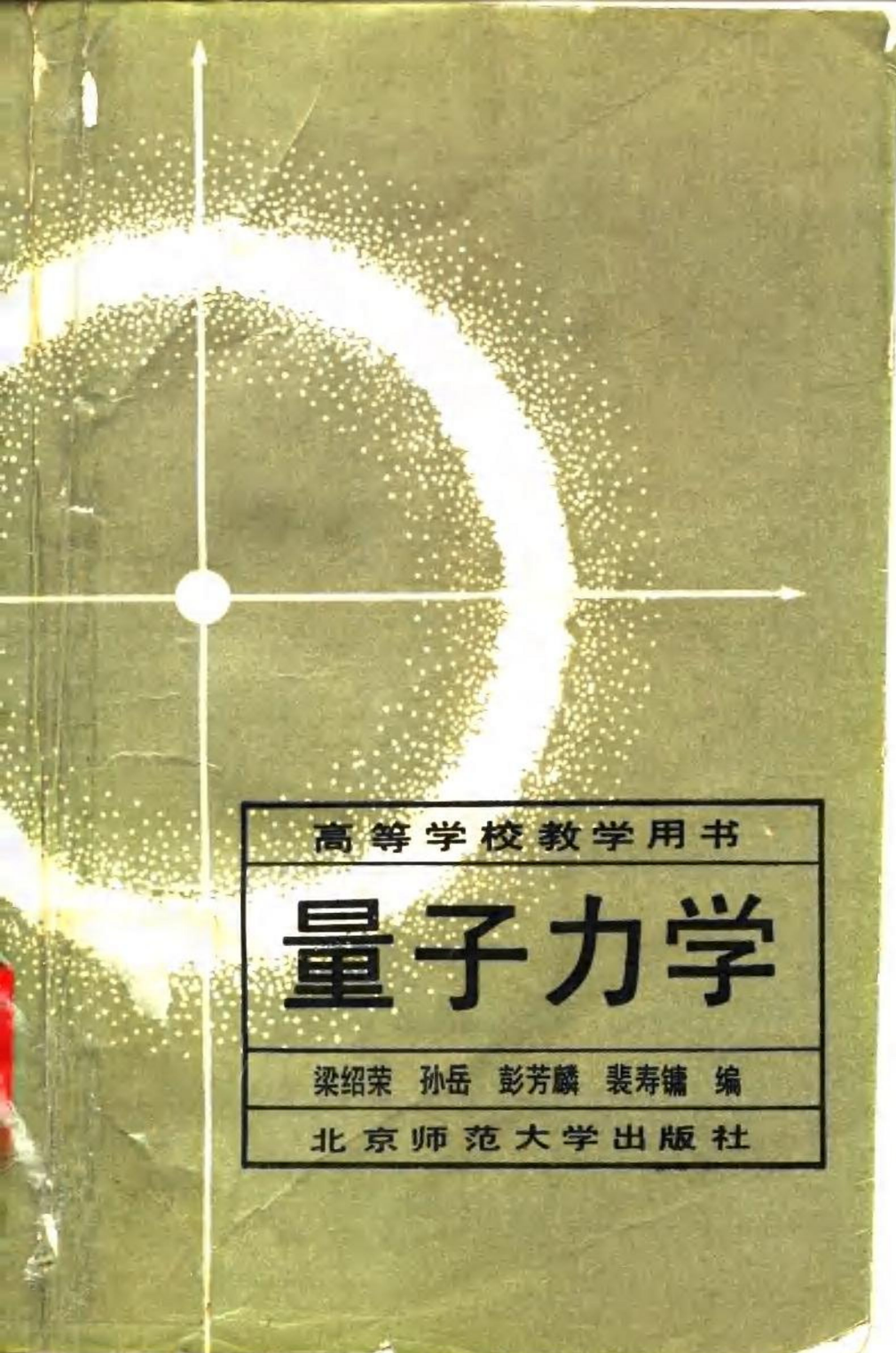




高等学校教学用书

量子力学

梁绍荣 孙岳 彭芳麟 裴寿镛 编

北京师范大学出版社

高等学校教学用书

量子力学

梁绍荣 孙 岳 编
彭芳麟 裴寿镛

北京师范大学出版社

责任编辑：戴俊杰

高等学校教学用书

量子力学

梁绍荣 孙岳 编
彭芳麟 裴寿镛

*

北京师范大学出版社出版
新华书店北京发行所发行
中国科学院印刷厂印刷

开本：850×1168 1/32 印张 8.375 字数：203 千
1987 年 10 月第 1 版 1988 年 10 月第 2 次印刷
印数：3 501—6 500

ISBN 7-303-00019-4/O·1

定价：2.10 元

内 容 提 要

本书是根据 1984. 4. 原教育部颁发的中学教师进修高等师范物理专业本科的量子力学教学大纲编写的, 全书共分六章。第一章讲量子力学的建立过程; 第二、三章讲量子力学的基本理论; 第四章讲量子力学的一些应用; 第五、六章讲电子自旋和多体问题。

本书注意从历史发展过程和与经典物理对比来讲授, 使初学者便于入门; 同时, 对基本原理和重要概念的讲解力图清晰、明确、易懂。

本书可作教育学院物理专业本科的教材, 也可作函授、师院以及师专的教材或参考书。

编 者 的 话

本书是根据中学教师进修高等师范物理专业本科的量子力学教学大纲编写的。这个大纲是1984年4月原教育部师范教育司颁发的。编写时为了讲解方便，对其中的内容和顺序作了某些调整。全书共分六章。第一章讲量子力学建立的过程；第二、三章讲量子力学的基本理论；第四章讲量子力学的一些应用；第五、六章讲电子自旋和多体问题。

本书前四章的大部分初稿是梁绍荣同志在北京电视大学讲授的近代物理讲义和在北京师范大学物理系讲授的量子力学讲义，其余部分是孙岳同志给北京师范大学化学系的研究生讲授的量子力学讲稿和彭芳麟同志在从事光谱方面的科学研究时的心得笔记。在编写过程中经过反复讨论、推敲，才最后定稿。

在编写时，我们力图遵循下述原则：

(1) 注意从历史发展过程和与经典物理对比来讲授，以便于初学者接受量子力学基本概念；

(2) 对重要的基本概念都配有较多的例题，以便从中得到具体的理解；

(3) 对量子力学的基本原理和方法的讲解，尽量做到清晰明确、易懂，并在适当的地方分别地作了总结；

(4) 对量子力学中的一些难点(如波粒二象性、态叠加原理、测不准关系等)都作了较为详尽的讲解；

(5) 对量子力学的应用在可能范围内尽可能地多讲一些。

为了适用范围更广一些，增加了一些带*号的内容。没加*号的章节适合于师范专科学校物理专业用，全书适合于教育学院

• i •

物理专业用。

本书前四章(除 § 3.9—§ 3.11 和 § 4.5—§ 4.8 外)是梁绍荣同志的初稿,先由裴寿镛同志整理,因他出国,又交给彭芳麟同志整理。彭作了不少补充并配了较多的例题;孙岳同志执笔第五、六章,经彭芳麟同志整理修改;彭芳麟同志执笔第三章表象理论 (§ 3.9—§ 3.11) 和第四章含时微扰以后的部分 (§ 4.5—§ 4.8)。全书由梁绍荣同志审议、修改;孙岳同志审议部分重要内容并提出不少建议;彭芳麟同志整理全书并选配习题;最后由梁绍荣同志复核定稿。

在编写过程中,得到喀兴林教授的帮助和指导,在此深表谢意。

由于我们水平不高,经验不足,错误和不妥之处在所难免,欢迎批评指正。

编 者

目 录

引言.....	1
第一章 量子力学的建立.....	2
§ 1.1 量子力学产生的历史背景及其发展过程.....	2
§ 1.2 黑体辐射	5
§ 1.3 光电效应	10
§ 1.4 氢原子的轨道模型	15
习题.....	21
第二章 波函数与薛定谔方程.....	23
§ 2.1 光的波粒二象性	23
§ 2.2 微观粒子的波粒二象性	30
§ 2.3 几率波和波函数	38
§ 2.4 态叠加原理	46
§ 2.5 薛定谔方程	50
§ 2.6 几率流密度和粒子数守恒定律	55
§ 2.7 一维无限深势阱	59
§ 2.8 线性谐振子	6
§ 2.9 势垒贯穿	7
习题.....	85
第三章 力学量的算符表示.....	88
§ 3.1 力学量算符的引入 平均值公式	88
§ 3.2 算符的基本性质	92
§ 3.3 力学量算符	102
§ 3.4 动量算符	110
§ 3.5 能量算符	115
§ 3.6 角动量算符	117

§ 3.7 氢原子	128
§ 3.8 测不准关系	143
*§ 3.9 态和算符的表象	153
*§ 3.10 量子力学公式的矩阵表述	161
*§ 3.11 表象变换	164
习题	170
第四章 微扰理论	175
§ 4.1 非简并情况下的定态微扰理论	176
§ 4.2 简并情况下的定态微扰理论	188
§ 4.3 氢原子的一级斯塔克效应	190
§ 4.4 碱金属原子的能级	195
*§ 4.5 与时间有关的微扰理论	198
*§ 4.6 周期微扰下的跃迁几率	202
*§ 4.7 光的发射与吸收	205
*§ 4.8 电偶极子跃迁的选择定则	210
习题	212
第五章 电子自旋	215
§ 5.1 电子自旋的实验证据	215
*§ 5.2 自旋算符和自旋波函数	217
§ 5.3 电子在电磁场中的运动 泡利方程	224
*§ 5.4 角动量耦合	230
*§ 5.5 碱金属光谱的精细结构	234
习题	238
第六章 多粒子体系	240
*§ 6.1 全同性原理 玻色子和费米子	240
*§ 6.2 全同粒子体系的波函数 泡利原理	243
*§ 6.3 氦原子	247
*§ 6.4 氢分子 共价键	251
*§ 6.5 范德瓦尔斯力	256
习题	258

引 言

从本世纪初至二十年代末,物理学发生了极其深刻的划时代的变革,相对论和量子力学相继诞生.从此,以它们的诞生为标志,物理学被划分成经典物理学和近代物理学.

到目前为止,量子力学的历史只有几十年,但它已经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.另外还有许多从量子力学和经典物理结合中产生的新学科,如量子统计物理学,量子电动力学等.就是在物理学之外的其他一些基础科学的领域,如化学、生物学、医学等也和量子力学发生了越来越密切的联系,产生了一大批边缘学科,如量子生物学、量子化学等等.至于各种新技术如半导体、激光等,可以说,如果没有量子力学,它们就不会诞生.量子力学不仅是物理学的基础理论,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,同时量子力学的知识也在逐渐普及.某些量子力学的初步概念已经进入了中学教材.事实上,一些常遇到的问题,如光的量子理论、电子的波粒二象性以及 α 衰变等,只有量子力学才能对它们作出圆满的解释.时至今日,没有量子力学知识作基础是很难学习现代自然科学的.本书在普通物理知识的基础上,讲解量子力学的基本原理、数学运算和它的简单应用,以便为进一步的学习打下初步而坚实的基础.

书中的内容是根据1984年教育部颁发的中学物理教师进修高等师范本科的《量子力学教学大纲》编写的,为了讲解方便,对其中的内容和顺序作了些变动.

第一章 量子力学的建立

§1.1 量子力学产生的历史背景及其发展过程

到 19 世纪末已经建立了完整的经典物理学理论。这就是以牛顿三大定律和万有引力定律为基础的经典力学；以麦克斯韦方程组和洛伦兹力公式表述的电磁场理论；而对于热现象则有以热力学三大定律为基础的宏观理论，又有统计物理学所描述的微观理论。这些理论可以令人满意地解释当时所常见的各种物理现象。这使得当时的绝大多数物理学家产生了一种错觉，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，今后的任务只是进一步精确化的问题，即在一些细节上作些补充和修正，使已知公式中的各个常数测得更加精确一些而已。一个很有代表性的言论就是，绝对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、完美这所大厦了。”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令人不安的乌云。其实乌云还不止两朵，经典物理所不能解释的实验事实有好几个，这就是：迈克尔逊-莫雷实验，关于气体比热问题中能量均分律的失败，称之为“紫外灾难”的黑体辐射现象，光电效应和原子的光谱线系等等。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，导致了狭义相对论以及量子理论的诞生。

当时的人们产生那样的局限性并不奇怪。直到 19 世纪，由于生产水平所限，人们所研究的大多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，人们才能开展对高

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物质基础的。

在量子力学正式诞生之前的量子理论，往往被称之为早期的量子论或旧量子论。早期的量子论起源于普朗克 1900 年研究黑体辐射时所提出的能量子的概念；并由于爱因斯坦 1905 年在解释光电效应时提出的光量子理论而得到发展；最后于 1913 年玻尔提出了氢原子轨道模型，使它得到完成。早期的量子论在研究方法上，主要是以经典理论为基础，再加上某些量子化条件作为限制，来研究一些经典理论所未能解决的问题。旧量子论对经典物理作了重要变革，提出并牢固地树立了量子化的概念，这是其成功之处。但它没能彻底突破经典理论的束缚，也没有真正把握住量子现象的本质，所以也就未能建立一个完整的自治理论，它所能解释的实验事实也是有限的。通常在原子物理学中都会比较详细地介绍这部份内容。

在 1924 年，基于对光的波粒二象性的认识，德布罗意提出了“**微观粒子也具有波动性**”的假设，这就是著名的德布罗意假设。它揭示了量子现象的本质。为了描述这种波动性，薛定谔于 1926 年建立了一个和经典力学的波动方程相类似的描述微观粒子的波动方程，现在称之为薛定谔方程。从这个方程出发，解释了许多量子现象。薛定谔把自己的理论命名为“波动力学”。比这早一年即 1925 年，海森堡也在努力建立自己的量子理论。借助于玻尔提出的关于经典理论与量子理论之间的对应原理，他提出了一种可以用矩阵来描述的量子理论，通过与玻恩、约当等人的合作，完善了这个理论。这就是所谓的“矩阵力学”。不过玻恩当时是把它称之为量子力学的，这个名词是他首先采用的。1926 年玻恩和维纳（W. Wiener）又把算符引入矩阵力学；建立了算符和矩阵之间的对应关系，但是未能在薛定谔之前从矩阵力学导出波动力学来。还是薛定谔弄清了两种新理论的关系，他证明，矩阵力学和波动力

学是等价的,可以通过数学变换从一个理论转换到另一个理论.在本书中是把波动力学和矩阵力学统称之为量子力学,大多数文献也是这样做的.以后英国物理学家狄拉克将矩阵力学加工成一个更加严密的理论体系,通过变换理论把海森堡的矩阵力学和薛定谔的波动力学统一了起来,并作了普遍地推广,在各种可能的表象之间建立起数学上严格的变换理论,最后完成了非相对论性量子力学,并将它们写成《量子力学原理》这本集大成的世界名著.

量子力学是研究微观粒子的统计理论,具体来说,也就是研究原子、分子、原子核等现象的理论.所以学习量子力学应该较多地了解有关的原子、分子和原子核的实验事实.另一方面,在这些现象中,微观粒子的运动是不能直接观察到的,这和宏观物体的运动能被直接观察到是不同的.人们可以看见并测量宏观物体的运动,却无法直接看见电子在原子中的运动情况.所以虽然可以用量子力学去描述电子在原子内部的运动,但是理论的正确性却是通过间接的实验事实去验证,如原子光谱反映了电子运动能量的变化等.不可能通过观测电子在原子中实际的运动情况来直接验证量子理论的描述是否正确,这就说明量子力学和经典力学比起来更加抽象,更加需要严密地逻辑推理.对于微观世界的探索,正如有的科学家所说的如同“盲人摸象”,因为每个微观现象只能反映它的一个侧面而不是全貌.但是,由于人们知道了这一点,所以,并不是从某一、二个侧面就对微观客体的运动规律作结论,而是对得到的各个侧面知识进行全面地分析、综合,并不断地和实验(尽管是间接的但毕竟是其本来面目的反映)相比较,在量子论的基础上,又经过德布罗意、玻恩、海森堡、薛定谔等著名物理学家的多年努力,终于找到了原子内部的电子以及与此有关的运动规律,建立了《量子力学》这门新学科.从此,研究原子的科学家就有了强有力的武器,这与天文学家掌握万有引力定律、牛顿定律有相同的重要性.

§ 1.2 黑体辐射

考虑一个任意形状的空腔(图 1-2-1), 空腔是密闭的, 只在腔壁上开一个很小的孔(见图 1-2-1(a)), 那么投射到小孔上的电磁波进入腔内后, 将在腔内发生多次反射, 能够从小孔中逃逸出来的电磁波几乎没有. 即是说, 空腔几乎能百分之百地吸收外界投射到它上面的辐射. 具有这种性质的物体叫黑体. 因此, 带小孔的空腔可以看作是一个很好的黑体模型.

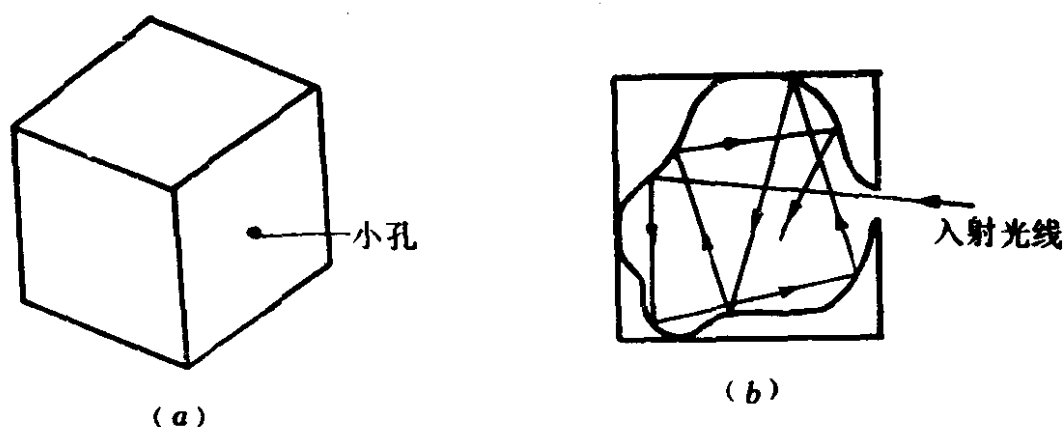


图 1-2-1

温度在绝对零度以上的物体都会发射电磁波, 这叫热辐射. 因此无论腔壁处在什么温度下, 组成腔壁的原子也会产生热辐射, 即向外发射电磁波. 这种电磁波将充满整个空腔内部, 形成腔内的电磁辐射场. 当腔内的辐射场和腔壁的原子辐射达到平衡时, 单位时间内腔壁的原子向腔内的辐射场发射的能量等于原子从辐射场吸收的能量. 这时腔内的电磁场能量密度将保持不变. 通过小孔会有一些辐射逸出, 由此可分析腔内的电磁辐射. 这种由小孔射出的电磁辐射叫**黑体辐射**. 利用光度学的知识能够测定电磁辐射与腔内电磁场能量密度的关系. 实验证明, 平衡时腔内的电磁

辐射即黑体辐射具有确定的能量分布。或者说，电磁场能量密度随频率的分布是确定的，每一个频率都有相对应的能量密度。而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密度即单色能量密度，则单位体积内的频率在 ν 和 $\nu + d\nu$ 之间的辐射场的能量密度可写作 $\rho_\nu d\nu$ 。图 1-2-2 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。1899 年，陆末（Lummer）和普林斯亥姆（Pringsheim）首先由实验获得这种曲线，对它的理论解释，经历了曲折复杂的过程，下面仅讲其梗概，以便从中看出“能量

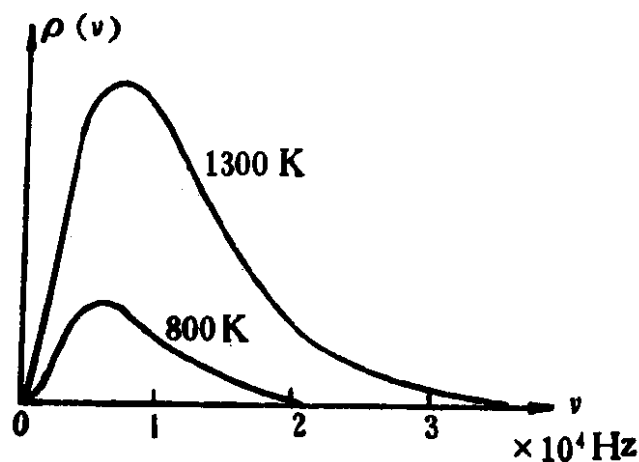


图 1-2-2

子”概念的产生过程。

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的知识作了各种计算，但都没有得到一个和实验结果完全相符的公式。在这类计算之中，有一个很有名的结果便是瑞利 1900 年用经典电动力学和统计物理求得的一个公式。后来金斯在 1905 年又重新推导了这个公式，发觉瑞利在推导中错了一个因子 8，必须把瑞利的公式除以 8。于是这个公式就被称之为瑞利-金斯公式，它的形式为

$$\rho_{\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \quad (1.2.1)$$

式中 T 是空腔的绝对温度, k 是玻尔兹曼常数 ($k = 1.38 \times 10^{-16}$ 尔格/度), c 是光速. 这个公式在低频(长波)部份与实验符合较好. 但由于公式中能量密度 ρ_{ν} 是与频率 ν 的二次方成正比, 所以 ρ_{ν} 随频率 ν 的增大而单调地增加, 在高频部份必然趋于无限大, 即在紫色一端发散. 现在知道, 这种失败是难免的, 因为经典物理的规律并非都能应用于微观现象. 这个失败被荷兰科学家埃伦菲斯特 (Ehrenfest) 戏称为“紫外灾难”.

另一个物理学家维恩利用热力学定律也导出了一个公式, 叫维恩辐射公式. 维恩公式在短波部份(高频)和实验结果相符, 但在长波部份却误差很大, 正好和瑞利-金斯公式的情况相反.

普朗克在研究黑体辐射时, 注意到了上述两个公式的结果, 并求出了一个能和实验完全相符的经验公式. 然后提出一些假设来从理论上推导这个公式. 这就是著名的普朗克黑体辐射公式.

普朗克在推导公式中假定, 腔壁的原子象线性谐振子那样向腔内电磁场发射和吸收电磁波, 电磁波的频率和振子的振动频率相同. 由此求得

$$\rho_{\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} U \quad (1.2.2)$$

U 表示振子的平均能量. 这是普朗克在 1899 年得到的. 如果按照能量均分律令 $U = kT$, 则会得到瑞利-金斯公式. 普朗克没有这么做, 否则他就会在瑞利之前导出瑞利公式.

普朗克又假定, 每一个振子吸收和发射的能量都与频率成正比. 最简单的情况就是认为振子和电磁场每次交换的能量都是 $h\nu$, 并且比例常数 h 对所有的振子都相同. 由于振子能量每次变化的数量都是 $h\nu$, 因此振子的能量只能是一些分立值(这种振子叫**能量子**):

$$0, h\nu, 2h\nu, \dots, nh\nu.$$

利用统计物理中求平均能量的公式,把上述的分立能量值代入,就可以求出振子的平均能量

$$U = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (1.2.3)$$

把(1.2.3)式代入(1.2.2)就得到普朗克黑体辐射公式

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (1.2.4)$$

这个公式和实验符合极好. 图 1-2-3 画出了普朗克公式,瑞利-金斯公式和维恩公式与实验结果的对比. 注意横坐标不是用频率 ν 而是波长 λ .

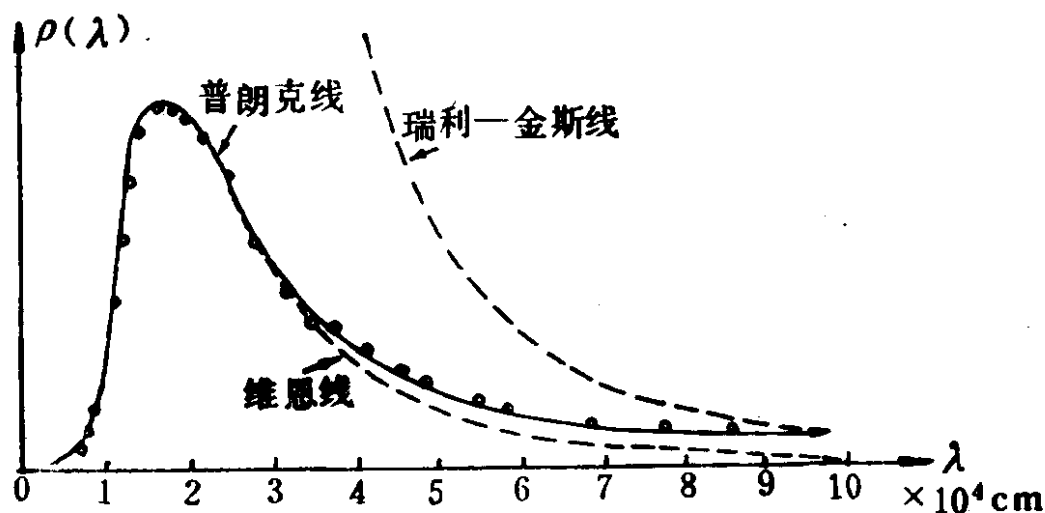


图 1-2-3

比例常数 h 后来称之为普朗克常数. 当时普朗克利用黑体实验值求得的 h 值为 6.385×10^{-34} 焦耳·秒, 现在公认的最好的 h 值为 6.6256×10^{-34} 焦耳·秒. 二者相差只有 4.4%, 可见普朗克的工作是非常精细的.

普朗克理论的关键在于: 假设振子的能量取值是分立的, 也即是现在所说的是量子化的, 由此导出了一个和经典统计物理中

能量均分律不同的振子平均能量公式。这是一个违背经典物理的概念，因为经典振子的能量正比于其振幅的平方，而振幅可以连续变化，所以振子的能量也可以连续变化。按照这种思想，利用统计物理的公式求出的平均能量就是能量均分律的结果，而导出的公式也就成了瑞利-金斯公式。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公式相符的结果。但这件事本身对物理学的意义是极其深远的，以致于普朗克本人当时也未能认识到这一点。这是人类第一次认识了能量量子化这种现象。能量子假说是对经典物理的巨大突破，它导致了量子力学的诞生。普朗克也就成了量子力学的奠基人之一。

必须注意，普朗克的公式推导过程是不完善的。以后会讲到，按量子力学的结果，谐振子的能量应该是 $\left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$ 而不是 $nh\nu$ ，如果把前者代入普朗克的计算，那么得到的结果就不对了。换句话说，导致量子论诞生问题，最初是用一个不能令人满意的方法解决的。直到量子论诞生以后，利用量子统计中的玻色统计法，把空腔的辐射场看成是光子组成的理想气体——光子气，才能令人满意地推导出普朗克公式。

例1 证明普朗克公式在长波近似下可以转化为瑞利-金斯公式。

证：长波近似是指波长足够长或者说 $\nu = c/\lambda$ 足够小，以致于 $h\nu/kT \ll 1$ ，这时可将普朗克公式 (1.2.4) 中的指数项作展开

$$e^{h\nu/kT} = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots\dots$$

取前面两项代回到普朗克公式中去，得到

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT$$

即为瑞利-金斯公式 (1.2.1) 式。

• • •