

目 录

第 1 章 量子力学的诞生	3
1.1 经典物理学的辉煌成就	3
1.1.1 经典物理学与近代物理学	3
1.1.2 经典物理学的辉煌成就	4
1.1.3 经典物理学遇到的困难 (天空中的乌云)	4
1.2 经典物理学困难之一 —— 黑体辐射问题	5
1.2.1 黑体辐射的实验规律	5
1.2.2 经典物理学解释黑体辐射时遇到的困难	7
1.2.3 Planck 对黑体辐射实验的解释	7
1.3 经典物理学困难之二 —— 光电效应问题	10
1.3.1 光电效应的实验规律	10
1.3.2 经典物理学解释光电效应时遇到的困难	10
1.3.3 Einstein 对光电效应的解释	10
1.4 经典物理学困难之三 —— 原子结构问题	12
1.4.1 原子的结构模型	12
1.4.2 经典物理解释原子结构时遇到的困难	12
1.4.3 Bohr 和 A.Sommerfeld 的旧量子论	13
1.4.4 Bohr 旧量子理论的历史贡献	14
1.4.5 Bohr 旧量子论的局限性	15
1.5 de-Broglie 物质波和量子力学的建立	15
1.5.1 de-Broglie 物质波	15
1.5.2 量子力学的建立	16
拓展资料	17
第 2 章 波函数与 Schrödinger 方程	21
2.1 波函数的统计诠释 —— 量子力学第一基本假设	22
2.1.1 经典理论对“粒子性”和“波动性”的理解	22
2.1.2 电子双狭缝 (或双孔) 实验 —— 量子力学的灵魂!	23
2.1.3 微观粒子波粒二象性矛盾的分析	29
2.1.4 量子力学第一基本假设	30
2.1.5 以单个粒子的波函数为例说明波函数的基本性质	31

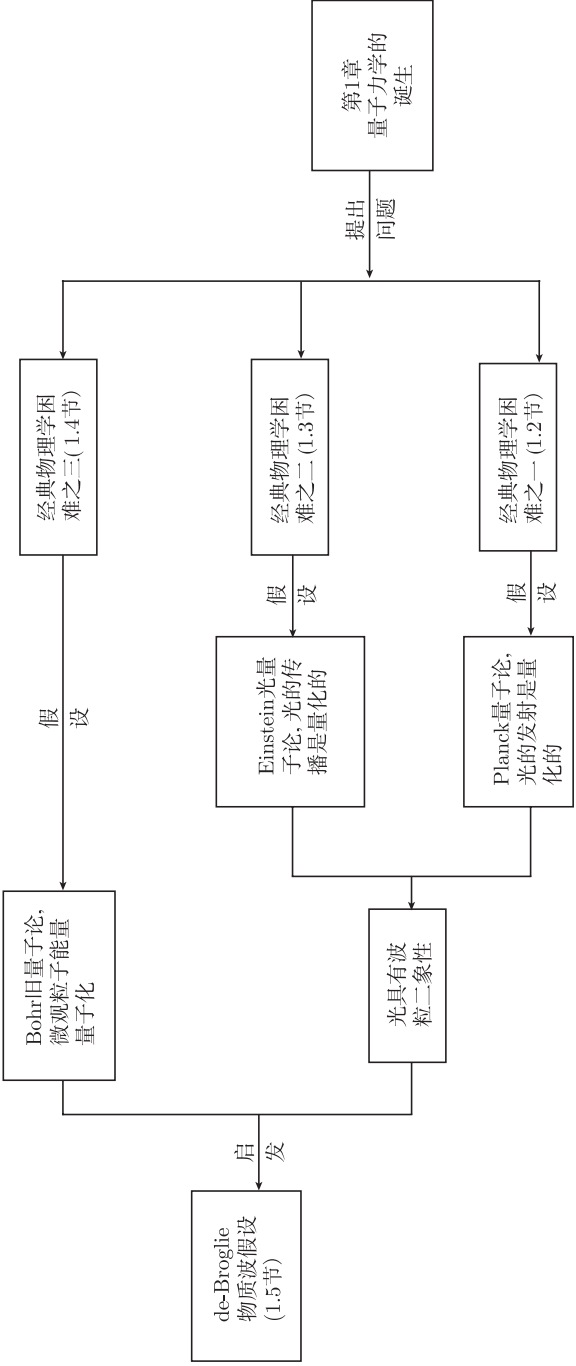
2.1.6	多粒子体系的波函数	33
2.1.7	内积符号的引入	34
2.2	动量几率分布力学量的平均值	35
2.2.1	动量几率分布	35
2.2.2	量子态及其表象	40
2.2.3	不确定度关系	41
2.2.4	力学量的平均值与算符的引进	42
2.3	Schrödinger 方程 —— 量子力学第二基本假设	48
2.3.1	Schrödinger 方程的引进 (实际上是猜想)	48
2.3.2	量子力学第二基本假设	53
2.3.3	量子力学第一、二基本假设之间的自洽 —— 定域的几率守恒	53
2.3.4	量子态叠加原理	55
2.4	定态 Schrödinger 方程	56
2.4.1	定态 Schrödinger 方程的形式	56
2.4.2	粒子处于定态时具有的特征	59
2.4.3	非定态波函数的初值问题	61
2.5	定态 Schrödinger 方程的一般性讨论	62
2.5.1	定态 Schrödinger 方程的一些基本概念	62
2.5.2	定态 Schrödinger 方程的一般性讨论	63
	习题	65
第 3 章	一维定态问题	69
3.1	一维定态问题的一般性讨论	69
3.1.1	一维定态 Schrödinger 方程	69
3.1.2	一维定态波函数的数学特性	69
3.1.3	一维定态问题的两个定理	71
3.1.4	一维定态波函数的图像描述	72
3.1.5	一维定态 Schrödinger 方程在均匀势场区域内的通解	75
3.2	方位势	76
3.2.1	一维无限深方势阱	76
3.2.2	有限深对称方势阱	80
3.2.3	方势垒的反射与透射	86
3.3	δ 势	94
3.3.1	δ 势阱中的束缚定态	94
3.3.2	δ 势垒的散射	96
3.4	一维线性谐振子	98

3.4.1	线性谐振子模型	98
3.4.2	经典物理中的线性谐振子	99
3.4.3	量子力学中的线性谐振子的定态问题	99
3.4.4	线性谐振子定态问题的讨论	108
	习题	112
第 4 章	算符理论	115
4.1	算符	115
4.1.1	新的数学工具 —— 算符	115
4.1.2	几种特殊算符	118
4.1.3	Hermite 算符判别法	119
4.1.4	任意线性算符 Hermite 的分解	120
4.2	量子力学第三基本假设	120
4.2.1	力学量的算符表示	120
4.2.2	力学量算符的性质	121
4.2.3	力学量算符的构成法则	122
4.2.4	量子力学第三基本假设	125
4.3	力学量算符的对易关系	125
4.3.1	量子力学的基本对易关系	125
4.3.2	轨道角动量算符的对易关系	127
4.4	力学量算符的本征问题	128
4.4.1	力学量有确定值的条件	128
4.4.2	力学量算符本征值的性质	130
4.4.3	力学量算符本征函数的性质	130
4.4.4	力学量算符本征函数的完备性 (完全性)	134
4.5	展开假定 —— 量子力学第四基本假设	135
4.5.1	任意波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 按离散谱本征函数系的展开	136
4.5.2	任意波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 按连续谱本征函数系的展开	139
4.5.3	任意波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 按混合谱的本征函数系的展开	142
4.5.4	量子力学第四基本假设	144
4.6	坐标算符和势能算符的本征问题	145
4.6.1	坐标算符的本征问题	145
4.6.2	势能算符的本征问题	148
4.7	动量算符的本征问题	148
4.7.1	动量算符	148
4.7.2	本征方程	148

4.7.3	本征方程的解	150
4.7.4	本征值问题	150
4.8	角动量算符的本征问题	156
4.8.1	轨道角动量算符	156
4.8.2	在球坐标系中 $\hat{L}_z$ 的本征问题	158
4.8.3	球坐标系下 $\hat{L}^2$ 的本征问题	160
4.9	对易算符的共同本征函数问题	166
4.9.1	$\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同本征问题	166
4.9.2	两个力学量同时有确定值的条件	167
4.9.3	力学量完全集	174
4.10	不对易算符的不确定度关系	174
4.10.1	不确定度关系 (测不准原理) 的严格证明	174
4.10.2	对不确定度关系 (测不准原理) 的理解	177
4.10.3	不确定度关系 (测不准原理) 的应用	180
4.11	力学量随时间的演化	185
4.11.1	力学量平均值随时间 t 的演化	186
4.11.2	算符的运动方程	187
4.11.3	运动积分和守恒量	188
	习题	198
第 5 章	中心力场	201
5.1	电子在库仑场中的定态问题	201
5.1.1	有心力场中粒子定态问题的力学量完全集	201
5.1.2	球坐标系中库仑场的定态 Schrödinger 方程	201
5.1.3	径向方程的解	202
5.1.4	定态波的讨论	203
5.2	氢原子	204
5.2.1	定态波函数	204
5.2.2	定态能级	204
5.2.3	几率分布	204
	习题	206
第 6 章	表象理论	209
6.1	态空间和态矢	209
6.1.1	态空间的向量运算规律	209
6.1.2	态矢之间的内积	210
6.1.3	两种完备基	211

6.1.4	态矢量和内积在完备基底构成态空间中的表示	212
6.2	线性厄米算符	214
6.2.1	线性算符的定义和性质	214
6.2.2	线性算符的矩阵表示	214
6.2.3	厄米算符	215
6.2.4	线性厄米算符	216
6.3	坐标表象	219
6.4	动量表象	221
6.4.1	态空间中的基底	221
6.4.2	态矢量和内积在动量表象中的表示	221
6.4.3	力学量算符在动量表象中的表示	222
6.4.4	定态 Schrödinger 方程在动量表象中的表示	223
6.4.5	动量表象和坐标表象的变换	224
6.5	本征值为离散谱的力学量的表象	225
6.5.1	态空间中的基底	225
6.5.2	态矢量和内积在 Q 表象中的表示	225
6.5.3	力学量算符在 Q 表象中的表示	227
6.5.4	定态 Schrödinger 方程在 Q 表象中的表示	227
6.6	线性谐振子占有数表象	229
6.6.1	坐标表象下的线性谐振子的本征问题	229
6.6.2	线性谐振子占有数表象	232
6.7	表象变换	233
6.7.1	基底的变换	233
6.7.2	态矢量的变换	234
6.7.3	算符的变换	235
6.7.4	表象变换的性质	236
	习题	244
第 7 章	角动量理论	249
7.1	角动量一般理论	249
7.1.1	量子力学中角动量算符的定义	249
7.1.2	角动量的升降算符	249
7.1.3	利用 $\hat{J}_+$ 和 $\hat{J}_-$ 求解 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{J}_z$ 的共同本征问题	252
7.2	电子的自旋角动量	256
7.2.1	电子具有自旋角动量的实验事实	256
7.2.2	自旋角动量算符	258

7.2.3	泡利算符	259
7.2.4	泡利表象中的本征问题	263
7.2.5	自旋波函数	268
7.2.6	波函数具有四个自由度	269
	习题	273
第 8 章	全同粒子系	277
8.1	量子力学第五基本假设 —— 全同性原理	277
8.1.1	N 个粒子的 $\hat{H}$ 和 Ψ	277
8.1.2	量子力学第五基本假设 —— 全同性原理	279
8.1.3	全同粒子系波函数的交换对称性	280
8.1.4	全同粒子的分类	281
8.2	Pauli 原理	282
8.2.1	全同费米子体系波函数反对称化	282
8.2.2	Pauli 原理	284
8.2.3	全同玻色子体系波函数对称化	284
8.2.4	忽略自旋和轨道相互作用的波函数	286
8.3	两个电子的自旋波函数	286
	习题	289
第 9 章	微扰理论	293
9.1	非简并情况下的定态微扰理论	293
9.1.1	一级修正公式	294
9.1.2	二级修正	295
9.1.3	非简并微扰适用的条件	297
9.2	简并情况下的定态微扰理论	300
9.3	含时微扰理论	304
9.3.1	Schrödinger 方程的另一种形式	304
9.3.2	跃迁几率	307
9.4	几种含时微扰	307
9.4.1	常微扰	307
9.4.2	简谐微扰	310
9.4.3	原子体系对光的辐射和吸收	313
	习题	319
	参考文献	321



第 1 章 量子力学的诞生

1.1 经典物理学的辉煌成就

1.1.1 经典物理学与近代物理学

物理学的分类见图 1.1.1。

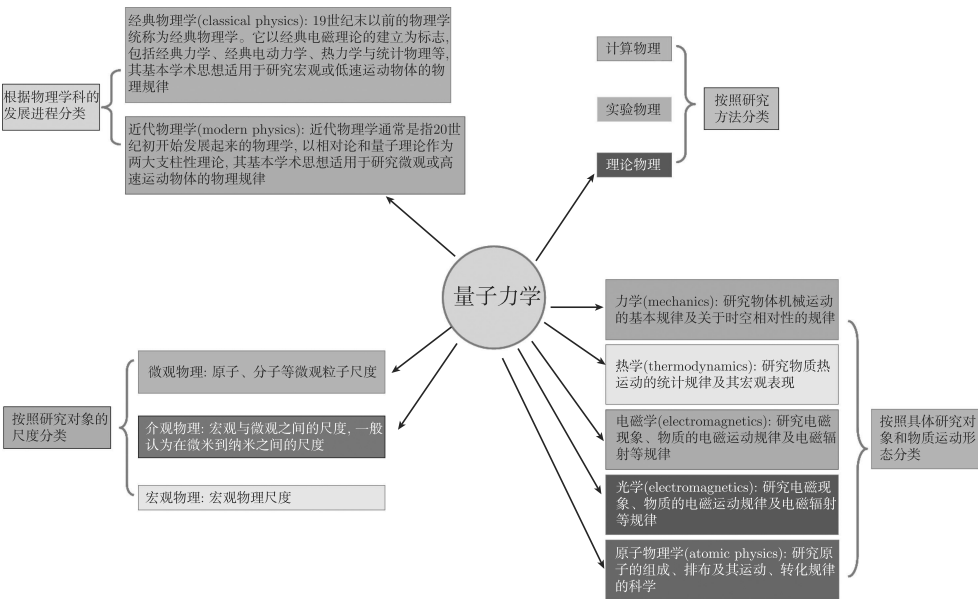


图 1.1.1 物理学的分类

经典物理学 (classical physics): 19 世纪末以前的物理学统称为经典物理学。它以经典电磁理论的建立为标志,包括经典力学、经典电动力学、热力学与统计物理等,其基本学术思想适用于研究宏观或低速运动物体的物理规律。19 世纪末经典物理学的发展达到顶峰,经典物理学几乎可以解释一切当时已知的物理问题。即使是在现在,我们遇到的大部分物理问题也都还可以用经典物理学解决,特别是化学、生物学等领域内,存在着大量的经典近似。

近代物理学 (modern physics): 近代物理学通常是指 20 世纪初开始发展起来的物理学,以相对论和量子理论作为两大支柱性理论,其基本学术思想适用于研究微观或高速运动物体的物理规律。其分支包括相对论、量子力学、原子和核物理

学、粒子物理学等。近代物理学的出现源于当时新的实验事实的出现，最重要的要数迈克耳孙-莫雷试验和黑体辐射实验，物理学产生空前危机，以太被否定，原子模型建立，光速不变原理提出，量子力学建立等，标志着近代物理学的建立。今天计算机、激光、半导体等现代科技的产生都源于近代物理学。

近代物理学的开端：1905 年，爱因斯坦 (Einstein) 奇迹年。

1.1.2 经典物理学的辉煌成就

伴随文艺复兴和产业革命，物理学在数百年间得到持续发展。到 19 世纪末，它的各个分支都已相当成熟，建立起了系统的理论，在应用中发挥越来越大的作用。如力学已从牛顿 (Newton) 三定律发展出一套分析力学，不仅具有完美的形式，而且更便于深刻分析和解决实际问题。关于存在海王星的预言及其被证实，使分析力学的正确性和指导能力不容置疑；至于在工程上的应用更不胜枚举。电磁学也从零星的知识中总结出了一套完备的麦克斯韦尔 (Maxwell) 方程。正是根据它，预言了电磁波的存在，奠定了电讯工程的基础。声学统一于力学，光学统一于电磁学，这使人们对自然界的认识更深刻。热学方面也建立了热力学的系统理论，统计力学则进一步把对热现象的认识奠定在微观元基础上，一切显得如此和谐美满，以至于给人一种错觉，似乎物理学已经发展到了尽头，剩下的问题只是如何应用了。

1.1.3 经典物理学遇到的困难 (天空中的乌云)

从 17 世纪 Newton 力学出现以后，直到 19 世纪，电动力学、热力学和统计物理学也陆续被建立，从而形成了一个完整的经典物理学体系。在这一时期，物理学得到了飞速的发展，它成功地解释了人们所观察到的许多宏观物理现象。于是，人们乐观地认为可以用经典物理学解释所有的物理现象。然而，自然科学总是在不断地发展。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中潜伏着的危机。20 世纪伊始，W. Thomson (Kelvin 勋爵) 就指出：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”之中？为什么人们无法通过实验测出“以太”本身的运动速度？

第二团乌云则涉及固体比热、黑体辐射、光电效应、原子光谱等实验，在解释这些实验现象时，经典物理学遇到了空前的挑战。

在经典物理学晴朗的天空中，虽然这些问题只是飘浮在远处的几朵乌云，可是，它们的出现却预示着暴风雨即将来临。

严酷的现实逼迫物理学家们不得不寻求新的思路，建立全新的理论来摆脱所面临的困境。1900 年，普朗克 (Planck) 的量子假说脱颖而出，并率先在黑体辐射公

式上有了新的突破,从而为量子理论的建立迈出了关键的一步;在此基础上,1905年, Einstein 的光量子假说正确解释了光电效应;1913年,玻尔 (Bohr) 的旧量子论解释了原子光谱;1923年,德布罗意 (de-Broglie) 提出物质波假设。在这样一批优秀物理学家前仆后继的努力之下,量子理论终于有了雏形。

量子理论的建立,实现了从经典物理的决定论到量子物理概率论的飞跃:经典物理学认为物理世界总是严格遵循物理规律发展的,当我们掌握了物理规律,又知道了体系的初始条件,就一定能推导出物质体系将来的行为。19世纪,法国科学家、哲学家拉普拉斯 (Laplace) 说:“我们总可以把当前的状态作为过去状态的结果和将来状态的前提。”这就是经典物理学的决定论。而量子力学指出物理规律下的物质体系是遵从概率论的,即几率问题。决定论可以视为概率论的一种特例,从这个意义上看,量子理论既不是对经典理论的否定,也不是对经典理论的简单延拓,而是在更高层面上对经典理论的创造性的发展。

1.2 经典物理学困难之一 —— 黑体辐射问题

1.2.1 黑体辐射的实验规律

1. 热辐射

热辐射现象:任何温度下,宏观物体都要向外辐射电磁波。电磁波能量的多少,以及电磁波按波长的分布都与温度有关,故称为热辐射。

实验证明热辐射具有如下规律:辐射能量按频率的分布随温度而不同;不同物体在某一频率范围发射和吸收辐射的能力不同,同一物体在某一频率范围发射越强,吸收也越强。

热平衡现象:辐射和吸收的能量恰相等时称为热平衡。此时温度恒定不变。

2. 黑体

如果一个物体在任何温度下,对任何波长的电磁波都完全吸收,而不反射与透射,则称这种物体为绝对黑体,简称黑体。

[讨论]

- ① 黑体是个理想化的模型。
- ② 对于黑体,在相同温度下的辐射规律是相同的。

3. 与黑体辐射有关的物理量

(1) 单色辐射出射度 (单色辐出度)。从热力学温度为 T 的黑体的单位面积上、单位时间内发出的频率在 ν 附近单位频率间隔内 (或者波长 λ 附近单位波长范围

内) 的电磁波能量, 称为单色辐射出射度, 简称单色辐出度, 用 $M(\nu, T)(\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{Hz})$ 或 $M(\lambda, T)(\text{W}/\text{m}^3)$ 表示。

(2) 辐射出射度 (辐出度)。在单位时间内, 从热力学温度为 T 的黑体的单位面积上所辐射的各种波长范围的电磁波的能量总和, 称为辐射出射度, 简称辐出度, 用 $E(T)$ 表示

$$E(T) = \int_0^{\infty} M(\nu, T) d\nu = \int_0^{\infty} M(\lambda, T) d\lambda \quad (1.2.1)$$

(3) 黑体腔内能量密度。黑体腔内能量密度 $\rho(\nu, T)$ 表示黑体空腔热平衡辐射时, 腔内单位体积内所含有的频率在 ν 附近单位频率间隔内的电磁波能量。

经理论推导有

$$M(\nu, T) = \frac{c}{4} \rho(\nu, T) \quad (1.2.2)$$

式中, c 为光速。

4. 黑体辐射的实验规律

(1) 单色辐出度实验。

实验装置如图 1.2.1 所示。黑体单色辐出度实验曲线如图 1.2.2 所示。

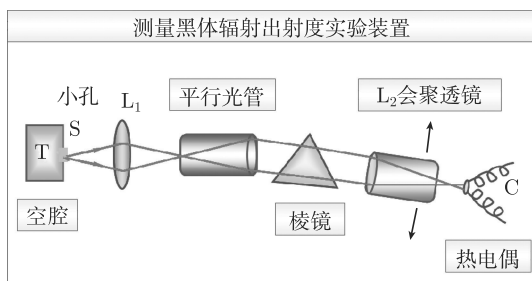


图 1.2.1 单色辐出度实验装置

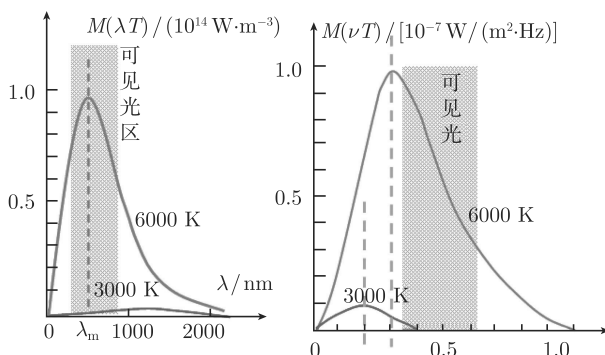


图 1.2.2 黑体单色辐出度实验曲线

(2) 辐出度的斯特藩—玻尔兹曼 (Stefan-Boltzmann) 定律。

$$E(T) = \int_0^{\infty} M(\nu, T) d\nu = \int_0^{\infty} M(\lambda, T) d\lambda = \sigma T^4 \quad (1.2.3)$$

式中, $\sigma = 5.670 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ 为 Stefan-Boltzmann 常量。

(3) 峰值波长的维恩 (W.Wien) 位移定律。

$$\lambda_m T = b \quad (1.2.4)$$

式中, $b = 2.898 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$ 。

1.2.2 经典物理学解释黑体辐射时遇到的困难

经典物理学对黑体辐射实验规律的解释主要致力于理论推导的能量密度 $\rho(\nu, T)$ 公式曲线与实验曲线之间相互吻合, 当然, 经典物理学家们的所有尝试都失败了。

1. 维恩 (W.Wien) 公式

W.Wien 从热力学普遍理论考虑以及分析实验数据, 得出半经验公式:

$$\rho(\nu, T) d\nu = C_1 \nu^3 e^{-\frac{C_2 \nu}{T}} d\nu \quad (1.2.5)$$

式中, C_1 和 C_2 是两个经验参数。W.Wien 公式的理论曲线与黑体辐射的实验曲线在长波波段 (即低频波段) 有明显偏离。

2. 瑞利—金斯 (J.W.Rayleigh-Jeans) 公式

J.W.Rayleigh 和 Jeans 根据经典电动力学和统计物理理论得出公式:

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} k T \nu^2 d\nu \quad (1.2.6)$$

式中, c 为光速; $k = 1.38 \times 10^{-23}$ 为玻尔兹曼 (Boltzmann) 常量。此公式在低频部分与实验曲线比较符合, 但当 $\nu \rightarrow \infty$ 时, $\rho(\nu, T) \rightarrow \infty$ 是发散的, 与实验明显不符, 这在物理学史上称为“紫外发散困难”。

1.2.3 Planck 对黑体辐射实验的解释

1. Planck 黑体辐射唯象公式

Planck 在 W.Wien 公式和 J.W.Rayleigh-Jeans 公式的基础上, 得到两参数的黑体辐射唯象公式:

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{C_1 \nu^3}{e^{\frac{C_2 \nu}{T}} - 1} d\nu \quad (1.2.7)$$

[讨论]

①公式 (1.2.7) 是 Planck 根据 W.Wien 公式和 J.W.Rayleigh-Jeans 公式得到的唯象公式, 还没有理论依据。

②当 $\nu \rightarrow \infty$ 时:

$$\begin{aligned} e^{\frac{C_2\nu}{T}} &\gg 1 \\ e^{\frac{C_2\nu}{T}} - 1 &\approx e^{\frac{C_2\nu}{T}} \end{aligned}$$

Planck 黑体辐射唯象公式 (1.2.7) 退化为 W.Wien 公式 (1.2.5)。

③当 $\nu \rightarrow 0$ 时:

$$e^{\frac{C_2\nu}{T}} \rightarrow 1$$

根据 $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \cdots \approx 1 + x$ (当 $x \rightarrow 0$ 时), 则有

$$e^{\frac{C_2\nu}{T}} \approx 1 + \frac{C_2\nu}{T}$$

式 (1.2.7) 有

$$\rho(\nu, T)d\nu = \frac{C_1}{C_2} T \nu^2 d\nu$$

令 $\frac{C_1}{C_2} = \frac{8\pi}{c^3}k$, 则 $\rho(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi}{c^3}kT\nu^2d\nu$, 即 Planck 黑体辐射唯象公式 (1.2.7) 退化为 J.W.Rayleigh-Jeans 公式 (1.2.6)。

2. Planck 量子论和黑体辐射公式

由于 Planck 公式在高频区域与 W.Wien 公式一致, 在低频区域与 J.W.Rayleigh-Jeans 公式一致, 弥补了前两个公式的不足, 所以, 由 Planck 公式得到的结果在全频段与观测值惊人地符合。显然能得到如此好的结果绝非是偶然的, 于是 Planck 力图从理论上导出它。经过近两个月的努力, Planck 发现, 在经典物理学范畴之内, 一切努力都是徒劳的, 直至他使用了一个关键的量子假说才使理论推导获得成功。

Planck 量子假说: 对于一定频率 ν 的辐射, 物体只能以 $h\nu$ 为能量单位吸收或发射它, h 是一个普适常数。换句话说, 物体吸收或发射电磁辐射时, 只能以量子的方式进行, 每个量子的能量为

$$\varepsilon = h\nu \quad (1.2.8)$$

式中, ν 为电磁波的频率, 说得再具体一些, 物体在吸收或发射电磁波时, 只能以能量 ε 的整数倍来实现, 即 $\varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \cdots$ 。

在此基础上, Planck 导出了含有一个全新常数 h 的黑体辐射公式, 即 Planck 公式:

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} d\nu \quad (1.2.9)$$

式中, h 就是著名的 Planck 常量。利用 Planck 的黑体辐射公式还可以导出 W.Wien 的位移公式, 由此可见公式之间的一致性。

1900 年 12 月 14 日, Planck 在德国物理学年会上以“关于光谱中能量分布规律的理论”为题, 报告了这一重要结果。Planck 的量子假说完全背离了经典物理学的理论思想, 正是由于这种思维模式上的“离经叛道”, 才完成了从经典物理学到量子理论的第一个飞越, 从而开创了量子理论的先河, 这一天被认为是量子理论的诞生之日。

3. Planck 常量

在物理学的发展史中, 每当一个重大的理论被确立的时候, 总是有一个相应的标志性普适量出现。例如, 牛顿力学中的引力常量, 热力学与统计物理学中的 Boltzmann 常量, 相对论力学中的光速, 直至量子力学中的 Planck 常量。这些常量不仅是相应理论的标志, 而且也能反映出各理论之间的关系。

Einstein 创立的相对论从根本上改变了人们原有的时间和空间的概念, 光速 c 成为判断牛顿力学适用范围的一个重要常量, 只有当物体的运动速度 v 远小于光速 c , 即

$$v \ll c \quad (1.2.10)$$

此时, 牛顿力学才是可用的。从另一个角度来看, 也可以理解为, 相对物体的运动速度 v 而言, 若光速 c 的大小可以认为是无穷大时, 相对论力学退化为牛顿力学。

Planck 开创的量子论开启了人们认识微观世界之门, Planck 常量 h 就是界定经典物理学适用范围的一个重要常量, 当 Planck 常量 h 的影响趋于零时, 量子力学问题将会退化成经典物理问题。实际上, h 是一个有确定数值的常量, 它不可能变为零, 所谓 h 的影响趋于零, 意思是粒子的动量 p 与其活动的空间尺度 l 是如此之大, 以致满足

$$pl \gg h \quad (1.2.11)$$

此时, h 的作用可以被忽略, 量子力学退化为经典力学。

Planck 常量的数值是

$$h = 6.626\,075\,5 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad (1.2.12)$$

或者改写成

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} = 1.054\,572\,67 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad (1.2.13)$$

从上述两式可知, h 的量纲为

$$[h] = [\text{J} \cdot \text{s}] \quad (1.2.14)$$

即 h 具有角动量的量纲, 也称为作用量纲。显然, h 是一个非常小的量。

1.3 经典物理学困难之二 —— 光电效应问题

1.3.1 光电效应的实验规律

在光的作用下，电子从金属表面逸出现象，称为光电效应。自 1887 年赫兹 (Hertz) 起，到 1904 年密立根 Millikan 为止，光电效应的实验规律被逐步揭露出来。光电效应实验存在三大特点具体如下。

- (1) 存在遏止频率 $\nu_{\min}$ 。
- (2) 光电子的动能与入射光强无关。
- (3) 光的照射和光电子的逸出之间不存在时间延迟。

1.3.2 经典物理学解释光电效应时遇到的困难

经典物理学认为：按照光的电磁波理论，光电效应的物理机制是照射在金属上的光波使金属中的电子做受迫振动。当电子动能积累到足以克服金属对电子的束缚能时，电子可逸出，则按照经典理论得到如下结论。

- (1) 只要光足够强，任何频率的入射光都能打出光电子，不应存在遏止频率 $\nu_{\min}$ 。
- (2) 打出光电子的动能与入射光强成正比，与入射光频率无关。
- (3) 入射光照射和光电子逸出之间要有时间延迟。

1.3.3 Einstein 对光电效应的解释

1. Einstein 光量子假设

1905 年 Einstein 提出光量子假设。Einstein 的光量子理论与 Planck 的量子论不同之处在于：Planck 认为物质在吸收和发射电磁辐射时是以“量子”的方式进行的；而 Einstein 的光量子理论认为，物质不但与电磁波相互作用时以“量子”的方式进行，而且电磁场本身就是由“量子”组成的并且在真空中以光速传播，Einstein 称这种“量子”为光量子或光子，一个光子的能量为

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1.3.1)$$

式中， ν 为光的频率； $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ； $\omega = 2\pi\nu$ 为光的圆频率； h 为 Planck 常量。

2. Einstein 光电效应方程

按照 Einstein 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

$$\frac{1}{2}m_e v_m^2 = h\nu - W_0 \quad (1.3.2)$$

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 $h\nu < W_0$ ，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。

3. 光子的动量

Einstein 认为，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

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (1.3.3)$$

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：

$$E^2 = m_0^2 c^4 + c^2 p^2 \quad (1.3.4)$$

得到光子能量 E 和动量 p 之间的关系是

$$E = cp \quad (1.3.5)$$

上式代入式 (1.3.1) 得到光子的动量是

$$\mathbf{p} = \frac{h\nu}{c} \mathbf{n} = \frac{h}{\lambda} \mathbf{n} = \hbar \mathbf{k} \quad (1.3.6)$$

式中， $\mathbf{n}$ 表示沿光子运动方向的单位矢量； λ 是波长； $\mathbf{k} = \frac{2\pi\nu}{c} \mathbf{n} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{n}$ 为光的波矢量。

4. Einstein 光量子关系式

Einstein 关于光子的能量和动量的关系式称为 Einstein 光量子关系式：

$$\begin{aligned} E &= h\nu = \hbar\omega \\ \mathbf{p} &= \frac{h\nu}{c} \mathbf{n} = \frac{h}{\lambda} \mathbf{n} = \hbar \mathbf{k} \end{aligned} \quad (1.3.7)$$

1.4 经典物理学困难之三 —— 原子结构问题

1.4.1 原子的结构模型

1. 汤姆孙 (J. J. Thomson) 模型

J. J. Thomson(1896) 发现电子后, 曾经提出过如下原子模型: 正电荷均匀分布于原子中 (原子半径 $\sim 10^{-10}\text{m}$), 而电子则以某种规则排列镶嵌其中。

2. 卢瑟福 (E.Rutherford) 模型

1911 年, E.Rutherford 根据 α 粒子对原子散射实验中出现的大角度偏转现象提出了原子的“有核模型”: 原子的正电荷以及几乎全部的质量都集中在原子中心很小的区域中 (半径 $< 10^{-14}$), 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。

1.4.2 经典物理解释原子结构时遇到的困难

1. 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, 并相应发射出一个很宽的连续辐射谱, 这与观测到的原子的线状光谱矛盾。

此外, Rutherford 模型原子对于外界粒子的碰撞也是很很不稳定的。但现实世界表明, 原子稳定地存在于自然界。矛盾尖锐地摆在人们面前, 如何解决呢?

2. 原子的大小问题

19 世纪统计物理学的估算, 原子的大小约为 10^{-10}m 。在 Thomson 模型中, 根据电子的空间排列构型的稳定性, 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 $r_c = \frac{e^2}{m_e c^2} \approx 2.8 \times 10^{-15}\text{m}$ (经典电子半径) 完全不适合用以表征原子大小, 何况原子中电子的速度 $v \ll c$, 光速 c 不应出现在原子的特征长度中。

3. 氢原子光谱问题

(1) 氢原子的离散光谱。

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

$$\nu = R_{\infty} c \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right), \begin{pmatrix} n' = 1, 2, 3, \dots \\ n = 2, 3, 4, \dots \end{pmatrix}, (n > n') \quad (1.4.1)$$

这个公式称为巴耳末 (Balmer) 公式。 R_{∞} 是氢的里德伯 (Rydberg) 常数 (下标 ∞ 表示氢原子核不动)。

(2) 氢原子光谱的组合规则。

从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, 这个原则称为组合原则。

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辐射出能量, 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 的整数倍的波, 这也不符合光谱实验结果。

1.4.3 Bohr 和 A.Sommerfeld 的旧量子论

1913 年, Bohr 提出旧量子论, 成功解释了氢原子光谱问题, 1916 年 A. Sommerfeld(索末菲) 提出了广义的角动量子化条件。

1. Bohr 的定态假设

原子能够, 而且只能够稳定地存在于与离散的能量 ($E_1, E_2, \dots$) 相应的一系列的状态中。这些状态称为定态 (stationary state)。因此, 原子能量的任何变化, 包括吸收或发射电磁辐射, 都只能在两个定态之间以跃迁 (transition) 的方式进行。

2. Bohr 的跃迁假设

原子在两个定态 (分别属于能级 E_n 和 E_m , 设 $E_n > E_m$) 跃迁时, 发射或吸收的电磁辐射的频率 ν_{mn} 由下式给出:

$$\nu_{mn} = \frac{E_n}{h} - \frac{E_m}{h} \quad (1.4.2)$$

3. Bohr 的角动量子化假设

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

$$J = n\hbar \quad (1.4.3)$$

简言之, Bohr 旧量子论的核心思想有两条: 一是原子具有离散能量的定态概念; 二是两个定态之间的量子跃迁概念和频率条件。

4. A.Sommerfeld 的广义角动量量子化条件

1916 年, A.Sommerfeld 将 Bohr 的角动量量子化条件推广到多自由度的情况, 即

$$\oint p_k dq_k = n_k h, \quad (n_k = 1, 2, 3, \dots) \quad (1.4.4)$$

式中, q_k 和 p_k 为一对共轭的广义坐标和广义动量; $\oint$ 表示对一个周期运动的积分, 上式称为玻尔—索末菲量子化条件。

1.4.4 Bohr 旧量子理论的历史贡献

1. 解决了原子大小问题

Bohr 深信, 作用量子 h 是解决原子结构问题的关键, 把 h 引进 Rutherford 模型中, 得出了原子的特征长度, 即 Bohr 半径:

$$a = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.53 \times 10^{-10} \text{m} \quad (1.4.5)$$

2. 解决了原子的稳定问题和氢原子光谱问题

如果说原子能量量子化概念还可以从 Planck-Einstein 的光量子论中找到某种启示, 定态和量子跃迁概念及频率条件则是 Bohr 很了不起的创见, 是他对原子稳定性和原子线状光谱规律做了深入分析后概括出来的。

按照经典电动力学, 具有特征频率 ν_c 的荷电体系所发射出的电磁辐射的频率应为 $n\nu_c (n = 1, 2, 3, \dots)$ (该结论源于电磁振荡的傅里叶级数展开), 即总是特征频率的整数倍。Bohr 的重要贡献在于把原子线状光谱与原子在两个定态之间的量子跃迁联系起来, 即把原子辐射的频率与两个定态的能量之差联系起来。这就抓住了原子光谱的组合规则的本质, 组合规则正是 Bohr 提出的跃迁频率 $\nu_{mn} = \frac{E_n}{h} - \frac{E_m}{h}$ 的反映。

按照 Bohr 的假设, 从经典力学可以推出巴耳末公式:

$$\nu = R_\infty c \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.4.6)$$

并且得出

$$R_\infty = \frac{m_e e_s^2}{4\pi\hbar^3 c} \quad (1.4.7)$$

式中, $e_s = e\sqrt{4\pi\varepsilon_0}$; $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{F} \cdot \text{m}$; e 为电子电量。

1.4.5 Bohr 旧量子论的局限性

Bohr 理论第一次把光谱的事实纳入一个理论体系中，在原子核式模型的基础上进一步提出了一个动态的原子结构轮廓。这个理论指出经典物理的规律不能完全适用于原子内部，提出了微观体系特有的量子规律。这个理论承前启后，是原子物理学中的一个重要进展。Bohr 理论虽然有很大的成就，居重要地位，但也有很大的局限性，主要体现在以下几个方面。

- (1) 只能解释氢原子光谱问题；
- (2) 无法解释氢原子光谱谱线的强度问题；
- (3) 只能处理周期性运动，不能处理非束缚态问题；
- (4) 带有人为猜测性质。

1.5 de-Broglie 物质波和量子力学的建立

1.5.1 de-Broglie 物质波

1. de-Broglie 得到的启发

de-Broglie 提出物质波的概念主要得到了两大方面的启发。

(1) 光的波粒二象性对 de-Broglie 的启发。

Planck 的量子论、Einstein 的光量子论以及 Compton(康普顿)效应的成功解释都可以归结为一个结论：我们传统意义上认为是电磁波的“光”实际上也具有“粒子性”，即光具有“波粒二象性”。

de-Broglie 受到启发：我们传统意义上认为是“粒子”的微观粒子，是不是也具有“波粒二象性”？而我们过去对微观粒子的研究恰恰犯了与对光的研究相反的错误，只注重微观粒子的“粒子性”，而忽略了它们的“波动性”。

(2) Bohr 的旧量子理论对 de-Broglie 的启发。

Bohr 的旧量子论的核心是：微观粒子的能量量子化。de-Broglie 联想到波动学中驻波的频率(波长)并不是任意取值的，是量子化的，因此他试图将微观粒子能量量子化与有限空间中的驻波频率(波长)量子化联系起来，如氢原子中做稳定的圆周运动的电子所对应的驻波的形状如图 1.5.1 所示。

电子绕原子核传播一周之后，驻波应光滑地衔接起来，这就要求圆周长是波长的整数倍：

$$2\pi r = n\lambda \quad (1.5.1)$$

式中， r 是电子轨道半径； λ 为电子所具有的“波动性”的波长。

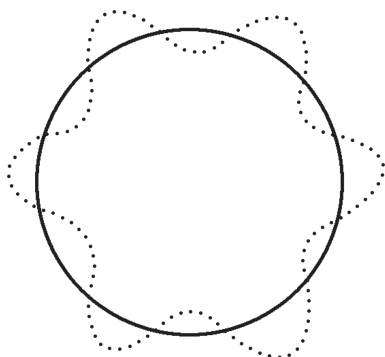


图 1.5.1 驻波的形状

之后, de-Broglie 将上面驻波条件 $\lambda = \frac{2\pi r}{n}$ 代入 Einstein 光量子关系式的动量公式 $p = \frac{h}{\lambda}$, 有

$$p = \frac{h}{\frac{2\pi r}{n}} = \frac{nh}{2\pi r}, \quad pr = J = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad (1.5.2)$$

上式恰恰就是 Bohr 的角动量量子化公式。

2. de-Broglie 物质波的提出

1923 年, de-Broglie 在光具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, 只重视了光的波动性而忽略了光的粒子性, 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。

de-Broglie 物质波指出: 凡是具有能量 E 和动量 $\mathbf{p}$ 的微观粒子, 必然有一种波动和这个粒子相对应, 这种波动称为物质波。表示粒子“粒子性”的物理量 (能量 E 和动量 $\mathbf{p}$) 和表示粒子“波动性”的物理量 (频率 ν 和波长 λ) 之间的关系与 Einstein 光量子关系式具有相同的形式, 称为 de-Broglie 关系式, 即

$$\begin{aligned} E &= h\nu = \hbar\omega \\ \mathbf{p} &= \frac{h}{\lambda}\mathbf{n} = \hbar\mathbf{k} \end{aligned} \quad (1.5.3)$$

式中, E 为微观粒子的能量; $\mathbf{p}$ 为微观粒子的动量; ν 为微观粒子对应物质波的频率; ω 为物质波圆频率; λ 为物质波波长; $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\mathbf{n}$ 为物质波波矢量; $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ 为物质波波数; $\mathbf{n}$ 为物质波波矢量方向 (或粒子动量方向) 上的单位矢。

1.5.2 量子力学的建立

量子力学发展简史总结为图 1.5.2。

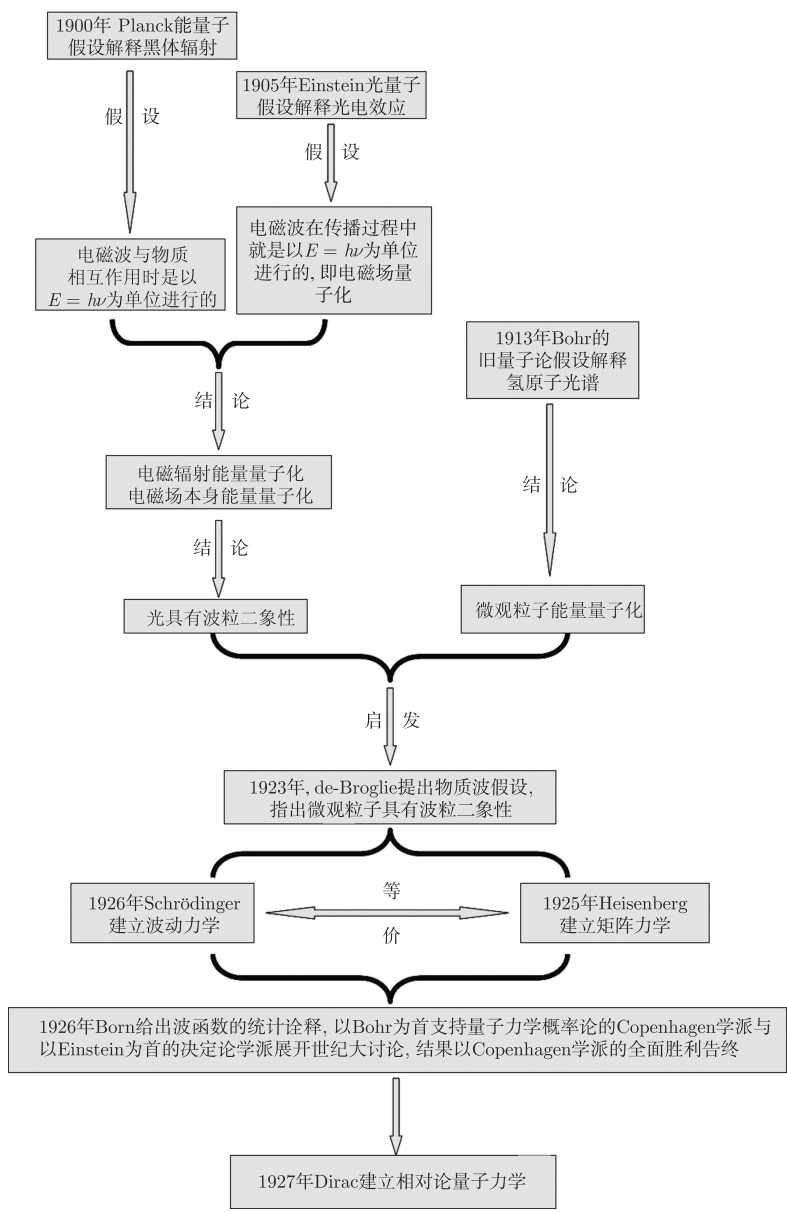


图 1.5.2 量子力学发展简史

拓展资料

1. 关于 Planck 黑体辐射的相关论述参见 Planck M. Am. der Physik [J], 1901, 4: 553.

2. 关于 Einstein 光量子假设的相关论述参见 Einstein A. Am. der Physik[J], 1905, 7: 132.
3. 关于 Bohr 的原子量子论的相关论述参见 Bohr N. Phil. Mag [J], 1913, 26: 1, 471, 857.
4. 关于 de-Broglie 物质波的相关论述参见 de Broglie L. Comptes Rendus [J], 1923, 177: 507; de Broglie. Waves and Guanta. Nature [J], 1923, 112: 540.
5. 关于量子力学建立的简要过程可参见曾谨言. 量子力学教程 [M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2008.