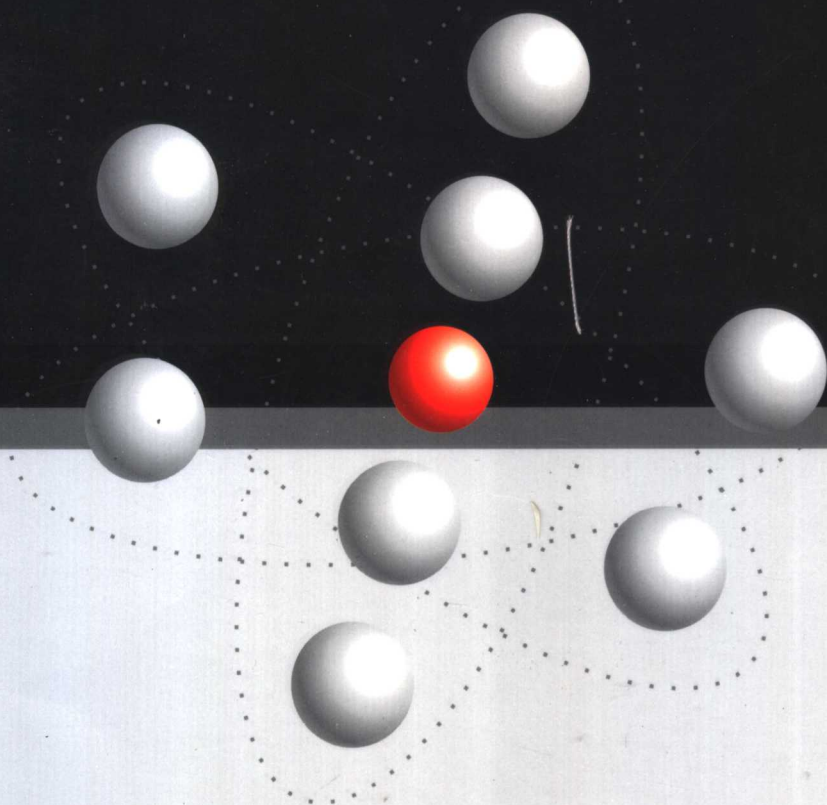


量子力学

Quantum Mechanics

陶才德 编著 ■



四川出版集团 · 四川科学技术出版社

量子力学

陶才德 编著

四川出版集团 四川科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

量子力学/陶才德编著. - 成都:四川科学技术出版社,2005.7

ISBN 7-5364-5794-4

I. 量... II. 陶... III. 量子力学 IV. 0413.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 079050 号

量子力学

编 著 者 陶才德
责任编辑 李蓉君
封面设计 韩建勇
版面设计 康永光
责任出版 周红君
出版发行 四川出版集团·四川科学技术出版社
成都盐道街3号 邮政编码 610012
成品尺寸 860mm × 185mm
印张 14 字数 330 千
印 刷 成都嘉华印业有限公司
版 次 2005 年 7 月成都第一版
印 次 2005 年 7 月成都第一次印刷
印 数 1-1 200 册
定 价 25.00 元
ISBN 7-5364-5794-4/O · 74

■ 版权所有·翻印必究 ■

■ 本书如有缺页、破损、装订错误,请寄回印刷厂调换。

■ 如需购本书,请与本社邮购组联系。

地址/成都盐道街3号

邮政编码/610012

序 言

书系编者根据多年来在西华师范大学(原四川师范学院)物理专业本科学生所使用的《量子力学讲义》整理而成。本书只包含初等量子力学(即非相对论量子力学)的内容,它的对象主要是综合大学及高等师范院校物理专业的本科学生,也可以作为高校教师及相关专业硕士研究生的参考书。

本书具有以下特点:

尊重量子力学的理论体系,突出了量子力学中五条基本假设的地位。不过为了便于初学者入门,我们并不像参考书^[1]那样,在集中介绍了数学基础和基本假设之后,再讲它们的物理应用,而是把它们分散到各个适当的章节做介绍,跟着应用到相应的物理问题上,以减少读者理解抽象物理概念和掌握新数学方法的难度。

鉴于目前各高校该课程的授课课时数较之以前均有不同程度的减少,教师不可能在课堂上将所有内容讲完。故本书一方面将许多理论细节和数学推导过程写的比较详细,便于读者自学;另一方面,将理论性较强的少部分内容作为机动,例如第四章表象理论的后三节,第六章散射理论及第七章第五节光谱的精细结构等。这部分内容可供教师和部分学生选用。

本书不少地方是根据编者自己的见解和体会所撰,特别是第三章前四节的算符理论,第四章表象理论及第七章第二节自旋算符和自旋波函数等。这部分内容在使用中很受学生欢迎。

上述特点使编者相信本书应是一本较好的量子力学教材和自学参考书。

本教材属四川省精品课程建设成果,其出版受到西华师范大学学科建设专项资助。编者感谢西华师范大学研究生处、教务处、物理及电子信息学院所给予的大力支持,感谢我的研究生何竹、董少光、吴英、黄永平、韩菊、李海和王可在本书的教学过程中提出的许多宝贵意见,并支持和协助本书的出版工作。也感谢四川科学技术出版社对本书出版所给予的大力协助。

由于编者水平有限,书中错误和不当之处在所难免,真诚希望得到同行的批评与指正。

编者

2005年5月于西华师范大学

目 录

引 言	(1)
第一章 从经典物理学到量子力学	(2)
第一节 量子力学产生的历史背景	(2)
第二节 经典物理学的困难	(2)
第三节 量子力学的建立	(6)
第二章 波函数和薛定谔方程	(16)
第一节 波函数的统计解释	(16)
第二节 态的叠加原理	(21)
第三节 薛定谔方程	(22)
第四节 几率流密度和几率守恒	(25)
第五节 定态薛定谔方程	(27)
第六节 一维无限深势阱	(29)
第七节 线性谐振子	(34)
第八节 势垒贯穿	(41)
第三章 力学量的算符表示	(49)
第一节 力学量算符的引入	(49)
第二节 算符的一般性质和运算规则	(52)
第三节 厄米算符的本征值和本征函数	(56)
第四节 力学量算符	(60)
第五节 动量算符	(63)
第六节 角动量算符	(67)
第七节 氢原子	(71)
第八节 测不准关系	(79)
第九节 力学量随时间的变化、守恒量	(86)
第四章 表象理论	(93)
第一节 态的表象	(93)
第二节 力学量算符的表象	(97)
第三节 量子力学公式的矩阵表示	(100)
第四节 量子力学的抽象表述	(103)
第五节 从抽象表述到具体表示	(108)
第六节 线性谐振子的算符理论	(117)
第七节 表象变换	(124)
第五章 微扰理论	(129)
第一节 非简并定态微扰论	(130)

第二节	简并情况下的微扰理论	(134)
第三节	氢原子的一级斯塔克效应	(135)
第四节	变分法	(138)
第五节	氢原子的基态	(139)
第六节	含时微扰论——态的跃迁	(143)
第七节	跃迁几率的计算	(146)
第八节	光的吸收与发射	(152)
第九节	选择定则	(156)
第六章	散射理论初步	(159)
第一节	一般描述	(159)
第二节	分波法	(162)
第三节	方形势散射	(167)
第四节	玻恩(Born)近似法	(169)
第五节	质心坐标系和实验室坐标系	(174)
附录		(177)
§ 1	分波法及举例	(177)
§ 2	玻恩近似法及举例	(181)
第七章	自旋和全同粒子	(188)
第一节	电子自旋	(188)
第二节	自旋算符和自旋波函数	(190)
第三节	简单的塞曼效应	(195)
第四节	两个角动量的耦合	(197)
第五节	光谱的精细结构	(200)
第六节	全同粒子体系的特性	(204)
第七节	全同粒子体系波函数的对称化	(206)
第八节	两个电子体系的自旋波函数	(209)
第九节	氦原子	(212)

引 言

从 20 世纪初至 20 年代末,物理学发生了极其深刻的划时代变革,相对论和量子力学相继诞生。从此,以它们的诞生为标志,物理学被划分为经典物理学和近代物理学。

量子力学是研究微观粒子运动规律的一门科学,它虽然只有 80 年的历史,但它已渗透到现代科学技术的各个领域。在物理学的领域中,小至对原子内部电子运动的探索,大至对天体演化的研究,都得以量子力学作为理论基础。一些全新的物理理论,如:量子统计物理学、量子电动力学、电子光学、粒子物理学和量子宇宙学等也都是在量子力学的基础上建立和发展起来的。量子力学也深入到其他自然科学领域,如:化学、生物学、医学和地学等,产生了一大批边缘学科,如量子生物学、量子化学等。在现代应用科学和现代技术中,量子力学也显示出其强大的生命力,如:半导体材料和器件、原子能技术、激光和微波技术、低温和超导技术、生物技术、纳米材料技术等,都广泛用到量子力学的知识。可以说,量子力学不仅是物理学的基础,也是整个现代科学技术的基础理论之一。

量子力学理论的应用范围在日益扩大,同时量子力学的基础知识也在逐渐普及。不少量子力学的初步概念已经进入了中学教材。一些常见的问题,如:光和粒子的波粒二象性、原子分子的结构和性质、原子核的 α 衰变等,只有量子力学才能对它们作出圆满的解释。事实上,这是因为不仅在物理学的任何领域工作,没有量子力学是不可思议的,就是对于从事其他许多现代科学技术工作的人来说,量子力学知识也是不可缺少的。可以说量子力学(和相对论)是人类现代文明的一个重要标志,理解它的一些基本概念,掌握它的一些主要思想方法是对一个现代文化人的基本要求。

量子力学的理论框架主要由它的基本概念和表示理论的数学形式构成。由于这两个方面的特点,使量子力学成为大学基础理论课程中比较难学的一门课。一个困难是其物理概念抽象,例如,粒子的波粒二象性、波函数的统计解释、测不准关系、粒子的自旋、隧道效应和交换能等都远离我们熟悉的经典物理概念和日常生活经验,常常不能被恰当的用直觉形象去想象,也很难用传统的语言去描述,这就使得初学者难于接受这些新观念和新思想,因此,为了掌握量子力学的基本概念和原理,我们必须首先要自觉地破除经典观念的束缚,不应试图按经典的模式去认识和解释量子现象,而应尽可能从实验事实出发去引出基本概念和原理,或借助于一些原则上可实现的理想实验去想象它们。在初次接触这些概念时,有时我们不得不引用一些经典概念来作类比。但一定要记住,它们只能帮助我们对新事物作出初步的、表面的和梗概的了解,一旦入门,我们又必须抛弃这些类比,以使我们的理解和认识与真实的物理图象更接近。

量子力学新概念与经典物理学不相容的特点决定了量子力学在数学表达形式上的新特点,如微观体系状态用波函数表示,力学量用算符表示,运动方程是一个波动方程(对时间坐标一阶导数和对空间坐标二阶导数的微分方程)以及由波函数的标准条件导致一些力学量取值的量子化等。此外,除了高等数学外,量子力学还经常与数理方程和特殊函数打交道,这也增加了初学者的困难。尽管在本书中,我们尽可能详细地给出了推导和计算的细节,及时指出运算的方法和技巧,但更重要的是望读者在进行数学运算时,随时透析所讨论的问题的物理实质。在物理学发展的进程中,新概念和新思想比数学方法和计算技巧更重要,在我们学习量子力学时也望读者遵循这个规律。

第一章 从经典物理学到量子力学

第一节 量子力学产生的历史背景

到 19 世纪末经典物理学似乎已发展到了相当完善的地步。它包括以牛顿三定律和万有引力定律为基础的经典力学(分析力学是其最为完美的表述);以麦克斯韦方程组和洛伦兹力公式表述的电磁场理论(光现象最终也归结到这个理论之中);对于热现象则有以热力学三定律为基础的宏观理论,又有波尔兹曼、吉布斯等人建立的统计物理学作为其微观基础。这些理论不仅可以令人满意地解释当时所常见的各种物理现象,而且其体系之完善,形式之优美,表述之精确,使人不由不觉得物理规律几乎就应该是这样。当时,绝大多数物理学家也产生了一种错觉,认为物理学理论上的一些基本的、原则的问题都已经得到解决,剩下的事情除了对它们作一些细节上的补充和修正外,就是将它们应用到各种具体问题上,提高计算的精确度。一个很有代表性的言论就是,热力学温标的创始人英国的开尔文在 1899 年的新年贺词中说:“19 世纪已将物理大厦全部建成,今后物理学家的任务就是修饰完善这所大厦了”。有趣的是,他同时也提到,在物理学的天空上也还飘浮着两朵小小的“乌云”。

其实,这“乌云”并不止两朵。当时先后在高速和微观领域所发现为经典物理学所不能解释的实验现象有好几个,这就是:迈克尔逊——莫雷实验,低温下固体的比热容,黑体辐射现象,光电效应和原子的光谱线系等。恰恰是这几朵小小的“乌云”带来了一场震撼整个物理学的革命风暴,导致了狭义相对论和量子力学的诞生。

那时人们的认识产生如此的局限性并不奇怪。直到 19 世纪,由于生产水平的限制,人们所研究的大多数是低速运动的宏观现象,所以总结的物理规律也局限于经典物理的内容。只有生产技术进一步发展以后,使更加精确的测量和实验成为可能,人们方能开展对高速运动的物体和微观现象的研究。可见,狭义相对论和量子理论的产生是有一定的物质基础的。

第二节 经典物理学的困难

一、黑体辐射

到 19 世纪末,人们已经认识了热辐射与光波都是电磁波。所有物体不论温度高低都能发出辐射,也能吸收和反射外来的热辐射。如果一个物体能够完全吸收外界投射到它上面的辐射而毫无反射,则称此物体为绝对黑体。实际上,这种绝对黑体是不存在的,某些实际物体只能在一定条件下,可近似地看成绝对黑体。例如,一个开有一个小口的任意形状的空腔就是一个近似的绝对黑体,如图 1-1 所示。空腔外面的辐射能够通过小孔进入空腔内,在空腔内多次反射,每反射一次,空腔内壁将吸收一部分辐射能。这样,经过多次的相继反射,进入空腔的辐射能几乎完全被腔壁吸收,由于小孔面积很小,能够从小孔逃逸出去的电磁辐射几乎为零。

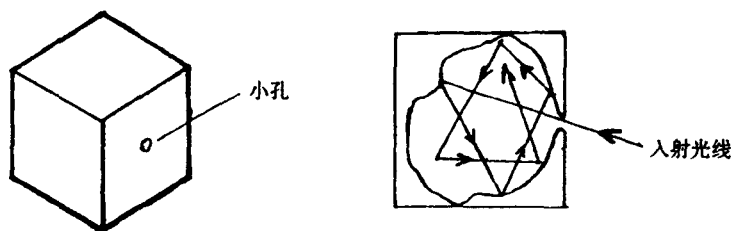


图 1-1

实验证明,当腔壁和腔内的辐射场在某一热力学温度下达到热平衡(单位时间内腔壁的原子向腔内的辐射场发射的总能量等于原子从辐射场吸收的能量)时,腔内的电磁辐射能量密度随频率的分布是确定的(每一频率都有相对应的能量密度),且这种能量密度随频率的分布只取决于腔壁的温度,与腔壁的形状和材料无关。若用 ρ_ν 表示单位体积内单位频率间隔内的能量(单色能量密度),则单位体积内频率在 ν 和 $\nu + d\nu$ 之间的辐射场的能量可

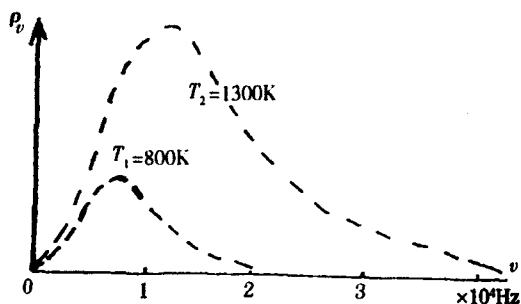


图 1-2

写作 $\rho_\nu d\nu$ 。图 1-2 表示在两种不同温度下观察到的 ρ_ν 随频率 ν 变化的情况。

为了解释黑体辐射的能量分布,19 世纪的物理学家利用当时熟知的经典物理知识作了各种计算,但都没得到一个和实验结果完全相符的公式。其中,在 1894 年维恩由热力学定律导出了一个公式

$$\rho_\nu d\nu = \nu^3 f(\nu/T) d\nu.$$

随后经他作出一些特殊假定,得到维恩辐射(经验)公式

$$\rho_\nu d\nu = C_1 \nu^3 e^{-C_2/T} d\nu \quad (1.1)$$

其中, T 是空腔的热力学温度, C_1 和 C_2 是与频率 ν 和温度 T 无关的常数。但是,这个公式只在高频部分与实验结果相符,在低频部分误差却很大。

1900 年瑞利应用经典电动力学和统计物理求得一个公式,后来金斯在 1905 年又重新推导了这个公式,更正了瑞利的推导,多出一个因子 8。他们所得到的辐射能密度公式被称为瑞利——金斯公式,其形式为

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu, \quad (1.2)$$

其中, T 是热力学温度, k 是玻尔兹曼常数,而 c 是光速。与维恩公式相反,这个公式在低频部分与实验符合较好,但由于 ρ_ν 与频率 ν 的二次方成正比,所以 ρ_ν 随 ν 的增大而单调地增加,在高频部分必然趋于无限大,这就是所谓的“紫外发散”!

可见,经典物理学理论在解释黑体辐射现象时,的确遇到了不可克服的困难。在图 1-

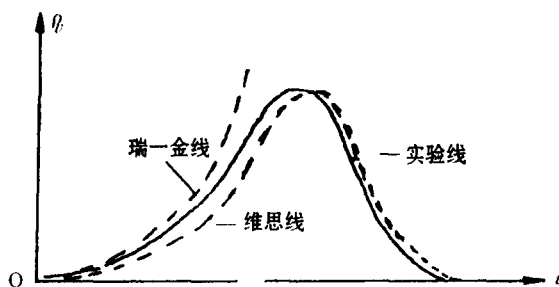


图 1-3

3 中将由公式(1.1)和(1.2)给出的曲线与实验曲线作了比较。

二、光电效应

1887 年赫芝在研究两个电极之间的放电(作为电磁波源)时发现,当用紫外光照射电极时,放电强度会增加。当时对产生这个现象的原因还不清楚,直到 1896 年汤姆逊发现电子之后,才认识到这是由于紫外线的照射,使金属表面有电子逸出,因而加大了放电电流。金属受到光照射时,从表面逸出电子的现象叫光电效应,逸出的电子叫光电子。

从经典物理学的观点来看,光是一种电磁波,但如果用电磁波理论来解释光电效应现象,就会产生以下矛盾:

1. 实验表明,光电子的动能与入射光强无关,而与入射光的频率 ν 成正比(光强只影响光电子的数目)。但是按照电磁理论来看,电子在电场中受力为 eE ,入射光越强,电场强度 E 就越大,相应的电子动能就越大,而入射光的频率却不应影响电子的动能。

2. 实验表明,要产生光电效应,入射光的频率 ν 必须大于某个频率 ν_0 (截止频率)。如果 $\nu < \nu_0$,则无论光强多大,照射时间多长,光电效应都不会发生。而电磁理论认为,只要入射光强足够大,或照射时间足够长,不管什么频率的光,总能使电子获得足够的动能逸出金属表面,发生光电效应。

3. 实验表明,从光开始照射到光电子产生几乎是同时的(其时间间隔小于 10^{-9} 秒)。只要入射光的频率 ν 大于阈频 ν_0 ,不管光强多小,都能立即发生光电效应。按照电磁理论,电子只能在某个面积内吸收入射到金属表面的电磁波能量,这个面积不会大于以原子半径所作的圆面积。电磁波的能量是均匀地分布在整個波阵面上的,如果入射光足够弱,那么从光入射到金属表面的时刻到光电子产生的时刻之间就会有一个可测量出来的时间延迟,在这个时间间隔内,电子不断从入射光中吸收能量,积累起来,直到它能逸出金属表面为止。

由上述可知,经典的电磁波理论在解释光电效应时,也显得无能为力。

三、原子的稳定性

1896 年汤姆逊发现了电子,并且知道了电子是原子的成分之一。由于原子是电中性的,因此如何解释原子中正电荷的分布就成为当时物理学家所关心的问题。1904 年汤姆逊首先提出过一种“西瓜”式的模型:正电荷均匀分布在整個原子体积内,而电子则犹如瓜子似的均匀散布在其中。正负电荷总量相等,电子只在平衡位置附近振动,发射各种频率的电磁波。

为了探索原子内部电荷的分布情况,1909 年卢瑟福等人进行了著名的 α 粒子散射实验。他们发现, α 粒子被铂原子散射时,出现了大角度的偏转,少数 α 粒子的偏转可接近

180°,这表明原子内的正电荷只能集中在一个很小的区域。因此,1911年卢瑟福提出了原子的核式模型,即原子有一个带正电的核心——原子核,它集中了原子的全部正电荷和绝大部分质量,电子分布在核外,绕核作轨道运动,电子分布的范围就是原子的大小。

原子的这种核式模型虽然符合 α 粒子的散射实验,但从经典电动力学的观点来看,却存在有尖锐的矛盾。因为按经典理论,电子绕核的轨道运动是一种加速运动,加速运动的带电粒子会向外辐射能量,这种向外辐射的能量来自电子本身的机械能(动能和势能之和),结果必然使作轨道运动的电子的轨道越来越小,最后,电子将全部机械能辐射出去,而使自己落到原子核上。一个半径为 10^{-10} 米的原子,只要 10^{-12} 秒电子就会陷落到核上。可是,实际上,原子却是稳定的,其“轨道半径”的大小总是 10^{-10} 米的量级。

四、原子的线状光谱

前面讲的黑体辐射属于受热固体发出的热辐射,它是连续光谱,也就是辐射出来的电磁波频率是连续的。连续光谱的产生和一群原子的整体行为有关。在日常生活中所见到的蜡烛光、电灯光、煤燃烧时产生的辐射等都是连续光谱。

在另一些情况下,如果我们观察的是一些分离的或者说是孤立的原子或离子所产生的辐射,比如两个铁制的电极在弧光放电时,铁离子与铁原子所产生的辐射则具有一些分立的互不相连的频率,如用摄谱仪拍照,则照片上将是一条条孤立的线状光谱,亦叫线光谱。

事实上,每种原子都有它们自己所特有的一组标识线光谱。氢原子光谱的规律很早就被人们所掌握,早在1889年经过巴尔末、里德伯等人的努力,就得到氢原子光谱线频率的经验公式

$$\nu = RC \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad \left[\begin{matrix} m=1,2,3,\dots \\ n=2,3,4,\dots \end{matrix} \right] (n > m) \quad (1.3)$$

其中, R 是里德伯常数。由光谱实验测得的 R 的精确值为

$$R = 1.0967758 \times 10^7 \text{ 米}^{-1}$$

每取定一个 m 值,满足 $n > m$ 的所有 n 值得到的一组谱线,叫一个线系。

由公式(1.3)可以看到,每一条线谱的波数 $\bar{\nu} = \nu/c$ 都等于两项之差。如果令 $T(m) = R/m^2$, $T(n) = R/n^2$,则有

$$\bar{\nu} = T(m) - T(n)$$

T 称为光谱项,氢原子的光谱项普遍等于 R_H/n^2 , $n=1,2,3,\dots$ 。

由于氢原子的光谱,可以概括出三条定律:

1. 光谱总是线状的,谱线有一定位置,即谱线彼此分立,且有确定的波长;
2. 每一条谱线的波数都可以表示成两光谱项之差,即 $\bar{\nu} = T(m) - T(n)$, m 和 n 是某些正整数——里兹组合原则。
3. 谱线之间有一定的关系,例如,一些谱线可以构成一个线系;它们的波数可以由一个公式表示出来;不同线系的谱线有些也有关系,例如有共同的光谱项。

这里总结出的三条规律,也是所有原子光谱的普遍规律,只是不同的原子,它们光谱项的具体形式不同,因而线状光谱也不相同。原子为什么会发出线状光谱,为什么会有简单的里兹组合原则以及光谱项有什么意义等,都是当时的经典物理学理论所不能解释的。事实上,按照经典理论,电子辐射出的电磁波频率应该等于它在原子内部运动的频率(基频)或它的频率的整数倍(倍频)。此外,在电子辐射过程中,它运动的轨道会连续地变小,运动频

率也连续改变,因而所辐射的电磁波频率也应该是连续的。但是,这些看法都与上面提到的原子光谱的实验规律相矛盾。

五、低温下固体的热容

按照经典统计物理学的观点,可以认为固体中的原子是在其平衡位置附近作微振动。假设各原子的振动是相互独立的简谐振动,则原子在一个自由度上的能量为

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mp^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$$

上式有两个平方项。由于每个原子有三个自由度,根据能量均分定理(对于处在温度为 T 的热平衡状态的经典体系,粒子能量 ε 中每一个平方项的平均值等 $\frac{1}{2}kT$),在温度为 T 时,一个原子的平均能量为

$$\varepsilon = 3kT$$

因此,固体的内能为

$$U = 3NkT$$

其中, N 为阿伏德加罗常数。固体的定容热容量为

$$C_v = 3Nk \quad (1.4)$$

这个结果与杜隆·珀替的经验定律相符。但如将(1.4)式与实验结果比较就会发现,它们在室温和高温范围内很符合,但在低温范围,实验所得到的固体热容量随温度降低得很快,当温度趋于热力学温度零度时,热容量也趋于零。这个事实也是经典理论所不能解释的。(1.4)式与实验结果的比较如图(1-4)所示。

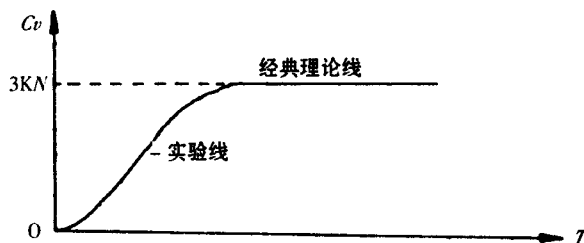


图 1-4

第三节 量子力学的建立

量子力学就是在克服经典物理学所遇到的这一系列困难的过程中逐步建立起来的。

一、普朗克的能量子假设

在瑞利——金斯公式及维恩经验公式的基础上,普朗克进一步分析了实验曲线,得到了一个很好的经验公式——普朗克黑体辐射公式。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,这就促使普朗克进一步去探索这个公式所蕴含的更深刻的本质。

1900年普朗克经过两个月的探索,他发现,如果作下列假设,就可在理论上导出他所找到的经验公式。这个假设是:物体只能以 $h\nu$ 为单位吸收或发射频率为 ν 的电磁辐射, $h =$

6.62×10^{-27} 尔格·秒是一个普适常数。换句话说,物体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(叫能量子)为

$$\varepsilon_0 = h\nu \quad (1.5)$$

这种吸收和发射电磁辐射能量不连续的概念在经典物理学中是无法理解的。

如果将发射或吸收电磁辐射的原子看成是线性谐振子,则这些振子的能量也只能取一些分立值(ε_0 的整数倍): $\varepsilon_0, 2\varepsilon_0, \dots, n\varepsilon_0, \dots$

根据经典统计理论,振子能量为 $E_n = n\varepsilon_0$ 的几率与 $e^{-n\varepsilon_0/kT}$ 成比例,所以振子的平均能量为

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-n\varepsilon_0/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\varepsilon_0/kT}} = \frac{\varepsilon_0 \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\varepsilon_0/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\varepsilon_0/kT}} \quad (1.6)$$

利用公式 $\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots + x^n + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} x^n$, $|x| < 1$, 并令 $x = e^{-\varepsilon_0/kT}$, 可把(1.6)

式的分母写成 $(1 - e^{-\varepsilon_0/kT})^{-1}$; 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 $y = \varepsilon_0/kT$, 又将(1.6)式的分子写成 $\frac{e^{-y}}{(1 - e^{-y})^2}$ 。所以(1.6)式可改写为

$$\bar{E} = \frac{\varepsilon_0 e^{-\varepsilon_0/kT}}{(1 - e^{-\varepsilon_0/kT})^2} \cdot (1 - e^{-\varepsilon_0/kT}) = \frac{\varepsilon_0}{e^{\varepsilon_0/kT} - 1} \quad (1.7)$$

将这个振子平均能量乘以单位体积频率 ν 到 $\nu + d\nu$ 之间的振动数目 $\frac{8\pi\nu^2}{C^3} d\nu$, 就得到著名的普朗克辐射公式:

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{C^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu. \quad (1.8)$$

当辐射频率很高时, $h\nu/kT \gg 1$, 于是得到

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{C^3} e^{-h\nu/kT} d\nu, \quad (1.9)$$

这就是维恩公式; 当辐射频率很低, 即 $h\nu/kT \ll 1$ 时, 有

$$e^{h\nu/kT} \cong 1 + h\nu/kT, \text{ 于是(1.8)式可写成}$$

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{C^3} kT d\nu, \quad (1.10)$$

这就是瑞利——金斯公式。

不仅如此, 应用普朗克能量子假设也很容易解释固体热容量的问题。如果仍把固体中的原子看作谐振子, 但原子的平均能量不是按经典的能量均分定理 $\bar{\varepsilon} = kT$, 而是取为(1.7)式

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

则固体的定容热容量为

$$C_v = \partial \bar{\varepsilon} / \partial T \cdot 3N$$

$$= 3N h \nu \frac{\frac{h\nu}{kT} e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}$$

$$= \frac{3N (h\nu)^2 e^{h\nu/kT}}{kT^2 (e^{h\nu/kT} - 1)^2}$$

当 T 较高时, $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ 时 (设 $x = h\nu/kT$)

$$C_v = 3Nk \frac{x^2(1+x+\cdots)}{(1+x+\cdots-1)^2} \cong 3Nk$$

与经典理论相一致, 见(1.4)式; 当 T 很低时, $h\nu/kT \gg 1$, 则

$$C_v \cong 3Nk x^2 e^{-x} \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0$$

亦与实验相一致。

需指出的是, 当时普朗克提出能量子的假设并没有很深刻的道理, 仅仅是为了从理论上推导出一个和实验相符的结果。但这件事本身对物理学的意义是极其深远的, 以致普朗克本人当时也未能意识到这点。这是人类第一次认识到能量量子化这种现象。能量子假说是对经典物理学的巨大突破, 它导致了量子力学的诞生, 普朗克也就成了量子力学奠基人之一, 而普朗克提出能量子假说的 1900 年乃是标志量子理论 (乃至整个近代物理学) 诞生的光辉的一年。

二、爱因斯坦的光量子论

爱因斯坦进一步发展了普朗克的能量子假设, 于 1905 年提出了光量子的概念 (1926 年经刘易斯定名为光子), 认为辐射场能量本身就是量子化的, 即在空间传播的电磁场是由一个一个集中存在的, 不可分割的光量子组成, 每个光量子的能量 E 与辐射场频率 ν 的关系是

$$E = h\nu \quad (1.11)$$

或

$$E = \hbar\omega$$

其中, $\hbar = h/2\pi$ 。根据相对论中的能量——动量关系式

$$E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2 \quad (1.12)$$

光子以光速 c 运动, 其 $m_0 = 0$, 因而光子的能量——动量关系式为

$$p = E/c \quad (1.13)$$

将(1.11)式代入(1.13)中, 得

$$p = h\nu/c = h/\lambda \quad (1.14)$$

或

$$\vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} \vec{n} = \hbar \vec{k}$$

这就是光子动量 $\vec{p}$ 和辐射场的波长 λ (或波矢 $\vec{k}$) 之间的关系。关系式(1.11)和(1.14), 又叫做普朗克——爱因斯坦关系式。光量子的理论不仅可以圆满地解释光电效应现象, 而且还得到康普顿散射实验的证实。

1. 光电效应的解释

当光子照射到金属表面时, 由于金属中电子数目很多, 一个光子的能量可能立即被一个电子吸收 (两个或多个光子同时被一个电子吸收的可能性太小, 可以忽略), 但只有入射光的频率足够大, 即入射光子的能量足够大时, 电子才可能克服金属表面的吸引而跑出金属表

面。光电子逸出后,根据能量守恒定律,它的动能为

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - A \quad (1.15)$$

其中, m 是光电子的质量, A 是金属的逸出功, 上式叫做爱因斯坦公式或爱因斯坦光电效应方程。按照这个光量子理论, 很容易解释光电效应的所有特征: 首先, 由 (1.15) 式可知, 光电子的动能与入射光的光强无关, 对于同一种金属 (即一定的逸出功 A), 它只与入射光的频率 ν 成正比。入射光强增大时, 只使入射光中的光子数目增加, 因而使产生的光电子数目增加, 即光电流变大。其次, 在 (1.15) 式中令 $A = h\nu_0$, ν_0 就是光电效应的截止频率。当入射频率 $\nu > \nu_0$ 时, 无论光强多大, 照射时间多长, 单个电子从单个光子得到的能量 $h\nu$ 都不足以克服逸出功, 因而不能发生光电效应。只有当 $\nu > \nu_0$ 时, 电子才能获得足够的能量克服逸出功而逃逸出来。最后当 $\nu > \nu_0$ 时, 无论光强如何, 每个光子的能量 $h\nu$ 不变, 只要入射光一照射到金属表面, 某个光子的能量便立刻全部交给某个电子, 使其逸出金属表面, 中间不需要时间延迟来积累能量。

2. 康普顿效应及其解释

1923 年康普顿在研究 x 射线在碳、石蜡等物质 (在这些物质中电子的束缚能很小) 中散射时, 发现在散射谱线中除了有波长与原射线相同的成分外, 还有波长比原来成分稍长的成分, 两者差值的大小随散射角的增大而增加。这种波长变长的散射称为康普顿效应。根据经典电动力学, x 射线被散射后, 波长不应改变, 只有利用爱因斯坦光量子论才能很好解释康普顿效应。

从光量子的观点来看, 康普顿散射实际上是 x 射线的光子与物质中电子的碰撞过程。如果我们假定在这个碰撞过程中, 能量、动量都是守恒的, 则由于反冲作用, 电子带走一部分能量和动量, 因而散射后的光子的能量、动量都相应地减小, 所以 x 射线的频率变小, 而波长会增大。

在碰撞前, 电子的速度很小, 可视为静止; 而且电子在原子中束缚能相对于 x 射线束中的光子的能量也很小, 因此可视为是自由电子。其碰撞过程如所示。

由碰撞前后的能量守恒, 有

$$h\omega + \mu C^2 = h\omega' + \sqrt{C^2 p^2 + \mu^2 C^4} \quad (1-16)$$

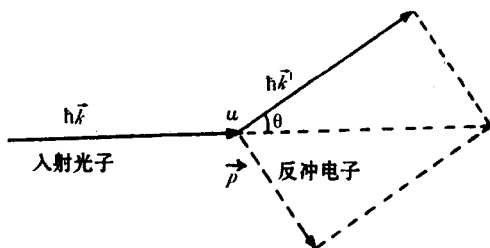


图 1-5

其中, ω 和 ω' 是入射光子和散射光子的频率, μ 是电子的静质量, 由碰撞前后的动量守恒, 则有

$$h\vec{k} = h\vec{k}' + \vec{p} \quad (1.17)$$

其中, $\vec{k}$ 和 $\vec{k}'$ 是入射光子和散射光子的波矢量, $\vec{p}$ 为反冲电子的动量。

将(1.16)式平方,有

$$c^2 p^2 + \mu^2 c^4 = \hbar^2 \omega^2 + \hbar^2 \omega'^2 + \mu^2 c^4 + 2\hbar\omega\mu c^2 - 2\hbar^2 \omega\omega' - 2\hbar\omega'\mu c^2 \quad (1.18)$$

而将(1.17)平方,有

$$p^2 = \hbar^2 k^2 + \hbar^2 k'^2 - 2\hbar^2 k k' \cos\theta \quad (1.19)$$

再将(1.19)中的 p^2 代入(1.18)式中,得

$$\begin{aligned} \hbar^2 k^2 + \hbar^2 k'^2 + 2\hbar k\mu c - 2\hbar^2 k k' - 2\hbar k'\mu c \\ = \hbar^2 k^2 + \hbar^2 k'^2 - 2\hbar^2 k k' \cos\theta \end{aligned} \quad (1.20)$$

在得到上式时,我们利用了关系 $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{\omega}{c}$

由(1.20)式,即得

$$\begin{aligned} k - k' &= \frac{\hbar}{\mu c} k k' (1 - \cos\theta) \\ \left(\frac{1}{k'} - \frac{1}{k} \right) &= \frac{\hbar}{\mu c} (1 - \cos\theta) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{即} \quad \Delta\lambda = \lambda' - \lambda &= \frac{h}{\mu c} (1 - \cos\theta) \\ &= \lambda_c (1 - \cos\theta) \end{aligned} \quad (1.21)$$

其中, $\lambda_c = \frac{h}{\mu c} = 2.43 \times 10^{-2} \text{Å}$ 是电子的康普顿波长。由(1.21)可见,散射光的波长 λ' 随散射角 θ 的增大而增加,理论计算所得的公式与实验结果完全符合。

需指出的是,(1.21)式与实验的一致,不仅再次证明了普朗克爱因斯坦关系式(1.11)和(1.14)的正确性(即光具有波粒二象性)。而且还第一次证实了在微观单个碰撞事件中,动量守恒定律和能量守恒定律仍然成立,这个结论对以后研究微观粒子的性质有很重要的意义。

普朗克——爱因斯坦的光量子论使人们对于光的本性的认识上升到一个新的阶段。早期(17世纪下半叶),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,只是到19世纪20年代经过菲涅耳、杨氏等人的光的干涉和衍射实验证实之后,才为人们普遍承认,到19世纪下半叶,又经过麦克斯韦、赫兹等人的工作,进一步肯定了光是一种电磁波。而从光电效应及黑体辐射所揭示出的困难,又促使人们重新认识到光的粒子性的一面。但普朗克——爱因斯坦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。光是粒子性和波动性矛盾的统一体,从普朗克——爱因斯坦关系式(1.11)和(1.14)就可以看出,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。在一些情况下,如在干涉和衍射实验中,光的波动性突出,它表现出象“波”;而在另一些情况下,如原子吸收或发射光时,光的粒子性更显著,它就表现出象“粒子”。正是在这种意义上,我们说光具有波粒二象性。

三、玻尔理论

为了解决原子的稳定性及原子的光谱规律的问题,1913年玻尔将量子概念运用到原子结构上,提出了他的原子量子论。在这个理论中,玻尔保留了电子作轨道运动的经典概念,但提出了两条与经典物理学迥然不同的基本假设:

1. 量子化条件——原子中的电子只能在一些特定的圆轨道上运动,在这些轨道上运动的电子不辐射或吸收能量。原子的这些具有确定能量的状态叫定态。在这些特定轨道上运动的电子,其角动量满足条件:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}, n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.22)$$

其中, v 是电子运动的速度, r 是电子轨道半径, m 是电子的质量, 这种分立的(量子化)轨道将导致电子能量取值也是量子化的。

2. 频率条件——只有当电子从一个能量为 E_n 的定态跃迁到能量为 E_m 的另一个定态时, 才会发射下频率的电磁波:

$$\nu_{mn} = \frac{|E_n - E_m|}{h} \quad (1.23)$$

玻尔的这两条基本假设是不可能从经典理论中得出的, 定态和电子跃迁的概念是量子理论的基本思想, 也是玻尔对创立量子论的伟大贡献。

两个基本假设中的第一个自然解决了原子结构的稳定性问题, 第二个解释了原子的线状光谱。特别是从这两个假设出发, 玻尔成功地推导出了氢原子的定态能量和它发射或吸收光谱线的波数的公式。

由于氢原子核的质量是电子质量的 1836 倍, 按照经典力学中二体运动的规律, 它们的相对运动可以近似看作核不动, 而电子绕核作匀速圆周运动。于是由圆轨道上向心加速度和向心力的关系有

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad (1.24)$$

其中, r 是圆轨道半径, m 和 v 是电子质量和速度。由玻尔的第一个假波

$$mvr = n\hbar$$

有 $v = \frac{n\hbar}{mr}$, 将 v 代入(1.24)式, 得

$$m \frac{n^2 \hbar^2}{m^2 r^3} = \frac{e^2}{r^2}$$

$$\text{即得} \quad r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{me^2} = n^2 a_0, n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.25)$$

其中, $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529177 \times 10^{-10}$ 米, 是氢原子中电子的第一玻尔轨道半径。由(1.25)可见, 氢原子中电子轨道半径是不连续的, 亦叫作轨道半径量子化。

取 $r = \infty$ 处电子的库仑势能为零, 则电子在原子核中的势能为 $-\frac{e^2}{r}$; 而由(1.24)式知, 电子的动能为

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2}{2r}$$

所以电子的总能量为

$$E = \frac{e^2}{2r} + \left(-\frac{e^2}{r} \right) = -\frac{e^2}{2r} \quad (1.26)$$

再将(1.25)式中的 r 代入上式, 即得