

量子力学导论

曾谨言



北京大学出版社



5

科工委学院802 2 0045361 0

量子力学导论

曾谨言



北京大学出版社

新登字(京)159号

量子力学导论

曾谨言

责任编辑:周月梅

*

北京大学出版社出版发行

(北京大学校内)

中国科学院印刷厂印刷

各地新华书店经售

*

850×1168 毫米 32 开本 11.5 印张 290 千字

1992 年 10 月第一版 1992 年 10 月第一次印刷

印数: 0001—3 000 册

ISBN 7-301-01901-7/O·290

定价: 7.00 元

内 容 简 介

本书可作为一般大学物理(及有关)专业本科生的量子力学课教材。全书共分十二章:一、量子力学的诞生(2);二、波函数与 Schrödinger 方程(8);三、一维定态问题(6);四、力学量用算符表达与表象变换(8);五、力学量随时间的变化与对称性(6);六、中心力场(6);七、粒子在电磁场中的运动(4);八、自旋(6);九、力学量本征值问题的代数解法(6);十、定态问题的常用近似方法(8);十一、量子跃迁(6);十二、散射(6)。按72学时教学计划,可授完全部内容,括号内的数字是建议的学时分配数。为便于读者更深入地掌握有关内容,书中安排了一些思考题和练习题。在每章末还附有适量的、难度不太大的习题,供选用。

9/14/10

序 言

10年前,作者写过一本《量子力学》(上、下册,现代物理学丛书,科学出版社,1981)。它是根据作者在北京大学20年的教学经验写成的。作者在撰写过程中,力求贯彻启发式的教学原则,以培养读者思考问题(提出问题,分析问题和解决问题)的能力。该书出版后,受到广大读者欢迎。重版五次,仍不能满足读者要求。作者先后收到海内外读者近千封热情洋溢的来信,给予较高的评价,认为该书对提高我国高校量子力学教学水平起了积极的作用^①。

10年来,我国高校量子力学教学水平有了明显的提高。各高校普遍招收了研究生。作为物理(及有关)专业研究生的基础理论课,普遍设立了高等量子力学课。为适应此新的情况,作者对该书作了较大幅度改动,以两卷形式出版。卷I作为本科生教材或参考书(已于1990年出版,科学出版社),卷II则作为研究生参考书(1993年出版)。

与此同时,作者又听到很多同行教师和学生反映,希望出一本适合一般大学多数本科生程度的教材。考虑到这种呼声具有较大的代表性,作者决定编写这本《量子力学导论》。本书在讲法和内容上,都对《量子力学》卷I作了较大的更动和改进。全书共分十二章,约30万字。按72学时教学计划在北京大学物理系试讲过一次,效果较好。习题的数量和难度适中,多数学生可以在规定学时内完成大部分习题。程度高的学生,可选读其它参考书。

^① 1988年国家教委颁发了建国以来第一次高等学校优秀教材奖,该书是获奖的六种物理书之一。与作者的其它几种著作一道,该书又获1989年高等学校优秀教学成果奖。应台湾学者名流推荐,该书在台湾以繁体字出版,得到好评,先后重版五次,并被台湾几所重要大学选为教材或主要参考书。

我的同事成珊和林纯镇仔细阅读了本书的初稿，提出了很多宝贵的修改意见，作者对此表示衷心感谢。作者热忱希望同行以及使用本书的读者提出进一步修改意见，使之更切合广大读者的实际情况。

曾谨言

1991年12月于北京大学

目 录

| | |
|---|----|
| 第一章 量子力学的诞生 | 1 |
| 1.1 黑体辐射与 Planck 的量子论..... | 2 |
| 1.2 光电效应与 Einstein 的光量子 | 4 |
| 1.3 原子结构与 Bohr 的量子论 | 5 |
| 1.4 Heisenberg 矩阵力学的提出 | 9 |
| 1.5 de Broglie 的物质波与 Schrödinger 波动力学的 提出..... | 10 |
| 第二章 波函数与 Schrödinger 方程 | 14 |
| 2.1 波函数的统计诠释 | 14 |
| 2.1.1 波动-粒子两重性矛盾的分析 | 14 |
| 2.1.2 几率波,多粒子系的波函数 | 16 |
| 2.1.3 动量分布几率 | 23 |
| 2.1.4 测不准关系 | 25 |
| 2.1.5 力学量的平均值与算符的引进 | 27 |
| 2.1.6 统计诠释对波函数提出的要求 | 29 |
| 2.2 态叠加原理 | 30 |
| 2.2.1 量子态及其表象 | 30 |
| 2.2.2 态叠加原理 | 32 |
| 2.2.3 光子的偏振态的叠加 | 33 |
| 2.3 Schrödinger 方程 | 35 |
| 2.3.1 Schrödinger 方程的引进 | 35 |
| 2.3.2 Schrödinger 方程的讨论 | 38 |
| 2.3.3 不含时间的 Schrödinger 方程,定态 | 41 |
| 2.3.4 多粒子系的 Schrödinger 方程 | 43 |

| | |
|--|-----|
| 第三章 一维定态问题 | 47 |
| 3.1 一维定态的一般性质 | 47 |
| 3.2 方位势 | 52 |
| 3.2.1 无限深方势阱, 分立谱..... | 52 |
| 3.2.2 有限深对称方势阱 | 55 |
| 3.2.3 束缚态与分立谱的讨论 | 57 |
| 3.3 一维散射问题 | 60 |
| 3.3.1 方势垒的穿透 | 60 |
| 3.3.2 方势阱的穿透与共振 | 64 |
| 3.4 δ 势 | 65 |
| 3.4.1 δ 势的穿透 | 65 |
| 3.4.2 δ 势阱中的束缚态 | 68 |
| 3.4.3 δ 势与方势的关系, ψ' 跃变条件 | 70 |
| 3.5 一维谐振子 | 71 |
| 第四章 力学量用算符表达与表象变换 | 78 |
| 4.1 算符的运算规则 | 78 |
| 4.2 厄密算符的本征值与本征函数 | 87 |
| 4.3 共同本征函数 | 92 |
| 4.3.1 测不准关系的严格证明 | 92 |
| 4.3.2 (L^2, L_z) 的共同本征态, 球谐函数 | 94 |
| 4.3.3 求共同本征函数的一般原则 | 96 |
| 4.3.4 力学量完全集 | 98 |
| 4.4 连续谱本征函数的“归一化” | 100 |
| 4.4.1 连续谱本征函数是不能归一化的 | 100 |
| 4.4.2 δ 函数 | 101 |
| 4.4.3 箱归一化 | 102 |
| 4.5 量子力学的矩阵形式与表象变换 | 104 |
| 4.5.1 量子态的不同表象, 么正变换..... | 104 |
| 4.5.2 力学量(算符)的矩阵表示 | 108 |
| 4.5.3 量子力学的矩阵形式 | 111 |

| | |
|---|------------|
| 4.5.4 力学量的表象变换 | 114 |
| 4.6 Dirac 符号 | 115 |
| 第五章 力学量随时间的变化与对称性 | 125 |
| 5.1 力学量随时间的变化 | 125 |
| 5.2 Schrödinger 图象与 Heisenberg 图象 | 130 |
| 5.3 守恒量与对称性的关系 | 133 |
| 5.4 全同粒子系与波函数的交换对称性 | 138 |
| 5.4.1 全同粒子系的交换对称性 | 138 |
| 5.4.2 两个全同粒子组成的体系 | 141 |
| 5.4.3 N 个全同 Fermi 子组成的体系 | 145 |
| 5.4.4 N 个全同 Bose 子组成的体系 | 146 |
| 第六章 中心力场 | 150 |
| 6.1 中心力场中粒子运动的一般性质 | 150 |
| 6.1.1 角动量守恒与径向方程 | 150 |
| 6.1.2 Schrödinger 方程的解在 $r \rightarrow 0$ 邻域的渐近行为 | 153 |
| 6.1.3 两体问题化为单体问题 | 154 |
| 6.2 球方势阱 | 155 |
| 6.2.1 无限深球方势阱 | 155 |
| *6.2.2 有限深球方势阱 | 158 |
| 6.3 氢原子 | 159 |
| 6.4 三维各向同性谐振子 | 169 |
| 第七章 粒子在电磁场中的运动 | 177 |
| 7.1 有电磁场情况下的 Schrödinger 方程 | 177 |
| 7.2 均匀磁场中带电粒子的能量本征值 | 181 |
| 7.2.1 正常 Zeeman 效应 | 181 |
| 7.2.2 Landau 能级和波函数 | 183 |
| *7.3 超导现象 | 185 |
| *7.3.1 唯象描述 | 185 |
| *7.3.2 Meissner 效应 | 188 |

| | | |
|------------|------------------------------------|------------|
| *7.3.3 | 磁通量量子化 | 189 |
| *7.3.4 | Josephson 节 | 191 |
| 第八章 | 自旋 | 196 |
| 8.1 | 电子自旋 | 196 |
| 8.1.1 | 提出电子自旋的实验根据 | 196 |
| 8.1.2 | 自旋态的描述 | 197 |
| 8.1.3 | 自旋算符与 Pauli 矩阵 | 199 |
| *8.1.4 | 电子的内禀磁矩 | 201 |
| 8.2 | 总角动量 | 203 |
| 8.3 | 碱金属原子光谱的双线结构与反常 Zeeman 效应 | 209 |
| 8.3.1 | 碱金属原子光谱的双线结构 | 209 |
| 8.3.2 | 反常 Zeeman 效应 | 211 |
| 8.4 | 自旋单态与三重态 | 214 |
| 第九章 | 力学量本征值问题的代数解法 | 219 |
| 9.1 | 一维谐振子的代数解法 | 219 |
| 9.2 | 磁场中带电粒子的能量本征值 | 223 |
| 9.2.1 | 均匀磁场中的带电粒子 | 223 |
| *9.2.2 | 互相垂直的均匀磁场和电场中的带电粒子 | 225 |
| 9.3 | 角动量的本征值与本征态 | 226 |
| 9.4 | 两个角动量的耦合 | 229 |
| 第十章 | 定态问题的常用近似方法 | 239 |
| 10.1 | 非简并态微扰论 | 239 |
| 10.2 | 简并态微扰论 | 246 |
| 10.3 | 变分法 | 256 |
| 10.3.1 | Schrödinger 方程与变分原理 | 256 |
| 10.3.2 | Ritz 变分法 | 258 |
| 10.3.3 | Hartree 自洽场方法 | 261 |
| 10.4 | 分子 | 263 |

| | | |
|-------------|--------------------------------------|------------|
| 10.4.1 | 分子的不同激发形式, Born-Oppenheimer 近似 | 263 |
| 10.4.2 | 氢分子离子 H_2^+ | 265 |
| 10.4.3 | 双原子分子的转动与振动 | 270 |
| 10.5 | 氢分子与共价键概念 | 274 |
| 10.6 | Fermi 气体模型 | 280 |
| 第十一章 | 量子跃迁 | 288 |
| 11.1 | 跃迁与跃迁几率 | 288 |
| 11.2 | 量子跃迁理论与不含时微扰论的关系 | 295 |
| 11.3 | 能量测不准关系 | 300 |
| 11.4 | 光的吸收与辐射的半经典处理 | 304 |
| 11.4.1 | 光的吸收与受激辐射 | 305 |
| 11.4.2 | 自发辐射的 Einstein 理论 | 309 |
| 第十二章 | 散射 | 313 |
| 12.1 | 散射现象的一般描述 | 313 |
| 12.1.1 | 散射的经典力学描述, 截面 | 313 |
| 12.1.2 | 散射的量子力学描述, 散射振幅 | 315 |
| 12.2 | 分波法 | 317 |
| 12.2.1 | 守恒量的分析 | 317 |
| 12.2.2 | 分波散射振幅和相移 | 318 |
| 12.3 | Lippman-Schwinger 方程, Born 近似 | 324 |
| 12.3.1 | Lippman-Schwinger 方程 | 324 |
| 12.3.2 | Born 近似 | 327 |
| 12.4 | 全同粒子的散射 | 328 |
| 数学附录 | | 332 |
| A1 | 波包 | 332 |
| A1.1 | 波包的 Fourier 分析 | 332 |
| A1.2 | 波包的运动和扩散, 相速与群速 | 333 |
| A2 | δ 函数 | 336 |
| A2.1 | δ 函数定义 | 336 |

| | | |
|--------------------------|-------------------------|------------|
| A2.2 | δ 函数的一些简单性质..... | 337 |
| A3 | Hermite 多项式 | 338 |
| A4 | Legendre 多项式与球谐函数 | 340 |
| A4.1 | Legendre 多项式 | 341 |
| A4.2 | 连带 Legendre 多项式 | 343 |
| A4.3 | 球谐函数..... | 344 |
| A4.4 | 几个有用的展开式..... | 346 |
| A5 | 合流超几何函数 | 346 |
| A6 | Bessel 函数 | 348 |
| A6.1 | Bessel 函数..... | 348 |
| A6.2 | 球 Bessel 函数 | 350 |
| 常用物理常数简表..... | | 353 |
| 量子力学参考书..... | | 355 |
| 量子力学习题参考书..... | | 356 |

第一章 量子力学的诞生

在上世纪末,物理学家中普遍存在一种乐观情绪,认为对复杂纷纭的物理现象本质的认识已经完成。物理学家们陶醉于17世纪建立起来的力学体系,19世纪建立起来的电动力学以及热力学和统计物理学(这时期的物理学,后来被称为经典(classical)物理学)。的确,经典物理学曾经对众多的物理现象给予满意而漂亮的描述。

然而自然科学总是在不断发展的。在充满喜悦的气氛中,一些敏锐的物理学家已逐渐认识到经典物理学理论中潜伏着危机。本世纪伊始,W. Thomson (Kelvin 勋爵)就指出^①: 经典物理学上空悬浮着两团乌云。第一团乌云涉及电动力学中的“以太”(aether)。当时人们认为电磁场依托于一种固态介质,即“以太”,电磁场量描述的是“以太”的应力。但是为什么天体能无摩擦地穿行于“以太”中? 为什么无法通过实验测出“以太”本身的运动速度^②? 第二团乌云涉及物体的比热,即观测到的物体比热总是低于经典统计物理学中能量均分定理给出的值。例如,固体(由许多原子组成,诸原子在各自的平衡位置附近作小振动)比热,按能量均分定理,应为 $3R$ ($R = (8.314510 \pm 8.4 \times 10^{-6}) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 是气体常数)^③, 而实验观测值总是低于此值 ($3R$ 只是高温极限

① Lord Kelvin, 19th Century Clouds over the Dynamical Theory of Heat and Light, *Phil. Mag.* 2(1901) 1.

② 对于第一个问题的回答是: 电磁场本身就是物质存在的一种形式。作为实物的(material)“以太”是不存在的。对后一问题的阐明,则由 A. Einstein 的狭义相对论(1905)给出。

③ 根据1986年国际科学协会数据委员会推荐的基本物理常数得出。

值,即 **Dulong-Petit** 值)。又例如双原子分子(具有三个平动自由度,两个转动自由度,还有一个振动自由度),按能量均分定理,比热应为 $\frac{7}{2}R$ 。但在常温下的观测值为 $\frac{5}{2}R$,而且当温度 $T \rightarrow 0K$ 时,比热趋于 0。Kelvin 的文章中尚未涉及原子结构的问题,在当时,人们对此问题还很陌生。

20 世纪物理学取得的两个最大的进展是相对论和量子理论。相对论的建立从根本上改变了人们原有的空间和时间的概念,并指明了 Newton 力学的适用范围(物体运动速度 $v \ll c$, c 是真空中光速)。量子力学的建立,开辟了人们认识微观世界的道路。原子和分子之谜被揭开了。物质的属性以及在原子水平上的物质结构这个古老而又基本的问题才原则上得以解决(例如,物体为何有导体,半导体和绝缘体之分?为何有顺磁体,反磁体和铁磁体之分?等)。在量子力学中,人们找到了化学与物理学的紧密联系(搞清楚了元素周期律和分子键的本质)。大量事实证明,离开了量子理论,任何一门近代物理学科及相关的边缘学科的发展都是不可思议的。可以毫不夸张地说,没有量子理论的建立,就没有人类的现代物质文明。

1.1 黑体辐射与 Planck 的量子论

任何重大的科学理论的提出,都有其历史必然性。在时机成熟时(实验技术水平,实验资料的积累,理论的准备等),就会应运而生。但科学发展的道路又往往是错综复杂的。通向真理的道路往往不是唯一的。究竟通过怎样的道路,以及在什么问题首先被突破和被谁突破,则往往具有一定的偶然性和机遇。

量子理论的突破首先出现在黑体辐射能量密度随频率的分布规律上。1900 年, M. Planck 有机会看到黑体辐射能量密度在红外波段的精密测量结果,了解到 Wien 半经验公式在长波段与观

测有明显偏离,他提出了一个两参数公式 (Planck 公式)

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

式中 $E_{\nu}d\nu$ 表示在频率范围 $(\nu, \nu + d\nu)$ 中的黑体辐射能量密度, c_1 与 c_2 是两个参数。Planck 公式在全波段都与观测极为符合。在高频区, Planck 公式就化为 Wien 公式,

$$E_{\nu}d\nu = c_1\nu^3e^{-c_2\nu/T}d\nu \quad (2)$$

两者都与观测吻合。但在低频区 ($e^{c_2\nu/T} - 1 \approx c_2\nu/T$), Planck 公式化为

$$E_{\nu}d\nu = \frac{c_1}{c_2} T\nu^2d\nu \quad (3)$$

它比 Wien 公式有较大改进。应当提到, J. W. Rayleigh (1900) 以及 J. H. Jeans (1905) 曾经根据经典电动力学和统计物理理论得出一个黑体辐射公式

$$E_{\nu}d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2d\nu \quad (4)$$

A. Einstein 首先注意到 Planck 公式的低频极限式(3)即 Rayleigh-Jeans 公式(4) ($c_1/c_2 = 8\pi k/c^3$, k 为 Boltzmann 常数), 但 Rayleigh-Jeans 公式在高频极限是发散的, 与实验尖锐矛盾。

Planck 提出的如此简单的一个公式, 能在全波段与观测结果如此惊人地符合, 很难说是偶然的。人们相信这里必定蕴藏着一个非常重要但尚未被人们揭示出来的科学原理。经过近两个月的探索, Planck 发现^①, 如作如下假定, 则可以从理论上导出他的黑体辐射公式(1)。这假定是: 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 是一个普适常数。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

^① M. Planck, *Ann. der Physik*, 4(1901), 553.

$$\varepsilon = h\nu \quad (5)$$

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

1.2 光电效应与 Einstein 的光量子

首先注意到量子假设有可能解决经典物理学所碰到的其它困难的是年轻的 A. Einstein. 他(1905)试图用量子假设去说明光电效应中碰到的疑难,提出了光量子(light quantum)概念^①。他认为辐射场就是由光量子组成。每一个光量子的能量 E 与辐射的频率 ν 的关系是

$$E = h\nu \quad (6)$$

他还根据他同年提出的相对论中给出的光的动量和能量的关系 $p = E/c$, 提出光子的动量 p 与辐射的波长 $\lambda (=c/\nu)$ 有下列关系

$$p = h/\lambda \quad (7)$$

采用光量子概念之后,光电效应中出现的疑难立即迎刃而解。当光照射到金属表面时,一个光子的能量可以立刻被金属中的自由电子吸收^②。但只当入射光的频率足够大(即每个光量子的能量足够大)时,电子才可能克服脱出功 A 而逸出金属表面。逸出电子的动能为

$$\frac{1}{2} m\nu^2 = h\nu - A \quad (8)$$

由此可以看出,当 $\nu < \nu_0 = A/h$ 时,电子的能量不足以克服金属表面的吸引力而逸出,因而观测不到光电子。这个 ν_0 即临界频率。由式(8)还可以看出,光电子的动能只依赖于照射光的频率 ν , 而不依赖于照射光的强度(它只影响光电流的强度,即光电子的流强)。

^① A. Einstein, *Ann. der Physik*, **17**(1905), 132.

^② 两个或多个光子同时被一个电子吸收的几率是微不足道的,实际上极难观测到。

上述两个现象都是光的经典电磁波理论所无法解释的。

Einstein 以及 P. J. W. Debye (1907) 还进一步把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, Planck 提出的能量不连续的概念才普遍引起物理学家的注意。一些人开始用它来思考经典物理学碰到的其它重大疑难问题。其中最突出的就是原子结构与原子光谱的问题。

1.3 原子结构与 Bohr 的量子论

J. J. Thomson (1896) 发现电子后,曾经(1904)提出过如下原子模型:正电荷均匀分布于原子中(原子半径 $\sim 10^{-8}\text{cm}$),而电子则以某种规则排列镶嵌其中。1911年 E. Rutherford 根据 α 粒子对原子散射中出现的大角度偏转现象(Thomson 模型对此完全无法解释),提出了原子的“有核模型”:原子的正电荷以及几乎全部的质量集中在原子中心很小的区域中(半径 $< 10^{-12}\text{cm}$),形成原子核,而电子则围绕原子核旋转(类似行星绕太阳旋转)。此模型可以很好地解释 α 粒子的大角度偏转,但却遇到了两大难题:(1) 原子的大小的问题。19世纪统计物理学的研究表明,原子的大小约为 10^{-8}cm 。在 Thomson 模型中,根据电子排列的空间构形的稳定性,可以找到一个合理的特征长度。而在经典物理的框架中来考虑 Rutherford 模型,却找不到一个合理的特征长度。根据电子质量 m_e 和电荷 e ,在经典电动力学中可以找到一个特征长度,即 $r_e = e^2/m_e c^2 \approx 2.8 \times 10^{-13}\text{cm}$, (经典电子半径)。但 $r_e \ll 10^{-8}\text{cm}$,完全不适合用于表征原子大小。何况原子中电子速度 $v \ll c$,光速 c 不应出现在原子的特征长度中。(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,按照经典电动力学,电子将不断辐射能量而减速,轨道半径会不断缩小,最后将掉到原子核上去,原子随之塌缩。此外, Rutherford 模型原子