

高等学校试用教材

量子力学教程

周世勋编

高等学校试用教材

物理学系

讲义

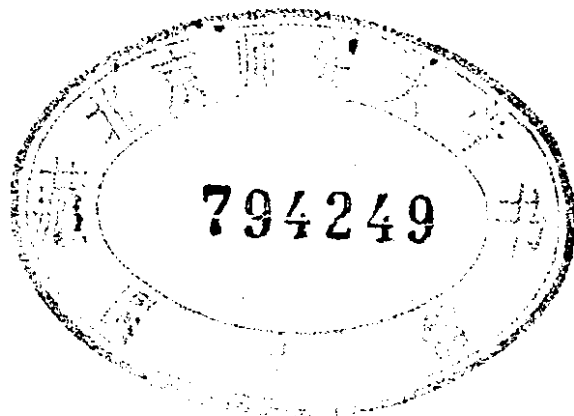
讲义

量子力学教程

·1·

周世勋编

541116/20



人民教育出版社

内 容 提 要

本书包括绪论、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、散射、自旋与全同粒子等七章。书中在阐述表象理论的基础时，引入了近代文献通用的狄喇克符号；还通过线性谐振子的例子介绍占有数表象。每章附有习题。

本书可作为综合大学及高等师范院校的试用教材。

高等学校试用教材

量子力学教程

周世勋 编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

荆州新华印刷厂印刷

•

开本 787×1092 1/32 印张 8.25 千字 198,000

1979年2月第1版 1981年5月湖北第3次印...

印数 70,001—90,000

书号 13012·0285 定价 0.61 元

501/116/20

序

本书是参照1978年苏州物理教材会议对量子力学课程的要求写的。全书包含绪论、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、散射,以及自旋与全同粒子等七章。与1961年上海科学技术出版社出版的《量子力学》比较,省掉了多体问题方法和相对论波动方程等较深部分。这是考虑到一般专业在基础课程阶段的学时不大可能讲授这些内容,而专攻理论物理的学生则还有更高一级的课程就这类课题进行深入的讨论。此外,为了使本书更易于为初学者所接受,在次序安排上有些变动,绝大部分经过改写。

鉴于物理学中采用的单位正在向国际单位制过渡中,而目前文献中厘米克秒制仍流行,为了读者的便利,本书采用这两种单位制并存的办法。对于在两种单位制中形式不同的公式,书中把两种形式都列出来,而在两种单位制中具有同一形式的公式,则只列出一个式子而不加说明,习题中只采用国际单位制。

本书在编写过程中承南京大学(主审)、北京大学、中国科技大学、兰州大学、武汉大学、北京师范大学、上海师范大学、杭州大学、黑龙江大学的同志们以及复旦大学物理教研组的同志们审阅稿件并提出许多宝贵意见,复旦大学龚少明同志在整理稿件中给予我很多帮助,人民教育出版社对本书的出版给予大力协助,在此一并谢意。

周世勋

1979年2月14日

目 录

第一章 绪论	1
§ 1.1 经典物理学的困难	1
§ 1.2 光的波粒二象性	3
§ 1.3 原子结构的玻尔理论	6
§ 1.4 微粒的波粒二象性	11
小结	15
习题	15
第二章 波函数和薛定谔方程	17
§ 2.1 波函数的统计解释	17
§ 2.2 态迭加原理	21
§ 2.3 薛定谔方程	25
§ 2.4 粒子流密度和粒子数守恒定律	29
§ 2.5 定态薛定谔方程	31
§ 2.6 一维无限深势阱	34
§ 2.7 线性谐振子	38
* § 2.8 势垒贯穿	44
小结	50
习题	52
第三章 量子力学中的力学量	54
§ 3.1 表示力学量的算符	54
§ 3.2 动量算符和角动量算符	57
§ 3.3 电子在库仑场中的运动	64
§ 3.4 氢原子	71
§ 3.5 厄密算符本征函数的正交性	
§ 3.6 算符与力学量的关系	
§ 3.7 算符的对易关系 两力学量同时有确定值的条件 测不准	
* § 3.8 力学量平均值随时间的变化 守恒定律	
小结	

习题	100
第四章 态和力学量的表象	103
§ 4.1 态的表象	103
§ 4.2 算符的矩阵表示	107
§ 4.3 量子力学公式的矩阵表述	111
§ 4.4 么正变换	114
§ 4.5 狄喇克符号	119
§ 4.6 线性谐振子与占有数表象	124
小结	128
习题	130
第五章 微扰理论	131
✓ § 5.1 非简并定态微扰理论	131
✓ § 5.2 简并情况下的微扰理论	138
✓ § 5.3 氢原子的一级斯塔克效应	140
§ 5.4 变分法	143
§ 5.5 氢原子基态(变分法)	146
✓ § 5.6 与时间有关的微扰理论	150
✓ § 5.7 跃迁几率	153
✓ § 5.8 光的发射和吸收	160
✓ § 5.9 选择定则	168
小结	171
习题	172
第六章 散射	174
§ 6.1 碰撞过程 散射截面	174
§ 6.2 势场中的弹性散射(分波法)	178
§ 6.3 方形势阱与势垒所产生的散射	184
§ 6.4 玻恩近似	186
§ 6.5 质心坐标系与实验室坐标系	190
小结	192
习题	194
第七章 自旋与全同粒子	195
§ 7.1 电子自旋	195
§ 7.2 电子的自旋算符和自旋函数	197

*§ 7.3	简单塞曼效应	21
§ 7.4	两个角动量的耦合	22
§ 7.5	光谱的精细结构	22
§ 7.6	全同粒子的特性	22
§ 7.7	全同粒子体系的波函数 泡利原理	22
§ 7.8	两个电子的自旋函数	22
§ 7.9	氦原子(微扰法)	22
*§ 7.10	氢分子(海特勒-伦敦法) 化学键	23
	小结	23
	习题	24
	结束语	242
	附录	247
	国际单位制(SI)的基本单位与一些导出单位	257
	物理常数表(用国际单位制表示)	258

第一章 绪 论

量子力学是反映微观粒子(分子、原子、原子核、基本粒子等)运动规律的理论,它是本世纪二十年代在总结大量实验事实和旧量子论的基础上建立起来的。随着量子力学的出现,人类对于物质微观结构的认识日益深入,从而能较深刻地掌握物质的物理和化学的性能及其变化的规律,为利用这些规律于生产开辟了广阔的途径。原子核、固体等的性质都能从以量子力学为基础的现代理论中得到阐明。量子力学不仅是物理学中的基础理论之一,而且在化学等有关学科和许多近代技术中也得到了广泛的应用。

在叙述量子力学内容前,我们先简单介绍一下量子力学产生的过程。

§ 1.1 经典物理学的困难

十九世纪末期,物理学理论在当时看来已发展到相当完善的阶段。那时,一般的物理现象都可以从相应的理论中得到说明:物体的机械运动在速度比光速小得多时,准确地遵循牛顿力学的规律;电磁现象的规律被总结为麦克斯韦方程;光的现象有光的波动理论,最后也归结到麦克斯韦方程;热现象理论有完整的热力学以及玻耳兹曼、吉布斯等人建立的统计物理学。在这种情况下,当时有许多人认为物理现象的基本规律已完全被揭露,剩下的工作只是把这些基本规律应用到各种具体问题上,进行一些计算而已。

这种把当时物理学的理论认作“最终理论”的看法显然是错误的,因为“在绝对的总的宇宙发展过程中,各个具体过程的发展都是相对的,因而在绝对真理的长河中,人们对于在各个一定发展

阶段上的具体过程的认识只具有相对的真理性。”^①生产力的巨大发展,对科学实验不断提出新的要求,促使科学实验从一个发展阶段进入到另一个新的发展阶段。就在物理学的经典理论取得上述重大成就的同时,人们发现了一些新的物理现象,例如黑体辐射、光电效应、原子的光谱线系以及固体在低温下的比热等,都是经典物理理论所无法解释的。这些现象揭露了经典物理学的局限性,突出了经典物理学与微观世界规律性的矛盾,从而为发现微观世界的规律打下基础。黑体辐射和光电效应等现象使人们发现了光的波粒二象性;玻尔(Bohr)为解释原子的光谱线系而提出了原子结构的量子论,由于这个理论只是在经典理论的基础上加进一些新的假设,因而未能反映微观世界的本质。由此更突出了认识微观粒子运动规律的迫切性。直到本世纪二十年代,人们在光的波粒二象性的启示下,开始认识到微观粒子的波粒二象性,才开辟了建立量子力学的途径。

量子力学诞生和发展的过程,是充满着矛盾和斗争的过程。一方面,新现象的发现暴露了微观过程内部的矛盾,推动人们突破经典物理理论的限制,提出新的思想、新的理论;另一方面,不少的人(其中也包括一些对突破经典物理学的限制有过贡献的人),他们的思想不能(或不完全能)随变化了的客观情况而前进,不愿承认经典物理理论的局限性,总是千方百计地企图把新发现的现象以及为说明这些现象而提出的新思想、新理论纳入经典物理理论的框架之内。虽然本书中不能详细叙述这个过程,但在下面扼要复习光学和原子物理学中所学过的这些新现象及其理论解释之前,我们想着重地提一下:尽管这些新现象在十九世纪末就陆续被发现,而量子力学的诞生却在本世纪二十年代,这中间曾经历一个曲

^① 《实践论》,《毛泽东选集》第一卷,人民出版社,1966年横排本第272页。

折的途径,说明量子力学这个理论的诞生决不是一帆风顺的,更不是靠少数科学家在头脑中凭空想出来的。

§ 1.2 光的波粒二象性

光的波动性早在十七世纪就已发现,光的干涉和衍射现象以及光的电磁理论从实验和理论两方面充分肯定了光的波动性。我们在这里回顾一下显示光的波动性的典型实验之一——双狭缝衍射实验。

图 1 中 A 是垂直于纸面的屏,屏上有两条相互平行的很窄的狭缝 S_1 和 S_2 ,两狭缝间距离为 d 。 B 是和 A 平行的另一个屏。 B 与 A 的距离 $D \gg d$ 。同一光源发出的光线穿过双狭缝在屏 B 上产生衍射图样。以 E_1 、 E_2 分别表示穿过狭缝 S_1 和 S_2 到达 P 点的光波振动:

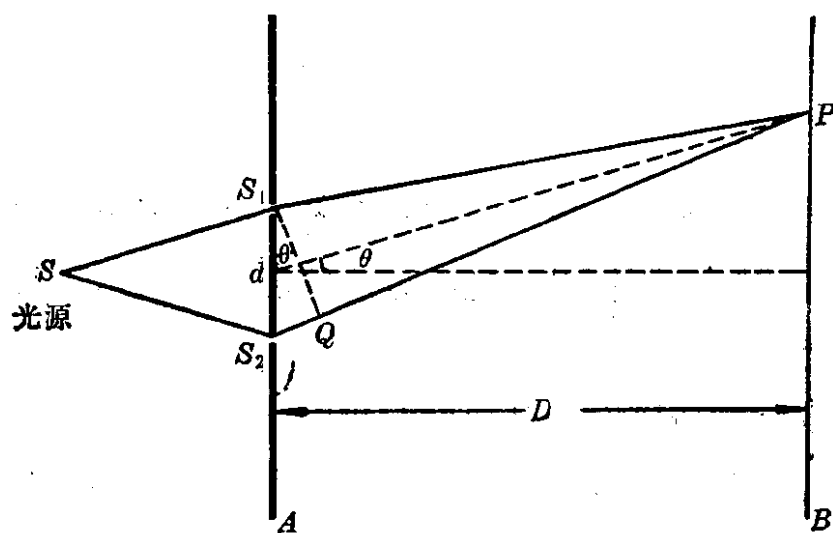


图 1 光的双狭缝衍射

$$E_1 = E_0 \cos \omega t,$$

$$E_2 = E_0 \cos \left(\omega t + \frac{2\pi d}{\lambda} \sin \theta \right);$$

上式中的位相差 $\frac{2\pi d}{\lambda} \sin \theta$ 是这样得出的: 在 S_2P 上取 Q 点, 使

$S_1P=QP$,那末光线 S_1P 和 S_2P 的光程差是 $S_2Q=d\sin\theta$, θ 是衍射角。因为光程差为一波长 λ 时, 位相差恰好是 2π , 所以 E_2 和 E_1 的位相差是 $\frac{2\pi d}{\lambda}\sin\theta$ 。在 P 点的光波振动是

$$E = E_1 + E_2 = 2E_0 \cos\left(\frac{\pi d}{\lambda} \sin\theta\right) \cos\left(\omega t + \frac{\pi d}{\lambda} \sin\theta\right).$$

因而光在 P 点的强度是

$$I = 4I_0 \cos^2\left(\frac{\pi d}{\lambda} \sin\theta\right), \quad (1.2-1)$$

式中 $I_0 = E_0^2$ 是穿过一个狭缝到达 P 点的光的强度。由(1.2-1)式可看出, 当 P 点位置满足关系式

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{d}, \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (1.2-2)$$

时, 该点光的强度为最大: $I=4I_0$; 当 P 点位置满足关系式

$$\sin\theta = \frac{2n+1}{2} \frac{\lambda}{d}, \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (1.2-3)$$

时, 该点强度为零。

虽然光的波动性有大量实验事实和光的电磁理论的支持, 但本世纪初所发现的黑体辐射, 光电效应等现象却揭示了把光看作波动的局限性。

黑体辐射问题所研究的是辐射与周围物体处于平衡状态时的能量按波长(或频率)的分布。我们知道, 所有物体都发射出热辐射, 这种辐射是一定波长范围内的电磁波。对于外来的辐射, 物体有反射或吸收的作用。如果一个物体能全部吸收投射在它上面的辐射而无反射, 这种物体就称为**绝对黑体**, 简称**黑体**。一个空腔可以看作是黑体。当空腔与内部的辐射处于平衡时, 腔壁单位面积所发射出的辐射能量和它所吸收的辐射能量相等。实验得出的平衡时辐射能量密度按波长分布的曲线, 其形状和位置只与黑体的

绝对温度有关，而与空腔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，但都未能成功。维恩 (Wien) 由热力学的讨论，并加上一些特殊假设得出一个分布公式——维恩公式。这个公式在图 2 所示的短波部分与实验结果(图 2 中圆圈代表实验值)还符合，而在长波部分则显著不一致。瑞利(Rayleigh)和金斯(Jeans)根据经典电动力学和统计物理学也得出黑体辐射能量分布公式，他们得出的公式在长波部分与实验结果较符合，而在短波部分则完全不符(图 2)。

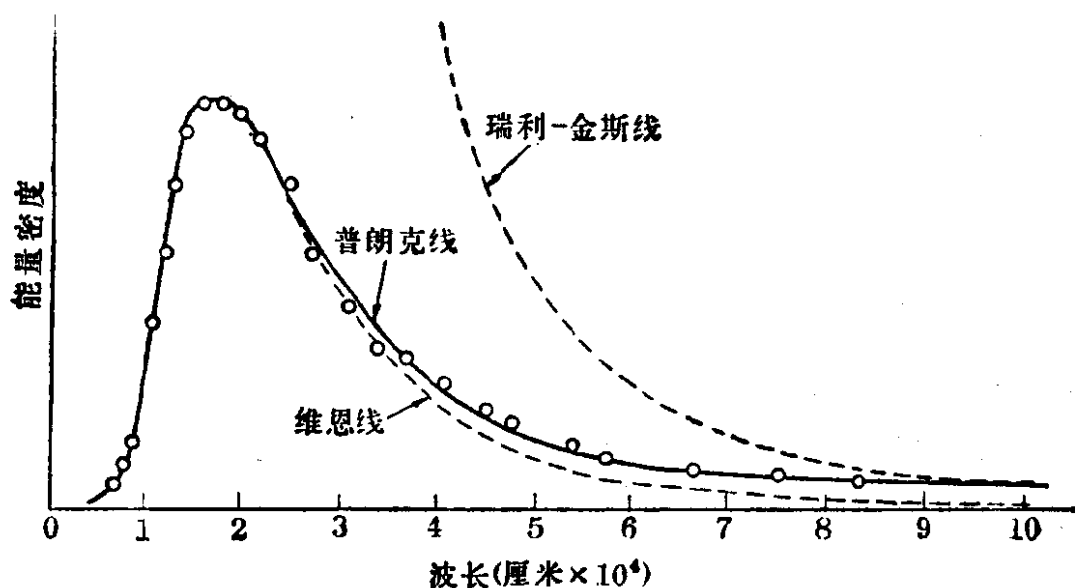


图 2 黑体辐射能量分布曲线

黑体辐射的问题是普朗克(Planck)在 1900 年引进量子概念后才得到解决的。普朗克假定，黑体以 $h\nu$ 为能量单位不连续地发射和吸收频率为 ν 的辐射，而不是象经典理论所要求的那样可以连续地发射和吸收辐射能量。能量单位 $h\nu$ 称为能量量子， h 是普朗克常数，它的数值是 $h = 6.62559(16) \times 10^{-34}$ 焦耳·秒。基于这个假定，普朗克得到了与实验结果符合得很好的黑体辐射公式：

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu, \quad (1.2-4)$$

式中 $\rho, d\nu$ 是黑体内频率在 ν 到 $\nu + d\nu$ 之间的辐射能量密度, c 是光速, k 是玻耳兹曼常数, T 是黑体的绝对温度。普朗克的理论开始突破了经典物理学在微观领域内的束缚, 打开了认识光的微粒性的途径。

第一个完全肯定光除了波动性之外还具有微粒性的是爱因斯坦(Einstein)。他认为电磁辐射不仅在被发射和吸收时以能量为 $h\nu$ 的微粒形式出现, 而且以这种形式以速度 c 在空间运动。这种粒子叫作光量子或光子。用这个观点, 爱因斯坦成功地解释了光电效应。

光电效应是当光照射到金属上时, 有电子从金属中逸出。这种电子称为光电子。实验证明, 只有当光的频率大于一定值时, 才有光电子发射出来; 如果光的频率低于这个值, 则不论光的强度多大, 照射时间多长, 都没有光电子产生; 光电子能量只与光的频率有关, 而与光的强度无关, 光的频率越高, 光电子的能量就越大。光的强度只影响光电子的数目, 强度增大, 光电子的数目就增多。光电效应的这些规律是经典理论无法解释的。按照光的电磁理论, 光的能量只决定于光的强度, 而与光的频率无关。

按照爱因斯坦的观点, 当光射到金属表面上时, 能量为 $h\nu$ 的光子被电子所吸收。电子把这能量的一部分用来克服金属表面对它的吸力, 另一部分就是电子离开金属表面后的动能。这个能量关系可以写为

$$\frac{1}{2}\mu v_m^2 = h\nu - W_0, \quad (1.2-5)$$

式中 μ 是电子的质量, v_m 是电子脱出金属表面后的速度, W_0 是电子脱出金属表面所需要作的功, 称为脱出功。如果电子所吸收的光子的能量 $h\nu$ 小于 W_0 , 则电子不能脱出金属表面, 因而没有光电子产生。光的频率决定光子的能量, 光的强度只决定光子

的数目，光子多，产生的光电子也多。这样，经典理论所不能解释的光电效应就得到了说明。

光子不但具有确定的能量，而且具有动量。由相对论我们知道，以速度 v 运动的粒子的能量是

$$E = \frac{\mu_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

式中 μ_0 是粒子的静止质量。对于光子， $v=c$ ，所以由上式可知光子的静止质量为零。再由相对论中能量动量关系式

$$E^2 = \mu_0^2 c^4 + c^2 p^2$$

得到光子能量 E 和动量 p 之间的关系是

$$E = cp.$$

所以光子的能量和动量是

$$E = h\nu = \hbar\omega, \quad (1.2-6)$$

$$p = \frac{h\nu}{c} \mathbf{n} = \frac{h}{\lambda} \mathbf{n} = \hbar \mathbf{k}, \quad (1.2-7)$$

式中 \mathbf{n} 表示沿光子运动方向的单位矢量， $\omega = 2\pi\nu$ 表示角频率（有时也称为频率）， λ 是波长，

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi\nu}{c} \mathbf{n} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{n} \quad (1.2-8)$$

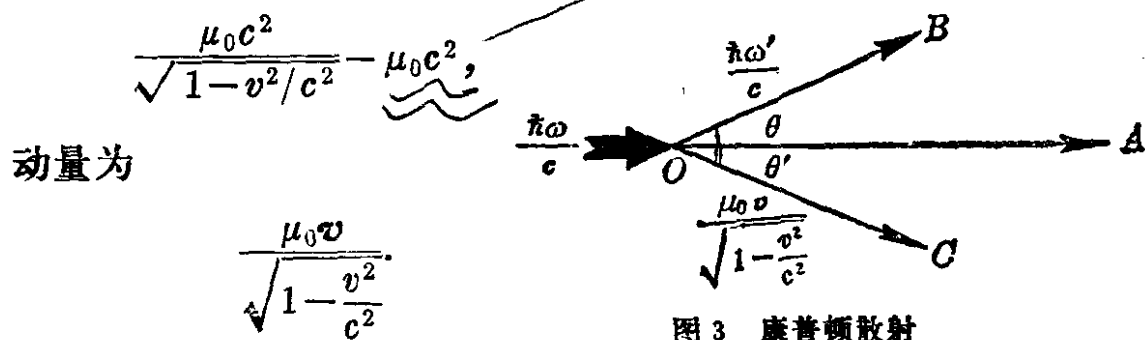
称为波矢， $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.0545 \times 10^{-34}$ 焦耳·秒是量子力学中常用的符号。

关系式(1.2-6)和(1.2-7)把光的两重性质——波动性和粒子性联系起来，等式左边的动量和能量是描写粒子的，而等式右边的频率和波长则是波的特性。

康普顿 (Compton) 效应的发现，进一步证实了光具有粒子性。实验证明，高频率的 X 射线被轻元素中的电子散射后，波长随散射角的增加而增大。按照经典电动力学，电磁波被散射后波长

不应改变。如果把这个过程看作是光子与电子碰撞的过程，则康普顿效应就可以得到完满的解释。

以 $\hbar\omega$ 和 $\hbar\omega'$ 表示光子在碰撞前和碰撞后的能量， μ_0 表示电子的静止质量。如图 3 所示，设碰撞前光子沿 OA 方向运动，动量为 $\hbar\omega/c$ ；碰撞后沿 OB 方向运动，动量为 $\hbar\omega'/c$ 。碰撞前电子静止于 O 点，动量为零；碰撞后电子沿 OC 以速度 v 运动。根据相对论，电子在碰撞后动能为



由于碰撞前后能量守恒，因而有

$$\hbar\omega = \hbar\omega' + \mu_0 c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right], \quad (1.2-9)$$

式中 $\beta = v/c$ 。以 θ 表示 OB 与 OA 的夹角(散射角)， θ' 表示 OC 与 OA 的夹角，那末动量守恒沿 OA 方向和垂直于 OA 方向的表示式为

$$\frac{\hbar\omega}{c} = \frac{\hbar\omega'}{c} \cos\theta + \frac{\mu_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}} \cos\theta', \quad (1.2-10)$$

$$0 = \frac{\hbar\omega'}{c} \sin\theta - \frac{\mu_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}} \sin\theta'. \quad (1.2-11)$$

由(1.2-11)式取平方得出 $\cos^2\theta'$ 代入(1.2-10)式取平方之后的式子，消去 $\cos\theta'$ 后得：

$$\frac{\hbar^2 \omega^2}{c^2} + \frac{\hbar^2 \omega'^2}{c^2} - \frac{2\hbar^2 \omega \omega'}{c^2} \cos\theta = \frac{\mu_0^2 v^2 c^2}{c^2 - v^2}.$$

再把上式与(1.2-9)式取平方后的式子联立，消去 v ，就得到

$$\omega - \omega' = \frac{\hbar\omega\omega'}{\mu_0 c^2} (1 - \cos\theta) = \frac{2\hbar}{\mu_0 c^2} \omega\omega' \sin^2 \frac{\theta}{2},$$

把角频率和波长的关系式 $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ 、 $\omega' = \frac{2\pi c}{\lambda'}$ 代入上式后，我们得到波长的变化是

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{4\pi\hbar}{\mu_0 c} \sin^2 \frac{\theta}{2}. \quad (1.2-12)$$

这公式由康普顿首先得出，由康普顿和吴有训用实验证实。

由关系式(1.2-6)和(1.2-7)可以看出普朗克常数 h 在微观现象中所占的重要地位。能量和动量的量子化通过 h 这个不为零的常量而表示出来。在宏观现象中， h 和其他物理量相比较可以略去，因而辐射的能量可以连续变化。因此，凡是 h 在其中起重要作用的现象都可以称为量子现象。

普朗克和爱因斯坦的理论揭示出光的微粒性，但这并不否定光的波动性，因为光的波动理论早已被干涉、衍射等现象所完全证实。这样，光就具有微粒和波动的双重性质，这种性质称为波粒二象性。

§ 1.3 原子结构的玻尔理论

经典理论在原子结构问题上也遇到不可克服的困难。

氢原子的光谱由许多分立的谱线组成，这是很早就发现了的。氢原子光谱中谱线频率的经验公式是

$$\nu = R_H c \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad \left(\begin{array}{l} n' = 1, 2, 3, \dots \\ n = 2, 3, 4, \dots \end{array} \right) (n > n'). \quad (1.3-1)$$

这公式称为巴耳末(Balmer)公式， R_H 是氢的里德伯(Rydberg)常数。由光谱实验测得 R_H 的准确数值为

$$R_H = 1.09677576 \times 10^7 \text{ 米}^{-1}.$$

由巴耳末公式可以看出，如果光谱中有频率为 ν_1 和 ν_2 的两条谱

线,则常常还有频率为 $\nu_1 + \nu_2$ 或 $|\nu_1 - \nu_2|$ 的谱线,这原则称为并合原则。经典理论无法从氢原子的结构来解释氢原子光谱的这些规律性。首先,经典理论不能建立一个稳定的原子模型。根据经典电动力学,电子环绕原子核的运动是加速运动,因而不断以辐射的方式发射出能量,电子运动轨道的曲率半径也就不断减小,电子最后将落到原子核中去。此外,加速电子所产生的辐射,其频率是连续分布的,这与原子光谱是分立的谱线不符。按照经典理论,如果一个体系发射出频率为 ν 的波,则它也可能发射出各种频率是 ν 的整数倍的谐波,这也不符合光谱实验结果。实验证明,谱线频率分布所遵从的是并合原则。

玻尔在前人工作的基础上,在 1913 年对原子光谱线系的巴耳末公式(1.3-1)作出理论解释。当时已有的原子模型是电子绕原子核运转,正如行星绕太阳运转一样。玻尔在这基础上进一步假设: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。玻尔假设沿这一组特殊轨道运动的电子处于稳定状态(简称定态)。当电子保持在这种状态时,它们不吸收也不发出辐射。只有当电子由一个定态跃迁到另一个定态时,才产生辐射的吸收或发射现象。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 ,满足下面的关系:

$$\nu = \frac{|E_n - E_m|}{h} \quad (1.3-2)$$

为了确定电子运动的可能轨道,玻尔提出量子化条件:在量子理论中,角动量必须是 \hbar 的整数倍。

按照玻尔的这些假设,从经典力学可以推出巴耳末公式

$$\nu = R_\infty c \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$