



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

量子力学教程

(第二版)

周世勋 原著
陈 灏 修订



高等教育出版社
Higher Education Press



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

量子力学教程

(第二版)

周世勋 原著
陈 灏 修订



高等教育出版社
Higher Education Press

内容提要

本书是在第一版的基础上修订的。这次修订保持了原书简明扼要、叙述清晰的特色,适当增加了若干基本内容和例题,更新了一些内容和数据,提高了教学适用性和可读性;新增了第八章介绍量子力学的若干新进展。全书包括绪论、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、量子力学若干进展等八章。书中基本物理常量简表取自美国国家科学技术标准局网站和相关学术期刊的最新结果。表中右侧列出的简单表述与书中有关例题配合介绍了一种计算微观量的有效方法。每章附有习题。

本书可作为高等院校物理等专业的量子力学教材,也可供感兴趣的读者参考。

图书在版编目(CIP)数据

量子力学教程 / 周世勋原著. —2 版. —北京: 高等教育出版社, 2009. 6

ISBN 978 - 7 - 04 - 026278 - 0

I. 量… II. 周… III. 量子力学 - 高等学校 - 教材
IV. O413.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 067801 号

策划编辑	陶 铮	责任编辑	李 茜	封面设计	张 楠
责任绘图	尹 莉	版式设计	范晓红	责任校对	胡晓琪
责任印制	陈伟光				

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
总 机 010 - 58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 涿州市京南印刷厂

购书热线 010 - 58581118
咨询电话 400 - 810 - 0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

开 本 787 × 960 1/16
印 张 15.5
字 数 280 000

版 次 1979 年 2 月第 1 版
2009 年 6 月第 2 版
印 次 2009 年 6 月第 1 次印刷
定 价 18.70 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 26278 - 00

修订版前言

周世勋先生是新中国成立后,国内高校编写量子力学教材的先行者。他的《量子力学》(上海科学技术出版社,1961)是第一本国内出版的量子力学教材。后来,遵循1978年苏州物理教材会议对量子力学课程的要求,他又编写了这本精简的《量子力学教程》(高等教育出版社,1979)。近三十年来,《量子力学教程》因其简明扼要、叙述清楚的特色而经久不衰,深受读者喜爱,一直是国内发行量最大的量子力学教材之一。

最近受高等教育出版社和复旦大学物理系的委托,作为周先生的学生,我担当了对本书的修订工作,以期能继续为读者提供一本简明的、反映时代发展的量子力学教程,给青年学者涉足奇妙的量子世界搭建一个入门的阶梯。

本书修订部分主要体现在以下几个方面:(1)为弥补原书写作时对精简要求过严的不足,修订版增加了若干基本内容,帮助读者提高对量子力学的理解应用能力;所增加的材料多采用例题形式出现,以减轻读者学习负担。(2)对原书中几处较艰难的推导,换用更容易的方法,便于读者完全掌握(如采用递推公式计算谐振子矩阵元,氢原子径向波函数改用合流超几何函数解法,狄拉克符号公式推导,电偶极跃迁矩阵元积分计算等)。(3)对一些量子力学的基本概念如波函数性质、光学定理的物理意义等问题稍加评注,以引起读者的兴趣和关注。(4)新增加第八章,介绍量子力学的若干新进展,以开阅读者的视野,感受新鲜的学术空气。(5)书的末尾处更新了基本物理常量简表,数据取自美国国家科学技术标准局网站和有关学术期刊。表中所列的简要表述与§3.9等处例题计算相配合,介绍一种微观量计算的有效方法。

特别感谢陶瑞宝院士和孙鑫教授对本书修订提的宝贵意见。尽管本书的修订参考了不少热心读者的意见,囿于本人水平,不到之处尚望广大读者不吝指教。希望通过修订版问世,延续《量子力学教程》一书的学术生命,继续为读者服务,并以此纪念已故导师周世勋先生。

陈灏

2008年夏于复旦大学

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,在此一并表示深切的谢意。

周世勋

1979 年 2 月 14 日

郑 重 声 明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

反盗版举报传真：(010) 82086060

E - mail: dd@ hep. com. cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100120

购书请拨打电话：(010) 58581118

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	2
§ 1.3 原子结构的玻尔理论	6
§ 1.4 微粒的波粒二象性	7
§ 1.5 例题	10
小结	11
习题	11
第二章 波函数和薛定谔方程	13
§ 2.1 波函数的统计解释	13
§ 2.2 态叠加原理	16
§ 2.3 薛定谔方程	19
§ 2.4 粒子流密度和粒子数守恒定律	21
§ 2.5 定态薛定谔方程	23
§ 2.6 一维无限深方势阱	26
§ 2.7 线性谐振子	29
§ 2.8 势垒贯穿	34
§ 2.9 例题	39
小结	43
习题	44
第三章 量子力学中的力学量	46
§ 3.1 表示力学量的算符	46
§ 3.2 动量算符和角动量算符	52
§ 3.3 电子在库仑场中的运动	58
§ 3.4 氢原子	63
§ 3.5 厄米算符本征函数的正交性	69
§ 3.6 算符与力学量的关系	72
§ 3.7 算符的对易关系 两力学量同时有确定值的条件 不确定关系	76
§ 3.8 力学量期望值随时间的变化 守恒定律	83
§ 3.9 例题	86
小结	89

习题	91
第四章 态和力学量的表象	93
§ 4.1 态的表象	93
§ 4.2 算符的矩阵表示	96
§ 4.3 量子力学公式的矩阵表述	99
§ 4.4 么正变换	102
§ 4.5 狄拉克符号	107
§ 4.6 线性谐振子与占有数表象	111
小结	114
习题	116
第五章 微扰理论	118
§ 5.1 非简并定态微扰理论	118
§ 5.2 简并情况下的微扰理论	124
§ 5.3 氢原子的一级斯塔克效应	125
§ 5.4 变分法	129
§ 5.5 氢原子基态(变分法)	130
§ 5.6 与时间有关的微扰理论	134
§ 5.7 跃迁概率	136
§ 5.8 光的发射和吸收	141
§ 5.9 选择定则	148
小结	150
习题	153
第六章 散射	154
§ 6.1 碰撞过程 散射截面	154
§ 6.2 中心力场中的弹性散射(分波法)	157
§ 6.3 方形势阱与势垒所产生的散射	162
§ 6.4 玻恩近似	164
§ 6.5 质心系与实验室坐标系	167
小结	169
习题	170
第七章 自旋与全同粒子	172
§ 7.1 电子自旋	172
§ 7.2 电子的自旋算符和自旋函数	174
§ 7.3 简单塞曼效应	179
§ 7.4 两个角动量的耦合	181
§ 7.5 光谱的精细结构	185
§ 7.6 全同粒子的特性	190
§ 7.7 全同粒子体系的波函数 泡利原理	192

§ 7.8 两个电子的自旋函数	196
§ 7.9 氢原子(微扰法)	202
* § 7.10 氢分子(海特勒-伦敦法) 化学键	207
小结	210
习题	212
第八章 量子力学若干进展	214
§ 8.1 朗道能级	214
§ 8.2 阿哈罗诺夫-玻姆效应	215
§ 8.3 贝利相位	218
结束语	223
附录	227
基本物理常量简表	238

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20世纪20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,为利用这些规律于实际开辟了广阔的途径.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、材料学、生物学和宇宙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

19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.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20世纪20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.

量子力学的诞生和发展写就了近代科学史最精彩、最奇妙的一章,至今仍给予我们不少启迪.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 19 世纪末就陆续被发现,而量子力学的诞生却在 20 世纪 20 年代.其间科学先驱们所走过的探索、发现、迷惑的曲折历程和他们的创新精神一直鼓舞着后人去开拓未知世界.

§ 1.2 光的波粒二象性

光的波动性早在 17 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.但 20 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**.一个空腔可以看做是黑体.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)由热力学出发,总结实验数据,得出经验公式——维恩公式.这个公式在图 1.1 所示的短波部分与实验结果(图 1.1 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 1.1).

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,而不是像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**能量子**, h 是**普朗克常量**,它的数值是 $h = 6.626\,068\,96(33) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.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:

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu, \quad (1.2.1)$$

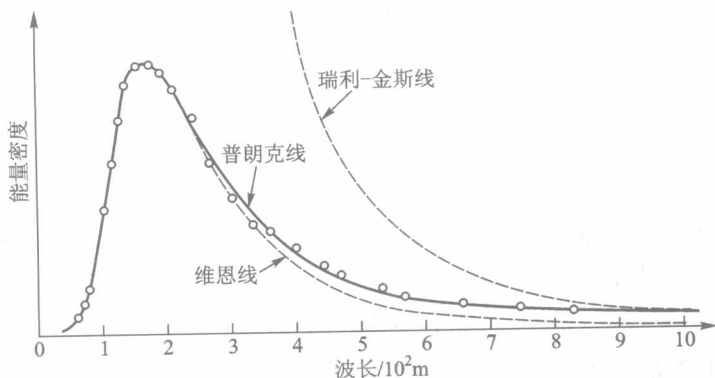


图 1.1 黑体辐射能量分布曲线

式中 $\rho_\nu d\nu$ 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_B 是玻耳兹曼常量, T 是黑体的热力学温度. 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). 在 1905 年发表的著名论文中, 他指出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. 这种粒子叫做光子或光量子. 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

$$\frac{1}{2}m_e v_m^2 = h\nu - W_0, \quad (1.2.2)$$

式中 m_e 是电子的质量, v_m 是电子脱出金属表面后的速度, W_0 是金属对电子的束缚能. 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

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

式中 m_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

$$E^2 = m_0^2 c^4 + c^2 p^2,$$

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

$$E = h\nu = \hbar\omega, \quad (1.2.3)$$

$$p = \frac{h\nu}{c} \mathbf{n} = \frac{h}{\lambda} \mathbf{n} = \hbar \mathbf{k}, \quad (1.2.4)$$

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,

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi\nu}{c} \mathbf{n} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{n} \quad (1.2.5)$$

称为波矢, $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054\,6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 是量子力学中常用的符号. 关系式(1.2.3)和(1.2.4)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. 普朗克和爱因斯坦的光量子理论直到1924年被康普顿(Compton)效应证实之后,才被物理学界所接受.

康普顿效应的发现,从实验上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.如果把这个过程看做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, m_0 表示电子的静止质量.如图1.2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

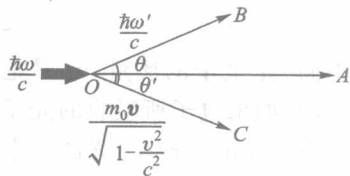


图 1.2 康普顿散射

碰撞后动能为

$$\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - m_0 c^2,$$

动量为

$$\frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

由于碰撞前后能量守恒,因而有

$$\hbar\omega = \hbar\omega' + m_0 c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right], \quad (1.2.6)$$

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,那么动量守恒沿 OA 方向和垂直于 OA 方向的表示式为

$$\frac{\hbar\omega}{c} = \frac{\hbar\omega'}{c} \cos \theta + \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \beta^2}} \cos \theta', \quad (1.2.7)$$

$$0 = \frac{\hbar\omega'}{c} \sin \theta - \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \beta^2}} \sin \theta'. \quad (1.2.8)$$

由(1.2.8)式取平方得出 $\cos^2 \theta'$ 代入(1.2.7)式取平方之后的式子,消去 $\cos \theta'$ 后得

$$\frac{\hbar^2 \omega^2}{c^2} + \frac{\hbar^2 \omega'^2}{c^2} - \frac{2\hbar^2 \omega \omega'}{c^2} \cos \theta = \frac{m_0^2 v^2 c^2}{c^2 - v^2}.$$

再把上式与(1.2.6)式取平方后的式子联立,消去 v ,就得到

$$\omega - \omega' = \frac{\hbar\omega\omega'}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta) = \frac{2\hbar}{m_0 c^2} \omega \omega' \sin^2 \frac{\theta}{2},$$

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

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{4\pi\hbar}{m_0 c} \sin^2 \frac{\theta}{2}. \quad (1.2.9)$$

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(1.2.3)和(1.2.4)可以看出普朗克常量 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.光子是一个全新的概念,为了便于理解其性质,人们用两个经典的概念——波和粒子来描述它,即为波粒二象性.实际上光子既不是经典波,也不是经典粒子.

§ 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

$$\nu = R_{\infty} c \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right), \begin{pmatrix} n' = 1, 2, 3, \dots \\ n = 2, 3, 4, \dots \end{pmatrix} (n > n'). \quad (1.3.1)$$

这公式称为巴耳末 (Balmer) 公式, R_{∞} 是氢的里德伯 (Rydberg) 常量 (下标 ∞ 表示氢原子核不动). 最新确定的 R_{∞} 值为 (可见实验与理论符合精度之高)

$$R_{\infty} = 10\,973\,731.568\,527(73) \text{ m}^{-1}.$$

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 h 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

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

并且得出 $R_{\infty} = \frac{m_e e_s^4}{4 \pi \hbar^3 c}$; 在国际单位制(SI)中, $e_s = e(4 \pi \epsilon_0)^{-\frac{1}{2}}$, e 是电子电荷的数值(电子电荷为 $-e$), 介电常量严格值 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$; 在厘米·克·秒制(CGS)中, $e_s = e$ 。

玻尔的理论开始时只考虑了电子的圆周轨道,即电子只具有一个自由度。后来索末菲(Sommerfeld)等人将玻尔的量子化条件推广为

$$\oint p dq = \left(n + \frac{1}{2} \right) h, \quad (1.3.3)$$

q 是电子的一个广义坐标, p 是对应的广义动量, 回路积分是沿运动轨道积一圈, n 是 0 和正整数, 称为量子数。这个推广后的量子化条件可以应用于多自由度的情况。这样就不仅能解释氢原子光谱, 而且对于只有一个价电子的一些原子(Li, Na, K 等)的原子光谱也能很好地解释。

玻尔和索末菲的理论虽然取得了一些成就,但也存在着很大的困难。这个理论应用到简单程度仅次于氢原子的氦原子时,结果与实验不符。即使对于氢原子,这个理论也只能求出谱线的频率,而不能求出谱线的强度。

玻尔理论的这些缺陷,主要是由于把微观粒子(电子、原子等)看做是经典力学中的质点,从而把经典力学的规律用在微观粒子上。直到 1924 年德布罗意揭示出微观粒子具有根本不同于宏观质点的性质——波粒二象性后,一个较完整的描述微观粒子运动规律的理论——量子力学才逐步建立起来。

§ 1.4 微粒的波粒二象性

玻尔理论所遇到的困难说明探索微观粒子运动规律的迫切性。为了达到这个目的,1924 年德布罗意(de Broglie)在光有波粒二象性的启示下,提出微观粒子也具有波粒二象性的假说。他认为 19 世纪在对光的研究上,重视了光的波动性而忽略了光的微粒性。但在对实体的研究上,则可能发生了相反的情况,即过

分重视实体的粒子性而忽略了实体的波动性. 因此, 他提出了微观粒子也具有波动性的假说. 德布罗意把粒子和波通过下面的关系联系起来: 粒子的能量 E 和动量 p 与波的频率 ν 和波长 λ 之间的关系, 正像光子和光波的关系一样 [见 (1.2.3) 和 (1.2.4) 两式]:

$$E = h\nu = \hbar\omega, \quad (1.4.1)$$

$$p = \frac{h}{\lambda}n = \hbar k. \quad (1.4.2)$$

这公式称为德布罗意公式, 或德布罗意关系.

自由粒子的能量和动量都是常量, 所以由德布罗意关系可知: 与自由粒子联系的波, 它的频率和波矢 (或波长) 都不变, 即它是一个平面波.

频率为 ν , 波长为 λ , 沿 x 方向传播的平面波可用下面的式子表示:

$$\Psi = A \cos \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right].$$

如果波沿单位矢量 n 的方向传播, 则

$$\Psi = A \cos \left[2\pi \left(\frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}}{\lambda} - \nu t \right) \right] = A \cos [\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t], \quad (1.4.3)$$

最后一步推导用了 $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ 和 $k = \frac{2\pi}{\lambda}n$.

把 (1.4.3) 式改写成复数形式:

$$\Psi = A e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)},$$

把 (1.4.1) 和 (1.4.2) 两式代入上式, 我们得到与自由粒子相联系的平面波, 或者说, 描写自由粒子的平面波

$$\Psi = A e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)}, \quad (1.4.4)$$

这种波称为德布罗意波. 关于德布罗意波的解释问题留待第二章再讨论. 量子力学中描写自由粒子的平面波必须用复数形式 (1.4.4) 而不能用实数形式 (1.4.3) 其原因将在 § 2.3 中说明.

设自由粒子的动能为 E , 粒子的速度远小于光速, 则 $E = \frac{p^2}{2m}$. 由 (1.4.2) 式可知, 德布罗意波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}. \quad (1.4.5)$$