

量子力学概论

李椿龄

著

同济大学出版社

O 413.1/57

量子力学概论

李梧龄 著

541.521/14



责任编辑 沈 施
封面设计 李 恩 林

量子力学概论

李梧龄 著

同济大学出版社出版

(上海四平路 1239 号)

新华书店上海发行所发行

同济大学放免所印刷厂印刷

开本 850×1100 1/32 印张 15.25 字数 442 千字

1990 年 10 月第一版 1990 年 10 月第一次印刷

印数 1—1200

ISBN 7-5608-0345-8/0·44 定价: 15.0 元

内 容 提 要

作者集多年“量子力学”教学研究的成果，编著了本书。内容包括量子力学概论、它的数学基础和基本假设、近似解算方法以及主要应用等。全书结构安排紧凑，逻辑推理严密。从书中论述，每可看到作者的独到见解；在具体解算和应用时，又避免重复一般书上常见的方法，具有新意。

量子力学是近代物理学的基础课之一，有相当的深度和难度，但作者用深入浅出之笔调，引人入胜，使读者循序渐入精深之境界从而对量子力学这门抽象学科产生实在和亲切之感。

前 言

量子力学是近代物理学的基础课程之一。国内外已出版的教科书、参考书不下百余种之多。这一方面说明该学科的重要性,另一方面也说明一本书的好坏标准中重要的一条是与使用者的背景知识是否配合得好,只有配合好了,书才有良好的可读性。因此,象量子力学这样一门应用广阔的学科,为了适合不同专业要求的读者,当然就需要各种不同的书籍,此外,作者还深信,想只从任何一本书中就学通一门如此的学科必是很困难的。实际上,只有从各个不同的侧面去学习,并在科研工作中多次应用之后,才能左右逢源,深刻地理解其原理。本着这样的信念,本书的写作决不想取代任何已有的书籍,而只是提供一本新的参考书而已。

本书是著者在1985年给研究生和助教进修班讲授量子力学的讲稿的基础上整理而成的。学生背景各各不同,他们虽在大学生阶段都已学过一遍量子力学,但又存在着下列的问题:(1)学会了一些运用量子力学解习题的方法,但对该学科的实在性认识不足,这其实是对概念理解得不够深刻的缘故。例如在初等量子力学课程中,一般不将定态解组成波包来讨论与经典情况的对应。于是学生虽“根据”量子力学知道粒子能在经典禁区内被发现,但却又不清楚“被发现”的意义何在?与测量过程有何联系?是否能量不守恒或有“虚”的速度?这一类问题还可以举出很多,于是产生了如Jauch所说,尽管考试可得高分却其实并不懂得其意义,甚至只是像鹦鹉学舌般地学了量子力学。(2)在抽象理论方面,忽视了代数方法,因此对量子力学的数学基础就不能有较深的认识。例如搞不清本征矢和广义本征矢的区别,只能肤浅地理解 δ 函数归一化,而这实际上是涉及物理的态和非物理的态的区别。鉴于这种背景情况,我力图在基本概念方面,数学方法的严密性方面作比较深

入的讨论，其目的是希望学生能体会到量子力学是一门很实在的学科，虽然模型是很抽象的，却又具体得历历在目，并不难懂。为了这个目的，从第一章到第三章，书的起点很低，即使从未学过量子力学的学生也可读懂，但讨论得比较深入，而且尽量不重复一般书籍中常用的方法。第四章是讲数学基础的，为使篇幅不致太长，这一章是纲要性地写的。对于数学基础不够的读者，必然会有些困难，但只要能掌握它的要领，对透彻理解量子力学是很有帮助的。从第五章开始引入量子力学公理，采用统计算符的表述，使得可同时适用于纯态和混态。第六章介绍路径积分表述。第七章中，角动量是从变换的观点引入的，涉及到具体应用问题时也都避免重复一般书上常用的解法。这一方面自成系统，强调代数方法以利于深刻理解量子力学的方法本质所在，另一方面读者又可自行和其它书籍比较，不必在本书中重复其它书的内容。本书的这个特点，在第八、九、十章中也可以看到。

散射理论可算是量子力学的一种重要应用，应该构成一本专著，相对论量子力学则与场论相联系，这都不在本书范围之内。

量子力学是比较难懂的学科，读者在阅读本书以后，如果能感到它其实并不太难，甚至产生了实在感、亲切感，那就是著者最大的欣慰了。基于这个目的的尝试，又限于著者水平，一定还有许多不尽如人意之处，希求读者予以指出，如将来有机会再版时改正之。

我的同事章豫梅认真校阅了全书，上海师范大学的严宗朝阅读并核对了所有的演算，在此表示感谢。

著 者

1988年3月20日于同济大学

目 录

第一章 绪论

§1-1	为什么要学习量子力学	1
§1-2	经典物理学的困难和量子力学的诞生	3
§1-3	光子	8
§1-4	De Broglie 假设	36

第二章 波函数和 Schrödinger 方程

§2-1	波函数	39
§2-2	叠加原理	46
§2-3	Schrödinger 方程	49
§2-4	Hermite 算符 粒子流密度和粒子数守恒定律	64
§2-5	定态	68

第三章 一维波动力学

§3-1	一维 Schrödinger 方程解的通性	74
§3-2	自由粒子	80
§3-3	阶梯势能	84
§3-4	无限深势阱	93
§3-5	有限深方势阱	104
§3-6	势垒穿透	113
§3-7	线性势	124
§3-8	Wentzel-Kramers-Brillouin 近似法(半经典近似)	126
§3-9	谐振子	141

第四章 量子力学的数学基础

§4-1	引言	164
§4-2	距离空间	165
§4-3	线性空间	168
§4-4	赋范空间	170
§4-5	内积空间	171

§4-6	基	172
§4-7	线性算符和代数	175
§4-8	Dirac 符号和算符 • 代数	178
§4-9	投影算符和表象理论	183
§4-10	组合 Hilbert 空间	200

第五章 量子力学的基本假设和一些简单推论

§5-1	基本假设	213
§5-2	表象理论	219
§5-3	q 表象和 p 表象, 波动力学	221
§5-4	Heisenberg 定理	229
§5-5	量子动力学——Ehrenfest 定理	236
§5-6	量子动力学——Schrödinger, Heisenberg 和 Dirac 图景	237

第六章 量子力学的路径积分表述

§6-1	基本设想	246
§6-2	概率幅的构成	247
§6-3	Green 函数(或传播子)	249
§6-4	一维问题	251
§6-5	一维自由粒子	253
§6-6	路径积分形式和 Schrödinger 方程的关系	259
§6-7	磁场中的粒子	262
§6-8	计算路径积分的例子	264
§6-9	微扰理论和 Feynman 图	269

第七章 角动量

§7-1	角动量的对易关系	273
§7-2	角动量的表示	282
§7-3	二原子分子的模型 振动转子	291
§7-4	坐标表象中的角动量——球谐函数	296
§7-5	自旋 $1/2$ 的基本转子	300
§7-6	自旋 $s=1$ 的基本转子	302
§7-7	基本转子的合成	305

§7-8 标量的性质	313
§7-9 不可约张量算符	315
§7-10 Wigner-Eckart定理	319
§7-11 矢量算符的性质	324
§7-12 量子力学 Kepler 问题	329
§7-13 自由粒子	340
§7-14 宇称	345
§7-15 三维谐振子	350

第八章 近似方法

§8-1 非简并态的定态微扰论	359
§8-2 例题	368
§8-3 简并态的微扰修正	374
§8-4 简并能级微扰论的应用——氢原子的 Stark 效应	376
§8-5 含时微扰论	380
§8-6 微扰势引起的跃迁	385
§8-7 电磁场的量子化	392
§8-8 辐射的初步理论	396
§8-9 外场突变及缓变时态的变化	403
§8-10 Berry 相因子和 Aharonov 效应	409
§8-11 变分法	416

第九章 自旋和二能级系统

§9-1 原子光谱的复杂性	422
§9-2 简单 Zeeman 效应	423
§9-3 从 Stern-Gerlach 实验推测电子自旋	425
§9-4 氢原子的自旋-轨道相互作用和相对论运动学修正	432
§9-5 若干计算技巧	438
§9-6 Zeeman 效应和 Paschen-Back 效应	445
§9-7 Larmor 进动	447
§9-8 磁共振	450
§9-9 二能级系统	454
§9-10 时间反演	458

第十章 全同粒子

§10-1 交换简并性和对称化公理.....464

§10-2 Pauli 不相容原理.....468

§10-3 量子理想气体.....470

第一章 绪 论

§1-1 为什么要学习量子力学

为什么要学习量子力学？这个问题大致上可以从四个方面来阐述。

1. 量子力学开创了物理学的新时代

量子力学课程犹如一座桥梁，它能引导学生在基本通晓经典物理学的前提下，通向更高深的专门化课程和近代物理的研究工作。之所以能起如此重要的作用，是因为一切近代物理的研究几乎都离不开量子力学。量子力学的发现在物理学史上是一件划时代的大事。在此以前的物理学统称为经典物理学，以后的就叫做近代物理学。而所谓近代物理学，实际上可定义为需要用量子力学和相对论解释的物理学。

物理学发展中第一个重大突破是17世纪经典力学的创立，这是和 Galileo, Huygens, Kepler 以及 Newton 的名字相联系的。以后，19 世纪初叶 Young 和 Fresnel 发展了光的波动理论，再嗣后 Oersted, Faraday 和 Maxwell 发展了电磁理论并将光波归结为电磁波。到了 19 世纪后期更有 Clausius, Boltzmann 和 Gibbs 等人对热现象进行了深入的研究，在气体分子动力论的基础上建立了统计力学，这就开始了对物质结构从宏观到微观层次的研究。

M. Planck 说过，从一门科学的分类就可以看出它的现状和已达到的水平。物理学的发展史对此观点提供了充分的例证。从前看来不相干的学科，如光学和电磁学、声学 and 力学、热学和力学在发展中相互联系起来了。而其所以能做到这些，在很大程度上正是由于我们已深入到物质结构的微观层次。量子力学的建立是

人们研究物质的微观现象的必然结果，并由此开创了物理学的新时代。

2. 微观现象必须用量子力学去描述。

Rutherford 的原子有核模型彻底粉碎了一切想将经典物理学用到微观领域去的企图。例如经典物理学甚至不能解释原子的稳定存在，当然就更不可能去说明它们的物理、化学特性。不妨以最简单的氢原子为例。如果接受行星式的原子模型，设电子绕核作半径为 r 的圆周运动，其能量为

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (1-1-1)$$

可以根据 Coulomb 定律用 Newton 力学来计算此模型，即由 Coulomb 引力和惯性离心力的相等得到：

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \quad (1-1-2)$$

把它代入总能量的公式(1-1-1)，消去 mv^2 ，得

$$E = - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (1-1-3)$$

根据经典电磁理论，当电荷以加速度运动时，就要发出辐射而使总能量减少，其规律是

$$\frac{dE}{dt} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2e^2}{3c^3} a^2 \quad (1-1-4)$$

式中 a 是电荷的加速度， c 是真空中光速。现在

$$a = \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mr^2}$$

由此算得

$$\frac{dr}{dt} = - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{4}{3c^3} \frac{e^4}{m^2 r^2}$$

积分之，得

$$r^3 = r_0^3 - \left(\frac{1}{\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{e^4}{4m^2 c^3} t \quad (1-1-5)$$

设 $t=0$ 时，

$$r = r_0 \cong 1 \text{ \AA}$$

$$\text{则当} \quad t \cong 10^{-10} \text{ sec.} \quad (1-1-6)$$

时, $r \cong 0$, 即原子崩溃!

即使不考虑电子的电磁辐射, 大量的原子都处在同样的稳定态上, 虽经扰动还能回复到原来的状态去的事实, 在经典物理中也是不可思议的。

3. 对宏观现象的研究也应立足于量子力学

这是因为既然宏观物体是由微观粒子组成的, 那么一切已知的宏观现象原则上也应该可以由微观现象的规律推导出来。

4. 存在着量子宏观现象

还存在着许多用经典理论无法解释的宏观现象, 这些现象往往就是量子力学现象的宏观表现, 诸如超导、超流、半导体的导电行为、宏观量子隧道效应等等。

基于上述大致列出的四条理由, 已可见到学习量子力学是深入研究物理世界的必然要求。事实上, 量子力学早已成为物理学的基础课程之一, 它是过渡到许多专门课程的预备知识。

§1-2 经典物理学的困难和量子力学的诞生

1. 经典物理学的特点

经典物理学成功地将物理世界划分为两大范畴, 即物质和辐射。物质被认为具有粒子性, 服从 Newton 力学; 辐射则具有波动性, 服从 Maxwell 电磁理论。这两个范畴虽然不同, 但所用的方法却有一个共同点, 即物理系统是用物理量来描述的。经典物理学不考察测量过程的复杂性, 而仅简单地认为物理量是测量的结果。对于一个质点, 典型的经典物理量就是它的坐标和动量, 即 r 和 p (因此, 质点的运动具有轨道)。对于辐射, 则用空间每一点的场变量去确定它的状态, 量的个数为 ∞ 。承认物理量的数值可用来描述物理系统, 就是承认物理量是物理系统所固有的, 而与我们是否进行测量无关。在任一时刻, 对于某一系统来说, 这些物

理量都有确定的数值。承认这一组物理量的数值完全确定了此系统的状态,再承认因果律,那末在任何后继时刻这组物理量的值皆可由已知的某一时刻它们的值(即初始值)计算出来。因此,经典物理学的规律就成为一组对时间为一阶的微分方程组。

综上所述,经典物理学解决问题的途径不外是如下的三部曲:确定所感兴趣的物理系统的物理量,此即寻找描述该物理系统的方法;寻找它们所满足的微分方程,此即寻找物理规律;最后是根据初始条件求解微分方程。

经典物理学家运用这个方案去处理从天体力学到统计物理(在统计物理中,粒子数太多,已不可能用初条件求解方程,而另有统计规律性;但是,经典统计物理学却仍然是建立在经典力学的基础上的)到电磁学的各种问题,取得了巨大的成就。当然,也不是说所有的问题都已得到解决,但即使还存在着未能解决的问题,他们对于上述方案本身却是坚信不疑的。而认为有些问题之所以还未能解决,是因为。

(i) 方程复杂,解不出来,即归结为数学上的困难。因此原则上讲,在物理上该问题是已经解决了的;或

(ii) 有待寻找新的方程,例如还可能存在着新的未被发现的相互作用力等等。

不过,有一个问题应该认为是尚未解决的原则性的问题,即辐射场和物质粒子这两个范畴能否及如何进一步统一起来,可以说,近代物理学就是发源于对这一问题的探索。在探索中,人们才发现在经典物理学中被轻描淡写的测量过程,原来却是十分复杂和深奥的。

(i) 想用粒子去解释场,为此寻找以太,所得否定的结果导致相对论的发现。这里,测量中的同时性问题得到了充分的重视。

(ii) 寻找辐射和物质间的相互作用规律最初导致量子论的发现。此后,在量子力学发展中起关键作用的是测量结果的概率性。

2. 经典物理学的方法本身不可能解释原子内的现象。

当人们试图用经典物理学来解释原子内的现象时，它的破绽便暴露无遗了。任何一种基于经典物理学的原子模型都不能自圆其说，而且，其失败的原因也不能归结为前述的方程复杂或有待发现新的未知的力。例如，根据经典物理学，则不问电子在原子内部作何种的周期运动，其发射的电磁波必然是由基波及其谐波组成。至于使它作周期运动的力是 Coulomb 力还是什么其它的尚待发现的力，则与此结论无关。但这个结论却是与实验不符合的。也许我们可以设想存在着某种尚未知晓的机制使得谐波被抑制而不能发射，但那样就要求承认每一条谱线都相应于一个基波，即一个自由度，于是就要求原子的比热趋于 ∞ ，更何况这种设想是根本无法用来解释如此优美而准确的原子光谱的 Ritz-Rydberg 准则的。

旧量子论的方法（在量子力学诞生前的量子论，从 Planck 到 Bohr）成功地解决了氢原子的光谱规律，但是，不仅它所能解决的问题极为有限，而且它的方法本身带有严重的调和与妥协色彩。定态的概念是完全违背经典电动力学的，即使承认定态，则既然原子处在定态，为什么它还会在某一时刻发生跃迁？因为发生跃迁的时刻和它以前或以后的时刻对于定态并无区别！而且，即使承认跃迁，对于跃迁的过程到底如何也还是漆黑一团的未知之乡。例如在 Franck-Hertz 实验中，原子受电子的碰撞而从一定态跃迁到另一定态。我们要问，电子是不是沿着一定的轨道运动的？按照经典物理学，答案只能是肯定的，但须知在轨道上运动的电子，其能量只能是连续地变化的。由此就有可能沿轨道探索跃迁过程中原子的变化，而结论将是原子并非只能处在能量量子化的定态上。

这里所举的两个例子都说明了把电子看作一个沿轨道运动的经典粒子会带来无法克服的矛盾。光子的发现，物质波粒二象性的发现也都指出同样的矛盾。这些发现都向经典物理学发起了挑战，说明了经典物理学描述系统的方法，即用一组物理量的值来描

述系统状态的方法在微观领域内是行不通的。物理量和测量过程密切相关而不是独立于测量而存在的，这就是量子物理学与经典物理学的根本分歧之处。

3. 量子力学简史

粗略说来，量子力学是在本世纪的头三十年中发展起来的，这三十年是物理学史中最为光辉灿烂的三十年。在短短的一代人手中竟能实现物理学中如此深刻的变革，可称得是人类智慧所创造的奇迹。每一个学物理的学生都应从一、两本专著中去了解这一时期物理学发展的历史，了解当时的物理学家们是怎样热情地工作，相互密切交流和讨论的，也正因为如此才使他们同时成为一代伟大的物理学家。因此，了解当时的情况，了解他们的学术风气对于我们今天的学生是不无裨益的。在此，我们仅限于提出下面这一张最概略的年代表。

在 1900 年量子论诞生前的物理学背景中，最重要的有关大事有

1859 年 Kirchhoff 发现辐射定律，同时解释了光谱中的 Fraunhofer 线，从而奠定了化学光谱分析的基础。

同年，Maxwell 指出了经典物理学在比热理论上碰到的无法克服的困难。

1895 年 Röntgen 发现 X 光，翌年 Becquerel 发现放射性，Curie 随后就找到了镭。

1897 年 J.J. Thomson 发现电子（对基本电荷存在的推测可以追溯到 Faraday 发现电解定律，事实上，Stoney 早在 1880 年就提出了电子 electron 这个名词）。

1900 年 12 月 14 日这个日子被 Sommerfeld 称为量子论的诞生日，这一天，M. Planck 在德国物理学会的一次会议上宣读了他的论文《论正常光谱的能量分布定律的理论》，异常准确地解决了黑体辐射的能量分布。但他的发现被认为是数学技巧的某种巧合，尚有待物理的说明。

1905 年 Einstein 在德国《物理记事》上发表《一个关于光的产生和转化的启发性观点》，以他的洞察力提出了光量子来解决光电效应，把 Planck 的量子论推进了一步。

1906 年 Einstein 又利用能量量子化的观点解释了固体比热在低温时偏离 Dulong-Petit 定律的原因。Einstein 的理论在 1912 年被 Debye 进一步发展和修正，同时，Debye 也用能量量子化的观点得到一个推出 Planck 辐射公式的方法。

1908 年发现了光谱的组合定律，即 Ritz-Rydberg 定律。原来远在 1884 年 Balmer 就发现可以用一个经验公式

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

去表示当时已知的 14 条氢光谱线；这些谱线就被称为氢光谱的 Balmer 系。Balmer 还正确地推断这个公式有可能推广成

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1-2-2)$$

这里的 m 取固定的整数值。果然，1906 年 Lyman 发现了 $m = 1$ 的线系，它们位于紫外区。组合定律更推广了上式的意义，提出了任何原子光谱（不限于氢光谱）都可由光谱项的差来计算。光谱项的存在，实际上即已暗示了定态的概念。所以后来 N. Bohr 说：“我一看到 Balmer 公式，就全都清楚了”。正是组合定律和 Planck 的量子化启发 N. Bohr 作出了其贡献。

同年 Paschen 发现了 $m = 3$ 的在近红外区的氢光谱 Paschen 线系，可作为 Ritz-Rydberg 定律成功的验证。

1911 年 Rutherford 发现了原子有核模型以取代 Thomson 模型。

1913 年 Bohr 发表氢原子理论，后来 1916 年 Sommerfeld 又加以改进，给出了更好的量子化条件。

1916 年 Millikan 从实验上证明了 Einstein 光电效应的理论。