



普通高等教育"十三五"规划教材

量子力学简明教程

尤景汉 琚伟伟 主编



中国工信出版集团



电子工业出版社
PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY
<http://www.phei.com.cn>

普通高等教育“十三五”规划教材
河南科技大学教材出版基金资助

量子力学简明教程

尤景汉 琚伟伟 主 编

李同伟 王 翠 副主编

電子工業出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

内 容 简 介

本书简明扼要地讲述了量子力学的基本概念和基本原理, 针对每部分内容都附有若干典型习题的讲解。期望通过本书使读者对量子力学有系统的理解。本书共6章, 主要内容包括绪论、波函数和薛定谔方程、量子力学中的力学量、态和力学量的表象、微扰理论、自旋与全同粒子。

本书可作为普通高校物理类本科生的教材或参考书, 也可供相关领域的读者参考。

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有, 侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

量子力学简明教程 / 尤景汉, 琚伟伟主编. —北京: 电子工业出版社, 2016.6

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-121-28267-6

I. ①量… II. ①尤… ②琚… III. ①量子力学—高等学校—教材 IV. ①O413.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 045012 号

策划编辑: 王晓庆

责任编辑: 郝黎明 特约编辑: 张燕虹

印 刷: 三河市鑫金马印装有限公司

装 订: 三河市鑫金马印装有限公司

出版发行: 电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编: 100036

开 本: 787×1092 1/16 印张: 12.75 字数: 326 千字

版 次: 2016 年 6 月第 1 版

印 次: 2016 年 6 月第 1 次印刷

定 价: 35.00 元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题, 请向购买书店调换。若书店售缺, 请与本社发行部联系, 联系及邮购电话: (010) 88254888, 88258888。

质量投诉请发邮件至 zltz@phei.com.cn, 盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

本书咨询联系方式: (010) 88254113, wangxq@phei.com.cn。

前 言

量子力学是现代物理学的理论基础之一，是研究微观粒子运动规律的科学，使人们对物质世界的认识从宏观层次跨进了微观层次。

量子力学自创立以来已取得了巨大的成功。量子力学不仅成功解释了原子、原子核的结构，固体结构、元素周期表和化学键，超导电性和半导体的性质等，而且促成了现代微电子技术的创立，使人类进入了信息时代，促成了激光技术、新能源、新材料科学的出现。历史上，没有哪一种理论成就可以如此深刻地改变人类的观念、人类社会的生产和生活。

因此，作为当前高校物理类及相关专业的学生，学好量子力学就显得尤为重要。然而，作者在对本科生授课的过程中发现，很多学生反映量子力学太抽象，较难理解。尤其是对于初学者来说，比较浅显的教材可以使学生对量子力学的基本概念和基本原理有个初步的把握。因此，作者根据多年的教学经验，结合授课讲义，编写了这本书。考虑到目前高校的实际教学时数，本书在编写过程中力求精练，讲解深入浅出，数学推导清楚而简洁，目的是使学生能够在较短的时间内对量子力学这门课有个初步的理解。同时，针对每一章，我们还选择了一些典型的习题并给出解答，以帮助学生检查自己的学习情况。

本书的参考教学时数在 72 学时以内，可作为普通高校物理、应用物理、材料物理、光学及相关专业本科生的教材或参考书，也可供相关领域的读者参考。

本书由尤景汉、琚伟伟担任主编，负责全书统稿，由李同伟、王翠担任副主编。具体分工如下：尤景汉编写第一章、第二章，琚伟伟编写第三章，李同伟编写第四章、第五章，王翠编写第六章。

在编写本书时，我们还参考了一些量子力学教材，特别是周世勋教授的《量子力学教程》，借鉴了其中的部分内容。本书的出版得到了河南科技大学物理工程学院以及教务处的大力支持，得到了国家自然科学基金（11404096、U1404609、U1404111）、河南省高等学校重点科研项目（16A140008）、河南科技大学博士科研启动基金、河南科技大学教材出版基金的资助。在此，我们一并表示衷心的感谢。

量子力学作为一门还在发展和不断完善的基础理论，要想在有限的篇幅内概括出它的全貌，为读者提供满意的参考书，对作者来说是一件较难的事情，加上我们水平有限，书中错误之处在所难免，希望广大读者提出宝贵意见。

编 者

2016 年春于河南科技大学

目 录

第一章 绪论	1
第一节 经典物理学的困难	1
一、黑体辐射问题——普朗克公式	1
二、光电效应问题	2
三、原子的线状光谱及规律问题	3
四、原子结构问题	3
五、固体与分子的比热问题	3
第二节 早期的量子论观点	4
一、普朗克量子论	4
二、爱因斯坦的光量子论	4
三、玻尔的量子论	6
四、微观粒子的波粒二象性	8
第三节 量子力学的建立	9
一、海森伯 (Heisenberg) 的矩阵力学	9
二、薛定谔 (Schrödinger) 的波动力学	10
习题一	10
第二章 波函数和薛定谔方程	11
第一节 波函数的统计解释	11
一、微观粒子的波粒二象性	11
二、玻恩 (Born) 对波函数物理意义的统计解释	12
三、波函数的归一化	14
四、波函数的性质	14
第二节 态叠加原理	16
一、态叠加原理	16
二、态叠加原理实例	16
三、对态叠加原理的说明	18
第三节 薛定谔方程	19
一、自由粒子的薛定谔方程的建立	19
二、一般力场的薛定谔方程	20
三、多粒子体系的薛定谔方程	21
第四节 粒子流密度和粒子数守恒定律	21
一、概率分布随时间的变化及连续性方程	21
二、粒子数、质量、电荷守恒定律	22

三、波函数的标准条件	23
四、波函数一般是复数	23
第五节 定态薛定谔方程	24
一、不含时薛定谔方程	24
二、能量本征值和能量本征值方程	25
三、定态及其特点	26
四、含时薛定谔方程的一般解	26
第六节 一维定态的一般性质	27
第七节 自由粒子本征函数的规格化和箱归一化	30
一、自由粒子波函数的规格化	30
二、本征函数的箱归一化	32
第八节 方形势阱	34
一、一维无限深势阱	34
二、方形势阱	38
第九节 线性谐振子	44
一、参考模型	44
二、线性谐振子的本征问题	45
三、结果讨论	47
第十节 势垒贯穿	48
一、一维散射现象	49
二、方程的求解	49
习题二	53
第三章 量子力学中的力学量	54
第一节 算符及其运算规则	54
一、算符	54
二、算符的运算规则	54
三、算符的对易关系	57
第二节 厄米算符的本征问题	60
一、厄米算符的本征值必为实数	60
二、厄米算符本征函数的正交性	61
三、厄米算符本征函数的完备性	65
第三节 坐标算符和动量算符	65
一、坐标算符	65
二、动量算符	66
第四节 角动量算符	67
一、角动量算符	67
二、角动量算符的本征问题	68
第五节 共同完备本征函数系 力学量完全集	70

一、共同完备本征函数系	70
二、力学量完全集	71
第六节 力学量的平均值	71
第七节 展开假定	74
一、断续谱的情况	74
二、连续谱情况	76
三、简并的情况	76
第八节 不确定关系	79
一、不确定关系	79
二、不确定关系的物理意义	81
第九节 电子在库仑场中的运动	83
一、粒子在中心力场中的运动	83
二、电子在库仑场中的运动	85
第十节 氢原子问题	87
一、两体问题化为单体问题	87
二、单体方程的解	89
三、结果讨论	90
第十一节 力学量平均值随时间的变化 守恒定律	94
一、力学量的平均值随时间的变化规律	94
二、守恒定律	94
习题三	96
第四章 态和力学量的表象	98
第一节 状态的表象	98
一、表象	98
二、坐标表象和动量表象	99
三、波函数的矩阵表示	101
第二节 力学量算符和量子力学公式的矩阵表示	102
一、力学量算符 $\hat{F}$ 的矩阵表示	102
二、量子力学公式的矩阵表示	106
第三节 幺正变换	113
一、 A 表象与 B 表象的变换关系 (基矢变换)	114
二、力学量 $\hat{F}$ 由 A 表象到 B 表象的变换	115
三、波函数 $u(x, t)$ 由 A 表象到 B 表象的变换	116
四、幺正变换的重要性质	116
第四节 狄拉克符号	118
一、左矢和右矢	118
二、标量积	119
三、基矢组	120

四、算符的狄拉克符号表示	121
五、本征方程的狄拉克符号表示	122
六、薛定谔方程的狄拉克符号表示	122
七、平均值公式的狄拉克符号表示	123
八、表象变换的狄拉克符号表示	123
九、对照表	124
第五节 线性谐振子与占有数表象	125
一、产生算符和消灭算符	125
二、粒子数算符	126
三、 $\hat{a}$ 、 $\hat{a}^+$ 对 $ n\rangle$ 的作用	127
四、 $\hat{N}$ 的本征解	128
五、能量本征值及本征态	128
六、占有数表象(粒子数表象)中 $\hat{a}$ 、 $\hat{a}^+$ 、 $\hat{N}$ 、 $\hat{H}$ 、 x 、 $\hat{p}$ 的矩阵表示	130
习题四	132
第五章 微扰理论	133
第一节 非简并定态微扰理论	133
一、一级近似解	134
二、二级近似解	135
三、结果讨论	136
第二节 简并情况下的微扰理论	139
第三节 变分法	145
第四节 氢原子基态	146
一、氢原子体系的哈密顿及本征方程	146
二、用变分法求解氢原子基态能量	147
第五节 与时间有关的微扰理论	150
第六节 跃迁概率	153
一、常微扰	153
二、周期性微扰	154
第七节 光的发射和吸收 选择定则	157
一、光的吸收和受激辐射	157
二、选择定则	158
习题五	160
第六章 自旋与全同粒子	162
第一节 电子自旋	162
一、电子自旋的实验依据	162
二、电子自旋的特点	163
第二节 电子的自旋算符和自旋函数	164
一、自旋算符及其性质	164

二、自旋算符的矩阵表示	165
三、自旋波函数	166
四、电子态函数的普遍形式	170
第三节 正常塞曼效应	173
第四节 两个角动量的耦合	175
一、两个角动量的相加 (耦合)	175
二、角动量算符 $\hat{J}^2$ 、 $\hat{J}_z$ 、 $\hat{J}_1^2$ 、 $\hat{J}_{1z}$ 、 $\hat{J}_2^2$ 、 $\hat{J}_{2z}$ 之间的对易关系	176
三、耦合表象与无耦合表象的关系	177
第五节 全同粒子的特性	180
一、全同粒子	180
二、全同性原理	181
三、全同粒子体系的波函数与哈密顿算符及其特性	181
四、玻色子 (Bosons) 和费米子 (Fermions)	182
第六节 全同粒子体系的波函数 泡利原理	183
一、两个全同粒子体系的波函数	183
二、 N 个全同粒子体系的波函数	184
三、忽略 L - S 耦合情况下的体系波函数	186
第七节 两个电子的自旋函数	188
一、单体近似下两个电子的自旋波函数	188
二、 $\hat{S}^2$ 、 $\hat{S}_z$ 的本征值	188
三、讨论	189
习题六	192
附录 A 基本物理常量	193
参考文献	194

第一章 绪 论

第一节 经典物理学的困难

一、黑体辐射问题——普朗克公式

所谓热辐射是指任何物体都不停地向周围辐射电磁波。19 世纪末,人们认识到热辐射与光辐射都是电磁波,于是,开始研究辐射能量在不同频率(波长)范围中的分布问题,特别是对黑体辐射进行了较深入的理论和实验研究。

黑体是能全部吸收辐射在它上面的电磁波而无反射的物体。当黑体在单位时间内单位面积上吸收的电磁波能量与辐射的电磁波能量相等时,处于热辐射平衡态。

处于热辐射平衡态的黑体,其辐射能量密度随频率变化的实验结果如图 1-1 所示。

实验得出,处于热辐射平衡态的黑体辐射能量按频率(或波长)分布的曲线只与黑体的绝对温度有关,而与黑体的形状及组成的物质无关。

许多人企图用经典物理学来说明这种能量分布的规律,推导与实验结果符合的能量分布公式,但都未成功。其中较为著名的有两个:

(1) 1894 年,维恩(Wien)分析了实验数据然后根据热力学知识得出一个经验公式,即维恩公式

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

其中, c_1 、 c_2 是两个经验参数, T 为平衡时的温度。结果表明,公式与实验曲线在高频部分符合,但在低频部分不符合。

(2) 1900 年,瑞利(Rayleigh)和金斯(Jeans)根据经典电动力学和统计物理学,得出一个黑体辐射能量公式,即瑞利—金斯公式

$$\rho_{\nu} d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (1-2)$$

其中, c 为光速, k 为玻耳兹曼常数。结果表明,此公式在低频部分与实验比较符合,但当 $\nu \rightarrow \infty$ 时, $\rho_{\nu} \rightarrow \infty$ 是发散的,与实验明显不符(即所谓的“紫外发散灾难”)。

注意到以上事实之后,1900 年,普朗克(Planck)在瑞利—金斯公式和维恩公式的基础上,进一步分析了实验曲线,得到了一个很好的经验公式,即著名的普朗克公式

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

三个公式对应的能量辐射曲线如图 1-2 所示。

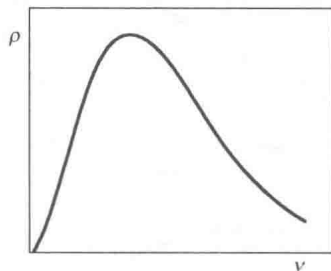


图 1-1

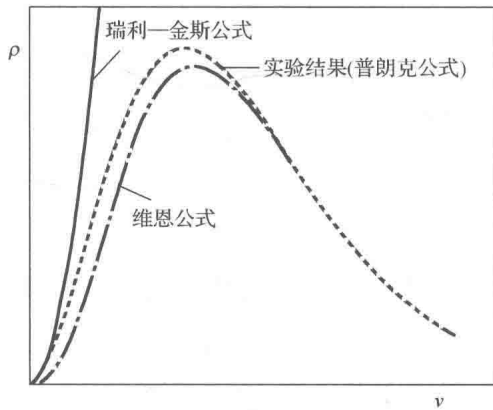


图 1-2

容易证明，维恩公式和瑞利—金斯公式是普朗克公式的极限情况。

当 $\nu \rightarrow \infty$ 时（即高频区），有

$$e^{c_2\nu/T} - 1 \approx e^{c_2\nu/T}$$

则

$$\rho_\nu d\nu = c_1 e^{-c_2\nu/T} \nu^3 d\nu$$

这正是维恩公式。

当 $\nu \rightarrow 0$ 时（在低频区），有

$$e^{c_2\nu/T} - 1 \approx 1 + \frac{c_2\nu}{T} - 1 = \frac{c_2\nu}{T}$$

则

$$\rho_\nu d\nu = c_1 \nu^3 \frac{T}{c_2 \nu} d\nu = \frac{c_1}{c_2} T \nu^2 d\nu$$

这正是瑞利—金斯公式。

普朗克提出公式 (1-3) 后，许多实验物理学家用它来分析当时最精确的实验数据，发现符合得很好。于是，人们开始认识到，这绝非偶然的巧合，在这公式中一定蕴藏着一个非常重要、但尚未被人们揭示出的科学原理。这就是当时有名的黑体辐射问题。

二、光电效应问题

1888 年，赫兹 (Hertz) 发现了光电效应，但对其机制还不清楚。直到 1897 年，汤姆逊 (Thomson) 通过气体放电现象及阴极射线的研究发现了电子，人们才认识到：“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：

(1) 对于一定的金属材料做成的电极，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，都不会观测到光电子从电极逸出。

(2) 逸出的光电子的能量与照射光的频率 ν 呈线性关系（如图 1-3 所示），而与光强度无关。光强度只影响到光电流的强度。

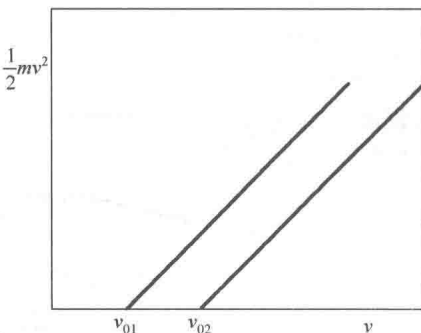


图 1-3

(3) 当入射光频率 $\nu > \nu_0$ 时, 不管光多微弱, 只要光一照上, 几乎立即观测到光电子。经典理论无法解释以上实验结果。

三、原子的线状光谱及规律问题

到 19 世纪中叶, 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 (Balmer) 发现, 氢原子可见光谱线的波数 $\tilde{\nu}$ 具有下列规律

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

其中, R 为里德堡常数。

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。1908 年, 里兹 (Ritz) 给出了更普遍的结合原则: 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

$$\tilde{\nu}_{mn} = T(m) - T(n) \quad (1-5)$$

其中, m 、 n 是某些整数。

于是, 人们自然会问: 原子分立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? ……

四、原子结构问题

1911 年, 卢瑟福 (Rutherford) 用 α 粒子去轰击原子的实验, 导致了今天众所周知的“原子有核模型”, 即原子是由原子核和核外高速运动着的电子组成的。

由于电子在原子核外做加速运动, 而按经典电动力学的理论可知, 加速运动的带电粒子将不断辐射电磁波而丧失能量。因此, 围绕原子核外运动的电子, 终究会因大量丧失能量而“掉到”原子核中去, 这样, 原子也就“塌缩”了; 而且在塌缩的过程中, 能量是连续减小的, 所以应辐射连续光谱。但实际上, 原子是稳定的, 而且辐射线状光谱。现实与理论的矛盾十分尖锐地摆在面前, 如何解决这个问题便成了科学家十分关注的问题。

五、固体与分子的比热问题

固体中, 每个原子在其平衡位置附近做微小振动, 可以看成具有三个自由度的粒子。按照经典统计力学, 每个自由度上其平均动能与平均势能均为 $\frac{1}{2}kT$, 总能量为 $3kT$ 。因此, 一摩尔固体物质的平均热能为 $3NkT = 3RT$ (N 为阿伏加德罗常量, R 为气体普适常量), 因此, 固体的定容比热为

$$C_V = 3R = 24.9 \text{ J / K} \cdot \text{mol} \quad (1-6)$$

这就是杜隆 (Dulong) — 珀替 (Petit) 经验定律。

但后来实验发现, 在极低温下, 固体比热都趋于 0, 如图 1-4 所示。

这是为什么呢? 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这样多的自由度对固体比热都没有贡献?

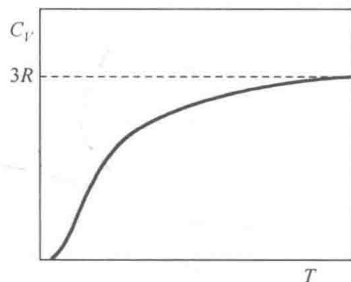


图 1-4

多原子分子如 N_2 、 O_2 、 H_2 、 CO 等的比热也存在类似的问题。

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的矛盾中逐步建立起来的。

第二节 早期的量子论观点

一、普朗克量子论

为解决黑体辐射的问题，普朗克提出了普朗克公式 (1-3)。它能在全波段（频率）范围内与观测结果如此惊人地符合，很难说是偶然。人们相信这里必定蕴藏着一个非常重要，但尚未被揭示出来的科学原理。

经过两个月的探索，普朗克发现，如果做以下假设，则可以从理论上导出他的黑体辐射公式。这个假设是对于一定频率 ν 的辐射，物体只能以 $h\nu$ 为单位吸收或发射它。 h 是一个常量（称为普朗克常量）。换言之，物体吸收或发射电磁辐射，只能以“量子”（Quantum）的方式进行，每个量子的能量为

$$\varepsilon = h\nu \quad (1-7)$$

在此基础上，普朗克导出了含有一个全新常数的黑体辐射公式，即

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

普朗克因此获得 1918 年的诺贝尔物理学奖。

从经典力学来看，能量不连续的概念是完全不容许的。尽管从这个量子假设可以导出与观测极为符合的普朗克公式，但此工作在相当长一段时间里未引起人们的重视。

二、爱因斯坦的光量子论

首先注意到量子假设有可能解决经典物理学所碰到的其他困难的是年轻的爱因斯坦 (A.Einstein)。1905 年，他试图用量子假设去说明光电效应中碰到的疑难问题，提出了“光量子”（Light quantum）概念。他认为，辐射场由光量子组成，每个光量子（光子）的能量 E 与辐射的频率 ν 的关系是

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1-9)$$

他还根据他同年提出的相对论中给出的光动量和能量关系

$$P = mc = E/c \quad (1-10)$$

提出光子的动量与辐射的波长 λ 有下列关系

$$P = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} = \hbar k \quad (1-11)$$

由此可看出普朗克常数 h 在微观现象中所占的重要地位。 E 、 P 的量子化通过 h 这个不为零的常量表示出来的。在宏观现象中 $h \rightarrow 0$ ，因此， E 、 P 是连续的。凡是 h 在其中起重要作用的现象都可称为量子现象。

1. 光电效应

当光照射到金属表面时，一个光子的能量可以立即被金属中的自由电子吸收。只有那些

入射光子的频率足够大（即每个光子的能量 $\varepsilon = h\nu$ 足够大），才能使电子克服金属表面的逸出功 A 。逸出电子的动能为

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - A \quad (1-12)$$

由此可看出，当 $\nu < \nu_0 = A/h$ 时，电子吸收的能量不足以克服金属表面的吸引力而逃出，因而观测不到光电子，这个 ν_0 即金属的临界频率。由上式还可以看出，光电子逃逸出来时的动能只与照射光的频率 ν 有关，而与照射光的强度无关。

利用光子假设，爱因斯坦成功地解决了光电效应问题。爱因斯坦因为光子理论获得 1921 年的诺贝尔物理学奖。

2. 康普顿散射

1923 年，康普顿利用光子概念成功地解决了康普顿散射问题。所谓康普顿散射是指当 X 射线照射到晶体上时其散射光中有波长增加的成分。康普顿认为，X 射线的散射是单个光子和单个电子发生碰撞的结果。在固体如各种金属中，有许多和原子核联系较弱的电子可以被看成自由电子。它们热运动的平均动能（ $\sim 10^{-2} \text{eV}$ ）远小于 X 射线光子的能量（ $10^4 \sim 10^5 \text{eV}$ ），因而可认为电子在碰前是静止的，如图 1-5 所示。光子与电子碰撞后，把部分能量传给了电子，光子失去了部分能量，所以波长变长了。康普顿还假设，光子与电子的碰撞满足能量和动量守恒，即

$$\frac{h\nu_0}{c} \vec{n}_0 = \frac{h\nu}{c} \vec{n} + m\vec{v} \quad (1-13)$$

$$h\nu_0 + m_0c^2 = h\nu + mc^2 \quad (1-14)$$

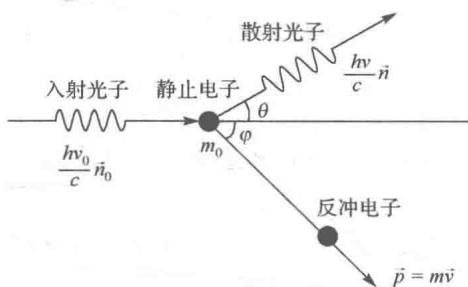


图 1-5

再利用 $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$ ，容易求得

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_0c} (1 - \cos\theta) = 2 \frac{h}{m_0c} \sin^2 \frac{\theta}{2} = 2\lambda_c \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (1-15)$$

式中

$$\lambda_c = \frac{h}{m_0c} = 0.0243 \times 10^{-10} \text{m} \quad (1-16)$$

称为电子的康普顿波长。

由此得出的理论结果和实验结果完全一致。康普顿也因此获得 1927 年的诺贝尔物理学奖。康普顿效应说明：

- (1) 光子概念的正确性;
- (2) $\Delta\lambda$ 与 h 有关, 这是经典物理无法理解的;
- (3) 微观领域中, 能量及动量守恒定律依然成立。

3. 电子对湮没

正电子和负电子相遇时能够形成与氢原子相似的电子偶素, 然后湮没。如果湮没后产生两个光子, 即 $e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma$, 则两个光子动量的数值相等, 方向相反。该过程满足能量守恒

$$2h\nu = 2m_0c^2 \quad (1-17)$$

$$\lambda = \frac{h}{m_0c} = 0.0243 \times 10^{-10} \text{ m}$$

此结论与实验结果一致。

另外, 爱因斯坦与德拜 (Debye) 还进一步将能量不连续的概念应用于固体中原子的振动, 成功地解决了当温度 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时固体比热趋于 0 的现象。到此, 普朗克提出的能量不连续的概念才普遍引起物理学家的注意。于是, 一些人开始用它来思考经典物理学碰到的其他重大疑难问题。其中, 最突出的就是关于原子结构与原子光谱的问题。

三、玻尔的量子论

原子有核模型遇到了几大难题:

(1) 原子的大小问题。在经典物理的框架中来考虑卢瑟福模型, 找不到一个合理的特征长度。

(2) 原子的稳定性问题。电子围绕原子核旋转的运动是加速运动, 按经典电动力学, 电子将不断辐射能量而减速, 轨道半径不断缩小, 最后将掉到原子核上去。但现实世界表明, 原子稳定地存在于自然界中。

(3) 加速电子所产生的辐射, 其频率等于它做轨道运动的频率, 加速度越来越大, 频率也越来越大, 因而光谱是连续分布的, 这与原子光谱是分立的不符。

矛盾尖锐地摆在人们面前, 如何解决呢?

1912 年, 丹麦年轻的物理学家玻尔 (N.Bohr) 来到了卢瑟福的实验室, 深深为此矛盾所吸引。从上述矛盾中, 他深刻认识到, 在原子世界中, 必须背离经典电动力学, 必须采用新的观念。他一开始就深信作用量子 h 是解决原子结构问题的关键。

1913 年, 他终于提出了原子中极为重要的两个概念 (假定):

(1) 原子能够、而且只能够稳定地存在于与分立的能量 ($E_1, E_2, \dots$) 相应的一系列状态中, 这些状态称为定态 (Stationary state)。

(2) 原子能量的任何变化, 包括吸收或发射电磁辐射, 都只能在两个定态之间以跃迁 (Transition) 的方式进行。原子在两个定态 (分别属于 E_n 和 E_m , 设 $E_n > E_m$) 跃迁时, 发射或吸收的电磁波辐射的频率 ν 满足

$$h\nu = E_n - E_m \quad (1-18)$$

或

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc}(E_n - E_m) \quad (1-19)$$

简言之，玻尔量子论的核心思想有两条：一是原子的具有分立能量的定态概念，一是两个定态之间的量子跃迁概念和频率条件。

玻尔的重要贡献在于把原子辐射的频率与两个定态能量之差联系起来，这就抓住了原子光谱的组合规则的本质，式(1-5)正是频率条件的反映。光谱项是与原子分立的定态能量联系在一起的，即

$$T(n) = -\frac{E_n}{hc} \quad (1-20)$$

玻尔在他的理论中只考虑了电子的圆周轨道，即电子只具有一个自由度，提出了电子的角动量 J 的量子化条件，即做圆轨道运动的电子的角动量 J 只能是 $\hbar$ 的整数倍

$$J = n\hbar \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (1-21)$$

其中， $\hbar = h/2\pi$ 是量子力学中常用的符号。

根据以上假设，可以容易地求出体系的分立能级，并与氢原子光谱实验规律高度符合。

氢原子中的电子绕核做圆周运动，其向心力就是原子核对它的库仑力，即

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} = m \frac{v_n^2}{r_n}$$

再利用量子化条件

$$J_n = r_n m v_n = n\hbar$$

解得

$$r_n = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2} n^2 \quad (1-22)$$

$$v_n = \frac{e^2}{2\epsilon_0 \hbar} \frac{1}{n} \quad (1-23)$$

当 $n=1$ 时， $r_1 = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，是氢原子的基态轨道半径，称为玻尔半径，其数值与用其他方法得到的数值符合得很好； $v_1 = 2.19 \times 10^6 \text{ m/s}$ ，是氢原子中基态电子的运动速率。

电子绕核旋转的总能量为动能和电势能之和，即

$$E_n = \frac{1}{2} m v_n^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$$

把 r_n 和 v_n 代入上式，得

$$E_n = -\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (1-24)$$

即氢原子定态能量公式。当 $n=1$ 时， $E_1 = -13.6 \text{ eV}$ ，是氢原子的基态能量。

由式(1-24)和式(1-19)，得

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{E_n}{hc} - \frac{E_k}{hc} = \frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3 c} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1-25)$$

式中， $R_H = \frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3 c} = 1.0973731 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 。如果考虑到原子核的运动，修正值为 $R_H = 1.0967751 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ，与实验结果 $R_H = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 符合得相当好。

后来, 索末菲 (Sommerfeld) 将玻尔的量子化条件推广到多自由度体系的周期运动中去, 提出了推广的量子化条件

$$\oint p dq = nh \quad (1-26)$$

式中, q 是广义坐标, p 是广义动量, 回路积分是沿运动轨道积分一圈, n 是正整数, 称为量子数。

玻尔的量子论首次打开了认识原子结构的大门, 取得了很大成功, 但它的局限性和存在的问题也逐渐为人们认识到:

(1) 玻尔理论只能解决氢原子光谱的规律, 对于更复杂的原子的光谱, 就遇到很大困难。

(2) 玻尔理论只能处理周期运动, 而不能处理非束缚态 (如散射) 问题。

(3) 从理论体系上讲, 能量量子化等概念与经典力学是不相容的, 多少带有人为的性质, 它们的物理本质还不清楚。

四、微观粒子的波粒二象性

1. 德布罗意 (De Broglie) 假设

由于光的量子理论取得巨大成功, 再加上经典理论无法描述微观粒子的运动规律, 1924 年 11 月 27 日, 德布罗意在英国《哲学杂志》9 月号发表了名为《关于量子理论的研究》的博士论文。此文阐述了有关物质波可能存在的主要观点:

(1) 微观实物粒子也具有波粒二象性。

(2) 自由粒子的能量 E 和动量 $\vec{p}$ 与平面波的频率 ν 和波长 λ 之间的关系正像光子和光波的关系一样, 即

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1-27)$$

$$\vec{p} = \frac{h}{\lambda} \vec{n} = \hbar \vec{k} \quad (1-28)$$

(3) 物质波不是通常的波。物质波产生于任何运动的物体 (包括不带电的物体), 并能在真空中传播, 因此它既不是电磁波, 也不是机械波。

许多年老的物理学家对此嗤之以鼻, 但三四年后被实验证实。

2. 德布罗意波公式 (平面波)

自由粒子的能量和动量都是常量, 所以由德布罗意关系式知与自由粒子联系的频率 ν 和波长 λ 都是不变的 (即平面波)。

我们知道频率为 ν 、波长为 λ 、沿 x 方向传播的平面波可以用下面的公式表示, 即

$$\psi = a \cos \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) - \delta \right] \quad (1-29)$$

其中, δ 为平面波的初相。

如果波沿单位矢量 $\vec{n}$ 的方向传播, 则平面波可写为

$$\psi = a \cos \left[2\pi \left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{n}}{\lambda} - \nu t \right) - \delta \right] = a \cos [\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t - \delta] \quad (1-30)$$

其中, 利用了 $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}$, $\omega = 2\pi\nu$ 。