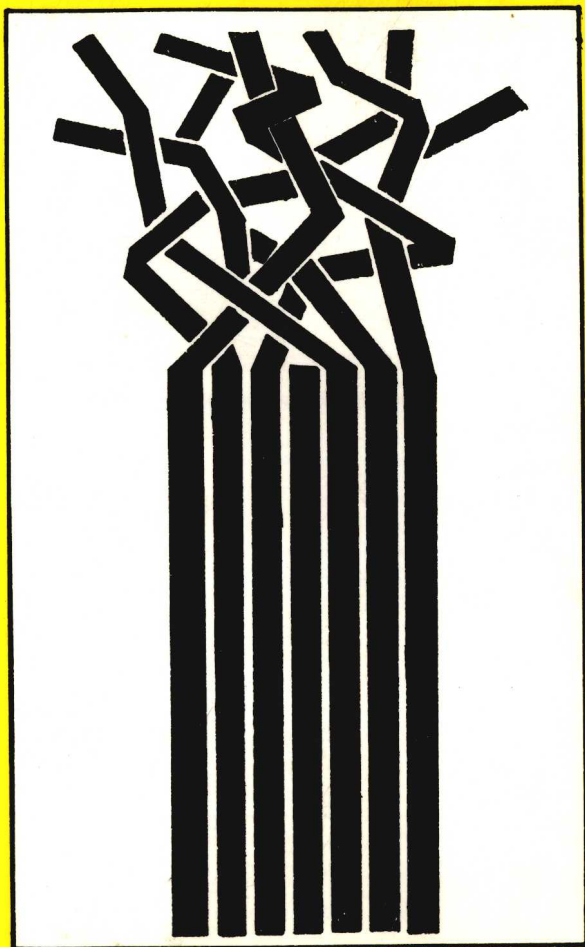


量子力學初步

郭敦仁 編著



亞東書局印行

量子力學初步

郭敦仁 編著

亞東書局印行

序

這一簡易讀本是爲大學二、三年級程度、沒有學過其他理論課程的讀者編寫的。內容主要是通過對一些實驗事實的分析闡述量子力學的基本原理，同時也說明用量子力學處理一些問題的方法及其結果。

量子力學初步

著 者—郭敦仁

出版及

發行者—亞東書局

台北市新生南路三段 96—1 號 2 樓

電話：3621130、3622606

登記證—行政院新聞局局版台業字第 0768 號

版 次—中華民國七十七年九月一版

總經銷—學英文化事業有限公司

台北縣新店市民權路 130 巷 6 號

電話：912-7307

定 價—新台幣壹佰壹拾元整

版權所有・禁止翻印

目 錄

一 緒言	1
二 量子力學的實驗基礎	5
2.1 光的波粒二象性	5
2.2 電子的波粒二象性	9
2.3 德布羅意波	10
三 波函數和波動方程	13
3.1 波函數	13
3.2 電子的波動方程	14
3.2.1 在外力場作用下電子運動的波方程	18
四 金屬中自由電子的運動	20
4.1 金屬中的自由電子	20
4.2 定態解	21
五 諧振子	29
5.1 古典力學中的諧振運動	29
5.2 量子力學中的諧振子	30
六 氫原子	34
6.1 在有心力場中運動的電子的波方程	34
6.2 波方程角度部分的解 $Y(\theta, \varphi)$	37
6.3 波方程徑向部分的解 $R_{nl}(r)$ 能量量子化	40
6.4 氫原子的徑向波函數 $R_{nl}(r)$ 和徑向機率分佈	42
6.5 機率分佈與角度的關係	44
6.6 電子雲 電流和磁矩	46
七 態疊加原理和力學量的算符表示	52
7.1 態的疊加	52
7.1.1 平面波的疊加	58
7.2 力學量的平均值和算符表示	60

7.2.1	力學量的對易關係	67
7.3	力學量的本徵值和本徵態 (本徵函數)	69
7.3.1	動量的本徵值和本徵函數	75
7.3.2	角動量的本徵值和本徵函數	78
八	電子的自旋	85
8.1	電子自旋的實驗事實	85
8.2	自旋角動量的本徵值和本徵態	86
8.2.1	自旋的本徵函數	88
8.3	角動量相加 向量模型	95
九	多電子問題 波函數的對稱性	98
9.1	全同粒子系的特性	98
9.2	全同粒子系波函數的對稱性	100
9.3	兩個電子的自旋波函數	101
十	氫原子 微擾法	106
10.1	氫原子的波方程	106
10.2	微擾法——非簡併一級微擾	108
10.3	考慮電子的自旋和波函數的對稱性 氫原子的 激發態泡利原理	113
十一	氫原子簡介	118
11.1	海特勒—倫敦法	118
十二	量子躍遷 含時間的微擾理論	127
12.1	含時間的微擾理論	127
12.2	光的吸收和發射	131
附錄 1	諧振子波方程的解 厄密多項式	138
附錄 2	氫原子波方程的解	142
附錄 3	傅氏積分 δ —函數 按平面波展開 動量的 算符表示	151
附錄 4	角動量的本徵值	157

一 緒 言

量子力學是關於微觀客體（指分子、原子、電子等大小 $\sim 10^{-10}$ 米的物體）運動的理論。它是深入了解物質的結構及其各種特性的基礎。

近代物理學的許多部門，其基本理論幾乎都依據量子力學的原理，如光譜理論，原子、分子結構及其化學的理論，原子核結構的理論，固體理論，等等。這些理論不僅成功地解釋了廣泛的現象和實驗事實，而且使人們對於一些現象的本質及其發生的規律有了比較正確的和深入的認識，從而能夠利用來發展新的生產技術和製出新的、具有各種特殊性能的材料。

量子力學是建立在廣泛的實驗基礎之上的。下面我們簡單地介紹一下量子力學發展的背景。

量子理論發展的過程是人們對於微觀世界的認識逐步深入的過程。它的發展大致可以分爲兩個階段。第一階段是舊量子論（1900—1923），第二階段是量子力學（1924—），1930年以後又發展了量子電動力學、量子場論等。

舊量子論是量子力學的前驅。這理論首先提出微觀運動中存在着不連續性這一概念——即，某些基本微觀過程，如能量、角動量的轉換，是以不連續的（即跳躍的）方式進行的。這概念與古典物理學不符；它是根據十九世紀末以來大量的實驗事實提出的。

到19世紀末，物理學對世界的認識可以概括如下：宇宙中主要存在兩個客體（客觀對象）——微粒和場（主要指電磁場，包括光）或波。微粒的運動遵照牛頓運動定律，電磁場則服從馬克斯威爾方程。加上統計理論，原則上就可以從電子、原子、分子在電磁場作用下的微觀運動出發來說明物質的結構及其各種巨觀性質。

但是，隨著生產和實驗技術的不斷發展，到20世紀初，人們從廣泛的實驗中發現了許多新的現象，而在解釋這些現象時，古典物理理論都遇到了巨大的、不可克服的矛盾和困難。其中主要的有以下三個問題：

- 1 黑體輻射
- 2 光電效應
- 3 原子的線光譜和原子結構

在這些方面，人們積累了大量精確的實驗數據，從而總結出一些經驗規律。這些規律幾乎都是古典物理理論所無法說明，甚至根本違背古典理論的。下面我們對此作簡單闡述。

1 黑體輻射

根據古典電動力學（馬克斯威爾理論）和統計力學，可以導出黑體輻射問題中輻射的能量與頻率之間的關係式。但是這樣推得的公式却與實驗結果嚴重地不相符。

經過長期的研究和詳細分析，普朗克於1900年發現，要得到與實驗結果相符的黑體輻射公式，須要假定：對於一定頻率 ν 的電磁輻射，物體只能以 $h\nu$ 為能量單元，發射或吸收這一頻率的電磁輻射，其中

$$h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ 焦耳} \cdot \text{秒}$$
$$(\quad 6.6 \times 10^{-27} \text{ 爾格} \cdot \text{秒})$$

h 是一個普遍常數，稱為普朗克常數，又稱為作用量子。

這一假設意味着，物體發射或者吸收電磁輻射的過程不是像古典理論所認為的那樣以連續的方式進行，而是不連續地、以不分割的能量量子（ $h\nu$ ）為單元進行的。

2 光電效應

普朗克的量子假說雖然成功地解釋了黑體輻射的規律，但畢竟是間接的。物體究竟是否確實如此發射和吸收電磁輻射還有待於進一步的直接實驗證明。這種實驗必須是使人們能夠對於有關的微觀基元過程作直接分析，從而得出結論，認為這種過程確實是不連續的、跳躍式的。光電效應就是一個典型的這類實驗。我

們將在後面予以說明。

3 原子的線光譜和原子結構理論——定態的概念

本世紀初，人們根據各種實驗和分析，得到有關原子結構的下列觀念：

原子由帶正電的原子核和帶負電的電子組成。

原子的大小 $\sim 10^{-10}$ 米（ 10^{-8} 厘米）。

原子的質量絕大部分集中於原子核；原子核的大小 $\sim 10^{-14}$ 米（ 10^{-12} 厘米）。

電子在原子核的庫倫力的作用下繞原子核運動，如同行星繞太陽運動那樣。

這樣的原子結構模型（動力學模型），在古典理論中實際是難以立足的。因為根據古典電動力學，作加速運動的電子必然要發射電磁波而逐漸失去能量。這就使電子繞原子核的運動越來越快，軌道則越來越小（請讀者自己證明這結果），最終電子會“掉進”原子核中。這樣的情況當然不符合原子在正常狀態下不發出輻射並且是穩定的這一事實。

此外，按上述模型運動的電子所發出的電磁波，其頻譜應是連續的。因為按古典輻射理論，電子所發射的電磁波的頻率與電子繞原子核運動的週期有關。既然現在電子繞原子核轉動的頻率越來越高，而且是連續地變化的，其頻譜自然也應是連續的。但實際觀察到的原子光譜却是線光譜——即頻率是分立的；而且頻率的數值及其規律也完全不是古典理論所能說明的。

玻耳於 1913 年應用量子理論中的不連續性概念，成功地解釋了原子的線光譜，並說明了有關原子結構的問題。這理論最基本的一點是關於原子的“定態”的假設，即原子通常處於能量不變的運動狀態——定態，不輻射電磁波。只有當原子從一個定態跳躍（躍遷）到另一能量較低的定態時才發出電磁波，其頻率 ν 等於這兩定態的能量之差被普朗克常數 h 除，即

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

但是玻耳的理論並未說明爲什麼存在定態。而且，這理論只能用於電子繞原子核轉的週期性運動，對於非週期性運動，例如電子同原子核碰撞這一類問題，便無能爲力。此外，對於較複雜一些的原子（即使是僅次於氫原子）的結構，理論的推算也與實驗結果不甚符合。

舊量子論的這些缺點促使人們進一步去尋求新的、更符合客觀事實的理論。量子力學就是在這樣的情況下發展和建立起來的。

二 量子力學的實驗基礎

量子力學的實驗基礎是物質的波粒二象性。人們首先發現的是光的波粒二象性，隨後又發現電子、原子、分子等無不具有波粒二象性。

2.1 光的波粒二象性

量子力學起源於光的量子理論。

從19世紀初楊氏的雙縫干涉實驗開始，到19世紀中，大量的實驗無可爭辯地證明光是一種波動。及至馬克斯威爾的電磁理論把關於光的理論也包括進去並得到直接實驗證實以後，光的波動性似乎已經是不可動搖的了。但是，光的波動理論雖然成功地說明了一切有關光的傳播的問題，却始終沒有能夠滿意地解釋有關光的發射和吸收的問題，特別是有關黑體輻射和光電效應問題。正如干涉現象無可置辯地證明光是一種波動，光電效應也同樣不容懷疑地證明光具有“粒子”性。下面我們來分析光電效應。

光電效應顯示，當一定頻率的光照射到某些金屬面上時，金屬面上會發射出電子，稱為光電子。這種電子發射具有下列重要特性：

- 1 對於一定的金屬，只有當照射光的頻率 ν 達到或超過一定 ν_0 時，才會有光電子從金屬面上射出來。如果頻率低於 ν_0 ，則無論光多麼強，被照射的金屬面都不會發射電子。

- 2 光的強度只決定發射出來的光電子的密度（即單位時間內從單位面積上射出的電子數目），即決定光電流的強度，而不決定發射出來的電子的速度（動能）；決定電子速度（動能）的是照射光的頻率 ν 。

- 3 當頻率足夠高的光照射到一定的金屬面上時，光電子幾乎是立刻（ $\sim 3 \times 10^{-9}$ 秒）射出的，而不論光是多麼弱。

所列舉的光電效應的這三個特性都是與光的波動理論相矛盾的，因而也是古典的光的電磁理論所不能解釋的。例如，根據光是電磁波的理論來計算，強度為 10^{-6} 瓦/米² 的光照在金屬鈉上，由於光能是分佈在波前面上的，需要大約 10^7 秒（ ~ 115 天！）才能使金屬鈉中的電子獲得足夠的能量而從表面上脫逸出來。

愛因斯坦於 1905 年，依照普朗克的量子假說，提出光子理論，認為光是一種微粒——光子。頻率為 ν 的光，每個光子的能量為 $h\nu$ ， h 是前面說到過的普朗克常數。根據這理論，光電效應就可以很簡單地得到說明：當金屬中的電子吸收一個頻率為 ν 的光子時，它立刻獲得了這光子的全部能量 $h\nu$ 。如果這能量大於電子擺脫金屬表面的約束而需要做的功（脫出功） W ，電子就會從金屬中飛逸出來，出來後的最大動能是

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

其中 m 是電子的質量， v 為其速度， $\nu_0 = W/h$ 稱為光電效應的“臨底限頻”（2—1）式左方電子的動能是可以測量的。如果把測得的動能與照射光的頻

率的關係用圖線畫出來，

應當是一條如圖 2—1 所

示的直線：直線與 ν 軸的

交點（截距）等於臨底限

頻 ν_0 ，直線的斜率等於 h

。實驗結果完全證實了（

2—1）式，而且所得斜

率 h 的數值與黑體輻射問

題中普朗克常數之值一致

。

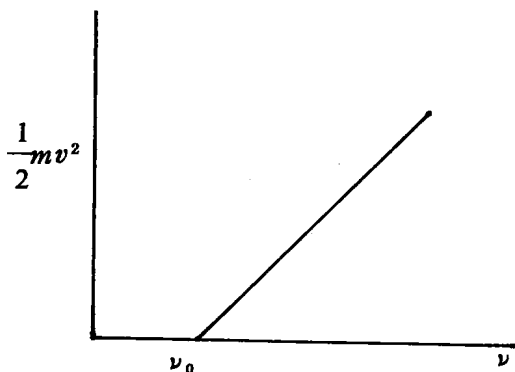


圖 2—1

從（2—1）式可以看到，光電子的動能（速度）只與照射光的頻率有關而與光強無關。這理論也說明為什麼光強決定着光電流的大小，因為根據光子的概念，光強代表單位時間內落在被

照射的金屬表面單位面積上的光子數，由此而發射出來的相應電子數（因之光電流）當然是與此成比例的。此外，按照這理論所說的光電子發射機制，光電子自然應在光照射到金屬面上時幾乎立刻發射出來。

愛因斯坦的光子理論比普朗克的理論進了一步，認為電磁輻射——光，不僅是在發射和吸收時以能量量子為單位，而且本身就是在真空中以速度 c （光速 = 3×10^8 米/秒）運動着的“粒子”——光子。頻率為 ν 的光子不僅具有能量 $E = h\nu$ ，而且還同普通的運動質點那樣具有動量 p ； p 與 E 的關係是

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

其中 $\lambda = c/\nu$ 是波長。這個理論還為許多其他實驗事實如康普頓效應所證實。康普頓效應還證明，在微觀基元過程中，能量、動量守恒定律仍成立。

但是，如果電磁輻射確實是一簇光子——微粒，那怎麼解釋光的繞射和干涉現象呢？為了說明光的微粒性和波動性這兩重性格之間的尖銳矛盾，我們來分析一下光的雙縫干涉實驗。

光從光源 L 出發，通過雙縫 s_1 和 s_2 照射到感光屏（例如光電屏） S 上。如果遮住 s_2 ，則屏上光強的分佈，如圖 2—2(a) 中曲線 P_1 所表示的那樣，是單縫 s_1 產生的繞射花樣。如果遮住 s_1 而讓光從 s_2 通過，則屏上光強的分佈由同圖中的 P_2 表示。當兩縫同時開啟時，如果光是通常所理解的粒子束，那末很難設想這邊一個縫的啟閉如何會影響通過另一縫的粒子的運動，因而屏上光強的分佈應當如圖 2—2(b) 中曲線 P 所表示的那樣，是 P_1 和 P_2 的簡單疊加——光強（光子數）相加。但是大家都知道，實際觀測到的不是這樣的分佈 P ，而是如圖 2—2(c) 所示的分佈 P' ；那是由振幅^①（不是光強）疊加而產生的干涉花樣。

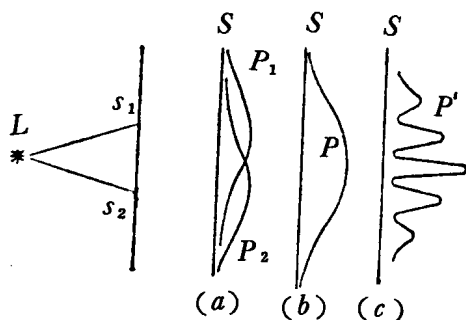


圖 2-2

那麼，是否有這種可能：觀測到的干涉花樣是由分別通過兩縫的不同光子以某種方式相互干涉而產生的呢？爲了判明這一點，有人做了實驗，把光的強度減弱到這樣的程度，使得不能有兩個光子同時通過雙縫。這樣，所設想的、分別通過兩縫的兩個光子互相干涉的情況將不會發生，因而也就不可能產生干涉花樣。但事實並不如此。觀察到的是：時而在屏 S 上的這一點感受到一個光子的到達，時而在另一點感受到一個光子。在曝光時間足夠長之後，這些初看起來似乎是雜亂無章的感光點的分佈恰好形成同原先一樣的干涉花樣 P' 。因此，如果光確是光子，那麼干涉現象只能是由一個個光子自身的相干而產生的。光子的這一自身能夠起相干作用的性能顯然不是古典概念中的“粒子”所具有的。

如何解決光的這種波粒二象性矛盾呢？現今比較爲大多數人所接受的觀點是：光由光子組成；頻率爲 ν 的光的每一光子具有能量 $h\nu$ 和動量 $h\nu/c = h/\lambda$ 。光子的運動遵從馬克斯威爾的電磁場方程，呈現波動性（因此自身能發生干涉），但不是古典意義下的波，而是一種具有統計規律性的波：一個光子在某處出現的機率與該處的光強（正比於古典電磁理論中電場或磁場振幅的平

①這裏所說的振幅包含相位因子在內。

方)成正比。但出現時必是整個的光子，而不能是一個光子的一部分。光的干涉現象是這種“機率波”相干的結果——亮紋處是光子出現的機率最大的地方，暗紋處則是光子出現的機率最小的地方。

這樣的統計性理論能夠統一地解釋干涉現象和光電效應。例如在雙縫實驗中(圖 2 - 2)，設 S 是一個光電屏。從光源 L 發出的每一光子，按電磁波理論所給出的機率(與光強成正比)，除了被擋住以外，有可能通過雙縫中的 s_1 ，也有可能通過 s_2 ①，即相應的機率波有一部分通過 s_1 ，一部分通過 s_2 ，通過後這兩部分波互相干涉，而光子則按波的干涉所產生的機率(光強)分佈，出現在光電屏上的這一點或那一點，同時按光電效應的規律[(2-1)式]發射光電子。

習 題

試按機率波的觀點說明光子在介質分界面上的反射和折射。

2.2 電子的波粒二象性

波粒二象性不僅為光子所具有，它也是電子、原子、分子等通常在古典物理學中認為是物質的微粒所普遍具有的性質。只是由於相應的波長一般非常短(見下)，其波性(指能夠產生干涉、繞射)在通常條件下不顯現出來而已。

最早從實驗上發現電子的波性是在 1927 年。戴維孫 - 革末(Davisson-Germer)發現，當電子束在鎳單晶表面上反射時，有干涉(繞射)現象產生(圖 2-3)。圖 2-4 所示是一束 54eV 的電子垂直地射在鎳單晶面上。反射出來的電子表現出顯著的方向性——在同入射束成 50° 角的方向上反射出來的電子數目最大。這同 X 光在晶體表面上反射時所產生的繞射類似，只能用電子具有波性來解釋。設入射(電子)波的波長為 λ ，則繞射花樣的第

①在對稱放置的情況下機率相等。

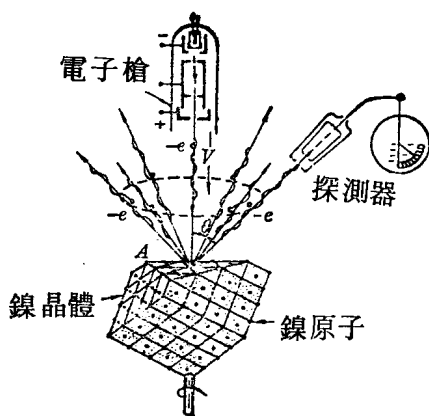


圖 2-3

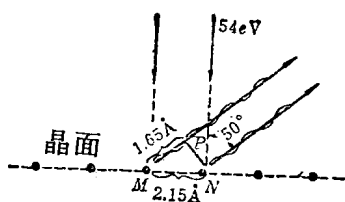


圖 2-4

一極大的角度 θ_m 由下式給出：

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

其中 d 是晶格常數；在圖 2-4 中 $d = 2.15 \text{ \AA}$ 。(2-3) 式的關係很容易從圖 2-4 看出。從晶體表面相鄰兩原子（離子）所散射出來的波，如果在 θ_m 方向上光程差為 λ ，就會加強而產生極大。由這公式可算出 54 eV 的電子束的相應波長 $\lambda = 2.15 \times \sin 50^\circ = 1.65 \text{ \AA}$ 。早在 1924 年，德布羅意就提出了關於物質波的假說（見下節）——其波長與動量的關係是

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

用這關係計算出來的波長同上面的實驗結果一致，因為能量 $E = 54 \text{ eV}$ 的電子的動量 $p = (2mE)^{1/2} = (2 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 54 \times 1.6 \times 10^{-19})^{1/2} = 3.97 \times 10^{-24} \text{ 千克} \cdot \text{米/秒}$ 。於是有 $\lambda = 6.6 \times 10^{-34} / (3.97 \times 10^{-24}) = 1.66 \times 10^{-10} \text{ 米} = 1.66 \text{ \AA}$ 。

1928 年以後，人們還攝得電子束通過薄雲母片或金屬箔所產生的繞射花樣的照片，與 X 光通過這類物體時所產生的繞射花樣完全類似，而且由此測得的波長也同用公式 (2-4) 算出來的相符。

2-3 德布羅意波

德布羅意在光的波粒二象性的啓示下，根據古典質點力學同幾何光學十分相似這一特點，在 1923 — 1924 年提出物質波的假說：一個能量爲 E 、動量爲 p 的質點同時也具有波性，其波長 λ 由動量 p 確定，頻率 ν 則由能量 E 確定如下：

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

這與 2.1 節 (2-2) 式關於光子的公式完全相同，其中的第一個公式是可以直接由實驗來檢驗的。計算所得結果與實驗相符已見上節。

1928 年以後，進一步的實驗還發現，不僅是電子具有波性，其他一切微觀客體如原子、分子、質子、中子、 α 粒子以至分子等也無不具有類似的波性，其波長同用公式 (2-5) 計算出來的完全一致。這樣就終於肯定了關於物質波的假說，認爲波粒二象性是一切物質（包括電磁場）所普遍具有的屬性。

又從上述德布羅意波的波長的數量級可以理解爲什麼物質波的存在長期未被人們發現。因爲一般來說，巨觀物體的相應波長都非常短，在通常條件下是不會顯出其波性的。

習 題

1 設電子由電位差 V 加速，打在金屬靶上產生光（光子）。假定一個電子的動能全部化爲一個光子，求使光子的波長分別爲 $5000\text{\AA}$ （可見光）， $1\text{\AA}$ （X 光）， $0.001\text{\AA}$ （ γ 射線）所需的電位差。

2 求下列各粒子的德布羅意波長：

a 能量爲 100eV 的自由電子（質量 = 9.1×10^{-31} 千克）

b 能量爲 0.1eV 的自由中子（質量 = 1.67×10^{-27} 千克）

c 能量爲 0.1eV 質量爲 1 克的質點。

d 溫度 $T = 1\text{K}$ 時動能 $E = \frac{3}{2} k T$ 的氦原子（質量 = 6.7×10^{-27} 千克），其中 k 是波茲曼常數（= 1.38×10^{-23} 焦／開）。

電子的波粒二象性，同光的波粒二象性一樣，是與古典的概念相違的。對此，合理的、爲現今大多數物理學家所接受的解釋是：電子波是一種具有統計性的機率波，它決定着電子在空間某處出現的機率，但出現時必是一個電子的整體，而且集中在一個很小的區域內（ $\sim 10^{-14}$ 米），因而表現爲一個微粒。