



量子力学 现代物理学丛书

言 编著

量子力学

上册

科学出版社

现代物理学丛书

量子力学

上册

曾谨言 编著

科学出版社

1984

内 容 简 介

本书系统地讲述量子力学的基本概念、原理以及对一些重要问题的处理,包括常用的近似方法。第一章介绍量子力学发展简况;第二和第四章分别阐述基本原理;出自教学法的考虑,中间插入第三章一维定态问题;第五章讨论对称性与守恒定律;第六、七、八章主要论述粒子在中心力场和电磁场中的运动以及自旋,它们是研究分子、原子、固体物理、原子核及基本粒子等都要涉及的重要问题。下册着重讲述近似方法(包括定态微扰论、跃迁、散射及多体问题的近似处理方法)及常用的工具(包括角动量理论及二次量子化方法)。还有两章分别讲述量子力学与经典力学的关系及相对论量子力学。每章末附有相当数量的习题;书中还有许多问题及思考题

本书可作为物理专业及有关专业量子力学的教材或参考书,也可供研究生、教师和科研工作者参考

现代物理学丛书

量子力学

上册

曾谨言 编著

责任编辑 陈菊华

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1981年7月第一版 开本:850×1168 1/32

1984年5月第三次印刷 印张:9 5/8

精 7,451—10,550 插页:精 3 平 1

平 17,651—27,450 字数:249,000

统一书号:13031·1586

本社书号:2178·13-3

定价: 布脊精装 2.40 元
平 装 1.85 元

序 言

量子力学是在人类的生产实践和科学实验深入到微观物质世界领域的情况下，在二十世纪初到二十年代的一段时间中建立起来的。人们从实践中发现，在原子领域中，粒子的运动行为与日常生活经验有质的差异，在这里我们碰到一种新的自然现象——量子现象，它们的特征要用一个普适常数——普朗克常数 h 来表征。经典物理学在这里碰到了无法克服的矛盾，而量子力学的概念与规律就是在解决这些矛盾的过程中逐步揭示出来的。

但是，不能认为量子力学规律与宏观物质世界无关。事实上，量子力学的规律不仅支配着微观世界，而且也支配着宏观世界¹⁾，可以说全部物理学都是量子物理学的²⁾。已被长期实践证明的描述宏观自然现象的经典力学规律，实质上不过是量子力学规律的一个近似。一般说来，在经典物理学中不直接涉及物质的微观组成问题，因而量子效应并不显著，所以经典力学是一个很好的近似。例如行星绕太阳的运动，与氢原子中电子绕原子核的运动相似，都受量子力学规律支配，但对于前者，量子效应是微不足道的（角动量 $m\nu R \gg h$ ， m 是行星质量， ν 是速度， R 是轨道半径），因此，经典力学规律被证实是相当正确的。

但有一些宏观现象，量子效应也直接而明显地表现出来。例如，极低温下（ ν 很小）的超导现象与超流现象；又例如白矮星及中子星等高密度（ R 很小）的星体以及常温、常压、常密度情况下质量 m 很小的粒子系（例如金属中的电子气），量子效应都很显著，不能忽视。因此，经典力学与量子力学适用范围的分界线，应当根据

1) R. J. Finkelstein, *Nonrelativistic Mechanics* (1973), Introduction.

2) E. H. Wichmann, *Quantum Physics* (Berkeley Physics Course, Vol. 4), chap. 1.

量子效应重要与否来划分。

量子力学规律的发现,是人们对于自然界认识的深化。量子力学,特别是非相对论量子力学的基本规律与某些基本概念,从它们建立到现在的五十多年中,经历了无数实践的考验,是我们认识和改造自然界所不可或缺的工具。由于量子力学所涉及的规律极为普遍,它已深入到物理学的各个领域,以及化学及生物学的某些领域。现在,可以说,要在物理学的任何领域进行认真的工作,没有量子力学是不可思议的。因此,量子力学已成为现代物理学的理论基础。

当然,与任何一门自然科学一样,量子力学也只是在不断发展中的相对真理。从量子力学建立以来,对它的某些基本概念以及对其基本规律的一些看法,始终存在着不同见解的争论。这需要通过进一步的科学实践以及揭示新的矛盾逐步加以解决。这些问题在我们的课程中将不予涉及。

基本概念与原理是学习量子力学的难点。对这部分内容的安排与讲法,在本书中作了一些新的尝试,一方面尽可能地符合初学者的认识过程,另一方面也兼顾理论的系统性及历史发展的线索。而在讲述典型问题的处理及近似方法时,则力求简练与实用。本书列出的问题及思考题,是直接配合有关章节学习的,读者最好把它们都作出。为了适应不同程度读者的要求,每章末还附有数量较多的习题,作为教材使用时只需选用其中 $1/3$ 就可以了。

本书分为上、下两册出版。上册内容分为八章,即:一、量子力学发展简况;二、波函数与波动方程;三、一维定态问题;四、力学量用算符表达;五、对称性及守恒定律;六、中心力场;七、粒子在电磁场中的运动;八、自旋。下册内容也分为八章,即:九、定态微扰论;十、散射问题;十一、量子跃迁;十二、多粒子体系;十三、量子力学与经典力学的关系;十四、角动量理论初步;十五、二次量子化;十六、相对论量子力学。另外在书末有数学附录,习题答案和索引。作教材使用时,打*号的章节可略去。

本书是根据作者在北京大学所编《量子力学讲义》修改而成。

对原讲义上册部份，王竹溪先生及郭敦仁先生曾提出过许多宝贵意见。在这次修订过程中，承胡济民先生仔细审阅全稿，其中有关章节还分别请彭宏安，齐辉，程檀生，杨新华，林纯镇及吴崇试等同志看过。不少过去看过和使用过《讲义》的同志，也提出过许多宝贵意见，使作者在修改时获益不浅。作者在此一并表示感谢。由于时间仓促及作者水平所限，错误与不妥之处一定不少，希读者指出，以便再版时修正。

目 录

序言	i
第一章 量子力学发展简况	1
1.1 经典物理学碰到了哪些严重困难?	1
1.2 普朗克-爱因斯坦的光量子论	6
1.3 玻尔的量子论	11
1.4 量子力学的建立	13
第二章 波函数与波动方程	16
2.1 物质波的提出	16
2.2 波函数的统计诠释	21
(1) 波动-粒子两重性矛盾的分析	21
(2) 几率波;多粒子系的波函数	23
(3) 动量分布几率	30
(4) 测不准关系	32
(5) 力学量的平均值与动量算符的引进	36
2.3 态叠加原理	39
(1) 量子态及其表象	39
(2) 态叠加原理	40
(3) 光子的偏振态的叠加	42
2.4 薛定谔方程	44
(1) 方程的引进	44
(2) 方程的讨论	46
习题	54
第三章 一维定态问题	58
3.1 方位势	60
(1) 无限深方势阱;分立谱	60
(2) 有限深对称势阱;宇称	62

(3) 束缚态与分立谱的讨论	66
3.2 一维散射问题	74
(1) 方势垒的穿透	74
(2) 方势阱散射	79
3.3 一维谐振子	84
*3.4 周期场中的运动	90
*3.5 均匀场中的运动	97
(1) 电子在均匀电场中的运动	97
(2) 重力场中粒子的运动	100
习题	104
第四章 力学量用算符表达	109
4.1 算符的一般运算规则	109
4.2 厄密算符的本征值与本征函数	119
4.3 共同本征函数	124
(1) 测不准关系的严格证明	124
(2) 共同本征函数	125
(3) 角动量 ($\hat{L}^2, \hat{L}_z$) 的共同本征态; 球谐函数	128
(4) 力学量完全集	131
4.4 连续谱本征函数的“归一化”	136
4.5 量子力学的 <u>矩阵形式</u> 及表象变换	143
(1) 量子态的不同表象; 幺正变换	143
(2) 力学量(算符)的矩阵表示	147
4.6 狄喇克符号	154
习题	160
第五章 对称性及守恒定律	167
5.1 力学量随时间的变化	167
(1) 力学量平均值随时间的变化; 守恒量	167
(2) 力学量随时间的变化; 海森伯表象	170
*5.2 对称性与守恒定律	172
*5.3 空间反射不变性与宇称守恒	176
*5.4 空间的均匀性与各向同性	181
*5.5 时间的均匀性与能量守恒	187
5.6 全同粒子多体系; 交换对称性	189
5.7 全同粒子系的波函数	192

习题	201
第六章 中心力场	205
6.1 一般描述	205
6.2 球方势阱	209
(1) 无限深球方势阱	209
(2) 有限深球方势阱	213
6.3 库仑场; 氢原子	215
6.4 三维各向同性谐振子场	228
习题	234
第七章 粒子在电磁场中的运动	238
7.1 有电磁场情况下的薛定谔方程	238
7.2 均匀磁场	243
(1) 正常塞曼效应	243
*(2) 均匀磁场中带电粒子的运动	246
*7.3 超导现象	248
习题	256
第八章 自旋	257
8.1 电子自旋	257
8.2 总角动量	264
8.3 碱金属光谱的双线结构及反常塞曼效应	274
8.4 自旋单态与三重态	280
8.5 元素周期表	283
8.6 原子核的壳结构	288
习题	293

第一章 量子力学发展简况

1.1 经典物理学碰到了哪些严重困难?

十九世纪末与二十世纪初,经典物理学理论(牛顿力学、热力学及统计物理学、电动力学)一方面被认为发展到了相当完善的地步,但另一方面又在生产与科学实验面前遇到了不少严重的困难。几个主要的困难是:

(1) 黑体辐射问题;普朗克公式

冶金高温测量技术及天文学等方面的需要,推动了对热辐射的研究。例如,基尔霍夫(G. Kirchhoff)定律(辐射吸收与发射率之比的关系,1859)、斯忒藩(J. Stefan)四次方律(1884)等相继提出。到十九世纪末,已认识到热辐射与光辐射都是电磁波。开始研究辐射能量在不同频率范围中的分布问题,特别是对黑体(空窖)辐射进行了较深入的理论上和实验上的研究。

完全黑体(空窖)在与热辐射达到平衡时,辐射能量密度 E ,随频率 ν 的变化曲线如图1.1所示。 $E_\nu d\nu$ 表示空窖单位体积中频率在 $(\nu, \nu + d\nu)$ 间的辐射能量。维恩(W. Wien, 1894)从分析实验数据得出的经验公式为¹⁾

$$E_\nu d\nu = c_1 \nu^3 e^{-c_2 \nu / T} d\nu, \quad (1)$$

c_1 与 c_2 是两个经验参数, T 为平衡时的温度。除了低频部分外,公式与实验曲线符合得不错。

关于黑体(空窖)辐射的能量分布,用经典电磁理论及统计物理学来处理,是有很确切的结果的,即瑞利(J. W. Rayleigh, 1900)

1) E. U. Condon, *Physics Today*, 1962, No. 10, 对此有详细论述。

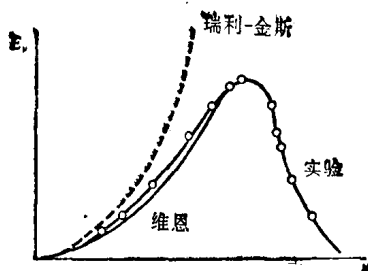


图 1.1

得出的公式,称为瑞利-金斯公式¹⁾:

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi}{c^3} kT \nu^2 d\nu, \quad (2)$$

其中 c 为光速, $k = 1.38 \times 10^{-16}$ 尔格/度是玻耳兹曼常数. 此公式在低频部分与实验曲线还比较符合. 但当 $\nu \rightarrow \infty$ 时, $E_\nu \rightarrow \infty$ 是发散的,与实验明显不符(所谓“紫外发散困难”).

在瑞利-金斯公式及维恩经验公式基础上,普朗克 (Planck, 1900) 进一步分析实验曲线,得到了一个很好的经验公式²⁾,即有名的普朗克公式:

$$E_\nu d\nu = \frac{c_1 \nu^3 d\nu}{c_2 \nu^5/T - 1}. \quad (3)$$

不难看出,当 $\nu \rightarrow \infty$, 此公式趋于维恩公式(1),而当 $\nu \rightarrow 0$ 时,

$$E_\nu d\nu \approx \frac{c_1}{c_2} \nu^3 T d\nu,$$

与瑞利-金斯公式(2)形式相同 ($c_1/c_2 = 8\pi k/c^3$).

普朗克提出这个公式后,许多实验物理学家立即用它去分析了当时最精确的实验数据,发现符合得非常好²⁾. 他们认为,这绝非偶然的巧合,在这公式中一定蕴藏着一个非常重要但是尚未被

1) 参阅 王竹溪,《统计物理学导论》(1957), § 41.

2) 参阅 E. U. Condon, *Physics Today* (1962), No. 10, p. 37.

人们揭示出的科学原理。

(2) 光电效应

十九世纪末,由于电气工业的发展,稀薄气体放电现象开始引起人们注意。汤姆孙(J. J. Thomson 1896)通过气体放电现象及阴极射线的研究发现了电子。在此之前,赫兹(H. Hertz, 1888)发现了光电效应,但对其机制还不清楚。直到电子发现后,才认识到这是由于紫外线照射,大量电子从金属表面逸出的现象。经过实验研究,发现光电效应呈现下列几个特点:

(a) 对于一定的金属材料做成的(表面光洁的)电极,有一个确定的临界频率 ν_0 。当照射光频率 $\nu < \nu_0$ 时,无论光的强度多大,不会观测到光电子从电极上逸出。

(b) 每个光电子的能量只与照射光的频率 ν 有关,而与光强度无关。光强度只影响到光电流的强度,即单位时间从金属电极单位面积上逸出的电子的数目。

(c) 当入射光频率 $\nu > \nu_0$ 时,不管光多微弱,只要光一照上,几乎立刻($\sim 10^{-9}$ 秒)观测到光电子。这与经典电磁理论计算结果很不一致。

以上三个特点,(c)是定量上的问题,而(a)与(b)在原则上无法用经典物理学来解释。

(3) 原子的线状光谱及其规律

最原始的光谱分析始于牛顿(十七世纪),但直到十九世纪中叶,人们把它应用于生产后才得到迅速发展。例如本生(R. W. Bunsen)与基尔霍夫等人开始利用不同元素所特有的标志谱线来做微量元素的成分分析。元素铷(Rb)与铯(Cs)就是根据光谱分析发现的。

由于光谱分析积累了相当丰富的资料,不少人对它们进行了整理与分析。1885年,巴耳末发现,氢原子可见光谱线的波数

$\tilde{\nu} \left(= \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}, \lambda \text{ 为波长} \right)$ 具有下列规律(见图 1.2):

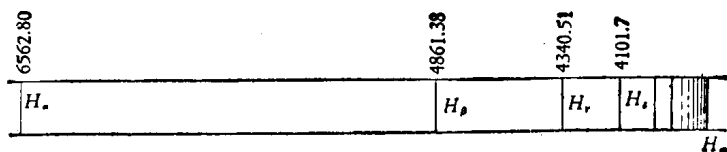


图 1.2 氢原子光谱 (Balmer 线系)

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5, \dots, \quad (4)$$

$R = 109677.581 \text{ 厘米}^{-1}$. (里德伯常数)

巴耳末公式与观测结果的惊人符合, 引起了光谱学家的注意. 紧跟着就有不少人对光谱线波长(数)的规律进行了大量分析. 例如里德伯对碱金属元素的光谱进行过仔细分析, 发现它们可以分为主线系(p)、锐线系(s)及漫线系(d)等几个线系. 每一线系的各条谱线的波数, 都有与(4)式类似的规律. 里兹(W. Ritz 1908)的组合原则对此作了更普遍的概括. 按此原则, 每一种原子都有它特有的一系列光谱项 $T(n)$, 而原子发出的光谱线的波数 $\tilde{\nu}$, 总可以表成两个光谱项之差:

$$\tilde{\nu}_{mn} = T(m) - T(n), \quad (5)$$

其中 m, n 是某些整数. 显然, 光谱项的数目比光谱线的数目要少得多.

这样, 人们自然会提出以下一系列问题: 原子的线状光谱产生的机制是什么? 这些谱线的波长(数)为什么有这样简单的规律? 光谱项的本质又是什么?……

(4) 原子的稳定性

1895 年, 伦琴发现了 X 射线. 1896 年, 贝克勒耳(A. H. Becquerel)从铀盐发现了天然放射性(后来弄清楚, 这些天然放射线由 α 、 β 及 γ 三种射线组成). 1898 年, 居里夫妇发现了放射性元素钋与镭.

电子与放射性的发现揭示出: 原子不再是物质组成的永恒不

变的最小单位,它们具有复杂的结构,并可互相转化。原子既然可以放出带负电的 β 粒子来,而原子又是中性的,那么原子是怎样由带负电的部分(电子)与带正电的部分结合起来的?这样,原子的内部结构及其运动规律的问题就提到日程上来了。

汤姆孙(1904)曾经提出如下模型:正电荷均匀分布在原子中(原子大小 $\sim 10^{-8}$ 厘米),而电子则作某种有规律的排列。1911年,卢瑟福用 α 粒子去打击原子,研究碰撞后散射出去的 α 粒子的角分布,并与模型计算值比较,发现汤姆孙模型无法解释大角度散射。他提出:原子中正电部分集中在很小区域中($< 10^{-12}$ 厘米),原子质量主要集中在正电部分,形成“原子核”,而电子则围绕它运动(与太阳系很相似),这就是今天众所周知的“原子有核模型”。

由于电子在原子核外作加速运动,而按经典电动力学,加速运动的带电粒子将不断辐射而丧失能量。因此,围绕原子核运动的电子,终究会大量丧失能量而“掉到”原子核中去。这样,原子也就“崩溃”了。但现实世界表明,原子是稳定地存在着。矛盾尖锐地摆在面前,怎样解决呢?

(5) 固体与分子的比热问题¹⁾

固体中每个原子在其平衡位置附近作小振动,可以看成是具有三个自由度的粒子。按照经典统计力学,其平均动能与势能均为 $\frac{3}{2}kT$,总能量为 $3kT$ 。因此,一克原子固体物质的平均热能为 $3NkT = 3RT$ ($N = 6.023 \times 10^{23}$ 是阿伏伽德罗数, $R = Nk$ 称为气体常数)。因此,固体的定容比热为

$$C_v = 3R \approx 5.958 \text{ 卡/度},$$

此即杜隆-珀替经验定律(1819)。但后来实验发现,在极低温下,固体比热都趋于0,如图1.3所示。这原因是什么?此外,若考虑到原子由原子核与若干电子组成,为什么原子核与电子的这样多

1) 参阅 王竹溪,《统计物理学导论》(1957), § 18, 19.

自由度对于固体比热都没有贡献？

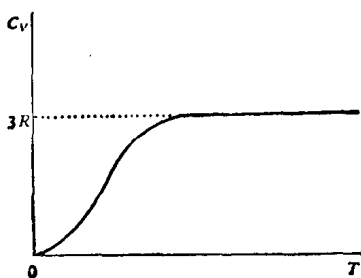


图 1.3 固体比热

于 60°K 后，它们的比热都下降到 3 卡/度左右。这原因又是什么？

量子理论就是在解决这些生产实践和科学实验同经典物理学的矛盾中逐步建立起来的。

多原子分子的比热也存在类似的问题。例如双原子分子 (N_2 , O_2 , H_2 , CO 等)，可以认为有 5 个自由度 (三个平动自由度及两个转动自由度)，比热应该为 $\frac{5}{2}R \sim 5$ 卡/度。在常温下，观测结果的确与此相近。但在温度低

1.2 普朗克-爱因斯坦的光量子论

历史上，量子理论首先是在黑体辐射问题上突破的¹⁾。按照经典物理理论，对这个问题得到的结果 (瑞利-金斯公式)，与实验有明显矛盾。另一方面，普朗克找到的黑体辐射公式与实验符合得非常好，这促使他进一步去探索这公式所蕴含的更深刻的本质。1900 年，经过将近两个月的探索，他发现，如果作下列假设，就可以在理论上解释他所找到的经验公式²⁾。这个假设是：对于一定频率 ν 的电磁辐射，物体只能以 $h\nu$ 为单位吸收或发射它 (h 为一个普适常数³⁾)。换言之，吸收或发射电磁辐射只能以“量子”的方式进行，每个“量子”的能量为

$$\epsilon = h\nu.$$

1) M. Planck, *Ann. der Physik*, 4 (1901), 553.

2) 参阅 E. T. Whittaker, *A History of the Theories of Aether and Electricity* (1951), chap. 3, 或王竹溪,《统计物理学导论》(1957), § 42.

3) $h = 6.626 \times 10^{-27}$ 尔格·秒。

这种吸收或发射电磁辐射能量的不连续性概念，在经典力学中是无法理解的。所以尽管普朗克的假设可以解释他的与实验符合得非常好的公式，却并未引起很多人的注意¹⁾。

首先注意到量子假设有可能解决经典物理学所碰到的其它困难的是爱因斯坦²⁾。他在1905年用普朗克的量子假设去解决光电效应问题，进一步提出了光量子概念³⁾，即认为辐射场由光量子组成，每一个光量子的能量与辐射场的频率的关系是

$$E = h\nu, \quad (1)$$

并根据狭义相对论以及光子以光速 c 运动的事实得出，光子的动量 p 与能量 E 有如下关系：

$$p = E/c,$$

因此，光子的动量 p 与辐射场的波长 λ 有下列关系：

$$p = h/\lambda. \quad (2)$$

当采用了光量子概念之后，光电效应问题立即迎刃而解。当光量子射到金属表面时，一个光子的能量可能立即被一个电子吸收。但只当入射光频率足够大，即每一个光子的能量足够大时，电子才可能克服脱出功 A 而逸出金属表面⁴⁾。逸出表面后，电子的动能为

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - A. \quad (3)$$

当 $\nu < \nu_0 = A/h$ (临界频率) 时，电子无法克服金属表面的引力而从金属中逸出，因而没有光电子发出。

爱因斯坦(1907)还进一步把能量不连续的概念用到固体中原

1) 例如 J. W. Gibbs, *Statistical Mechanics* (1902) 及 J. H. Jeans, *Kinetic Theory of Gases* (1904) 两书均未提及普朗克的工作。

2) A. Einstein, *Annalen der Physik*, 17 (1905), 132.

3) 后来所用的“光子”(photon)一词是1926年由 G. N. Lewis (*Nature*, 18, Dec. 1926) 才提出的。但此概念的实质在爱因斯坦一文中已给出。

4) 两个或多个光子同时被一个电子吸收的可能性是微不足道的，实际上不会出现。

子的振动上去,成功地解决了固体比热在温度 $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$ 时趋于 0 的现象。这时,普朗克的光的能量不连续性概念才引起很多人注意。

在这里可以看到,人们对于光的本性的认识是螺旋式上升的。早期,牛顿认为光是由微粒组成的(微粒说)。惠更斯倡议的光的波动说,只是在十九世纪二十年代经过菲涅耳、杨氏等人的光的干涉与衍射实验证实之后,才为人们普遍承认。到十九世纪下半叶,经过麦克斯韦、赫兹等人的工作,肯定了光是电磁波。而从光电效应及黑体辐射所揭示出来的困难,又促使人们重新认识到光的粒子性一面。但普朗克-爱因斯坦的光量子论决非牛顿微粒说的简单复归,而是认识上的一个大飞跃。光是粒子性与波动性矛盾的统一体。从普朗克-爱因斯坦关系式(1)和(2)中就可以看到,作为一个“粒子”的光量子的能量 E 和动量 p ,是与电磁波的频率 ν 和波长 λ 不可分割地联系在一起的。在不同的条件下,主要矛盾方面会发生转化。例如在干涉和衍射实验的条件下,波动性就成为主要的矛盾方面,光就表现出象“波”;而在原子吸收或发射光的情况下,粒子性就成为主要的矛盾方面,光就表现出象“粒子”。

光量子概念及普朗克-爱因斯坦关系式,在后来(1923)的康普顿散射实验中得到了直接的证实¹⁾。早在 1912 年,萨德勒(C. A. Sadler)及米香(A. Meshan)就发现 X 射线被轻原子量的物质散射后,波长有变长的现象。康普顿建议把这种现象看成 X 射线的光子与电子碰撞而产生的。假设在碰撞过程中能量与动量是守恒的,由于反冲,电子带走一部分能量与动量,因而散射出去的光子的能量与动量都相应减小,即 X 射线频率变小而波长增大,如图 1.4 所示。

在碰撞前电子速度很小,可视为静止。而且电子在原子中的束缚能,相对于 X 射线束中的光子能量,也很小²⁾,因此可以视为自

1) A. H. Compton, *Phys. Rev.*, 22 (1923), 409.

2) 实验上,常选用电子束缚能很小的物质,如石蜡。