

量子力学

莫 周 文 编著

贵州科技出版社

内 容 简 介

本书通过薛定谔方程、力学量、矩阵力学、近似方法、散射、角动量和全同粒子体系等部分，系统地讲述了量子力学的基本概念、基本原理和基本方法。在力学量的基本假设这个重要的理论问题上，本书有不同于其他书籍的观点。本书把力学量的线性性、完备性和几率描述作为假设，把厄米性作为推论。

本书可作为高等院校教材或教学参考书，亦可供教学、科研人员参考。

量 子 力 学

莫周文 编著

贵州科技出版社出版发行

(贵阳市中华北路289号 邮政编码550001)

*

贵州省新华印刷厂印刷 贵州省新华书店经销

787×1092毫米 32开本 13.125印张 300千字

1993年8月第1版 1993年8月第1次印刷

印数1—1000

ISBN7-80584-285-x/O·009 定价:14.80元

目 录

绪 论	(1)
第一章 薛定谔方程及定态问题	(17)
§1 粒子的波粒二象性	(17)
§2 波函数	(21)
§3 态迭加原理	(28)
§4 薛定谔方程	(31)
§5 一维势阱	(51)
§6 势垒贯穿(隧道效应)	(62)
§7 线性谐振子	(71)
§8 中心力场	(83)
§9 氢原子	(106)
习 题	(120)
第二章 力学量	(124)
§1 力学量用算符表示	(124)
§2 力学量的基本假设及主要推论	(140)
§3 两力学量可同时有确定值的条件 测不准 关系	(161)
§4 力学量随时间的变化 守恒定律	(170)

习 题	(179)
第三章 量子力学的矩阵形式	(182)
§1 量子态的不同表象 么正变换	(182)
§2 力学量的矩阵表示	(191)
§3 量子力学公式的矩阵表示	(197)
§4 狄拉克符号	(211)
习 题	(219)
第四章 微扰论	(222)
§1 非简并定态的微扰论	(222)
§2 简并情况下的微扰论	(231)
§3 与时间有关的微扰论	(242)
§4 几种典型情况的跃迁几率	(247)
§5 光的辐射和吸收	(256)
习 题	(269)
第五章 弹性散射	(273)
§1 散射截面和散射振幅	(273)
§2 分波法	(278)
§3 波恩近似	(286)
§4 质心坐标系与实验室坐标系	(296)
习 题	(300)
第六章 角动量 自旋	(302)
§1 电子自旋	(303)

§2	角动量的普遍理论·····	(318)
§3	两个角动量的耦合·····	(328)
§4	自旋单态与三重态·····	(342)
§5	光谱的精细结构·····	(347)
§6	磁场中的原子 塞曼效应·····	(355)
习 题	·····	(371)
第七章	多粒子体系·····	(375)
§1	全同性原理 全同粒子波函数 泡利原理···	(375)
§2	氦原子 (微扰法) ·····	(386)
§3	氢分子 (海特勒-伦敦法) 化学键·····	(397)
	习题·····	(406)
附录	算符的一般运算规则·····	(408)

绪 论

量子力学是本世纪20年代发展起来的一门科学，它研究的是微观粒子的普遍运动规律，在速度不太大的范围内（非相对论的领域内），它相当完善地解释各种微观物理运动现象。

经典物理学发展到19世纪末已达到了十分完善的地步，以至当时很多物理学家确信，经典物理是一切物理现象所服从的规律。那么为什么要产生一门与经典物理具有本质不同的量子力学呢？这是因为19世纪末20世纪初生产实践与科学实验出现的一些现象，用经典理论是无法解决的。为此，20世纪初就提出了旧量子论，旧量子论解决了一些经典物理理论的困难，但它们也解决不了经典物理所不能解决的许多现象。不过它提出了一些与经典物理格格不入的正确的概念。就在旧量子论的这种基础上为了解决上述困难而产生了量子力学。在讲量子力学具体内容之前，我们先来讲讲量子力学的这种产生发展过程。

一、经典物理的困难

19世纪末以前，经典物理从它简洁的少数几个基本假设出发，原则上解释了当时发现的各种物理现象。如力学方

面，从牛顿定律、万有引力定律出发可解决各种机械运动现象；热力学及统计物理方面，从热力学三定律及玻尔兹曼、吉布斯统计分布出发可解决热运动、分子运动的现象；电磁学方面，从麦克斯韦方程组、力的定律、电荷守恒定律出发可解决电磁现象，但此后，随着生产技术的提高，仪器日益改进，人们研究的范围也日渐扩大，实践中所出现的一系列现象，如黑体辐射、光电效应、原子稳定性、原子光谱、固体比热等为上述经典理论所无法解释。

(一) 黑体辐射

19世纪末，人们已认识到热辐射与光辐射都是电磁波，并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（空腔）辐射进行了较深入的理论和实验上的研究。

实验给出绝对黑体在与热辐射达到平衡时，辐射能量密度 E_ν 随频率 ν 的变化曲线如图 1 所示。 $E_\nu d\nu$ 表示空腔单位体积中频率在 $\nu \rightarrow \nu + d\nu$ 间的辐射能量。维恩（1894年）分析实验数据，利用热力学方法得出黑体辐射的公式为

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

c_1 与 c_2 是两个经验参数， T 为平衡时的温度。维恩公式在高频区与实验符合得不错，但在低频区却与实验相差很大。

后来瑞利（1900年）用经典电磁理论及统计物理学来处理黑体辐射得出了瑞利-金斯公式：

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

其中 c 为光速， k 为玻尔兹曼常数。此公式在低频区与实验较为符合，但频率较高就与实验完全不符合，甚至它还出现

了紫外发散的困难，即当 $\nu \rightarrow \infty$ 时， $E_\nu \rightarrow \infty$ 。基于经典物理理论，这个发散的确是不可避免的。按经典理论，一般物质粒子具有有限个自由度，如三个自由度，经典统计物理告诉我们每个自由度的能量为 kT 。对于电磁场，电磁状态决定于整个空间的电磁力，即其自由度数无穷大，于是在温度高于绝对零度的任何温度下，电磁场应有无限大的能量。这样所有物体将辐射电磁波，一直辐射到物体能量完全转移为电磁场，其温度也降到绝对零度为止，这种结论无疑是荒谬的。黑体辐射问题成了经典热力学、统计物理学及经典电磁理论的重大困难。

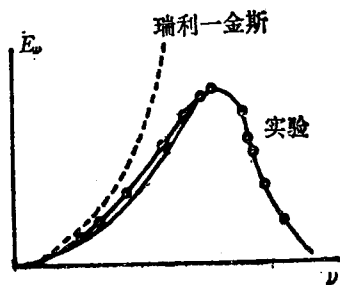


图 1

(二) 光电效应

1888年赫兹发现了光电效应，但当时对其机制还不清楚。1896年汤姆孙发现电子后，才认识到光电效应是由于紫外线照射到金属表面上，大量电子从金属表面逸出的现象。实验归纳了光电效应有如下规律：

(1) 对于一定的金属，存在着一个确定的频率 ν_0 ，当照射光的频率 $\nu < \nu_0$ 时，无论光的强度多大，都不会观测到

电子从金属表面逸出。

(2) 每个光电子的能量只与照射光的频率有关，而与光的强度无关。光强度只影响单位时间内从金属表面单位面积上逸出电子的数目。

(3) 当照射光频率 $\nu > \nu_0$ 时，不管光多微弱，只要光一照射，立刻 ($\sim 10^{-9}$ 秒) 观测到光电子。

按经典电磁理论，光电效应是光照射金属表面时，引起金属中电子的强迫振动，光波的振幅越大，电子振动的振幅也就越大，电子作强迫振动的能量也就越大，当光波的振幅增大到一定程度时就会使一些电子有足够的能量足以克服金属表面的作用而逸出金属成为光电子。由于光波的强度与振幅的平方成正比，因此照射光的强度愈大，光电子的能量也愈大。这种经典理论的结论显然是和光电效应实验规律的第 (1)、(2) 条完全不符合。另外按经典理论所推算出的光电子逸出的过程所需的时间也远大于上面第 (3) 条中的 10^{-9} 秒的时间。

经典电磁理论在光电效应上又遇到了一个重大困难。

(三) 原子光谱的规律

1885年巴耳末发现，氢原子可见光谱线的波数 $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} =$

$\frac{c}{\lambda}$ ，(λ 为波长) 具有如下规律：

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

其中 $R = 109677.581 \text{ cm}^{-1}$ 称为里德伯常数。巴耳末公式与实验结果非常符合，巴耳末的工作之后接着许多物理学家对波

长的规律进行了大量的分析，里德伯对碱金属元素光谱进行了仔细的分析发现它们分为几个线系，每一个线系都有与(3)式类似的规律。1908年里兹对此提出了普遍的组合原则，即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 $\tilde{\nu}$ ，总可以表为两个光谱项之差

$$\tilde{\nu}_{m,n} = T(m) - T(n) \quad (4)$$

其中 m 、 n 是某些整数。即原子光谱是线状光谱，并遵循此组合原则。

原子的线状光谱产生的机制是什么？谱线为什么有如此简单的规律？光谱项的本质是什么？等等。这些问题当时是无法用经典物理理论来解决的。后来1911年卢瑟福由原子对 α 粒子的散射实验提出原子的核模型，即原子的正电荷及主要质量集中于很小的区域（ $<10^{-12}\text{cm}$ ），形成“原子核”，而负电荷部分——电子则围绕着原子核运动。这样，按照经典电磁学，电子围绕核运动，如匀速圆周运动（若是复杂的周期运动也可视为此运动的迭加）。电子有加速度，它就向外辐射电磁波，其辐射频率为电子圆周运动的频率。随着能量的辐射，电子的轨道半径将越来越小，其频率也逐渐变大。因此原子光谱应为连续谱，而不是线状光谱。另外，按经典理论，如果一个体系发射出频率为 ν 的波，则它可发射出各种频率为 ν 的整数倍的谐波。这也不符合组合原则。

(四) 原子的稳定性

由上可知，按经典电磁理论，原子中核外作加速运动的电子将不断辐射能量而使其与核的距离越来越小，最后落到原子核中去。这样原子也就不存在了。按经典理论的估计，原子一旦形成，只要在 10^{-8} 秒之内电子就会落入原子核。这

当然是荒谬的，实际上原子是稳定地存在着。

(五) 固体比热

固体中每个原子在其平衡位置附近作小振动，可以看成具有三个自由度的粒子。按经典统计力学，其平均能量为 $3kT$ ，因而每一个原子对比热的贡献为 $3k$ 。这是与温度无关的。但实验表明当温度较高时，此与实验相符，而当温度趋近绝对零度时，每个原子对比热的贡献也趋于零。这样在低温下经典理论对固体比热的问题又产生了重大困难。

二、旧量子论的作用及问题

为了解决上述经典物理的困难，本世纪初提出了一些与经典概念格格不入的理论，这就是普朗克、爱因斯坦、玻尔等的量子论，这些理论中有全新的量子概念，但同时又仍保留一些经典的东西，因此称之为旧的量子论。不过旧量子论的一些主要概念至今仍保留于现代量子论之中。

(一) 普朗克量子论

为了解决黑体辐射的困难，普朗克于1900年引进了“量子”的概念，普朗克把黑体看作带电的谐振子所组成，并假设这些谐振子的能量不能连续变化，而只能取一些分立的值，它们是最小能量 ε 的整数倍： $\varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \dots, n\varepsilon, \dots$ ，这些分立的能量值称为谐振子的能级。显然，这样的假设是与经典理论相抵触的，因为经典理论不予振子的能量以任何限制。由普朗克的这个假设再借助于经典统计理论，就可导出一个与实验相符合的黑体辐射公式——普朗克公式（其实普朗克公式是普朗克在他提出量子论的假设前，他通过对实验曲线的分析，而先给出的经验公式）。由经典统计理论，振子能量 $n\varepsilon$ 的几率与 $e^{-n\varepsilon/kT}$ 成正比，所以，振子平均能量为

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\epsilon e^{-\frac{n\epsilon}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\epsilon}{kT}}} = \frac{\epsilon \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\frac{n\epsilon}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\epsilon}{kT}}} \quad (5)$$

利用公式

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (\text{当 } |x| < 1 \text{ 时})$$

令 $x = e^{-\epsilon/kT}$, 则可把 (5) 式的分母写为 $(1 - e^{-\epsilon/kT})^{-1}$, 再利用公式

$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-ny} = - \frac{d}{dy} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-ny} = - \frac{d}{dy} \frac{1}{1 - e^{-y}} = \frac{e^{-y}}{(1 - e^{-y})^2}$$

令 $y = \frac{\epsilon}{kT}$, 把 (5) 式分子写成 $\frac{\epsilon e^{-\epsilon/kT}}{(1 - e^{-\epsilon/kT})^2}$, 所以

$$\bar{E} = \frac{\epsilon e^{-\epsilon/kT}}{(1 - e^{-\epsilon/kT})^2} (1 - e^{-\epsilon/kT}) = \frac{\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1} \quad (6)$$

将这个平均能量乘以空腔(黑体)单位体积内频率 $\nu \rightarrow \nu + d\nu$ 间的振动数目 $8\pi\nu^2 d\nu / c^3$ (c 为光速) 得黑体辐射公式:

$$E, d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1} d\nu \quad (7)$$

(7) 式与维恩公式相比较, 就得到

$$\epsilon = h\nu \quad (8)$$

比例常数 h 称为普朗克常数, 其值由实验测得为:

6.626196×10^{-34} 焦耳·秒。

将 (8) 式代入 (7) 式, 就得到有名的普朗克公式:

$$E \cdot dv = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} dv \quad (9)$$

普朗克公式与实验符合得非常好，这就解决了黑体辐射的困难。

由普朗克量子论还可以解决固体比热的困难。如果把固体中的原子看作谐振子，则由(6)式和(8)式，原子的平均能量为：

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

因而

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{(h\nu)^2 e^{h\nu/kT}}{kT^2 (e^{h\nu/kT} - 1)^2}$$

这表明每个原子对比热的贡献 $\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$ 在高温时 $\left(\frac{h\nu}{kT} \ll 1\right)$ 为

$$\frac{(h\nu)^2}{kT^2 (1 + h\nu/kT - 1)^2} = \frac{h^2 \nu^2}{kT^2} \frac{h^2 \nu^2}{k^2 T^2} = k$$

(注意此时设原子的自由度为1)

而在低温时 $\left(\frac{h\nu}{kT} \gg 1\right) \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$ 为

$$\frac{(h\nu)^2 e^{h\nu/kT}}{kT^2 (e^{h\nu/kT})^2} = \frac{(h\nu)^2}{kT^2 e^{h\nu/kT}} \rightarrow 0$$

普朗克量子论说明物体以 $h\nu$ 为能量单位发射或吸收能量。能量的单位 $h\nu$ 称为能量子。普朗克量子论打开了人们对光的微粒性认识的途径。

(二) 爱因斯坦光量子论

第一个肯定光有微粒性的是爱因斯坦，他在1905年为了用普朗克的量子论去解决光电效应问题，进一步提出了光量子概念，即认为辐射由光量子组成，每个光量子的能量与辐

射场的频率的关系是：

$$E = h\nu \quad (10)$$

光子以光速 c 传播，它不但具有能量而且具有动量。由狭义相对论，我们知道以速度 v 运动的粒子的能量是

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (11)$$

其中 m 是粒子的静止质量。因光子（或称光子）的速度 $v = c$ ，所以由 (11) 知光子的 $m = 0$ 。再由相对论能量、动量关系

$$E^2 = m^2 c^4 + c^2 p^2 \quad (12)$$

得

$$E = cp \quad (13)$$

因为

$$E = h\nu = \hbar\omega \left(\hbar = \frac{h}{2\pi}, \omega = 2\pi\nu \right) \quad (14)$$

所以

$$p = \frac{E}{c} \frac{p}{|p|} = \frac{h\nu}{c} \frac{p}{|p|} = \frac{h}{\lambda} \frac{p}{|p|} = \hbar k \quad (15)$$

其中 k 为波矢量，它与光的频率 ν 以及波长的关系是

$$k = \frac{2\pi\nu}{c} \frac{p}{|p|} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{p}{|p|} \quad (16)$$

关系式 (14) 和 (15) 把光的两重性——波性和粒子性联系起来了，即动量和能量是描写粒子的，而频率和波长是描写波性的。

光子论成功地解释了光电效应的规律。当光照射到金属表面时，能量为 $h\nu$ 的光子被电子所吸收，电子把这个能量的一部分用来克服金属表面对它的吸引力，其余部分就是电

子离开金属表面后的动能。这个能量关系为：

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - A \quad (17)$$

其中 m 为电子质量， v 为电子离开金属表面后的速度， A 为电子逸出金属表面的脱出功。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表面逸出；因而无光电子。光的频率决定光子的能量，当产生光电子后， ν 越大， v 也就越大。光的强度只决定光子的数目，光子的数目越多，产生的光电子也就越多。其实黑体辐射和光电效应只能证明光在和物质作用时表现的粒子性，而光在空间中传播的粒子性是在1923年的康普顿散射才得到了直接的证明。1912年萨德勒及米香就发现X射线被轻原子量的物质散射后，波长有变长的现象。这是经典物理也无法解释的，按经典物理理论，光被物质散射的波长不会改变。后来康普顿建议把这种现象视为X射线的光子与电子碰撞而产生，假设在碰撞过程中能量与动量均守恒，由于反冲，电子带走光子的一部分能量与动量，因而散射后光子的能量与动量均应减小，即X射线的频率变小而波长变长。在碰撞前电子速度很小，可视为静止。电子在原子中的束缚能相对于X射线中的光子能量也小得多，因此可视为自由电子。如图2，由于动量守恒，光子与电子的碰撞只能发生在一个平面中，

假设碰撞过程中能量和动量守恒，即：

$$\begin{cases} h\nu + mc^2 - h\nu' = E_e. & (18) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \mathbf{p} - \mathbf{p}' = \mathbf{p}_e. & (19) \end{cases}$$

$(18)^2/c^2 - (19)^2$ ，并利用相对论中能量动量关系

$$E_e^2/c^2 - p_e^2 = m^2c^2$$

可得:

$$\frac{1}{c^2}(h\nu + mc^2 - h\nu')^2 - (\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 = m^2c^2 \quad (20)$$

对于光子, $p = h\nu/c$, $p' = h\nu'/c$, 则

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}' = pp' \cos \theta = \frac{h^2 \nu \nu'}{c^2} \cos \theta$$

此式代入 (20) 式, 可解得

$$\nu' = \frac{\nu}{1 + \frac{h\nu}{mc^2}(1 - \cos \theta)} \quad (21)$$

或 $\frac{1}{\nu'} = \frac{1}{\nu} \left[1 + \frac{h\nu}{mc^2}(1 - \cos \theta) \right]$

利用 $\lambda = c/\nu$, $\lambda' = c/\nu'$, 上式可写为

$$\lambda' = \lambda + \frac{h}{mc}(1 - \cos \theta) \quad (22)$$

令 $\lambda_c = \frac{h}{mc} = 2.43 \times 10^{-20} \text{ \AA}$ (电子的康普顿波长) (23)

则 $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \lambda_c(1 - \cos \theta)$ (24)

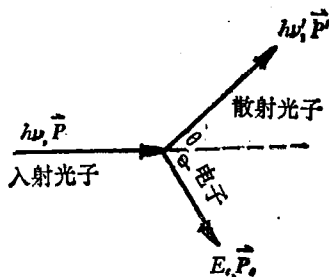


图 2

康普顿散射实验除了直接证实光量子论外，它还证实了在微观的单个粒子碰撞中，动量和能量守恒定律仍然成立（不仅是平均值守恒）。这是一个重要的结论，因为在历史上曾有人认为在微观过程中动量和能量是统计地守恒，而在单个事件中并不一定守恒。

（三）玻尔量子论

为了解决原子光谱的规律及原子的稳定性，1913年玻尔在原子结构的核模型的基础上，在普朗克、爱因斯坦量子论的启示下，在原子结构问题上提出了原子的量子论。这个理论虽然今天已为量子力学所代替，但历史上它曾起过重大的作用，而且这个理论的某些主要思想如原子具有不连续的定态的概念，量子跃迁概念至今仍是正确的。玻尔在原子的“行星模型”的基础上进一步假设：电子在原子中不可能沿着经典理论所允许的每一个轨道运动，而只能沿着其中一组特殊的轨道运动。玻尔假设沿这一特殊轨道运动的电子处于稳定状态（简称定态）。处于定态的电子不吸收也不发射辐射，只有当电子由一定态跃迁到另一定态时，才产生辐射的吸收或发射现象，当电子由能量为 E_m 的定态跃迁到能量为 E_n 的定态时所吸收或发射的辐射频率 ν 满足关系式：

$$\nu = \frac{|E_n - E_m|}{h} \quad (25)$$

为了确定电子可能的运动轨道，玻尔提出了下面的轨道量子化条件

$$\oint p dq = nh \quad (26)$$

其中 q 是电子广义坐标， p 是相应的广义动量，回路积分是沿轨道积一圈， n 是正整数，称为量子数。