frac{2}{16}$ 字数 123,000

1978 年 12 月第 1 版 1979 年 6 月湖北第 1 次印刷

印数 1—70,000

书号 13012·085

定价 0.39 元

序

这一简易读本是为大学二、三年级程度、没有学过其他理论物理课程的读者编写的。内容主要是通过对一些实验事实的分析阐述量子力学的基本原理，同时也说明用量子力学处理一些问题的方法及其结果。

本书初稿得到兰州大学钱伯初同志提的许多宝贵意见和修改建议，谨在此表示谢意。还有错误和不妥之处，希望读者不吝指正。

编 者

1978, 9

目 录

一 绪言	1
二 量子力学的实验基础	5
2.1 光的波粒二象性	5
2.2 电子的波粒二象性	9
2.3 德布罗意波	11
三 波函数和波动方程	13
3.1 波函数	13
3.2 电子的波动方程	14
3.2.1 在外力场作用下电子运动的波方程	18
四 金属中自由电子的运动	20
4.1 金属中的自由电子	20
4.2 定态解	21
五 谐振子	29
5.1 经典力学中的谐振运动	29
5.2 量子力学中的谐振子	30
六 氢原子	34
6.1 在有心力场中运动的电子的波方程	34
6.2 波方程角度部分的解 $Y(\theta, \varphi)$	37
6.3 波方程径向部分的解 $R_{nl}(r)$ 能量量子化	40
6.4 氢原子的径向波函数 $R_{nl}(r)$ 和径向几率分布	42
6.5 几率分布与角度的关系	44
6.6 电子云 电流和磁矩	46
七 态迭加原理和力学量的算符表示	51
7.1 态的迭加	51
7.1.1 平面波的迭加	57
7.2 力学量的平均值和算符表示	59
7.2.1 力学量的对易关系	66
7.3 力学量的本征值和本征态 (本征函数)	68

7.3.1 动量的本征值和本征函数	75
7.3.2 角动量的本征值和本征函数	76
八 电子的自旋	84
8.1 电子自旋的实验事实	84
8.2 自旋角动量的本征值和本征态	85
8.2.1 自旋的本征函数	87
8.3 角动量相加 矢量模型	94
九 多电子问题 波函数的对称性	98
9.1 全同粒子系的特性	98
9.2 全同粒子系波函数的对称性	100
9.3 两个电子的自旋波函数	102
十 氢原子 微扰法	106
10.1 氢原子的波方程	106
10.2 微扰法——非简并一级微扰	108
10.3 考虑电子的自旋和波函数的对称性 氢原子的激发态 泡利原理	113
十一 氢分子简介	119
11.1 海特勒-伦敦法	119
十二 量子跃迁 含时间的微扰理论	128
12.1 含时间的微扰理论	128
12.2 光的吸收和发射	132
附录1 谐振子波方程的解 厄密多项式	139
附录2 氢原子波方程的解	143
附录3 傅氏积分 δ-函数 按平面波展开 动量的算 符表示	151
附录4 角动量的本征值	156

一 绪 言

量子力学是关于微观客体(指分子、原子、电子等大小 $\sim 10^{-10}$ 米的物体)运动的理论。它是深入了解物质的结构及其各种特性的基础。

近代物理学的许多部门,其基本理论几乎都依据量子力学的原理,如光谱理论,原子、分子结构及其化学的理论,原子核结构的理论,固体理论,等等。这些理论不仅成功地解释了广泛的现象和实验事实,而且使人们对于一些现象的本质及其发生的规律有了比较正确的和深入的认识,从而能够利用来发展新的生产技术和制出新的、具有各种特殊性能的材料。

量子力学是建立在广泛的实验基础之上的。下面我们简单地介绍一下量子力学发展的背景。

量子理论发展的过程是人们对于微观世界的认识逐步深化的过程。它的发展大致可以分为两个阶段。第一阶段是旧量子论(1900—1923),第二阶段是量子力学(1924—),1930年以后又发展了量子电动力学、量子场论等。

旧量子论是量子力学的前驱。这理论首先提出微观运动中存在着不连续性这一概念——即,某些基本微观过程,如能量、角动量的转换,是以不连续的(即跳跃的)方式进行的。这概念与经典物理学不符;它是根据十九世纪末以来大量的实验事实提出的。

到19世纪末,物理学对世界的认识可以概括如下:宇宙中主要存在两种客体(客观对象)——微粒和场(主要指电磁场,包括光)或波。微粒的运动遵照牛顿运动定律,电磁场则服从麦克斯韦方程。加上统计理论,原则上就可以从电子、原子、分子在电磁场

作用下的微观运动出发来说明物质的结构及其各种宏观属性。

但是,随着生产和实验技术的不断发展,到 20 世纪初,人们从广泛的实验中发现了许多新的现象,而在解释这些现象时,经典物理理论都遇到了巨大的、不可克服的矛盾和困难。其中主要的有以下三个问题:

- 1 黑体辐射
- 2 光电效应
- 3 原子的线光谱和原子结构

在这些方面,人们积累了大量精确的实验数据,从而总结出一些经验规律。这些规律几乎都是经典物理理论所无法说明,甚至根本违背经典理论的。下面我们对此作简单阐述。

1 黑体辐射^①

根据经典电动力学(麦克斯韦理论)和统计力学,可以导出黑体辐射问题中辐射的能量与频率之间的关系式。但是这样推得的公式却与实验结果严重地不相符^②。

经过长期的研究和详细分析,普朗克于 1900 年发现,要得到与实验结果相符的黑体辐射公式,须要假定:对于一定频率 ν 的电磁辐射,物体只能以 $h\nu$ 为能量单元,发射或吸收这一频率的电磁辐射,其中

$$h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ 焦耳} \cdot \text{秒}$$

$$(6.6 \times 10^{-27} \text{ 尔格} \cdot \text{秒})$$

h 是一个普适常数,称为**普朗克常数**,又称为作用量子。

这一假设意味着,物体发射或者吸收电磁辐射的过程不是象

① 参看,例如,史包尔斯基,《原子物理学》,第一卷,第六章,1954,高等教育出版社。

② 参看,例如,王竹溪,《统计物理学导论》,§56,245—252页,1965,人民教育出版社。

经典理论所认为的那样以连续的方式进行,而是不连续地、以不可分割的能量量子($h\nu$)为单元进行的。

2 光电效应^①

普朗克的量子假说虽然成功地解释了黑体辐射的规律,但毕竟是间接的。物体究竟是否确实如此发射和吸收电磁辐射还有待于进一步的直接实验证明。这种实验必须是使人们能够对于有关的微观基元过程作直接分析,从而得出结论,认为这种过程确实是不连续的、跳跃式的。光电效应就是一个典型的这类实验。我们将在后面予以说明。

3 原子的线光谱和原子结构理论——定态的概念^②

本世纪初,人们根据各种实验和分析,得到有关原子结构的下列观念:

原子由带正电的原子核和带负电的电子组成。

原子的大小 $\sim 10^{-10}$ 米(10^{-8} 厘米)。

原子的质量绝大部分集中于原子核;原子核的大小 $\sim 10^{-14}$ 米(10^{-12} 厘米)。

电子在原子核的库仑力的作用下绕原子核运动,如同行星绕太阳运动那样。

这样的原子结构模型(动力学模型),在经典理论中实际是难以立足的。因为根据经典电动力学,作加速运动的电子必然要发射电磁波而逐渐失去能量。这就使电子绕原子核的运动越来越快,轨道则越来越小(请读者自己证明这结果),最终电子会“掉进”原子核中。这样的情况当然不符合原子在正常状态下不发出辐射并且是稳定的这一事实。

此外,按上述模型运动的电子所发出的电磁波,其频谱应是连

① 参看,例如,史包尔斯基,《原子物理学》,第一卷, §§110—111。

② 参看,例如,史包尔斯基,前引书,第七章、第八章。

续的。因为按经典辐射理论，电子所发射的电磁波的频率与电子绕原子核运动的周期有关。既然现在电子绕原子核转动的频率越来越高，而且是连续地变化的，其频谱自然也应是连续的。但实际观察到的原子光谱却是线光谱——即频率是分立的；而且频率的数值及其规律也完全不是经典理论所能说明的。

玻尔于1913年应用量子理论中的不连续性概念，成功地解释了原子的线光谱，并说明了有关原子结构的问题。这理论最基本的一点是关于原子的“定态”的假设，即原子通常处于能量不变的运动状态——定态，不辐射电磁波。只有当原子从一个定态跳跃（跃迁）到另一能量较低的定态时才发出电磁波，其频率 ν 等于这两定态的能量之差被普朗克常数 h 除，即

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

但是玻尔的理论并未说明为什么存在定态。而且，这理论只能用于电子绕原子核转的周期性运动，对于非周期性运动，例如电子同原子核碰撞这一类问题，便无能为力。此外，对于较复杂一些的原子（即使是仅次于氢的氦原子）的结构，理论的推算也与实验结果不甚符合。

旧量子论的这些缺点促使人们进一步去寻求新的、更符合客观事实的理论。量子力学就是在这样的情况下发展和建立起来的。

二 量子力学的实验基础

量子力学的实验基础是物质的波粒二象性。人们首先发现的是光的波粒二象性，随后又发现电子、原子、分子等无不具有波粒二象性。

2.1 光的波粒二象性

量子力学起源于光的量子理论。

从 19 世纪初杨氏的双缝干涉实验开始，到 19 世纪中，大量的实验无可争辩地证明光是一种波动。及至麦克斯韦的电磁理论把关于光的理论也包括进去并得到直接实验证实以后，光的波动性似乎已经是不可动摇的了。但是，光的波动理论虽然成功地说明了一切有关光的传播的问题，却始终没有能够满意地解释有关光的发射和吸收的问题，特别是有关黑体辐射和光电效应问题。正如干涉现象无可置辩地证明光是一种波动，光电效应也同样不容怀疑地证明光具有“粒子”性。下面我们来分析光电效应。

光电效应显示，当一定频率的光照射到某些金属面上时，金属面上会发射出电子，称为光电子。这种电子发射具有下列重要特性：

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面上射出来。如果频率低于 ν_0 ，则无论光多么强，被照射的金属面都不会发射电子。

2 光的强度只决定发射出来的光电子的密度（即单位时间内从单位面积上射出的电子数目），即决定光电流的强度，而不决定发射出来的电子的速度（动能）；决定电子速度（动能）的是照射光

的频率 ν 。

3 当频率足够高的光照射到一定的金属面上时,光电子几乎是立刻($\sim 3 \times 10^{-9}$ 秒)射出的,而不论光是多么弱。

所列举的光电效应的这三个特性都是与光的波动理论相矛盾的,因而也是经典的光的电磁理论所不能解释的。例如,根据光是电磁波的理论来计算,强度为 10^{-6} 瓦/米² 的光照在金属钠上,由于光能是分布在波阵面上的,需要大约 10^7 秒(~ 115 天!)才能使金属钠中的电子获得足够的能量而从表面上脱逸出来。

爱因斯坦于 1905 年,依照普朗克的量子假说,提出光子理论,认为光是一种微粒——光子。频率为 ν 的光,每个光子的能量为 $h\nu$, h 是前面说到过的普朗克常数。根据这理论,光电效应就可以很简单地得到说明:当金属中的电子吸收一个频率为 ν 的光子时,它立刻获得了这光子的全部能量 $h\nu$ 。如果这能量大于电子摆脱金属表面的约束而需要做的功(脱出功) W ,电子就会从金属中飞逸出来,出来后的最大动能是

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

其中 m 是电子的质量, v 为其速度, $\nu_0 = W/h$ 称为光电效应的“临阈频”。(2-1)式左方电子的动能是可以测量的。如果把测得的动能与照射光的频率的关系用图线画出来,应当是一条如图 2-1 所示的直线:直线与 ν 轴的交点(截距)等于临阈频 ν_0 ,直线的斜率等于 $\frac{1}{2}mv^2$ 。实验结果完全证实了(2-1)式,而且所得斜率 h 的数值与黑体辐射问题中普朗克常数之值一致。

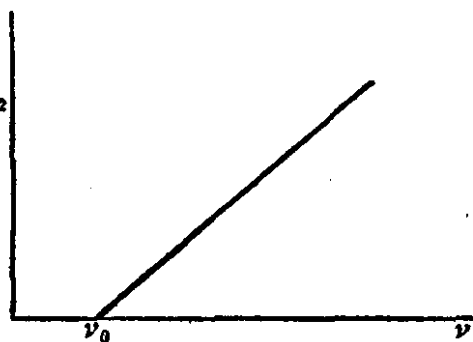


图 2-1

从(2-1)式可以看到,光电子的动能(速度)只与照射光的频率

有关而与光强无关。这理论也说明为什么光强决定着光电流的大小,因为根据光子的概念,光强代表单位时间内落在被照射的金属表面单位面积上的光子数,由此而发射出来的相应电子数(因之光电流)当然是与此成比例的。此外,按照这理论所说的光电子发射机制,光电子自然应在光照射到金属面上时几乎立刻发射出来。

爱因斯坦的光子理论比普朗克的理论进了一步,认为电磁辐射——光,不仅是在发射和吸收时以能量量子为单位,而且本身就是真空中以速度 c (光速 $= 3 \times 10^8$ 米/秒) 运动着的“粒子”——光子。频率为 ν 的光子不仅具有能量 $E = h\nu$, 而且还同普通的运动质点那样具有动量 p ; p 与 E 的关系是

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (2-2)$$

其中 $\lambda = c/\nu$ 是波长。这个理论还为许多其他实验事实如康普顿效应所证实。康普顿效应还证明,在微观基元过程中,能量、动量守恒定律仍成立^①。

但是,如果电磁辐射确是一簇光子——微粒,那怎么解释光的衍射和干涉现象呢?为了说明光的微粒性和波动性这两重性格之间的尖锐矛盾,我们分析一下光的双缝干涉实验。

光从光源 L 出发,通过双缝 s_1 和 s_2 照射到感光屏(例如光电屏) S 上。如果遮住 s_2 ,则屏上光强的分布,如图 2-2(a) 中曲线 P_1 所表示的那样,是单缝 s_1 产生的衍射花样。如果遮住 s_1 而让光从 s_2 通过,则屏上光强的分布由同图中的 P_2 表示。当两缝同时开启时,如果光是通常所理解的粒子束,那末很难设想这边一个缝的启闭如何会影响通过另一缝的粒子的运动,因而屏上光强的分布应当如图 2-2(b) 中曲线 P 所表示的那样,是 P_1 和 P_2 的简单迭加——光强(光子数)相加。但是大家都知道,实际观测到的不是

① 参看,例如,史包尔斯基,《原子物理学》, §§117—121。

这样的分布 P , 而是如图 2-2(c) 所示的分布 P' ; 那是由振幅^①(不是光强)迭加而产生的干涉花样。

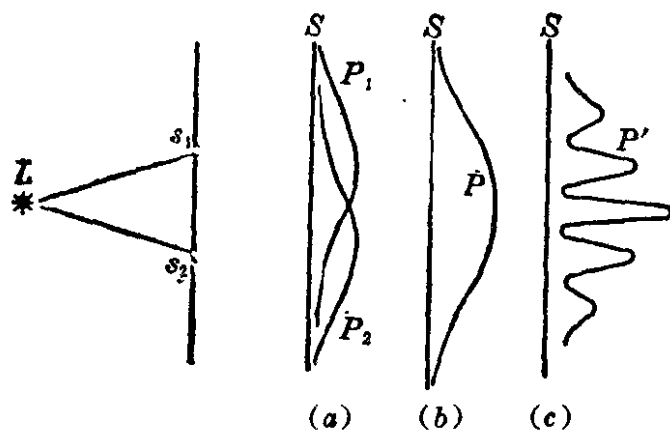


图 2-2

那末, 是否有这种可能: 观测到的干涉花样是由分别通过两缝的不同光子以某种方式相互干涉而产生的呢? 为了判明这一点, 有人做了实验, 把光的强度减弱到这样的程度, 使得不能有两个光子同时通过双缝。这样, 所设想的、分别通过两缝的两个光子互相干涉的情况将不会发生, 因而也就不可能产生干涉花样。但事实并不如此。观察到的是: 时而在屏 S 上的这一点感受到一个光子的到达, 时而在另一点感受到一个光子。在曝光时间足够长之后, 这些初看起来似乎是杂乱无章的感光点的分布恰好形成同原先一样的干涉花样 P' 。因此, 如果光确是光子, 那么干涉现象只能是由一个个光子自身的相干而产生的。光子的这一自身能够起相干作用的性能显然不是经典概念中的“粒子”所具有的。

如何解决光的这种波粒二象性矛盾呢? 现今比较为大多数人所接受的观点是: 光由光子组成; 频率为 ν 的光的每一光子具有能量 $h\nu$ 和动量 $h\nu/c = h/\lambda$ 。光子的运动遵从麦克斯韦的电磁场方程, 呈现波动性(因此自身能发生干涉), 但不是经典意义下的波, 而是一种具有统计规律性的波: 一个光子在某处出现的几率

① 这里所说的振幅包含位相因子在内。

与该处的光强(正比于经典电磁理论中电矢量或磁矢量振幅的平方)成正比。但出现时必是整个的光子,而不能是一个光子的一部分。光的干涉现象是这种“几率波”相干的结果——亮纹处是光子出现的几率最大的地方,暗纹处则是光子出现的几率最小的地方。

这样的统计性理论能够统一地解释干涉现象和光电效应。例如在双缝实验中(图 2-2), 设 S 是一个光电屏。从光源 L 发出的每一光子, 按电磁波理论所给出的几率(与光强成正比), 除了被挡住以外, 有可能通过双缝中的 s_1 , 也有可能通过 s_2 ^①, 即相应的几率波有一部分通过 s_1 , 一部分通过 s_2 , 通过后这两部分波互相干涉, 而光子则按波的干涉所产生的几率(光强)分布, 出现在光电屏上的这一点或那一点, 同时按光电效应的规律[(2-1)式]发射光电子。

习 题

试按几率波的观点说明光子在介质分界面上的反射和折射。

2.2 电子的波粒二象性

波粒二象性不仅为光子所具有, 它也是电子、原子、分子等通常在经典物理学中认为是物质的微粒所普遍具有的性质。只是由于相应的波长一般非常短(见下), 其波性(指能够产生干涉、衍射)在通常条件下不显现出来而已。

最早从实验上发现电子的波性是在 1927 年。戴维孙-革末发现, 当电子束在镍单晶表面上反射时, 有干涉(衍射)现象产生(图 2-3)。图 2-4 所示是一束 54eV 的电子垂直地射在镍单晶面上。反射出来的电子表现出显著的方向性——在同入射束成 50° 角的方向上反射出来的电子数目最大。这同 X 光在晶体表面上反射时所

① 在对称放置的情况下几率相等。

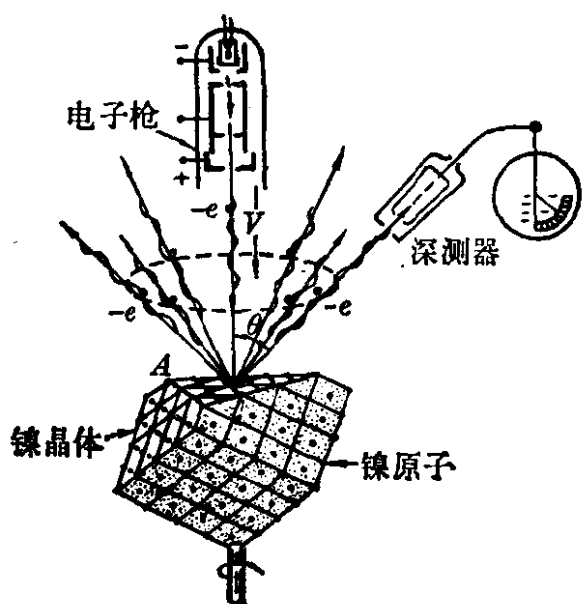


图 2-3

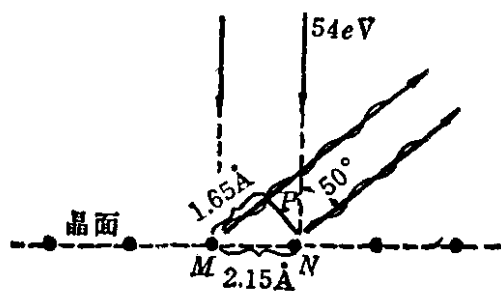


图 2-4

产生的衍射类似，只能用电子具有波性来解释。设入射(电子)波的波长为 λ ，则衍射花样的第一极大的角度 θ_m 由下式给出：

$$d \sin \theta_m = \lambda \quad (2-3)$$

其中 d 是晶格常数；在图2-4中 $d=2.15\text{\AA}$ 。(2-3)式的关系很容易从图2-4看出。从晶体表面相邻两原子(离子)所散射出来的波，如果在 θ_m 方向上光程差为 λ ，就会加强而产生极大。由这公式可算出54eV的电子束的相应波长 $\lambda=2.15 \times \sin 50^\circ = 1.65\text{\AA}$ 。早在1924年，德布罗意就提出了关于物质波的假说(见下节)——其波长与动量的关系是

$$\lambda = h/p \quad (2-4)$$

用这关系计算出来的波长同上面的实验结果一致，因为能量 $E=54\text{eV}$ 的电子的动量 $p=(2mE)^{1/2}=(2 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 54 \times 1.6 \times 10^{-19})^{1/2}=3.97 \times 10^{-24}$ 千克·米/秒。于是有 $\lambda=6.6 \times 10^{-34}/(3.97 \times 10^{-24})=1.66 \times 10^{-10}$ 米 $=1.66\text{\AA}$ 。

1928年以后，人们还摄得电子束通过薄云母片或金属箔所产生的衍射花样的照片^①，与X光通过这类物体时所产生的衍射花

① 参看，例如，史包尔斯基，《原子物理学》，415页。

样完全类似,而且由此测得的波长也同用公式(2-4)算出来的相符。

2.3 德布罗意波

德布罗意在光的波粒二象性的启示下,根据经典质点力学同几何光学十分相似这一特点,在1923—1924年提出物质波的假说:一个能量为 E 、动量为 p 的质点同时也具有波性,其波长 λ 由动量 p 确定,频率 ν 则由能量 E 确定如下:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \nu = \frac{E}{h} \quad (2-5)$$

这与 2.1 节(2-2)式关于光子的公式完全相同,其中的第一个公式是可以直接由实验来检验的。计算所得结果与实验相符已见上节。

1928 年以后,进一步的实验还发现,不仅是电子具有波性,其他一切微观客体如原子、分子、质子、中子、 α 粒子以至分子等也不不具有类似的波性,其波长同用公式(2-5)计算出来的完全一致。这样就终于肯定了关于物质波的假说,认为波粒二象性是一切物质(包括电磁场)所普遍具有的属性。

又从上述德布罗意波的波长的数量级可以理解为什么物质波的存在长期未被人们发现。因为一般来说,宏观物体的相应波长都非常短,在通常条件下是不会显出其波性的。

习 题

1 设电子由电位差 V 加速,打在金属靶上产生光(光子)。假定一个电子的动能全部化为一个光子,求使光子的波长分别为 $5000\text{\AA}$ (可见光), $1\text{\AA}$ (X光), $0.001\text{\AA}$ (γ 射线)所需的电位差。

2 求下列各粒子的德布罗意波长:

α 能量为 100 eV 的自由电子(质量 $= 9.1 \times 10^{-31}$ 千克)