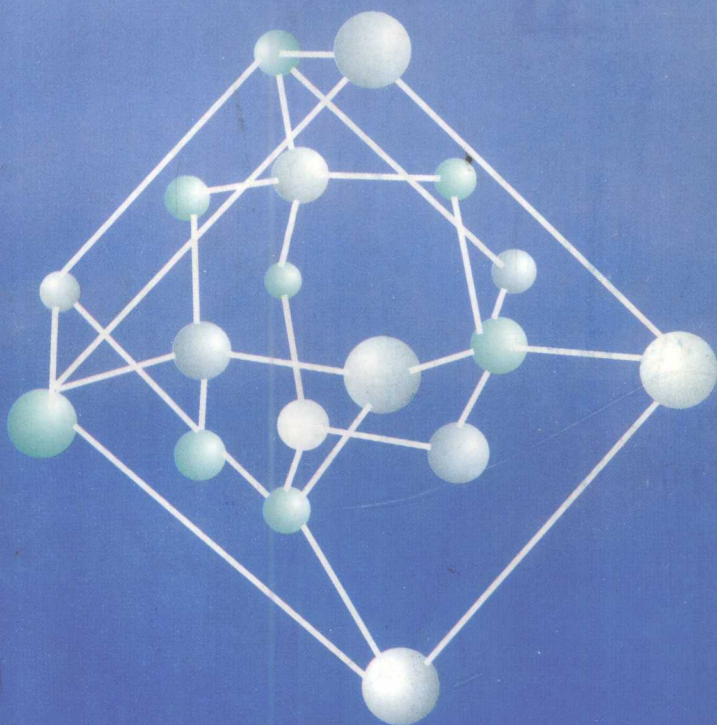


高等学校教学用书

# 简明量子力学

JIAN MING LIANG ZI LI XUE

刘文杰 潘忠诚



天津科技翻译出版公司

高等学校教学用书

# 简明量子力学

刘文杰 潘忠诚

天津科技翻译出版公司

# 简明量子力学

编 者 刘文杰 潘忠诚

责任编辑 张毓青

\* \* \*

天津科技翻译出版公司出版

邮政编码 300192

全国新华书店经销

三河市印刷厂印刷

\* \* \*

开本:850×1168 1/32 印张:7.75 字数:200千字

1997年12月第1版 1997年12月第1次印刷

印数:1000册

ISBN 7-5433-1002-3

N·97 定价:11.80元

# 前 言

本书是在河北工业大学刘文杰教授的量子力学讲义和我的讲稿基础上加工而成的。

众所周知,量子论与相对论是 20 世纪物理学的重大成就。它们虽然建立在经典物理学基础之上,却使物理学无论在思想观念上,还是在实际成就上都发生了根本性的变化,使其面貌彻底改观。从此,物理学被划分为经典物理学与近代物理学。

1900 年,普朗克提出量子假设,至 20 年代建立起量子力学。与经典物理学反映宏观世界运动规律不同的是,量子力学反映了微观世界的运动规律。它研究的范围宽广,小至基本粒子、原子、分子等结构与性质,大到中子星、黑洞等天体的演化过程。近代物理学的许多领域,如高能物理、核物理、统计物理、固体物理、天体物理、量子声学、量子电子学、量子化学、量子生物学等等,都是以它为理论基础的。而且它还应用到许多技术领域,如半导体材料与器件、超导材料、特殊功能材料、原子能技术、受控热核反应、激光技术、遗传基因技术、能源技术等,等等。如果说 20 世纪是量子世纪,恐怕也不为过。

因此,量子理论作为一种基本理论,实在是许许多多理、工科学生或科技工作者所应掌握的理论之一。

本书参照理科院校的《量子力学教学大纲》,以简捷明晰和易于接受的方式阐述量子力学的基本内容,并以较小篇幅尽可能地容纳较多的内容。其实,对一般本科学生而言,这些内容也就够了。

学习量子力学的最大障碍,就是量子力学的某些基本概念不易被接受。比如,在经典力学中,系统的状态是用坐标和速度描述的,每一时刻,坐标与速度都有确定值。但在量子力学中,系统的状态是用波函数描述的,坐标与速度不能同时有确定值,它们存在着不确定度

关系。再如,在经典力学中,系统不会同时具有粒子性和波动性,就是说这两种性质是截然分开的,表示这两种性质的物理量没有联系。但在量子力学中,这两种性质是密不可分的,系统同时具有这两种性质,就是通常所谓的波粒二象性。还有量子力学中存在“隧道效应”,而在经典力学中就不会发生,等等。由是观之,量子力学提出了许多在经典物理学中所没有的带有革命性的新概念。由于这些概念抽象,甚至违反“常识”,无法用习惯的图像去想像它们,因而在量子力学学习过程中,思想上有可能自觉不自觉地产生一些抵触情绪,从而造成接受的困难,这也不足为怪。实际上,就是在量子理论的奠基人普朗克、德布洛意以及爱因斯坦那里,也是长时期对此格格不入的。因此,我们建议,初学者不必过于纠缠这些一时不习惯的地方,而应先被动地承认它们,按量子力学的思维方式熟悉它们、习惯它们,而后反过来再深入理解它们,这样才能收到好效果。所以,我们编写本书时在这些地方就没有过多地着墨,只是借助假设、逻辑推理以及数学推导“自然地”提出这些新概念,并不期望读者一下子就理解、掌握它们;但是希望通过一些实际结果来证明理论的正确性和可靠性。

量子力学的历史发展是曲折的,特别是人们对它的一些基本概念的理解也各有不同,甚至差异很大,许多观点的论争从开始至今经久不息。有关这些在书后的《量子纷争的历史》中做了通俗梗概的介绍,供有兴趣者参考。

对于学习量子力学的读者,一些数学物理方程、特殊函数的知识应该是必备的。因此,本书为了节省篇幅没有在这些方面过多地介绍,只是重点地做些提示。如果读者实在需要,可查这方面的书籍,因为这类书籍很多,查阅是很方便的。

本书的内容编排采取同类问题“集中”的方式。我们认为这样做内容更为条理系统,思路更为清晰而有层次,这样更便于读者接受和掌握。在第一、二章阐述量子力学基础:引进波函数和算符,并建立薛定谔方程;第三章介绍量子力学的最简单应用:求解几种典型的一维问题;第四章阐述算符的对易关系与力学量守恒;第五章由矩阵表示

联系自旋,再联系到一般角动量耦合;第六章介绍求解量子力学问题的几种近似方法;最后两章作为应用:第七章阐述单粒子问题,即类氢原子及其性质,包括塞曼效应和斯塔克效应,而第八章阐述多粒子问题,其中有氦原子和氢分子。

最后,应感谢编辑室张毓青同志,由于她的认真而严谨的工作,使本书的出版质量得到了保证。

由于编者学识水平所限,不足与错误在所难免,敬希读者批评指正。

南开大学物理系

潘忠诚

1995年10月于南开园

# 目 录

|                                                                                                                   |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 第一章 量子力学的基本概念 .....                                                                                               | (1)  |
| § 1.1 光的波粒二象性 .....                                                                                               | (1)  |
| 1. 经典理论的困难. 2. 量子假设. 3. 玻尔的量子化假设.                                                                                 |      |
| § 1.2 微粒子的波粒二象性 .....                                                                                             | (6)  |
| 1. 德布洛意波. 2. 德布洛意波的实验证实. 3. 波函数.                                                                                  |      |
| § 1.3 状态与波函数 .....                                                                                                | (10) |
| 1. 波函数的统计解释. 2. 波函数的归一化条件. 3. 叠加原理. 4. 波函数的不同表象. 5. $\delta$ 函数.                                                  |      |
| § 1.4 力学量与算符 .....                                                                                                | (18) |
| 1. 算符. 2. 算符的不同表象. 3. 力学量算符的性质.                                                                                   |      |
| § 1.5 几种常见的力学量算符 .....                                                                                            | (23) |
| 1. 角动量算符. 2. 动能算符. 3. 哈密顿算符. 4. 恒等算符与逆算符.                                                                         |      |
| 第一章习题 .....                                                                                                       | (26) |
| 第二章 薛定谔方程 .....                                                                                                   | (28) |
| § 2.1 本征方程 .....                                                                                                  | (28) |
| 1. 本征方程的引入. 2. 本征值问题的性质. 3. 按本征函数系展开的系数的意义.                                                                       |      |
| § 2.2 本征方程举例 .....                                                                                                | (32) |
| 1. 坐标算符 $\hat{x}$ 的本征方程. 2. 动能算符 $\hat{T}$ 的本征方程. 3. 角动量算符 $\hat{L}_z$ 的本征方程. 4. 角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 的本征方程. 5. 例. |      |
| § 2.3 薛定谔方程 .....                                                                                                 | (38) |
| 1. 薛定谔方程的建立. 2. 概率的连续性方程. 3. 定态薛定                                                                                 |      |

薛定谔方程. 4. 定态波函数的性质.

|             |      |
|-------------|------|
| 第二章习题 ..... | (43) |
|-------------|------|

|                |      |
|----------------|------|
| 第三章 一维问题 ..... | (45) |
|----------------|------|

|                   |      |
|-------------------|------|
| § 3.1 一维方势阱 ..... | (45) |
|-------------------|------|

1. 一维无限深方势阱. 2. 一维有限深方势阱. 3. 阶梯势.

|                 |      |
|-----------------|------|
| § 3.2 谐振子 ..... | (55) |
|-----------------|------|

1. 谐振子势的特征. 2. 谐振子定态方程的求解. 3. 谐振子的本征值与本征函数.

|                     |      |
|---------------------|------|
| § 3.3 势垒与散射问题 ..... | (62) |
|---------------------|------|

1. 散射问题的提出. 2. 半无界的方势垒散射. 3. 方形势垒散射. 4. 任意形状的势垒.

|                   |      |
|-------------------|------|
| § 3.4 周期性势场 ..... | (70) |
|-------------------|------|

1. 周期场的一般性质. 2. 克隆尼格-彭尼模型.

|             |      |
|-------------|------|
| 第三章习题 ..... | (75) |
|-------------|------|

|                       |      |
|-----------------------|------|
| 第四章 算符的对易关系和守恒量 ..... | (77) |
|-----------------------|------|

|                     |      |
|---------------------|------|
| § 4.1 算符的对易关系 ..... | (77) |
|---------------------|------|

1. 坐标算符与动量算符的对易关系. 2. 对易括号性质.  
3. 角动量算符的对易关系. 4. 同时可测条件. 5. 完全测量.

|                    |      |
|--------------------|------|
| § 4.2 不确定度关系 ..... | (82) |
|--------------------|------|

1. 力学量的均方差. 2. 不确定度关系. 3. 不确定度关系的意义.

|                       |      |
|-----------------------|------|
| § 4.3 力学量守恒与对称性 ..... | (86) |
|-----------------------|------|

1. 力学量守恒的条件. 2. 力学量守恒与对称性的关系.  
3. 空间反射和宇称.

|             |      |
|-------------|------|
| 第四章习题 ..... | (91) |
|-------------|------|



## 第五章 矩阵表示与角动量理论 ..... (93)

### § 5.1 波函数与算符的矩阵表示 ..... (93)

1. 波函数的矩阵表示.
2. 算符的矩阵表示.
3. 本征方程的矩阵表示.

### § 5.2 矩阵表示实例 ..... (99)

1. 算符  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$  的矩阵表示.
2. 求解  $\hat{L}_x$  的矩阵表示的本征方程.
3. 在动表象中算符的矩阵表示.

### § 5.3 狄拉克符号 ..... (106)

1. 函数空间.
2. 狄拉克符号.

### § 5.4 电子自旋 ..... (110)

1. 电子自旋的发现.
2. 电子的自旋算符.
3. 泡利矩阵.
4. 自旋的本征函数.

### § 5.5 角动量理论 ..... (116)

1. 角动量的一般性质.
2. 两个角动量的耦合.
3. 自旋与轨道角动量的耦合.

## 第五章习题 ..... (124)

## 第六章 近似解法 ..... (127)

### § 6.1 定态微扰理论 ..... (127)

1. 定态微扰解法基础.
2. 非简并的定态微扰解法.
3. 简并的定态微扰解法.

### § 6.2 含时微扰理论 ..... (132)

1. 含时微扰的特点.
2. 求近似波函数.
3. 能态之间的跃迁.
4. 周期性微扰.

### § 6.3 变分法 ..... (138)

1. 变分法.
2. 试探波函数.
3. 非谐振子.

### § 6.4 散射问题 ..... (143)

1. 散射问题概述.
2. 散射截面.
3. 玻恩近似.

### § 6.5 分波法 ..... (150)

1. 中心势场的渐近解. 2. 求  $f(\theta, \varphi)$ . 3. 计算散射截面.
4. 分波法近似的条件.

## § 6.6 WKB 方法 ..... (155)

1. 薛定谔方程的经典极限. 2. WKB 近似法. 3. WKB 近似波函数.

## 第六章习题 ..... (160)

## 第七章 氢原子问题 ..... (162)

### § 7.1 类氢原子能级 ..... (162)

1. 类氢原子的定态方程. 2. 径向方程求解. 3. 径向波函数的量子化与能级.

### § 7.2 类氢原子波函数 ..... (168)

1. 径向波函数. 2. 完全波函数. 3. 电子的空间分布.
4. 元素周期系.

### § 7.3 能态跃迁及选择定则 ..... (174)

1. 爱因斯坦的发射与吸收系数. 2. 发射与吸收系数的计算.
3. 电偶极场的选择定则.

### § 7.4 塞曼效应与斯塔克效应 ..... (180)

1. 原子中的电流密度与磁矩. 2. 塞曼效应. 3. 斯塔克效应.

## 第七章习题 ..... (186)

## 第八章 多粒子问题 ..... (188)

### § 8.1 全同粒子 ..... (188)

1. 全同粒子特性. 2. 波函数的对称化. 3. 两电子系统的自旋波函数.

### § 8.2 氦原子 ..... (196)

1. 氦原子的零级近似解. 2. 基态能量修正的计算. 3. 正氦与仲氦.

|                                 |       |
|---------------------------------|-------|
| § 8.3 双原子分子的一般性质 .....          | (201) |
| 1. 绝热近似. 2. 核的转动与振动.            |       |
| § 8.4 氢分子离子 .....               | (206) |
| 1. 氢分子离子的变分近似. 2. 氢分子离子的能级与波函数. |       |
| 3. 双中心积分.                       |       |
| § 8.5 氢分子 .....                 | (213) |
| 1. 氢分子的零级近似波函数. 2. 能量计算.        |       |
| 第八章习题 .....                     | (217) |
| <br>附:量子纷争的历史 .....             | (218) |
| 习题答案 .....                      | (228) |
| 外国人译名对照表 .....                  | (233) |
| 基本物理常数表 .....                   | (234) |

# 第一章 量子力学的基本概念

## § 1.1 光的波粒二象性

### 1. 经典理论的困难

在 19 世纪末,经典物理学已取得一系列成功,同时也孕育着物理学的“危机”,也正是于此“危机”中诞生了以相对论和量子物理学为主要内容的现代物理学.

首先,我们从光谈起.对光的本性的认识历史是很有趣的.最早是牛顿认为光是由一串串微粒组成的微粒说.继之是托马斯·杨的波动说取代了最早的微粒说,因为微粒说不能解释光的干涉与衍射等现象.特别是 1864 年麦克斯韦建立电磁理论,明确指出光就是电磁波,使得人们对光的本性的认识前进了一大步.

但是把光当成连续运动的电磁波又遭遇一系列困难.分述如下:

1) 光电效应:当用光照射金属时,金属中一些电子因得到能量,得以克服约束而脱出金属形成电流,这就是光电效应.按通常的看法,电磁波射到金属表面,当能量累积到足够使电子脱出金属时,便使电子从金属中逸出.但事实并不是如此.为使电子从金属脱出,照射光存在一个所谓“红限”,即照射光的频率不能低于某下限.如果频率低于此限,不论照射多长时间,能量有多大,也不能使电子脱出.其次,脱出的电子的动能与照射光频率成正比,与照射光的强度无关;增加光强只是增加脱出电子的数目.这些事实用电磁波的连续能量概念是无法解释的.

2) 绝对黑体辐射:研究一个带有小孔的空腔的辐射,这可当作是绝对黑体辐射.如果把辐射场看成是电磁谐振子的集合,根据经典统计的能量均分定理,只能得到与低频部份相符合的结果,而在高频部

分却得到发散结果(即所谓的“紫外光灾难”),这就是瑞利-金斯公式. 另一方面,维恩曾根据统计热力学理论得到与高频部份符合但与低频不符合的维恩公式. 总之,用经典理论无法得到与实际符合的绝对黑体辐射公式(见图 1.1).

3)原子的线状光谱:当原子中的电子从高能态转向低能态时,便会有电磁波辐射出来,即所谓原子光谱. 如按原子的行星式模型,电子绕核运动因是加速运动,应有电磁波辐射出来,能量时时消耗,轨道半径不断减小,辐射频率也不断变化,最后电子落到核上则原子消失. 这表明,原子的辐射光谱应是连续的(即频率在一定范围内连续变化),而且原子都不是稳定的. 可是实际上,原子的辐射光谱是线状光谱(即频率是一系列确定值,不是连续变化的),而且原子在一定条件下是稳定存在的. 经典理论在此也遭遇到不可克服的困难.

此外还有固体热容量等困难.

## 2. 量子假设

1)普朗克能量量子假设:1900 年底,普朗克为了解决黑体辐射问题,不情愿地提出一个划时代的假设即量子假设. 根据此假设,组成电磁场的谐振子的能量不是连续变化的,也不服从能量均分定理,而只能是某基本单位的整数倍. 这个基本单位  $\epsilon_0$  与频率  $\nu$  成正比:

$$\epsilon_0 = h\nu, \quad (1.1)$$

式中,  $h = 6.6260755(40) \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ , 称作普朗克常数,而  $\epsilon_0$  常被称作能量子. 在此基础上得到的绝对黑体辐射的能谱分布公式与实验完全符合,由此便开辟了量子时代的新纪元. 根据普朗克辐射能谱分布公式:

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (1.2)$$

式中,  $c$  是光速,  $k$  是玻尔兹曼常数,  $T$  是热力学温度,求此公式的低频极限就是瑞利-金斯公式:

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi k T}{c^3} \nu^2 d\nu, \quad (1.3)$$

而高频极限就是维恩公式：

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} e^{-h\nu/KT} \nu^3 d\nu. \quad (1.4)$$

由于引进量子假设，绝对黑体辐射问题获得了圆满解决(见图 1.1)。

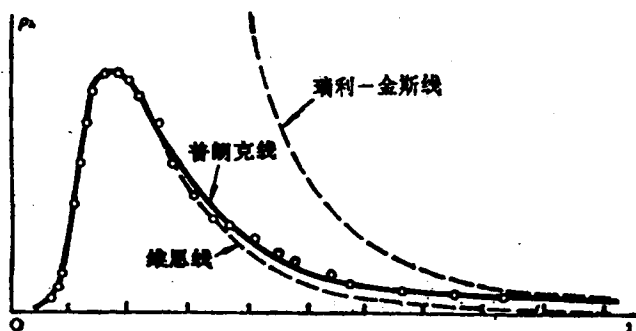


图 1.1 绝对黑体辐射能量随波长  $\lambda$  变化曲线；

图中圆点是实验测量值。

2) 爱因斯坦光子假设: 1905 年, 爱因斯坦在能量子假设基础上提出光子假设, 即认为光是由光子组成的, 每个光子的能量

$$\epsilon = h\nu = \hbar\omega, \quad (1.5)$$

式中,  $\hbar = h/2\pi$  亦称普朗克常数,  $\omega$  为角频率, 与频率  $\nu$  的关系:  $\omega = 2\pi\nu$ . 而且光子还具有动量

$$p = \frac{h\nu}{c} n = \frac{h}{\lambda} n = \hbar k, \quad (1.6)$$

式中,  $n$  是运动方向的单位矢量,  $\lambda$  是波长, 而  $k = \frac{2\pi}{\lambda} n$  称为波矢量. 如写成标量形式, 则

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (1.7)$$

上面两式(1.5)与(1.6)称作**爱因斯坦关系**. 在此基础上可以解释光电效应.

光电效应主要就是一个光子与一个电子的碰撞过程,电子吸收一个光子的能量而脱出金属. 因光子能量与其频率  $\nu$  成正比,频率过低,能量小就不足以使电子脱出金属,必须达到一定频率才行,这便是“红限”. 频率超过这个红限,电子脱出,而且具有动能,其大小与频率  $\nu$  成正比:

$$V_0 + E_k = h\nu, \quad (1.8)$$

式中,  $V_0$  是电子脱出功,  $E_k$  是电子动能; 当  $E_k = 0$  时, 便有  $h\nu_0 = V_0$ ,  $\nu_0$  是光的最低频率即红限. 于是光电效应得到了解释. 利用光子与电子碰撞机制, 亦能很好地解释康普顿-吴有训效应.

### 3. 玻尔的量子化假设

1913年, 玻尔为解决原子的线状光谱问题, 在上述能量不连续的概念基础上, 提出原子的量子化假设:

1) 在稳定原子中的电子可以处于一系列具有特定能值  $E_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) 的状态, 即所谓的定态; 处于定态的电子既不辐射也不吸收光. 当电子从一个定态  $E_m$  跃迁到另一个定态  $E_n$  时, 视能量值增加或减少, 则吸收或放出一个光子, 其频率由下式决定

$$\nu = \frac{E_m - E_n}{h} \quad \begin{cases} > 0, \text{吸收光子;} \\ < 0, \text{放出光子.} \end{cases} \quad (1.9)$$

2) 处于原子的定态上的电子的轨道角动量是  $h$  的整数倍, 即所谓的量子化条件. 后来索末菲将此条件推广: 广义动量  $p$  在闭合运动轨道上对相应的广义坐标  $q$  的积分为  $h$  的整数倍:

$$\oint p dq = nh, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.10)$$

对于匀速圆周运动, 广义动量就是轨道角动量  $p_\varphi$ , 即

$$p = p_\varphi = \mu v r = \text{常数}, \quad (1.11)$$

式中,  $\mu$  为运动物体质量,  $v$  是运动速度,  $r$  是轨道半径, 与此动量对应的广义坐标为  $\varphi$ , 于是有量子化条件:

$$\oint p_\varphi d\varphi = 2\pi p_\varphi = nh, \quad (1.12)$$

由此得

$$p_r = n \frac{h}{2\pi} = nh. \quad (1.13)$$

需注意,对于无限制的运动则不存在量子化条件.例如匀速直线运动,不加限制则没有量子化条件.如果将其限制在两个墙壁之间成为往返的匀速直线运动(速度大小不变,只改变方向),则存在量子化条件,设动量为  $p_l$ ,便有

$$\oint p_l dl = 2l p_l = nh, \quad (1.14)$$

式中,  $l$  为墙壁间距离,一个往返的路程为  $2l$ . 于是有

$$p_l = \frac{nh}{2l}. \quad (1.15)$$

用上述的玻尔假设不难解释原子的线状光谱.对于氢原子,可以认为电子在核电场中做匀速圆周运动.设电子电荷与质量分别为  $e$  与  $\mu$ ,轨道半径为  $r$ ,其速度为  $v$ ,注意(1.11)与(1.13)两式,则有

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{\mu v^2}{r} = \frac{p_r^2}{\mu r^3} = \frac{n^2 h^2}{\mu r^3}, \quad (1.16)$$

由此得

$$r = \frac{n^2 h^2}{\mu e^2}. \quad (1.17)$$

根据此式,电子的总能量

$$E = \frac{\mu v^2}{2} - \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{\mu e^4}{n^2 h^2} = E_n, \quad (1.18)$$

注意式中能量与表示量子化条件的数  $n$  有关,  $n$  称为量子数.由频率公式(1.9)不难得到

$$\nu = \frac{E_m - E_n}{h} = \frac{\mu e^4}{4\pi h^3} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (1.19)$$

如令

$$\frac{\mu e^4}{4\pi h^3} = Rc, \quad (1.20)$$

式中,  $c$  是光速,而  $R = 10973731.534(13) \text{m}^{-1}$ ,称做里德伯常数,上



式变为

$$\nu = Rc \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (1.21)$$

这便是 1884 年巴尔末给出的氢原子线状光谱的经验公式。当  $n$  取确定值，而  $m$  取比  $n$  大的一系列数时，便得到一系列频率的线状光谱。上述表明玻尔的原子理论获得成功。实际上，这成功只是初步的，玻尔理论只能说是不完善的过渡性理论。

综上所述，过去认为具有连续性质的光波，现在又发现具有不连续性，即粒子性或量子性。或者说光既具有波动性，又具有粒子性，此谓光的波粒二象性。

## § 1.2 微粒子的波粒二象性

### 1. 德布洛意波

在前面研究光的本性时，发现过去认为具有波动性的光还具有粒子性，结果导致光的二象性的结论，那么反过来，过去认为具有粒子性的微粒子（如电子等）是否也应具有波动性呢？德布洛意正是如此提出问题，并且坚定地认为粒子亦具有波粒二象性。在 1924 年，他大胆地提出一个假设：一个质量为  $\mu$  的自由运动粒子，其能量为  $E$ ，动量为  $p$ ，与此运动对应的是一个单色平面波，其频率  $\nu$  与波长  $\lambda$  亦如爱因斯坦所给出的关系 (1.5) 与 (1.7) 表示，即

$$E = h\nu, \quad p = \frac{h}{\lambda}, \quad (1.22)$$

这个波称为德布洛意波或物质波。以后把 (1.5) ~ (1.7) 或 (1.22) 式统称为爱因斯坦-德布洛意关系。

下面我们通过例子来认识一下德布洛意波的具体概念。今有质量为 1 克的粒子，速度为 1 厘米/秒，其德布洛意波长，根据 (1.22) 式有

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\mu v} = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{10^{-3} \times 10^{-2}} \text{米} = 6.6 \times 10^{-29} \text{米},$$