

高等学校试用教材

量子力学简明教程

张恽慈 编

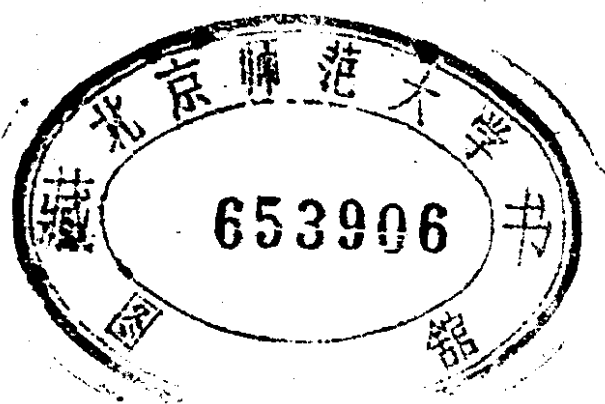
人民教育出版社

高等学校试用教材

量子力学简明教程

张 恽 慈 编

711.116/21



人民教育出版社

本书是为高等师范院校物理专业编写的，它以简明的方式讲述了量子力学的基本原理及其简单应用，正文简化了数学工具，突出了物理概念；带“*”部分和附录又做了必要的数学推导，因此学时的伸缩性较大，它既可作师范院校物理专业的试用教材，也可供综合大学和工科院校有关专业参考。

高等学校试用教材

量子力学简明教程

张 恽 慈 编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/32 印张 9.5 字数 228,000

1979年5月第1版 1979年11月第1次印刷

印数 00,001—24,000

书号 13012·0357 定价 0.70 元

序

本书力求以简明的方式介绍量子力学的基本原理及其简单应用。侧重于物理概念的阐述,简化了数学运算。通过本书的学习,具有数学分析和普通物理基础知识的学生,可在70多学时内,初步掌握量子力学最基本的内容;对于学时多要求高的学生,教师可将有“*”号的章节,小字排印的段落(与这些内容相配合的习题,也都标上了“*”号)同正文一块讲授,还可选讲一部分附录内容。

由于篇幅的限制,本书未能介绍量子力学的某些重要内容,如表象理论、碰撞理论等。这些内容可在选修课中加以补充。

吉林师大、北京师院、江苏师院、河北师院、辽宁师院、新乡师院、徐州师院和安徽师大等校有关老师参加了本书的审查工作,提出了许多宝贵的意见,在此一并表示感谢。

由于水平有限,编写时间仓促,本书难免会有不少缺点和错误,希望读者批评指正。

张 恽 慈

于山东师院 一九七八年十二月

目 录

第一章 绪论	1
第二章 薛定谔方程	15
§ 1. 德布罗意假设及其实验验证	15
§ 2. 波函数	20
§ 3. 薛定谔方程	30
§ 4. 在一维无限深势阱中运动的粒子	39
§ 5. 测不准关系	46
§ 6. 线性谐振子	54
§ 7. 势垒贯穿	65
习题	72
第三章 力学量的算符表示	76
§ 1. 算符	77
§ 2. 算符的本征值和本征函数	81
§ 3. 力学量的算符表示	84
§ 4. 表示力学量的算符的性质	91
§ 5. 力学量测量结果的几率 平均值	98
§ 6. 不同力学量同时有确定值的条件	105
§ 7*. 态的表象	109
习题	114
第四章 氢原子	117
§ 1. 角动量算符	118
§ 2. $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的本征值及本征函数	121
§ 3. 氢原子的能级和波函数	130
§ 4. 氢原子核外电子的几率分布	138
§ 5. 正常塞曼效应	145
习题	152
第五章 定态微扰论	154

§ 1. 无简并的定态微扰论	155
§ 2. 基态氦原子的能级	162
§ 3. 有简并的定态微扰论	166
§ 4. 氢原子的一级斯塔克效应	171
§ 5*. 碱金属原子的能级	175
习题	179
第六章 电子自旋	181
§ 1. 电子自旋	182
§ 2. 角动量的本征值	183
§ 3. 自旋算符和自旋波函数	189
§ 4*. 角动量相加	196
§ 5*. 自旋-轨道相互作用 光谱的精细结构	201
习题	206
第七章 氦原子和氢分子	208
§ 1. 全同粒子体系 玻色子和费密子	209
§ 2. 氦原子的自旋波函数	213
§ 3. 泡利原理 氦原子光谱的定性解释	219
§ 4. 氦原子能级的计算	224
§ 5. 氢分子 共价键	230
§ 6. 双原子分子的振动和转动	239
习题	245
第八章 光的吸收和发射	247
§ 1. 与时间有关的微扰理论	247
§ 2. 周期微扰下的跃迁几率	252
§ 3. 光的吸收和发射	254
§ 4. 选择定则	261
§ 5. 激光的产生	265
习题	268
结束语	269
附 录	277
附录 I. 线性谐振子的能级和波函数	277

附录 II. δ 函数.....	281
附录 III. 连续谱本征函数的归一化.....	283
附录 IV. 角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 的本征值和本征函数.....	285
附录 V. 氢原子的能级和径向波函数.....	290
附录 VI. 氦原子基态能量的计算.....	294
附录 VII. 爱因斯坦吸收系数和发射系数.....	296

第一章 绪 论

量子力学是研究微观粒子运动规律的一种基础理论。它不仅在近代物理学中占有极其重要的位置，而且还被广泛地应用到化学、电子学等学科中。

在介绍量子力学基本内容之前，有必要首先回顾一下十九世纪末到本世纪初物理学的发展。

从十八世纪起，物理学迅速地发展起来，并逐步形成了物理学的经典理论体系。运用经典理论，人们成功地解释了许多物理现象，解决了不少生产实际问题。这种状况一直持续到十九世纪八十年代，经典物理学几乎没有遇到什么重大的难题。因而当时有人甚至错误地认为经典理论是物理学的“最终理论”，往后没有什么重大的工作可做了。

到了十九世纪末和二十世纪初，随着生产力的发展，物理学发展到深入研究微观现象的新阶段。结果发现许多实验事实，无法用经典理论解释。于是，经典理论完美无缺的神话开始破产，对此人们不得不提出一些新的假设，来解释经典理论无法说明的一些微观现象，这就是旧量子论阶段。但是旧量子论的局限性很大，它没有跳出经典物理学的框框，因此旧量子论的革命是不彻底的。不过旧量子论中有用的新假设，对量子力学的形成是起了积极作用的。

旧量子论产生前，经典理论无法解释的现象主要有两类：一类是光(电磁波)的量子性质问题，一类是原子结构问题。

经典理论首先遇到的难题，是热(黑体)辐射问题。我们知道，热辐射实际上是一定波长范围内的电磁波。所有物体都能发出热

辐射, 也能吸收和反射外来的热辐射. 如果一个物体能完全吸收投射在它上面的辐射而毫无反射, 则称此物体为黑体. 例如一个开有小孔的空腔就是一个近似的黑体. 实验结果表明, 当腔壁与空腔内部的辐射在某一绝对温度 T 下达到热平衡时, 频率在 ν 到 $\nu + d\nu$ 之间的辐射能量密度 $\rho(\nu)d\nu$ 只与 ν 和 T 有关, 与空腔的形状及其本身的性质无关. 即

$$\rho(\nu)d\nu = F(\nu, T)d\nu \quad (1-1)$$

其中 $F(\nu, T)$ 表示某一普适函数. 当时虽然不能写出它的具体解析表达式, 只能画出它的实验曲线, 但是许多人还力图从理论上推导黑体辐射的具体能谱分布公式, 维恩(Wien)、瑞利-琼斯(Rayleigh-Jeans)等, 就是其中的几个.

维恩在作了一些特殊的假设以后, 曾用热力学的方法, 导出了下面的公式

$$\rho(\nu)d\nu = c_1 \nu^3 e^{-\frac{c_2 \nu}{T}} d\nu \quad (1-2)$$

其中 c_1 和 c_2 是两个常数. 将维恩公式(1-2)与实验结果比较, 发现两者在高频(短波)区域虽然符合, 但在低频(长波)区域却相差很大.

瑞利-琼斯用另外的方法也推出了黑体辐射公式. 他们认为, 空腔内的电磁辐射, 由于腔壁反射形成很多驻波. 根据经典电磁理论, 他们算出了单位体积内、频率在 ν 到 $\nu + d\nu$ 之间振动方式的数目为

$$\frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \quad (1-3)$$

其中 c 为光速. 如果认为经典统计的方法也适用于电磁辐射, 那么由经典统计的能量均分定理, 每一个振动方式的平均能量为 kT , 这样频率在 ν 到 $\nu + d\nu$ 之间的能量密度便是

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu \quad (1-4)$$

其中 k 就是玻耳兹曼(Boltzmann)常数, 式(1-4)称为瑞利-琼斯公式. 这个公式恰与维恩公式相反, 在低频部分与实验符合, 在高频部分则与实验结果偏离很大. 实际上, 如果用式(1-4)来计算辐射能密度 u (计算所有的频率), 则得

$$u = \int_0^{\infty} \rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3} \int_0^{\infty} \nu^2 d\nu = \infty$$

能量密度 u 既然是无限大, 那么辐射场的总能量也必然为无限大, 这样物体就不可能与电磁辐射达到能量上的平衡. 这一荒谬结论的出现, 是因为式(1-4)中的 $\rho(\nu)$ 与 ν^2 成正比, 因此频率越高, $\rho(\nu)$ 就愈大, 最后不可避免地就会导出 $u = \infty$. 当时称这种情况为“紫外光灾难”. 由于瑞利-琼斯公式是严格按照经典理论计算得到的, 它在解释黑体辐射能谱问题上的失败, 便开始动摇了人们对经典物理学的迷信.

1900年, 普朗克(Planck)在维恩公式和瑞利-琼斯公式的启示下, 通过内插法, 提出了如下辐射公式

$$\rho(\nu) d\nu = \frac{c_1 \nu^3}{e^{\frac{c_2 \nu}{T}} - 1} d\nu \quad (1-5)$$

在辐射频率很高时, 式(1-5)分母中的 1 与 $e^{\frac{c_2 \nu}{T}}$ 相比, 可以忽略, 于是式(1-5)就和式(1-2)一致; 在辐射频率很低时, $\frac{c_2 \nu}{T} \ll 1$, 上式分母中的 1 不能忽略. 通过级数展开可得

$$e^{\frac{c_2 \nu}{T}} = 1 + \frac{c_2 \nu}{T} + \dots$$

如果只取展开式的前两项, 在适当地选择常数 c_1 和 c_2 后, 式(1-5)和(1-3)便一致. 不仅如此, 从图 1-1 还可以看出, 由式(1-5)绘制出的曲线, 在整个波长范围内, 与实验曲线符合得很好. $\rho(\lambda) d\lambda$ 表示波长在 λ 到 $\lambda + d\lambda$ 之间的能量密度, 显然

$$\rho(\lambda)d\lambda = \rho(\nu)d\nu$$

又

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

所以

$$|d\nu| = \frac{c}{\lambda^2}d\lambda$$

由此可以把 $\rho(\nu)$ 变换成 $\rho(\lambda)$ 。

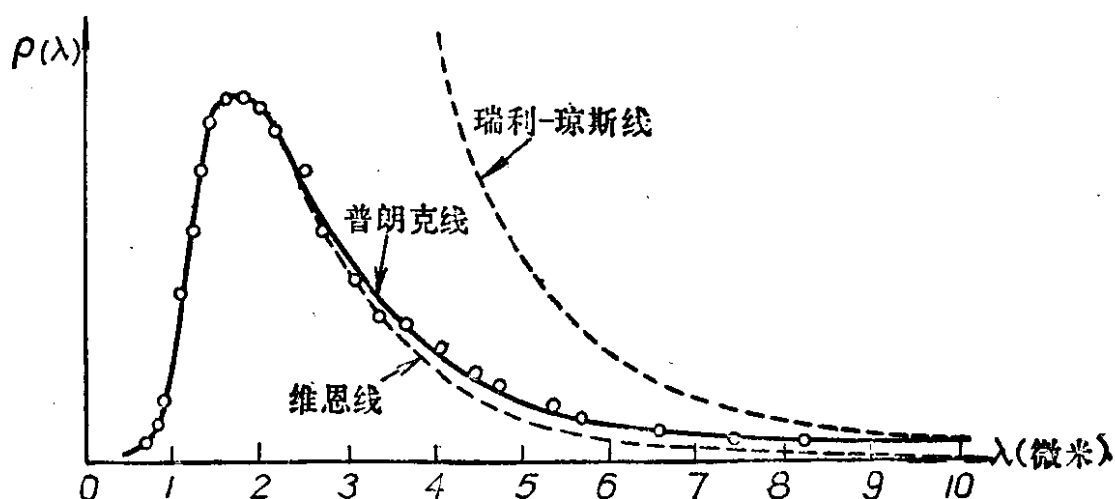


图 1-1 黑体辐射能谱(图中的点代表 $T = 1600^\circ \text{K}$ 时的实验数据)

式(1-5)如此精确地与实验相符,是因为它反映了重要的物理规律. 为了给出式(1-5)的理论根据,普朗克把腔壁看作由许多带电的谐振子所组成,并认为频率为 ν 的电磁波,是由频率为 ν 的振子吸收和发射的. 他还作了一个大胆而有决定意义的假设,即谐振子只能处于某些特定的状态上,在这些状态中,它的能量是最小能量 ϵ 的整数倍

$$\epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \dots$$

谐振子在吸收和发射电磁波时,只能从其中的某一个特定的状态过渡到另一个特定的状态,也就是说,谐振子的能量是不连续的. 并且最小能量 ϵ 与谐振子的振动频率 ν 成正比,即

$$\epsilon = h\nu \quad (1-6)$$

式中的常数 h 称为普朗克常数, $h\nu$ 称作频率为 ν 的能量子。

根据这一假设, 运用经典统计理论和电磁理论, 便导出了著名的普朗克黑体辐射公式

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu \quad (1-7)$$

这个从理论上推出的公式与式(1-5)完全一致。式(1-7)中的普朗克常数 h , 由实验测得的数值为

$$h = 6.626176 \times 10^{-34} \text{ 焦} \cdot \text{秒} \quad (1-8)$$

普朗克的上述重要假设与经典物理学的概念是根本对立的。因为按照经典概念, 物体的能量可以连续地取值, 而普朗克假设却认为谐振子的能量只能取一些分立的值。但是普朗克公式与实验结果的惊人符合, 充分说明它是正确的。普朗克这一假设的深远意义不仅是解决了黑体辐射问题, 更重要的是, 它第一次揭示了微观物体与宏观物体有着根本不同的性质。从此人们对微观世界的认识便大大地深入了一步。

普朗克在提出了谐振子与电磁场交换能量的最小单元为 $h\nu$ 后, 本应对光(电磁波)的认识进一步深入, 但是由于形而上学思想的束缚, 他却徒劳地企图把能量子假设纳入到经典物理学范畴, 这样, 他对量子理论的发展, 没有作出进一步的贡献。

人们对光的进一步认识, 是从解释光电效应开始的。我们知道, 当紫外光照射在金属上时, 会有电子从金属表面逸出, 这种现象被称为光电效应, 逸出的电子称为光电子。光电效应是在十九世纪八十年代发现的。当时以实验为依据的光的波动说, 即认为光是一种电磁波的观点, 已为人们所接受。但是, 当用这种观点去解释光电效应时, 却产生了严重的困难。按照光的波动观点, 可以这样来解释光电效应, 即当光波照射到金属上时, 会引起金属中电子的强迫振动, 随着光波振幅的增大, 电子振动的振幅也会逐渐增

大,增大到一定程度后,就会使一些有足够能量的电子脱离金属,成为光电子. 这样在波动强度与振幅的平方成正比的情况下,必然有:照射光的强度愈大,光电子的能量也愈大. 但实验结果完全相反,实验指出,光电子能量只与照射光的频率成正比,而与照射光的强度无关. 增加光的强度,只能增多光电子的数目,而不会增加光电子的能量.

为了从理论上正确地解释光电效应,爱因斯坦发展了普朗克的思想,他认为在黑体辐射中,谐振子能量所以不连续变化,是由于电磁辐射本身的能量也是一份一份不连续的,实际上,最小能量单元 $h\nu$ 是称为光子的每一微小颗粒所具有的能量. 也就是说,光就是光子流,在频率为 ν 的光子流中,每一个光子的能量都是 $h\nu$. 应用爱因斯坦的光子假说,就能满意地解释光电效应. 根据这一假说,电子所以能逸出金属表面,是由于它吸收了一个光子的能量 $h\nu$. 能量 $h\nu$ 的一部分为电子脱出金属表面克服吸引力做功(称为脱出功 A)消耗掉,能量 $h\nu$ 的另一部分则变成了电子离开金属表面时的动能 $\left(\frac{1}{2}\mu v^2\right)$, 即

$$h\nu = \frac{1}{2}\mu v^2 + A \quad (1-9)$$

式(1-9)就是著名的爱因斯坦方程. 式中的 μ 是电子质量, v 是光电子刚离开金属表面时的初速度. 从式(1-9)可以清楚地看出,光电子的能量 $\frac{1}{2}\mu v^2$ 的确只与照射光的频率 ν 成正比,而与光的强度无关. 增加光的强度,就是增加光子的数目,其结果只能增加光电子的数目. 上述结论与实验结果完全符合.

从爱因斯坦方程我们还可以看出,当照射光的频率低于 $\nu_0 = \frac{A}{h}$ 时,不管照射光多强,照射时间多长,都不会有光电子出现.

ν_0 称为光电效应的阈频率。这一结论也被实验所证实。

爱因斯坦的光量子假设，第一次揭示了光的微粒性。但真正证实光的微粒性的是康普顿(Compton)效应，而不是光电效应。因为严格地讲，光电效应的实验只是证明了光被物质吸收时，能量的改变是量子化的。

1922年，康普顿发现，被原子中电子散射后的X射线的波长 λ' 大于入射时的波长 λ ，并且波长的改变量 $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$ ，随散射角 θ 的增大而增大。但是，这一实验结果与光的波动观点相矛盾。按照波动观点，X射线的散射机构是。入射电磁波引起了电子的强迫振动，振动着的电子又发射球面次波，次波就是散射波，因此散射波和入射波的波长必然相同。所以，光的波动观点不能解释康普顿散射中的波长改变现象。

然而，如果按爱因斯坦的光量子假设，将光看成是一个个微小颗粒——光子所组成的光子流，康普顿散射现象便得到了比较满意的解释。这时我们也可以把频率为 ν 的X射线看成是光子流，只是每个光子的能量

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1-10)$$

(ω 是角频率, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$)比可见光的光子能量大。根据相对论, 光子的动量

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

写成矢量形式即为

$$\mathbf{p} = \frac{h\nu}{c} \mathbf{n} = \frac{h}{\lambda} \mathbf{n} \quad (1-11)$$

式中 $\mathbf{n}$ 是沿光子运动方向的单位矢量。若令

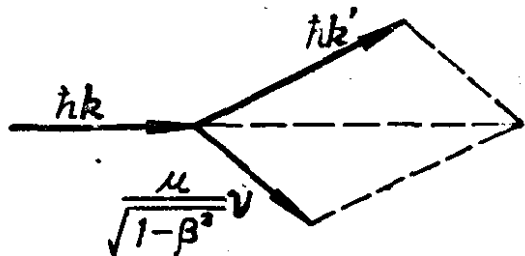
$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{n} \quad (1-12)$$

k 称为波矢, 则式(1-11)可以写成

$$\mathbf{p} = \frac{h}{\lambda} \mathbf{n} = \hbar \mathbf{k} \quad (1-13)$$

现在我们把康普顿散射, 看成是具有一定能量 E 、动量 $\mathbf{p}$ 的光子和静止的电子弹性碰撞的结果。

碰撞后, 由于一部分能量被反冲电子带走, 因而散射后光子的能量变小, 波长增大。



根据碰撞前后的总能量和总动量守恒(图 1-2), 则有

图 1-2 康普顿散射

$$\hbar\omega + \mu c^2 = \hbar\omega' + \frac{\mu}{\sqrt{1-\beta^2}} c^2 \quad (1-14)$$

$$\hbar \mathbf{k} = \hbar \mathbf{k}' + \frac{\mu}{\sqrt{1-\beta^2}} \mathbf{v} \quad (1-15)$$

式中 μ 为电子的静止质量, β 是电子速度 v 与光速 c 之比, 即 $\beta = \frac{v}{c}$. 解方程(1-14)和(1-15), 最后可以得到

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 2A \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (1-16)$$

其中

$$A = \frac{h}{\mu c} \quad (1-17)$$

称为电子的康普顿波长. 将

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ 焦} \cdot \text{秒}$$

$$c = 3 \times 10^8 \text{ 米} \cdot \text{秒}^{-1}$$

$$\mu = 9.11 \times 10^{-31} \text{ 千克}$$

代入式(1-17), 可得

$$A = 0.02426 \text{ \AA}$$

($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ 米}$) 这个数值与实验测到的结果非常一致. 这样, 光

量子假设的正确性再一次得到了证实。特别是在上面的计算中，我们完全把光子当作一个有能量有动量的微粒与电子碰撞，这就十分鲜明地显示了光的粒子性。

尽管黑体辐射、光电效应和康普顿效应揭示了光的微粒性，但不能因此否定光的波动性，因为光的波动性早已被光的衍射、干涉等现象所证实。因此，光具有波动和微粒的双重性质。光的这种波粒二象性，显然已远远超出了经典理论范畴。值得注意的是，尽管普朗克和爱因斯坦的光量子假设还没有把光的波粒性有机地统一起来，但它却把体现粒子性的物理量 E 、 p 和体现波动性的物理量 ν 、 λ 联系起来了[见式(1-10)和(1-11)]，这对后来量子力学的建立起了重要作用。

经典理论和实验结果之间的另一个重大矛盾是发生在原子结构问题上。根据 α 粒子被原子散射的实验，卢瑟福(Rutherford)提出了原子的有核模型。他认为原子的中心有一个“小”而“重”的带正电的原子核，核外有若干个电子绕核运动。但是，当人们从卢瑟福的原子模型出发，用经典力学和经典电磁学解释一些原子现象时，却得到了与实验相反的结果。

首先，核外电子既然围绕着原子核运动，其运动的轨迹必定是曲线。为了维持电子的曲线运动，那怕是匀速圆周运动，电子都必须具有加速度，至少要具有向心加速度。根据经典电磁理论，任何一个带电粒子，只要具有加速度，就应当辐射电磁波。这样随着电子不断地辐射能量，它将愈来愈接近原子核，以致最后落在原子核上，使原子变成一个不稳定系统。这一结论显然是不正确的，因为自然界的原子，实际上是十分稳定的。

另外，按照经典电磁理论，作匀速圆周运动的电子，辐射出的电磁波频率应当等于圆周运动的频率(若是较复杂的周期运动，辐射的电磁波也可看成是许多单色成分的叠加)。随着不断损失能

量, 电子离原子核愈来愈近, 它绕原子核运动的频率也将连续地增加, 这样原子发射的光谱应该是连续光谱. 但从实验得到的原子光谱不是连续光谱, 而是一些分立的线光谱. 例如, 氢原子所有光谱线的频率可以用广义巴耳末(Balmer)公式来表示, 即

$$\nu = Rc \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1-18)$$

式中 c 为光速, R 是里德伯(Rydberg)常数, 实验测得

$$R = 1.097373 \times 10^7 \text{ 米}^{-1} \quad (1-19)$$

式(1-18)中 $m=1, 2, 3, \dots$, n 也为一系列的正整数, 但 $n > m$. 由式(1-18)可以看出, 原子光谱实际上是不连续的光谱.

上面两大矛盾问题, 不能说明原子的核模型有错误(因为这一模型的正确性, 已被实验所证实), 而是表明了经典理论不适用于原子内部.

为了克服经典理论在原子结构和原子辐射问题上的困难, 玻尔(Bohr)在原子核模型的基础上, 于1913年提出了两个重要假设. 在第一个假设里, 玻尔不仅认为电子绕核作圆周运动, 而且认为这种运动的轨道不是任意的, 它们必须满足量子化条件

$$\oint p dq = nh \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (1-20)$$

电子只能沿这些特定的轨道运动. 式中 q 表示电子的一个广义坐标, p 为相应的广义动量, 积分回路为电子运动轨道的一周; 在第二个假设里, 玻尔认为, 在这些特定轨道上运动的电子, 尽管有加速度, 但不辐射能量, 它们是处于稳定状态(简称定态). 只有当电子从某一定态向另一定态跃迁时, 才发射出一个光子. 如果初态和终态的能量分别为 E_n 和 E_m , 并设 $E_n > E_m$, 则发射的光子频率为

$$\nu = \frac{E_n - E_m}{h} \quad (1-21)$$