

美国 M. I. T. 物理学导论丛书

量子物理学导论

[美] A. P. 弗伦奇　Edwin F. 泰勒 著

徐锡笃 吴颐 合译

京出版社

量子物理学导论

[美] A. P. 弗伦奇
E. F. 泰勒 著
徐绪笃
吴颐 合译

1542458

高等教育出版社
1987

内 容 提 要

本书是美国麻省理工学院物理学导论丛书中的一卷．该丛书分六卷：牛顿力学、狭义相对论、振动与波、经典电磁学、电磁波与光学、量子物理学导论．前面三卷的中译本已由我社出版．**感谢洪晶教授提供量子物理学导论原书．**

本卷内容包括：原子的简单模型；粒子的波动性；波粒二象性及束缚态；一维薛定谔方程的解；薛定谔方程的进一步应用；光子及量子态；量子振幅与态矢量；与时间有关的量子态；粒子散射与势垒贯穿；角动量；原子系统的角动量；三维系统的量子态；全同粒子与原子结构；原子的辐射．**本书9－14章和习题答案由吴颐译，其余均由徐绪笃译，并由徐绪笃统稿．**

本书理论与实际并重，反映了现代物理学的新成就，写得深入浅出，注意启发性，便于自学．

本书可作各类高等学校普通物理学课程的教学参考书，也可供中学物理教师和有关科技人员进修提高时使用．

责任编辑　汤发宇．

量子物理学导论

[美]A．P．弗伦奇
E．F．泰　勒　著
徐绪笃　吴颐　合译

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
国防工业出版社印刷厂印刷

*

开本850×1168 1/32　印张 21　字数 508 000
印数00 001— 1610
1990年6月第1版　1990年6月第1次印刷
ISBN 7-04-000002-4/O・1
定价　5.70元

生，他们的见解和疑惑，都有助于我们描绘出一条穿过这个迷人学科的航道．

A．P．French
E．F．Taylor
1978年元月于
麻省坎布里奇

生，他们的见解和疑惑，都有助于我们描绘出一条穿过这个迷人学科的航道．

A．P．French
E．F．Taylor
1978年元月于
麻省坎布里奇

有关量子物理学的教学辅助手段

量子物理学的基本概念是既简单而又微妙的. 这些微妙的概念，有时能因看到它们的各种形象而增加了直觉感，诸如通过演示实验，课外实验以及由计算机制作的能演示种种理论预言的影片等. 下面按本书有关论题的顺序，列出几种这样的辅助手段，它们都是在教师试用本书时认为合用的.

这里也标出了这些器材在美国的供应单位.它们中的大多数，无论在美国或别的地方，都还有别的供应单位. 但市场供应的变化要比出版书籍快些，所以你看到的这份清单也许已经过时了. 我们对此不免歉然，但也觉得，为筹备这些设备，且于课前把它们安排好而付出的努力，是能够从学生学习兴趣和理解力的提高中，获得慷慨的报答的.

在下述清单中，影片的出售和租赁处所使用的缩写代号为：EDC，即教育发展中心(Education Development Center)，地址是“39 Chapel Street, Newton, Massachusetts 02160”；而 MLA，即现代教学设备公司(Modern Learning Aids)，发售影片的地址是“Modern Learning Aids, P.O.Box 1712, Rochester, New York 14603”，租赁影片的地址是“Modern Film Rentals, 2323 New Hyde Park Avenue, New Hyde Park, New York 11040”. 除非另有说明，所有影片均是16mm的.

起偏振的器材(线偏振的、圆偏振的、四分之一波片等)，以及塑料衍射光栅，均可从科学器材商店购得，例如 Edmund Scientific Co. 地址是“Barrington, New Jersey 08007”. 大片的起偏振器材，可从 Polaroid Corporation 购得，地址是

"Polarizer Division, Polaroid Corporation, Cambridge, Massachusetts 02139".

《几率性与测不准性——量子力学的自然观》,是由费因曼(R. P. Feynman)主编,英国广播公司(British Broadcasting Corporation)摄制的60分钟有声黑白片.这是《物理定律本性》(The Character of Physical Law)丛集中的第六讲.供应处是EDC.这是我们见到的一小时量子物理学导论的最佳影片.费曼在该片中反复阐述了用粒子做双缝干涉实验时的所有变化,揭示出量子物理学的许多基本佯谬和趣事.但他没有提到,这类实验实际上已用电子做过了(见本书§2-6).这部片子对50分钟的课时来说嫌太长了,建议晚上来放映就从容些,且于映后可进行讨论或休息.本片的脚本,连同该丛集的其它各讲一起,业已印就供应(BBC Publications和MIT Press均印行),可是,谁也不会错过一睹费曼丰采的良机.此片可于讲授课程的任何时候放映,然而还是愈早映愈好.

衍射光栅.你随身携带一小片塑料的衍射光栅,观察一下城市灯光的光谱.霓虹广告灯就很好.街灯中兰色的汞蒸气灯和黄色的钠蒸气灯,会显示出这些元素的特征谱线.这些灯正被替换成效率更高的高气压灯,但谱线则因碰撞增宽反而模糊不清了(第一章).

《夫兰克-赫兹实验》,是由B. Youtz主编,"PSSC物理学"摄制的30分钟黑白有声影片(英语或西班牙语).由MLA供应.这是一部第一流的示教影片,演示出使汞原子从基态上升至第一受激态时,电子所需之最小动能.影片的结尾是很逗人的,夫兰克(J.Franck)追述了他和赫兹(G.Hertz)合做的那个原始实验,并说明在他们做实验的当时,尚不知有玻尔(N.Bohr)理论其事(第一章).

《物质波》,是由A.Holden和革末(L.Germer)合编,"PSSC

物理学”摄制的28分钟黑白有声片（英语或西班牙语）.由MLA供应.这是一部五十年代型的好片子，考察了粒子之波动性的证据.革末还亲自在片中加述了戴维孙-革末的原始实验，并演示了现代的应用（第二章）.

《量子力学中的谐振子》，是由A.Bork主编的4分钟黑白无声片，有16mm和超-8胶卷两种.由EDC供应.这是一部计算机制作的动画片，运用波函数在无限远处趋于零的条件，求得简谐振子的波函数以及能量本征值（第四章）.

《量子力学中的能量本征值》，是由H. Schey主编，MIT教育研究中心摄制的3分钟黑白无声片.由EDC供应.这部由计算机制作的动画片示出了，何以在四个边界条件或连续性条件逐个地暂不予考虑，并且改变试探能量直到也满足了这个条件时，束缚粒子才会出现同样的能量本征值（第四章）.

偏振光具组.小块的线偏振片、圆偏振片以及四分之一波片，每片价格不过几十美分.第六章习题的开头部分，便是建议使用线偏振光去做的几个实验.用方解石粘结成的菱形体(3/4英寸的大小就够了)，会给这类课外实验添加兴趣，可它每块大约值二美元，并且据我们所知，现时还没有供应的地方.

《单束光子的偏振》，是由S.Berko主编，MIT教育研究中心摄制的15分钟彩色有声影片.供应处是EDC.这部影片是为编写本书所作努力的一部分，描述了透过两个片状线偏振镜的光，当两透射轴相对旋转时所遵从的余弦平方定律，并且把实验一直进行到光强非常弱的情形.此时，量子事件的统计性质就变得明显起来了（第六章）.

《偏振光子的干涉》，是由J.L. Burkhardt主编，MIT教育研究中心摄制的4分钟彩色无声片.由EDC供应.片中演示了重新复合起来的光束之佯谬，这就是第七章陈述的那种干涉效应，而它能够支持下述结论：描述量子事件不独需要几率，而且也需

要振幅（第七章）.

《量子物理学集丛》，是由J.L. Schwartz, H.Schey, A. Goldberg合编，MIT教育研究中心摄制的2至4分钟黑白无声影片，有16mm和超-8胶卷两种. 16mm的供应处是EDC；超-8胶卷的供应处是BFA Educational Media，地址是"2211 Michigan Avenue, Santa Monica, California 90404".这套由计算机制作的影片，演示了各种一维现象中的几率波包，诸如自由粒子的几率波包，从势阱和势垒散射的几率波包，束缚粒子的几率波包，以及下表中未列入的三个标题所演示的在晶体中传播的几率波包. 同时还演示了动量表象. 其中有一部片子（即下表的QP-10，现时只有16mm的供应），演示了几率波包与单次观测间的重要联系.

QP-1 势垒：一维散射

QP-2 势阱：一维散射

QP-3 边际效应：一维散射

QP-4 动量空间：一维散射

QP-5 自由波包

QP-10 一维散射中的单次事件

QP-15 匣中的粒子

在第八及第九章中，有几幅图即是这些影片中的静片.

《斯特恩-盖拉赫实验》，是由J. Zacharias主编，MIT教育研究中心摄制的27分钟黑白有声影片. 由MLA供应，这是一部精心制作的实验影片，演示了非均匀磁场把一束铯原子分裂成明显的两束，它们对应于不同的角动量量子态. 第十章中的几张图，就是取自这部影片的.

O4-2101

目　录

序

有关量子物理学的教学辅助手段

第一章　原子的简单模型

§1-1　引言 …… 1

§1-2　经典原子 …… 4

§1-3　物质的电结构 …… 5

§1-4　汤姆孙原子 …… 12

§1-5　线光谱 …… 14

§1-6　光子 …… 17

§1-7　卢瑟福-玻尔原子 …… 24

§1-8　玻尔模型的其他预言 …… 29

§1-9　分立能级的直接证据 …… 30

§1-10　X射线谱 …… 34

§1-11　X射线光谱学附记 …… 41

§1-12　小结 …… 45

习题 …… 47

第二章　粒子的波动性

§2-1　德布罗意假说 …… 55

§2-2　德布罗意波和粒子速度 …… 58

§2-3　德布罗意波长的计算值 …… 62

§2-4　戴维孙-革末实验 …… 65

§2-5　戴维孙-革末实验的补充介绍 …… 69

§2-6　电子波动性的进一步证据 …… 75

§2-7　中性原子和分子的波动性 …… 80

§2-8　核粒子的波动性 …… 84

§2-9　波-粒二象性的意义 …… 87

§2-10　波动性和粒子性共存 …… 89

§2-11　量子振幅初论 …… 95

习题…… 97
第三章 波-粒二象性及束缚态
§3-1 引言…… 104
§3-2 通向粒子波动方程的思路…… 106
§3-3 薛定谔方程…… 108
§3-4 定态…… 110
§3-5 一维匣中的粒子…… 111
§3-6 单一能量并无单一动量…… 116
§3-7 对束缚态量子振幅的解释…… 117
§3-8 非刚性匣中的粒子…… 122
§3-9 有限深方阱…… 124
§3-10 波函数的归一化…… 128
§3-11 束缚态波函数的定性标绘…… 130
习题…… 143
第四章 一维薛定谔方程的解
§4-1 引言…… 151
§4-2 方阱…… 152
§4-3 谐振子…… 158
§4-4 双原子分子的振动能…… 166
§4-5 计算机求解薛定谔方程…… 170
习题…… 180
第五章 薛定谔方程的进一步应用
§5-1 引言…… 188
§5-2 三维薛定谔方程…… 188
§5-3 本征函数与本征值…… 190
§5-4 三维匣中的粒子…… 191
§5-5 球对称解…… 194
§5-6 归一化及几率密度…… 202
§5-7 期待值…… 205
§5-8 计算机求解球对称的氢之波函数…… 210
习题…… 213
第六章 光子及量子态

§6-1 引言 …… 221
§6-2 线偏振态 …… 223
§6-3 线偏振光子 …… 226
§6-4 几率与偏振光子的行为 …… 230
§6-5 圆偏振态 …… 233
§6-6 正交性与完全性 …… 236
§6-7 量子态 …… 239
§6-8 光的统计性质与经典性质 …… 242
§6-9 小结 …… 243
附录：偏振光及其产生方法 …… 245
§6 A-1 产生线偏振光的方法 …… 245
§6 A-2 产生圆偏振光的方法 …… 250
建议做几个线偏振光的实验 …… 255
习题 …… 259
第七章 量子振幅与态矢量
§7-1 引言 …… 266
§7-2 分析器回路 …… 267
§7-3 复合光束的佯谬 …… 270
§7-4 普遍的干涉效应 …… 273
§7-5 投影振幅的形式论 …… 276
§7-6 投影振幅的性质 …… 278
§7-7 圆偏振态的投影振幅 …… 282
§7-8 态矢量 …… 286
§7-9 态矢量和束缚态的薛定谔波函数 …… 291
习题 …… 293
第八章 与时间有关的量子态
§8-1 引言 …… 301
§8-2 态的叠加 …… 302
§8-3 匣中的运动举例 …… 303
§8-4 方形势阱中的波包态 …… 308
§8-5 位置-动量的测不准关系 …… 314
§8-6 测不准原理与基态能量 …… 317

§8-7 自由粒子的波包态 …… 318
§8-8 运动粒子的波包态 …… 323
§8-9 运动波包态举例 …… 325
§8-10 能量-时间的测不准关系 …… 331
§8-11 能量-时间测不准关系举例 …… 333
§8-12 能级的形状与宽度 …… 339
习题 …… 342

第九章 粒子散射和势垒贯穿

§9-1 用波包描述散射过程 …… 352
§9-2 把散射解说为与时间无关的现象 …… 354
§9-3 几率密度和几率流 …… 359
§9-4 一维势阱的散射 …… 364
§9-5 势垒贯穿：隧道效应 …… 368
§9-6 几率流和势垒贯穿问题 …… 374
§9-7 势垒贯穿的近似计算 …… 377
§9-8 电子的场致发射 …… 379
§9-9 球对称几率流 …… 383
§9-10 α 衰变的定量理论 …… 387
§9-11 波包的散射 …… 393
习题 …… 398

第十章 角动量

§10-1 引言 …… 408
§10-2 斯特恩-革拉赫实验的理论 …… 412
§10-3 斯特恩-革拉赫实验的描述 …… 415
§10-4 原子偶极矩的大小 …… 421
§10-5 轨角动量算符 …… 425
§10-6 L_z 的本征值 …… 427
§10-7 共本征值 …… 431
§10-8 二维谐振子的量子态 …… 436
习题 …… 445

第十一章 原子系统的角动量

§11-1 引言 …… 452

§11-2 有心力场中的总轨角动量 …… 452
§11-3 分子的转动态 …… 465
§11-4 自旋角动量 …… 476
§11-5 自旋-轨道耦合能 …… 479
§11-6 总角动量的形式论 …… 481
附录：球面坐标系中的薛定谔方程 …… 482
习题 …… 485

第十二章 三维系统的量子态

§12-1 引言 …… 492
§12-2 库仑模型 …… 492
§12-3 氢的径向波函数的一般特征 …… 496
§12-4 氢的精确径向波函数 …… 501
§12-5 完整的库仑波函数 …… 503
§12-6 氢中能量本征态的分类 …… 510
§12-7 光谱学的记号 …… 512
§12-8 氢能级的精细结构 …… 513
§12-9 同位素的精细结构：重氢 …… 518
§12-10 其它的类氢系统 …… 520
习题 …… 523

第十三章 全同粒子与原子结构

§13-1 引言 …… 529
§13-2 两个无相互作用粒子的薛定谔方程 …… 530
§13-3 全同性引起的后果 …… 532
§13-4 两粒子的自旋态 …… 536
§13-5 交换对称与泡利原理 …… 538
§13-6 对称或反对称在何时才有关紧要？ …… 541
§13-7 对称性特征的可度量性 …… 543
§13-8 氦原子的状态 …… 546
§13-9 多电子原子 …… 558
§13-10 重原子的一般结构 …… 567
习题 …… 569

第十四章 原子辐射

§14-1 引言 …… 575
§14-2 经典的赫兹偶极子 …… 576
§14-3 任意一种电荷分布的辐射 …… 578
§14-4 依据波动力学的辐射偶极子 …… 582
§14-5 辐射率和原子寿命 …… 585
§14-6 选择定则与辐射模式 …… 587
§14-7 线光谱的体系 …… 596
§14-8 光子的角动量 …… 598
§14-9 磁偶极辐射与银河氢 …… 601
§14-10 小结 …… 607
习题 …… 608
习题答案 …… 613
参考书目提要 …… 622
有关物理常数及单位换算 …… 632
索引 …… 634

一个青年物理学工作者……要认清我们这门科学在二十世纪二十年代初期所处的状态，那是困难的。……若说光学和力学的旧理论已不起作用，这就不公正了。情况恰恰相反。你可以说，它们已经在那些很难指望有所应用的领域里取得了成功，只是成功得古怪些而已。……而笼罩着整个主题的，则是 h 的神秘面貌。

1961年汤姆孙（G．P．Thomson）于近代物理学史座谈会

关于原子结构，可以说我也许已经发现了点什么。对此，你切勿与他人言及。

1912年玻尔（N．Bohr）致他兄弟的信

第一章　原子的简单模型

§1-1　引言

大家知道，由牛顿力学和麦克斯韦电磁学定律所表述的经典物理学，在运用那些由经验所确定的力定律去分析宏观物体的行为时，情况是异常之好。可是一旦涉及原子世界，那就会发现，这儿呈现的是新现象，需用新的概念来分析和描述。凡是原子或亚原子水平的现象，都属于量子理论这个特殊的领域。但大块物质的品性，归根到底，来源于组成它的原子之性质，所以，当我们更进一步查究宏观尺度上的物理现象时，也往往有赖于量子理论。譬如，人们运用固体的弹性常数、抗张强度等量的测量值，能够对固体的力学品性作出大量有用的分析。然而，如欲以更为基本

的过程来说明这些测量值，那就只有求助于量子理论了．它乃是我们对于物质结构之一切认识的基础所在．

原子的性质——甚至原子的存在这件事——提出了一系列由经典物理学所不能解答的问题：

原子直径一般为几个Å（1 Å $=10^{-8}$cm），且在最轻和最重原子的大小上，有着明显的微小差别（见图1-1）．那么，何以是这样而不是别样的大小？而且，各种原子的大小相比，其范围为什么不宽呢？

大多数原子在与辐射和其它原子相隔绝的情形下，永远是稳定的，既不坍塌也不爆炸．为什么带负电的电子不坍陷到带正电的核中去，从而毁掉原子以猝发辐射呢？

原子在受到电激发，或由于碰撞或受其他激发时，便发射出表征着该种受激原子的、具有分立波长的辐射来（见图1-2）．何以波长是分立的而不是连续的光谱？并

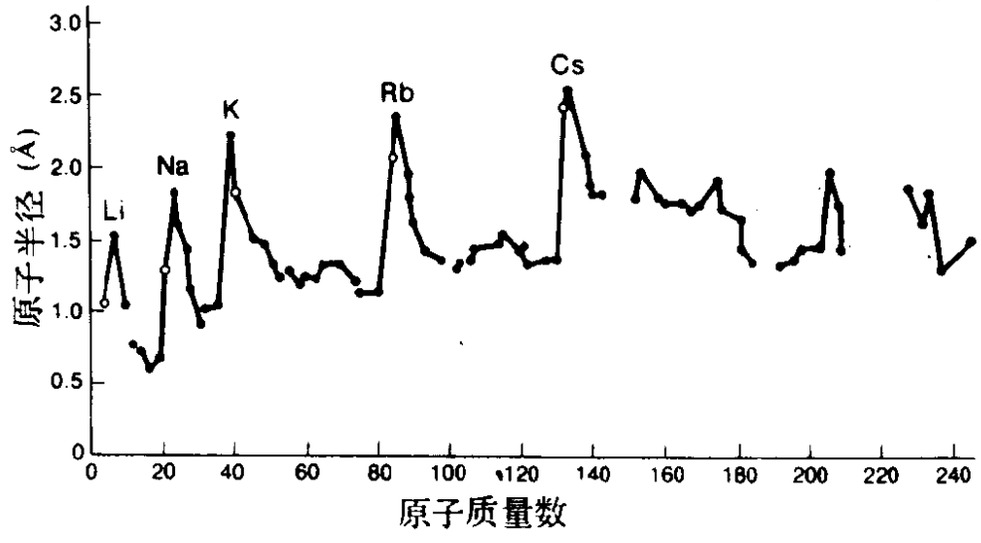


图 1-1　原子半径．随着原子质量数增加，原子的大小有很小的增长．请注意原子半径的周期性变化，而且有最大半径的乃是碱族原子．

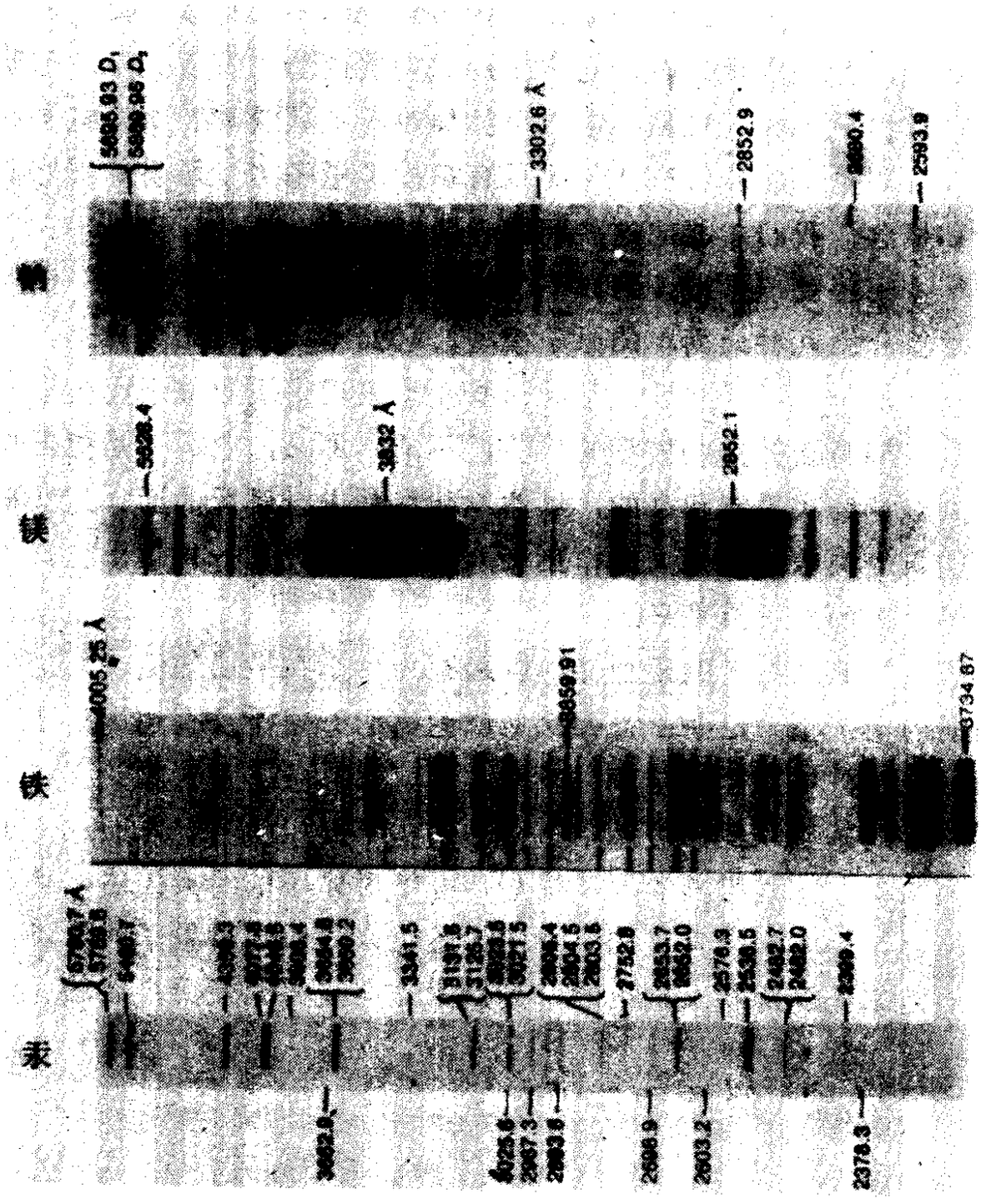


图 1-2　几种蒸气的发射光谱．光谱中发射谱线的图样，表征着特定的化学元素．此光谱引自G.Herzberg：*Atomic Spectra and Atomic Structure*（1944年纽约 Dover Publications, Inc. 版）.

五，怎样才能说明一种特定的光谱，以及说明各种原子的光谱之间的差别？

这些问题还只是个开端．为什么有些原子在化学上比别种原子更活泼些？为什么有些物质比别的物质硬些，密度大些，透明些，弹性更大些，更易导电，更易导热，更易浸渍？所有这类问题，都跟原子的性质有关，而只有掌握了量子力学所讲的那些事情和概念，我们才能把这些问题弄明白．

本书将要一再地谈到原子，每次的观点或论辩水平都不一样．本章要介绍几种最简单的原子模型，它们本质上都是经典的，只是附加了一、二条假设，帮助这些模型表现得更象被观察的量子系统．倘若撇开这些模型的粗糙性不论，那么，它们还是能把广泛的观测结果贯穿起来的，纵然不能算是进行解释的话．这些模型的最终失败，迫使人们作更深入的探讨，并且一再拿出提高了论辩水平的原子模型来．

何以要从粗糙的模型开始讲起？为什么在早已知道了“真实”答案的情况下，还要三番五次地谈论它们？何不迳直道出量子力学的真情，尔后就告结束？某些读者或已具备了直接触及现时所用答案的基础，他们可从本书稍后的章节开始学习．然而就大多数人来说，这些粗糙的原子模型，会把对原子的经典描述，从概念上逐步过渡到“真正的”量子陈述上来，而这种量子的陈述，初看起来是既奇特又别扭的，到后来才会变得简便而自然的．

§ 1-2 经典原子①

最简单的原子模型，就是一个坚硬的、极小的并且是电中性的小球，也即是大块物质最小的可能碎粒，但却仍然保持为该种

① 较好地介绍了早期原子模型的书，可参阅F. L. Friedman, L. Sartori: *The Classical Atom*（1965年麻省里丁城，Addison-Wesley版）．

化学元素．按照这种在概念上很原始的图象，那么，原子（以及由它们组成的分子）相互之间便没有力的作用，除非在互相接触的时候才出现无穷的抗力，来阻止它们进一步靠拢．物质在气态时的品性，跟它在固相或液相时的品性，虽有着戏剧性的差异，但却和上述模型大体上相符．因为品性的这种重大差异，并不意味着原子间距或分子间距有什么巨大的变化．在大气压下，液体或固体蒸发时体积增大的典型倍数约为1000，而这在粒子间距上却只及10倍而已．虽则气态原子或分子的运动几乎是相互无关的，而这同一物质在凝聚态的高度不可压缩性，表明原子间一旦达到紧密排列的地步便有强大的排斥作用存在．因此，把这种大体上具有确定半径的小球作为原子模型的起点，就合乎情理．当然，这种模型并未解释液体和固体的内聚性．

那么，原子究竟有多大，是由什么东西构成的？这两个问题的答案，今天已是人人皆知，但在过去很长的一段时期内，却一直是神秘不解的．尽管从气体和液体的宏观性质出发，已对原子的大小作出了某些粗略的估计（见习题），然而直到发现了原子实质上具有电性的亚结构时，问题才算基本弄清楚．下一节将为不太熟悉这段发展情况的读者，扼要介绍一些主要内容．

§ 1-3 物质的电结构

电解定律 在1831至1834年间，法拉第（M．Faraday）对溶质的电化学分解（电解）现象，进行了一系列决定性的实验．他把两个电极悬在溶液里并通以直流电，然后测量每一电极处释放出来的固体或气体之相对数量．比方说在电解水时，一个电极处产生氧气，而另一电极处则产生两倍体积的氢气．起先，法拉第发现，任何析出物的数量（固体质量或气体体积），都跟通过溶液的总电量成正比．后来他对比了许多物质，发现电解中析出的各元

素质量之相对比例，在所通过的电量相同的情形下，与这些元素在化学反应中进行化合时的比例，是一样的．（早在法拉第实验之前，诸元素相互化合时的质量，业已按最轻的气体质量，即取氢的质量为1，进行了标定．如此定出的量，现代就称之为克当量．例如，1克的氢与8克的氧化合，产生出9克的水，故而氧的克当量即为8克．）

法拉第对上述电解结果作了解释，他认为电流是由正或负的离子转移所形成的，而离子乃是原子或分子的单个碎片，并带有特定的电量．用他的话来说："……如果采取原子的理论或讲法，那么，物体的原子在普通的化学作用中是相互等价的，它们携有相等的固有电量"[①]．

法拉第的电解实验，提供了为释放一个克当量的任何元素所需之电量值．在现代，已把一个克当量的任何一种离子所带的电量，恰如其份地称之为法拉第，即：

$$1\text{法拉第(F)} = 96{,}485\text{库仑(C)} \qquad (1\text{-}1)$$

分子，原子及离子　如欲圆满地解释法拉第的观测结果，那就要对作为任何化学物质之基元的分子有所了解．可以肯定，组成分子的某元素之原子数可多于一．在原子的化合性质变得愈益明朗的时候(约在法拉第1867年去世的时期)，便有可能写出可靠的分子式来了，诸如N_2，H_2O等．接着，也就可以提出量度纯物质之量的标准，它们含有相等数目的分子．这种量度标准就是克分子，通常称为摩尔(mol)．一摩尔的纯物质，其质量近似地等于分子量的克数，而此时氢的原子量是取为一的[②]．因此，1摩尔的水H_2O，具有18克的质量，即每个分子中两个氢原子占2份，

---

① 参见M. Faraday: *Experimental Researches in Electricity*, Series Ⅶ (1834年元月版，1965年由纽约Dover Publications重印)．

② 更确切地说，现代定义摩尔时所用的参考标准，乃是精确等于12g的碳同位素C^{12}之质量．

而其余16份则是一个氧原子的.(当然，克当量所表示的也是这同样的比例 1 ： 8 .)对于元素而言(诸如氦或原子氢)，摩尔便称为克原子了.尽管一个摩尔的任何纯物质中都含有相等数目的分子N，但诸化合元素之间的这种相对比例，却并不能告诉我们，这个叫的阿伏伽德罗数N的值是多少．倘要找出阿伏伽德罗数，就至少需要测量出单个原子或分子的一项属性才行．而电解中一个原子离子或一个分子离子所携带的电荷，便可满足这样的要求．譬如在电解水时就有：

$$H_2O \longrightarrow 2\ H^+ + O^{--}$$

在此式中，每个氢原子离子带有一个基本原子单位的电荷，而氧则带有两个(负的)单位电荷．这样，通过了一个法拉第的电量，便会释放出一个克当量(等于半个克原子)的氧来．如果能够找出基本原子单位的电荷，那就能推算出一个克原子的元素中，原子的绝对数目是多少了．而电子的发现，就为这决定性的一步铺平了道路．

电子的发现　作为各种原子的组成物之一的电子，乃是汤姆孙(J. J. Thomson)于1897年发现的[1]．它是许多人分别在数十年内，进行低气压气体放电实验研究的最高成就．那时，业已在真空管内获得了一束称为阴极射线的某种射线，它是由管内带有很高负电势的那个电极发射出来的．这种射线究竟是粒子，还是电磁辐射？似乎这两种解释都行，然而J. J.汤姆孙却以他那决定性的实验澄清了这一点．

图1-3(a)示出了他所用的基本装置.从C发出的阴极射线，在穿过了准直狭缝G和H之后，便穿行在两个带电的金属极板J和K之间，而最后撞击到真空管端部的荧光屏上．一个电磁铁（图中未画出)，在极板长度l的范围内，提供了一个与极板J和K平

---

1. J. J. Thomson, Phil. Mag. **44**, 293(1897).

行而垂直于阴极射线束的磁场．这么一来，电力才能跟磁力相平衡．假若阴极射线由粒子所组成，且其质量为m，电量为e，行进的速率为v，于是有

$$F_{电} = eE \quad (\text{cgs}) \qquad [= eE \quad (\text{SI})]$$

$$F_{磁} = \frac{evB}{c} \quad (\text{cgs}) \qquad [= evB \quad (\text{SI})]$$

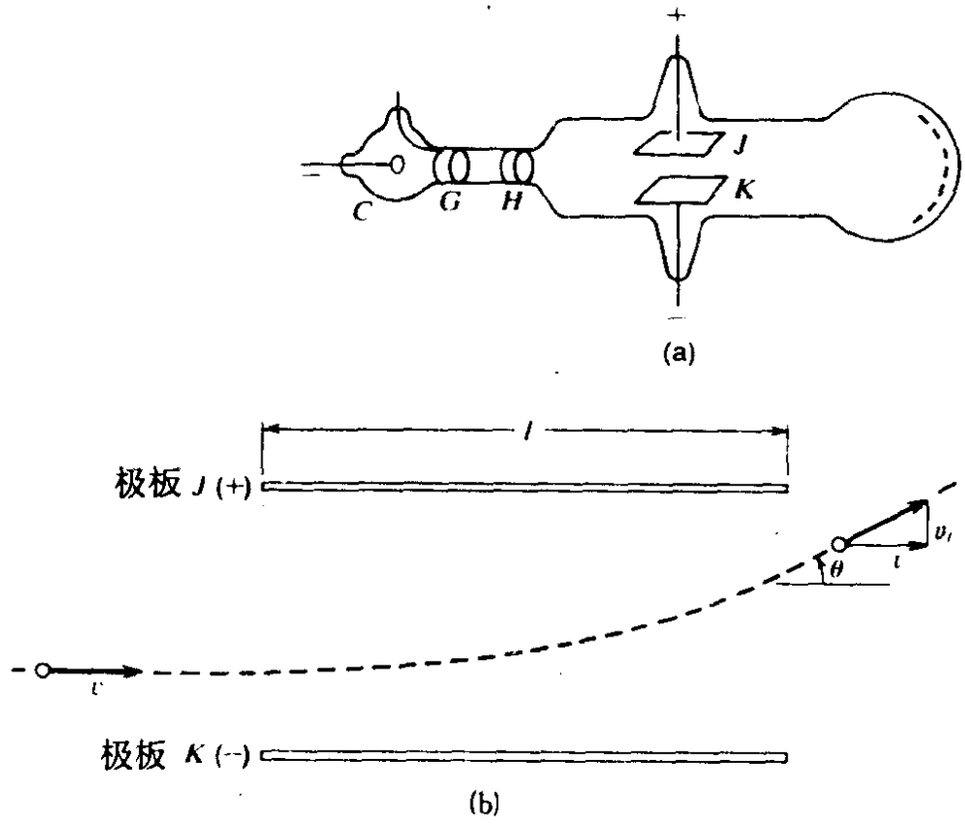


图 1-3 （a）J. J. 汤姆孙的阴极射线仪．[注意：由一个电磁铁（未画出）在极板之间的区域内产生磁场，从而使阴极射线所受的电力得到平衡．]（b）阴极射线受到电场作用（此时磁场为零）而偏斜．由于水平速度分量恒定，故射线束在极板间区域内的路径是抛物线．角偏折由$\tan\theta = v_t / v$给出．

式中的E和B乃是电场强度和磁场强度．（这些方程先按高斯单位制写出，其中e的单位为esu．相应的国际单位制（SI）的表达式，则

写于方括号内.)调节电场和磁场使之提供相等而相反的作用力，射线束便无偏折地穿过去，则得：

$$v=\frac{cE}{B}\ (\mathrm{cgs}) \qquad \left[=\frac{E}{B}\ (\mathrm{SI})\right]$$

这就把阴极射线粒子的速率测定出来了．然后，再测出射线束单独在电场或磁场中的偏折，便能推算出粒子的荷质比来．如果现在仍按汤姆孙所做的那样，只产生静电的偏折，于是可写出粒子在两极板间运行的期间l/v内，在与入射束相垂直的方向上所具有的加速度eE/m.那么,粒子获得的横向速度分量v_t便为eEl/mv,而射线束于射出场区时在方向上的改变就是（见图 1-3b)：

$$\tan\theta=\frac{v_t}{v}=\frac{eEl/mv}{v}=\frac{eEl}{mv^2}$$

用测出的E及B代换v，给出

$$\frac{e}{m}=\frac{c^2E}{B^2l}\tan\theta\ (\mathrm{cgs}) \qquad \left[=\frac{E}{B^2l}\tan\theta(\mathrm{SI})\right]$$

汤姆孙发现，他这些实验中的粒子速率极高，约达光速的十分之一，并且e/m值也比电解中得到的最高荷质比(即H^+离子之荷质比)，约大2000倍．现代给出的阴极射线即电子之e/m值为

$$\frac{e}{m}=5.2728\times10^{17}\,\mathrm{esu/g}=1.7588\times10^{11}\,\mathrm{C/kg} \qquad (1\text{-}2)$$

汤姆孙无从肯定，这么高的e/m值是仅仅由于m值很小，而所携之电荷仍与电解中确定的单位电荷一样呢，还是部分地由于具有大的内禀电荷造成的呢．可是，他确能证明，其荷质比如此别具特征的这种新粒子，亦即电子，乃是他所能使用的各种阴极材料的组成物之一．

基元电荷　在J.J.汤姆孙发现自由电子的那个时期,也正好测定了电解离子所带的电量．这类实验在于测量小雾粒所带的总电量,而离子便附着在这些雾粒上.至于雾粒的平均大小以及雾粒的

数目，则是从雾粒下沉的速率上推算出来的.这样的实验，便导致了密里根(R. A. Millikan)用著名的“油滴”实验，测出了电量的基本单元e[1]. 密里根非常直接地示明了他所说的“电之单元性”，意即电荷是量子化的，只能按e 的整数倍进行传递.他是1909年首次取得这项令人信服的结果的. 可是直到1913年玻尔(N. Bohr)发表了氢原子的量子理论之后，密里根才来精确地测定了e .这是因为玻尔所用的e 值，乃是早先由普朗克在1900年对热辐射进行理论分析时，得出的副产物(见§1-6光子).普朗克找出[2]:

$$e = 4.69 \times 10^{-10}\,\mathrm{esu}$$

根据现代测定的结果，基元电荷的值为

$$e = 4.80324 \times 10^{-10}\,\mathrm{esu} = 1.6022 \times 10^{-19}\,\mathrm{C} \qquad (1\text{-}3)$$

由这e 值，结合电子之荷质比〔式 (1-2)〕，可得电子之质量为:

$$m = \frac{4.80324 \times 10^{-10}}{5.2727 \times 10^{17}} = 9.109 \times 10^{-28}\,\mathrm{g}$$

原子的质量和大小 现在可以定出阿伏伽德罗数N了. 我们可以合理地假定，e 既是电子的电量值，也是电解中任何单个离子所携带的最小电量值，那么，联立式(1-1)及(1-3)，马上可得到一个摩尔中的原子数或分子数，即阿伏伽德罗数N.

$$N = \frac{F}{e} = \frac{96485}{1.6022 \times 10^{-19}} = 6.022 \times 10^{23} \qquad (1\text{-}4)$$

在有了这个决定性的常数以后，便可推出单个原子的质量值，它即是克原子量被N除后所得的商，并且推断出原子的体积和半径来. 这后两个量，可用该元素在固态时的密度求得.倘密度是ρ，原子量是A，则单位体积中的原子数n 为

---

1 充分阐明这类实验以及密立根自己的工作的书，可参阅R. A. Millikan, *The Electron*(1963年芝加哥, University of Chicago Press版).

2 M. Planck, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 2, 244(1900).

$$n = \frac{\rho N}{A}$$

而每个原子的体积V_a，就等于$1/n$.为了估算原子的半径R，不妨设想固体中的原子是堆集成简单的立方体的(图1-4).于是两原子中心间的距离为$2R$,而每个原子实际占有的体积，便是边长为$2R$的一个立方体了：

$$V_a = (2R)^3 = \frac{1}{n} = \frac{A}{\rho N} \quad (1\text{-}5)$$

故而

$$R = \frac{1}{2}\left(\frac{A}{\rho N}\right)^{1/3}$$

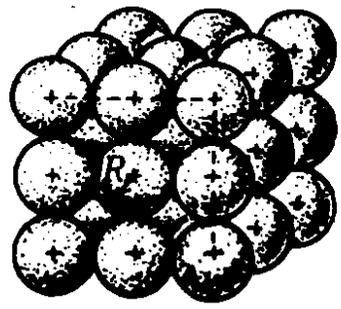


图 1-4 原子按简单立方体排列.相邻原子中心间的距离是$2R$,而每一原子实际上占据了边长为$2R$的立方体.

对几种物质所做的这种计算结果，列于表1-1.尽管这样的分析明显是粗糙的,但它倒是阐明了前已述及的一点，即原子无论轻重，都差不多有着同样的大小，其半径的数量级为1 Å.这个事实，乃是任何原子结构理论的重要的依据.下一节介绍汤姆孙的原子

表 1-1 用固态密度估算的原子半径

	固态密度 (g/cm^3)	原子量	由式(1-5)算得的原子半径R(Å)
碳 (C)	3.5	12	0.9
铝 (Al)	2.7	27	1.3
铁 (Fe)	7.8	56	1.2
钼 (Mo)	9.0	96	1.3
钡 (Ba)	3.8	137	2.9
铂 (Pt)	21.4	195	1.2
铀 (U)	18.7	238	1.4

试将此表与图1-1中的值比较一下，那是依据类似的算法，但却更为仔细地考虑了每种物质的特定晶格结构而算出的.

模型，它所依据的，不外乎就是这个事实，以及原子内含有单个电子的知识而已。

§1-4 汤姆孙原子

J.J.汤姆孙在发现了电子之后，进而从理论上提出了一种原子模型：原子是一个带正电的物质小球，体现着原子的大部分质量，而电子则以某种方式嵌埋在球中．这个带正电小球的半径，可认为即是原子本身的半径，亦即$R \approx 10^{-8}$ cm．在这样的尺度上，我们仍有理由认为，电子差不多还是个点电荷．按照经典电磁理论的计算，电子的半径由下式给出：

$$r_0 = \frac{e^2}{mc^2} = 2.8 \times 10^{-13} \text{ cm} \qquad (1\text{-}6)$$

这个答案，也能很便当地用狭义相对论求得，只要认为电子的全部质量，乃是和局限在半径为r_0的球内的这个电荷e之静电势能相当的质量，就可以了，即可使

$$\text{能量} = mc^2 \approx \frac{e^2}{r_0} \text{ (cgs)} \qquad \left[= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \text{ (SI)} \right]$$

[此关系式写为“近似等号”，是由于自具势能要由电荷在半径r_0内的分布详情来决定，但就数量级而言，势能无疑可用e^2/r_0 (cgs)来表示．]

麦克斯韦早在1864年即已证明，可以把光理解为电磁辐射，而赫兹已于1887年示明，辐射是由加速电荷发射的．这自然就会认为，光谱线乃是由原子里电子的周期运动所产生的了．的确，在J.J.汤姆孙发现电子是自由粒子的前一年，即1896年，塞曼(P. Zeeman)就已研究过当光源处于强磁场中时，某些光谱线的分裂现象．而洛伦兹(H. A. Lorentz)解释了这一现象，表明产生辐射的带电粒子之q/m比值，约为H^+离子的2000倍，亦即

辐射是由汤姆孙电子产生的[①]!

不难算出，电子穿过汤姆孙原子中心作直线振动时频率数量级的预期值. 为简便计，假定正电荷密度在半径R之内（见图1-5)是均匀的，则距中心为x处的点电荷q所受之力为

$$F = q\frac{x^3 Q}{R^3}\frac{1}{x^2} \quad (\text{cgs})$$

$$\left[=\frac{q}{4\pi\epsilon_0}\frac{x^3 Q}{R^3}\frac{1}{x^2}(\text{SI})\right]$$

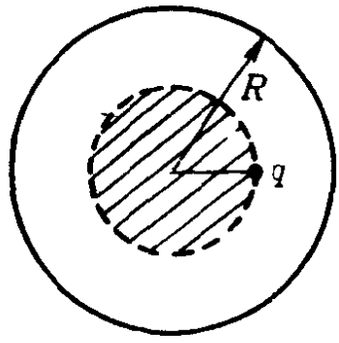


图 1-5 单电子的汤姆孙原子. 作用在距中心O为x处的点电荷q上的力，是由半径为x的球内电荷施予的.

这是因为依照高斯定律,此力是由全部电荷之x^3/R^3分数产生的，并且它们犹如集中于球心处而产生作用[②]. 于是，电子穿过中心作直线运动的方程便为：

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{qQx}{R^3} \quad (\text{cgs}) \qquad \left[=\frac{qQx}{4\pi\epsilon_0 R^3}(\text{SI})\right]$$

作为一个简明的例子，我们来看看氢原子,此时$Q=e$, $q=-e$，故上式变为

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{e^2}{mR^3}x \quad (\text{cgs})$$

这乃是简谐运动的微分方程. 将此方程之解$x = A\sin 2\pi\nu t$代入，便可求得频率ν了：

$$4\pi^2\nu^2 = \frac{e^2}{mR^3}$$

---

① 完满地阐述电磁学发展及早期原子理论，以及它们之间关系的书，请参阅Sir Edmund Whittaker: *A History of Theories of Aether and Electricity* (1960年纽约Harper & Row版).

② 我们仍先按高斯单位制写出电磁学方程.

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{e^2}{mR^3}\right)^{1/2} \text{ (cgs)}$$

$$\left[= \frac{1}{2\pi}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mR^3}\right)^{1/2} \text{ (SI)}\right]$$

取$e^2 = 2\times10^{-19}$ (esu)^2, $m = 10^{-27}$ g, $R = 10^{-8}$ cm, 便得$\nu \simeq 2\times10^{15}$ s^{-1}, 从而定出波长$\lambda = c/\nu = 1500$ Å. 这个数量级是正确的. 在可见光区域内的典型光谱线波长$\simeq 5000$ Å(绿色). 然而, 按此简单模型, 就只能得出这么一个频率. 电子在正电荷均匀分布的球内所作的任何椭圆运动, 其频率均与上面算得的直线振动频率一样 (见习题).

J. J. 汤姆孙为建立多电子原子的详细模型付出了艰辛的劳动, 但成效甚微. 他的主要收获, 是为电子在正电荷云中找到了几种稳定的(静的)安置办法, 但却难于以此为基础解决光谱问题. 大家记得, 图1-2所示的原子光谱已是十分多样化的了.

我们将要介绍的第二种原子模型完全与此不同, 它是玻尔在卢瑟福发现了原子核之后提出的. 但在转入这新模型之前, 我们先来扼要地介绍几种简单的光谱, 对于这些光谱, 新模型是能解释得异常之成功的.

§1-5 线光谱

人们在早期的阶段就已认识到, 由原子所产生的光谱, 带来了有关原子的信息. 如果相比于白炽固体中的情形来说, 产生辐射的原子几乎是互相无关的, 如象低气压下气体放电时那样, 那么这种信息会就变得尤其清晰. 此时, 发射出来的辐射集中在狭窄的波长范围内, 譬如$\Delta\lambda/\lambda = 10^{-5}$, 从而形成了通常的锐谱线.

从经典物理学的观点看来, 唯一合理的解释是, 这些观测到

的波长，乃是原子里存在着特征振动的表示．进而，从最简单的看法来说，每一波长要求原子具有一种周期性运动．然而大多数光谱如此复杂，以致远远无法用原子振动的力学，来给出简单的定量解释．在历史上，最佳的希望来自氢光谱中著名的巴耳末系之规律性（图1-6）：

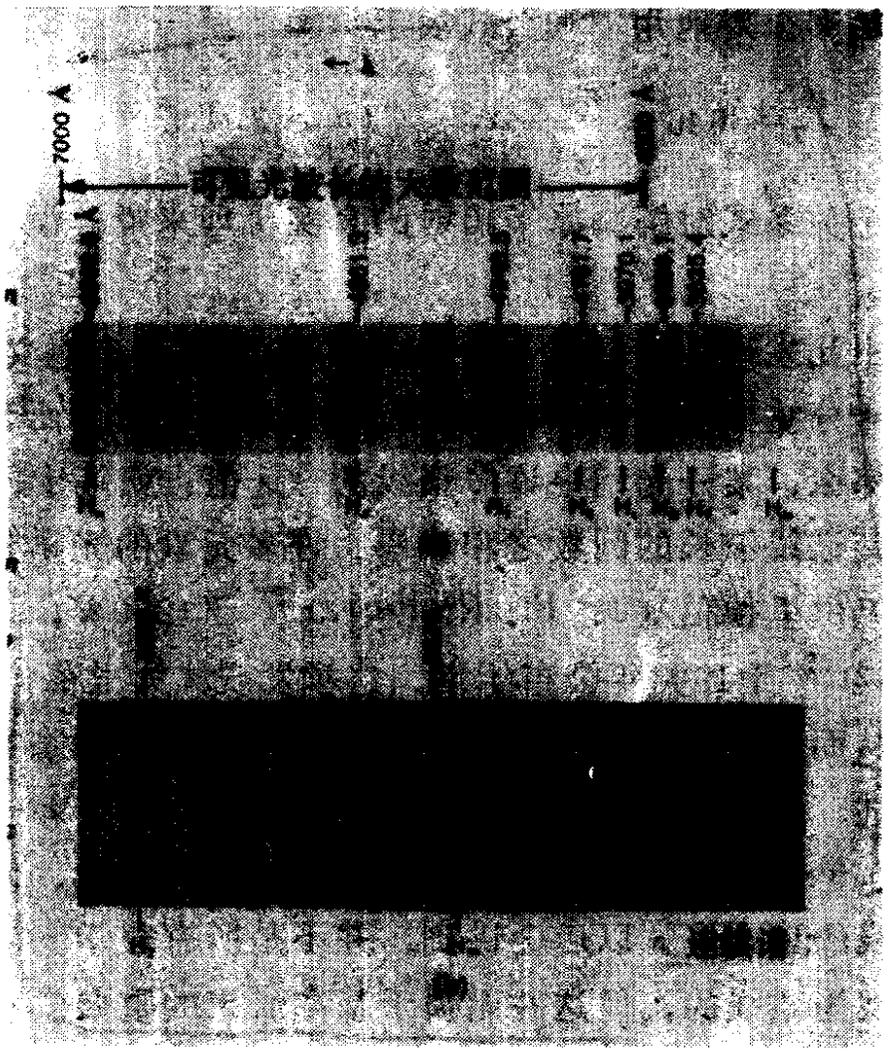


图 1-6　巴耳末系．（a）在此巴耳末系光谱中，可以辨认出头十二条谱线．巴耳末系极限的位置已标明．（b）用高色散获得的巴耳末系光谱，其中能够看出的单个谱线大约可到$n=20$．此光谱复制于G．Herzberg，*Atomic Spectra and Atomic Structure*（1944年纽约Dover Publications，Inc．版）．

谱 线	颜 色	λ (Å)
H_α	红	6563
H_β	翠绿	4861
H_γ	兰	4341
H_δ	紫	4102
H_ϵ	深紫	3970

在1885年，瑞士的一位中学教师巴耳末(J.J.Balmer)[1]发现这些波长能够很好地用下列公式表示：

$$\lambda_n = 3646\frac{n^2}{n^2-4}\ \text{Å} \qquad (n=3,4,5,\cdots)$$

但是，这个关系式对解决原子辐射的真实机理来说，没有提供出什么诀窍.

然而由此发现λ的倒数乃是一个比λ自身更为有意义的量，这就提供了十分重要的线索.人们发现，倘使谱线不用λ而改由$1/\lambda$来表征，那么，某一光谱中许多谱线的$1/\lambda$值，就等于同一光谱中其他两两谱线波长的倒数之和或差．许多元素的光谱都有这样的关系，乃由里德伯(J. R. Rydberg)[2]于1900年，以及里兹(W. Ritz)[3]于1908年公布于世．这项发现称为里德伯-里兹组合原则，从而使复杂的光谱，能依靠真正较少数目的基本“光谱项”来描述，如图1-7所示．图中每一水平线，代表着一个特定的“项值”，单位为cm^{-1}，而两项之间的竖直箭矢长度，便是一根可能的谱线的$1/\lambda$值．以后会讲到，并不是所有数学上可能的差值都会呈现为谱线的，但这并无损于基本成果的重要意义.

对巴耳末系来说，采用波长的倒数后，便有下式：

---

[1] J. J. Balmer, Ann. Phys. **25**, 80 (1885).

[2] J. R. Rydberg, Report of Intl. Phys. Cong. at Paris, ii, 200 (1900).

[3] W. Ritz, Phys. Z. **9**, 521 (1908); Astrophys. J. **28**, 237 (1908).

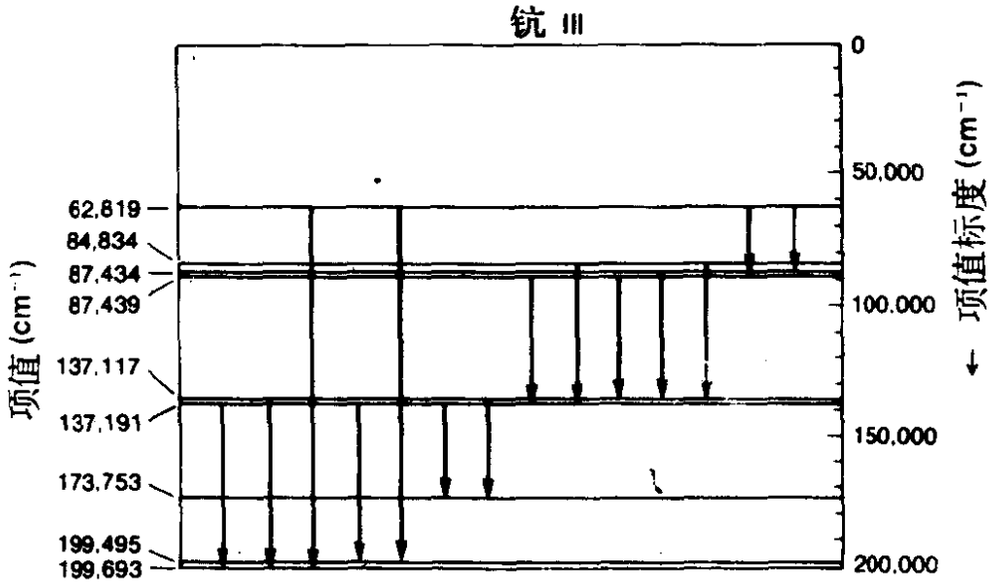


图 1-7 双重电离的钪之光谱项图。每一竖直的箭矢代表一条观测到的谱线。箭矢的长度与谱线的波数成正比。在图示的情形中，仅用九个项值就能得出十四个波数。

$$\frac{1}{\lambda_n}=R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{4}-\frac{1}{n^2}\right)\qquad(n=3,4,5,\cdots)\qquad(1\text{-}7)$$

式中R_{H}是由实验确定的适用于氢的里德伯常数，约等于$109700\,\mathrm{cm}^{-1}$.这么一来，巴耳末光谱中任一谱线的$1/\lambda$值，就有着两项之差的形式了，即常数项$R_{\mathrm{H}}/4$与变数项R_{H}/n^2之差.我们即将看到，这情形是直接对应于氢原子中，某个特定能级与其他各个能级之间的能量差的.

§1-6 光子

承认描述光谱线的合适参数不是λ自身而是波长的倒数，这一点，是有着深远的重要意义的. 现已知道，这是跟辐射能量按光子为单位而量子化的事实相对应的，而光子的能量则与光的频

率成正比，亦即与波长成反比($\nu = c/\lambda$). 这由下述著名方程所表述:

$$E = h\nu \tag{1-8}$$

式中 h 是普朗克常数，即

$$h = 6.6262 \times 10^{-27} \text{ erg·s} = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J·s} \tag{1-9}$$

如果说量子物理学能用一个什么量来表征的话，那便是普朗克常数. 这个常数，虽说是在1900年首先由普朗克引入，以说明白炽物体辐射的连续谱形状的[①]，但光子的概念却是爱因斯坦[②]于1905年（同年还发表了狭义相对论）提出并列出了式(1-8)的. 这个方程含义深远，它不仅适于描述辐射能量，并且适于描述原子发射特征谱线的能量结构.

方程 $E = h\nu$ 确是个怪物，它是在实验的基础上，由经典理论("频率为 ν 的波动")和量子理论("能量为 E 的量子")结合而产生的一个混血儿. 至于此关系式的意义，后面还要进行更细致的研究.

说到可见或更短波长的辐射，通常并不能测量其频率，因为它太高了:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{5000 \times 10^{-8} \text{ cm}} \approx 10^{15} \text{ Hz}$$

但可用衍射光栅或别的器件测出波长来. 因此，常把式 (1-8) 改写成更为方便的形式:

$$E_{\text{光子}} = \frac{hc}{\lambda} \tag{1-10}$$

在原子物理学中，能量常常用电子伏特(eV)来量度:

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} = 1.602 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

---

① M. Planck, Ann. Phys. 1, 69 (1900)〔或见于 M. Planck: *The Theory of Heat Radiation* (由 M. Masius 译成英文, 1959年纽约 Dover Publications 版)〕.

② A. Einstein, Ann. Phys. 17, 132 (1905)〔英译译文 A. B. Arons, M. B. Peppard, Am. J. Phys. 33, 367 (1965)〕.

而原子光谱的波长 λ 之标准表述法，是用埃(Å)．于是，h 和 hc 也用这些单位来表达就会方便了：

$$h = 4.136 \times 10^{-15}\ \text{eV}\cdot\text{s} \tag{1-11}$$

$$hc = 12400\ \text{eV}\cdot\text{Å}$$

这样，式(1-10)即可改写成如下的数字式：

$$E_{\text{光子}}(\text{eV}) = \frac{12400}{\lambda(\text{Å})} \tag{1-12}$$

故可见光谱(4000～7000 Å)就代表着约为1.8至3.0 eV的光子能量范围，这说明，就可见区的光子而言，电子伏特乃是合适的能量单位．

爱因斯坦在开始引入光子概念的时候，并没有多少证据支持它．然而，这概念现已被充分证实了，下面兹举述三项为例，它们都表明 $E = h\nu$ 是对单个光子成立的．

光电效应　倘若光投到清洁的金属表面（这实际是指在真空中进行清洁，尔后保持在真空中的表面），电子有时就被打出来了．它称为光电子，而由光引起的电子出射现象，便叫做光电效应．对于一定的 ν 或 λ 值的入射光来说，光电子的能量各式各样，直至实际为零的都有．可是光电子的最大动能(K_{max})，却是完全确定的，它随 ν 而线性地变化，如图 1-8 所示，此图乃是1916年密里根首次对此过程所得决定性测量结果的复制品．能量 K_{max} 与入射光强完全无关，它只取决于光之频率．实验表明，若固定频率不变而增加入射光强，那就只能产生更多的光电子，并不增加每个电子的能量．更有甚者，当入射光低于最小的“阀”频率 ν_0 时，则不论光强如何，都没有电子射出．阈频率 ν_0，乃是金属作为光电发射物时的特征量．

对于上述这些结果，很难作出经典的解释．倘若认为电子从金属中出射，是由于受到了经典电磁波中电场的震动，那么，光电子所具有的最大动能，就该随入射光强的增大而变大——但这跟实验结果相反．

可是，依照爱因斯坦的光子概念，基本的过程乃在于单个电

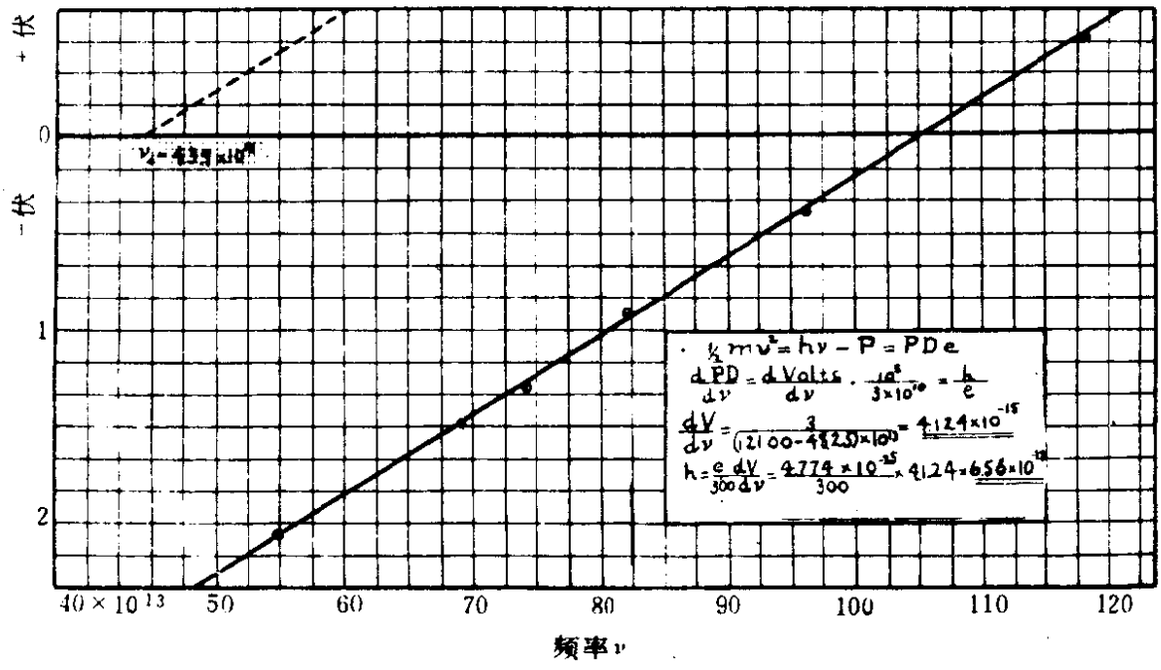


图 1-8　光电子最大动能与入射光频率的关系.此图取自密里根1916年的论文. 纵坐标实际是遏止光电流所需要的减速电压. 直线的斜率直接给出了K_{max}依赖于ν的关系. 请注意图内下右角处密里根对h的计算.[此图取自R. A. Millikan, Phys. Rev. 7,355(1916)].

子吸收了一个$E = h\nu$的能量子. 大多这样的电子，从金属出射的时候，要损失掉部分或全部的能量. 然而，处于表面附近的一些电子在逸出的时候，就会保有最大的能量. 但纵然是这些具有最大能量的电子（以及所有其他逸出的电子），也还得交付一项“能量税”，即它们必须越过金属表面处的势能阶跃才行. 这阶跃的高度，反映着金属约束电子的韧度如何，是随不同的金属而不同的. 阶跃的高度W称为金属的功函数，其典型值为几个电子伏特. 纵然是最有能力的电子，如果不吸收超过功函数的能量，也将不能脱离金属，这个事实就解释了应有阈频率$\nu_0 = W/h$存在，而低于此值的光照射就不会发射出电子来. 这样，按照光子模型，最大能量的电子所具有之能量为

$$K_{max} = h\nu - W = h(\nu - \nu_0) \tag{1-13}$$

此式与图 1-8 的实验直线是相符的．测出此线的斜率，就得出普朗克常数 h 的数值了．实验时，人们测出阻止住最大能量电子所需的减速电压V ($eV=K_{max}$)，并标绘出下述函数

$$V=\frac{h}{e}\nu-\phi=\frac{hc}{e}\frac{1}{\lambda}-\phi \qquad (1-14)$$

式中 ϕ ($=W/e$)是功函数的一种量度，具有电势的单位①．

式(1-13)及(1-14)与观测结果相符，即大的光强并不会产生更大的最大动能．按照光子假说，更强的光束只是含有相同能量的光子更多些，从而能释放出更多的光电子，但并不会影响光电子的能量分配．

对上述光子诠释的进一步支持，还在于光束开始照射和光电流开始出现之间的时间延迟．依照波动图象，光束能量在空间上和时间上都是均匀分布的．那么只要知道了原子的约略大小，便能估计出单位时间内，投射到原子暴露在光束中的面积上的能量．看来应有理由预期光电流开始的时间，约莫是在上述能量值达到了足以释放一个光电子的时候．若入射光束很弱，则预期的时间延迟可达数小时或更长些(见习题)．另方面，按照光子学说，辐射能量是由杂乱分布的诸单个量子带来的，所以总有机会使最先抵达的光子去释出光电子．实验肯定了光子的图象：1928年劳伦斯(Lawrence)和比姆斯(Beams)表明，有时在光开始照射之后不及 3×10^{-9} s，就有光电子发射出来了，哪怕在入射光束弱到按波动图象预期要大为延迟的时候，情形也是为此②．

光电效应是光子存在的强有力的(尽管还不能说是决定性的)证据．实验中用不同金属测出了同样的 h 值，这个事实也加强了这种证据．更进一步的证据，就是下面要介绍的X射线的短波长

---

① 关于功函数的物理解释有些啰嗦，此处不必涉及了．可参阅F. Bitter, H. Medicus: *Fields and Particles* (1973年American Elsevier版) 第149页．

② E. O. Lawrence, J. W. Beams, Phys. Rev. **32**, 478(1928)．

限以及康普顿效应.

X射线的短波长限　当电子经由相当可观的电压（譬如5～50 kV）的加速而轰击到金属靶上，这时就得到了所谓的韧致辐射（原是德语，意为减速辐射）. 这种辐射的光谱是连续的，而且波长范围也宽. 从经典角度来看，自会运用加速(或减速)电荷的辐射场方程来说明这种光谱. 但是，观测到的光谱特征(图1-9 a)，却是任何经典计算所不能解释的，即光谱在某一最小波长或最大光子能量处，突然截止了. 这个最小波长 λ_m 对所有金属皆一样，只随加速电压 V_0 作有规则的变化，其规律经杜安(Duane)和亨脱(Hunt)验证为①

$$\frac{1}{\lambda_m}=\frac{e}{hc}V_0$$

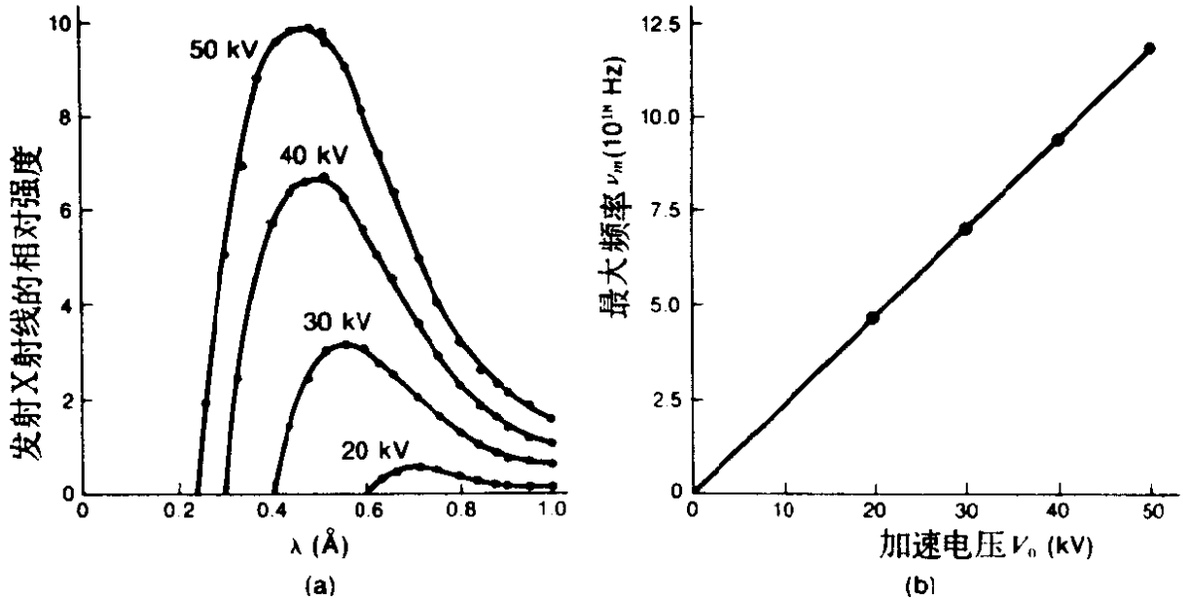


图 1-9　(a)不同能量的电子打在金属靶上所产生的韧致辐射光谱. 每一光谱都在某个最小波长 λ_m 处突然截止了. (b)和最小波长 λ_m 相应的最大发射频率，跟加速电压 V_0 成正比. 〔数据取自C. T. Ulrey, Phys. Rev.11, 401 (1918).〕

① W. Duane, F. L. Hunt, Phys. Rev. 6,166(1915).

那么，定义 $\nu_m = c/\lambda_m$，则有

（最大光子能量）$= h\nu_m = V_0 e =$（入射电子动能）　　(1-15)

此关系式的实验数据，示于图1-9(b)．这现象犹如光电效应之逆过程．如果入射电子的全部动能转换成了单个光子的能量，那这便是最大可能的光子能量了．在杜安-亨脱定律的这种简单陈述中，并未出现功函数，这是因为它对比于此时电子和光子的能量来说，几乎可略而不计（约为0.1%）．

康普顿效应　康普顿效应乃是显示单个光子在碰撞过程中的动力学的实例．光子不仅是具有辐射能 E 的量子，而且还携有相应的动量 p，所以，光子和电子之间，或与其他粒子之间的碰撞，均可用相对论性的粒子动力学中能量守恒定律和动量守恒定律进行分析．所有对这类碰撞现象的观测都表明，具有任何能量的光子都适用 $p = E/c$ 的关系式．这跟经典电磁辐射所遵守的动量与能量的关系式，是一样的．

单个光子的品性一如这种动力学意义下的粒子，这乃是康普顿（A．H．Compton）在1919～1923年间的一系列实验中首先展示出来的①．他证明了，当X射线光子与自由电子相碰时，光子损失了能量，表现在波长增加上，其精确程度，就象把光子视为具有动量 $p = E/c = h\nu/c$ 的粒子时，对两粒子的弹性碰撞所作的计算一样．但在这样的结合里，值得注意的是，怎样才能把电磁辐射中波长与频率的经典关系，改换成为具有给定动量的光子相联系的波长

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{h\nu} = \frac{hc}{E} = \frac{h}{E/c}$$

亦即

$$\lambda = \frac{h}{p} \qquad (1\text{-}16)$$

① A．H．Compton, Phys．Rev．22,409（1923）．有关详情，以及关于此过程的相对论动力学讨论，可参阅例如本丛书的《狭义相对论》卷本．

这是一个极为重要的关系式，我们将会看到，其适用对象远非光子一例.

上述涉及能量量子的大多数证据，都出现在玻尔原子结构理论之后，而不是之前. 玻尔理论主要是建立在辐射的光子概念之上的，而在他进行早期工作的时候，它还只能当作是一项未经明确验证的假说. 由于我们主要不是给出纯历史的阐述，而为清晰起见，故在讨论玻尔理论本身之前，先介绍了光子的有关证据.

§1-7 卢瑟福-玻尔原子

卢瑟福根据1909年他实验室中盖革和马登所做的著名的α粒子散射实验[①]，发现了原子核，从而使原子结构的图象，完全不同于以前介绍过的汤姆孙模型. 卢瑟福在1911年的论文里[②]，详细地解释了散射实验的数据，认为全部正电荷和大部分原子质量，均集中于比整个原子体积要小得多的空间范围里. 以后的测量表明，核半径小于10^{-4}倍的原子半径，即$<10^{-12}$ cm.

玻尔采纳了原子的这种有核模型，于1913年提出了一种理论，它在说明氢原子的光谱中获得了惊人的成功[③]. 他把爱因斯坦的光子关系式$E=h\nu$，强行与电子在绕核轨道上运动的牛顿式图象联系起来. 玻尔的两条主要假设如下：

1. 原子具有若干可能的“定态”. 在此定态下，电子依牛顿力学的规律作轨道运动，但却与经典电磁学的预言相反，它在这固定轨道上并不发出辐射.

---

① H. Geiger, E. Marsden, Proc. Roy. Soc. A82,495(1909).

② E. Rutherford, Phil. Mag. 21,669(1911).关于“卢瑟福散射”的介绍，可参阅本丛书《牛顿力学》卷本.

③ N. Bohr, Phil. Mag. 26,1(1913).

2．原子从一定态过渡到另一定态，对应于原子中某一电子的轨道变更了，即发生了“量子跳跃”，并以光子的形式发射出辐射．而此光子的能量，恰为原子的初态和终态的能量之差．通过普朗克-爱因斯坦关系式，就把经典频率 ν 跟这能量联系起来了：

$$E_{光子}=E_i-E_f=h\nu \qquad (1-17)$$

此处不拟重述玻尔寻求这两条假设的结果时所遵循的思路．而将使用从实验得到的巴耳末公式(即式1-7)，来导出氢原子的稳定轨道．

首先，我们对(假定是圆形的)轨道上的电子应用经典力学，而这情形相当于玻尔的一个定态(见图1-10)．电荷为 $-e$ 的电子，在半径为 r 的圆周上，绕着实际是固定在圆心而电荷为 $+e$ 的质子，以速率 v 运动着，于是，由牛顿第二定律便有①

$$F=ma=\frac{mv^2}{r}=\frac{e^2}{r^2} \quad (\text{cgs}) \qquad (1-18)$$

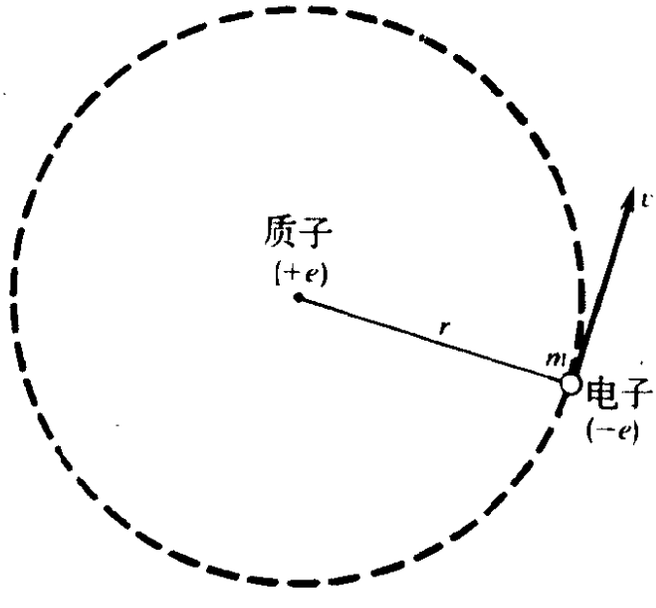


图 1-10　电子在圆形轨道上绕质子运行着，这相当于玻尔氢原子的一个定态．

① 参阅本丛书的《牛顿力学》卷本．在以下的分析中，只使用cgs单位制．

电子的总能量为负，因为我们取静止电子在 $r=\infty$ 处的能量为零，这样可写

$$E=\frac{1}{2}mv^2-\frac{e^2}{r}$$

运用式(1-18)，则上式可改写成

$$E=-\frac{1}{2}mv^2=-\frac{e^2}{2r} \tag{1-19}$$

显然，总能量是负值就意味着，欲从原子移走电子，就必需供给能量.

从式(1-19)来看，系统能量的量子化即能量限于某些容许值，就意味着轨道半径也相应地限制为某些分立值. 于是，可按能量增加的顺序，用整数 n 来标示能量 E_n 及半径 r_n，最先的 $n=1$ 便是最低亦即最负的能态，而由式(1-19)知，最低能态具有最小的轨道半径[①].

现在来考查量子跳跃吧，即从初始的能量 E_i 和半径 r_i 的轨道，至较低的终了能量 E_f 和半径 r_f 轨道的跳跃. 根据玻尔模型，这个跃迁要伴随着发射光子，其能量等于该两能级的能量差：

$$E_{光子}=\frac{hc}{\lambda}=E_i-E_f=\frac{e^2}{2}\left(\frac{1}{r_f}-\frac{1}{r_i}\right) \tag{1-20}$$

此结果与巴耳末系的式(1-7)相符，只要初始轨道的半径 r_i 正比于 n^2 就行了. 按照这样的对应，则巴耳末跃迁中的终态轨道应是 $n=2$ 的轨道，因为 $2^2=4$. 这样，便可把该光谱系的起源直接解释为由 $n=3,4,5,\cdots\cdots$ 等较高的能态向 $n=2$ 态的跃迁. 如果这种解释是正确的，那么氢原子的定态轨道半径便是

$$r_n=n^2a_0 \qquad n=1,2,3,\cdots\cdots \tag{1-21}$$

式中 a_0 表示最小轨道的半径，叫做玻尔半径. 进而，原子能量的

① 以下的论述，受惠于 Paul A. Tipler: *Foundations of Modern Physic*（1969年纽约 Worth 版），第163页起.

量子化值，依式(1-19)便是

$$E_n = -\frac{e^2}{2a_0 n^2} \qquad n=1,2,3,\cdots\cdots \tag{1-22}$$

的确，只需把此式跟巴耳末的式(1-7)中第二项比较一下，便可得出玻尔半径的值

$$a_0 = \frac{e^2}{2hcR_{\text{H}}} \tag{1-23a}$$

运用由实验确定的R_{H}值，就可算出氢原子处于最低能态时的原子半径来．下面还将用一些基本物理常数来算出a_0．

这样，从玻尔的假设出发，在巴耳末那个由经验导来的公式支持下，上面的经典分析算得了氢原子的定态能量值，以及处于最低态或基态时的氢半径值．玻尔自己在报告中曾经说过："我一看到巴耳末公式，就立即觉得整个事情变得明朗了"．

玻尔在1913年的历史性论文中，第一次求解氢原子问题时所依靠的就是把经典概念和量子概念任意地结合在一起的办法．此后，他便广泛地运用了一条非常有力的普遍原理，叫做对应原理，这原理要求在大量子数n的极限情形下，经典预言和量子预言要相吻合．为示明这是怎么回事，现对发出的辐射频率应用对应原理，以推算出a_0的理论值．在大n的情形下，当原子从$n+1$态落至n态时，发出光子的能量可按玻尔理论写成简单的近似式．此时，确切的方程为

$$E_{\text{光子}} = \frac{e^2}{2}\left[\frac{1}{n^2 a_0} - \frac{1}{(n+1)^2 a_0}\right]$$

$$= \frac{e^2}{2a_0}\left[\frac{2n+1}{n^2(n+1)^2}\right]$$

而由于是大n，故后一表式可近似地写为

$$E_{\text{光子}} = h\nu = \frac{e^2}{2a_0}\frac{2}{n^3} \qquad \text{(大}n\text{时，光子能量的玻尔理论值)}$$

即

$$\nu^2 = \frac{e^4}{a_0^2 h^2 n^6} \qquad \text{（大}n\text{时，光子能量的玻尔理论值）}$$

按对应的经典分析，辐射的频率等于电子的轨道频率．运用式(1-18)及(1-21)，可找出此频率的平方为

$$\nu^2 = \left(\frac{v}{2\pi r}\right)^2 = \frac{1}{(2\pi)^2}\frac{e^2}{mr^3} = \frac{e^2}{(2\pi)^2 m a_0^3 n^6}$$

（经典值）

在 n 很大的情形下，对应原理要求这两种关于辐射频率平方的预期值相合：

$$\frac{e^4}{a_0^2 h^2 n^6} = \frac{e^2}{(2\pi)^2 m a_0^3 n^6} \qquad \text{（大 } n \text{ 时）}$$

由此得出直接用基本物理常数计算的 a_0 值

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.529\ \text{Å} \qquad (1\text{-}23\text{b})$$

这值跟用别的方法测得的氢原子半径，大体相当．例如氢分子 H_2 中两原子的间距为0.74 Å，故每一原子半径为0.37 Å，倒也相适．

利用 a_0 的这个理论值，从式(1-23a)即可算出里德伯常数 R_H 的值：

$$R_H = \frac{e^2}{2hca_0} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} = 109500\ \text{cm}^{-1} \qquad \text{（理论值）}$$

它非常接近于实验值109700 cm^{-1}．这种吻合非常令人吃惊．因为运用对应原理来计算 a_0，仅只涉及其值早已知道了的那些常数①．

① 这里，我们没有提及一项小的修正，它是因为质子并非无限重而引起的，所以质子和电子都绕它们共同的质量中心运动．这就使得 R_H 的值，要比核为无限重时的里德伯常数 R_∞ 稍小一点．参见习题．

玻尔的能态示意图，除巴耳末系外，还预言许多别的谱线存在．事实上，所有谱线的波长 λ 均由下式决定：

$$\frac{1}{\lambda}=R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{n_f^2}-\frac{1}{n_i^2}\right)\quad\left(\begin{matrix}n_f=1,2,3,\cdots\\ n_i>n_f\end{matrix}\right)\tag{1-24}$$

其中，巴耳末系是由 $n_f=2$ 的那些谱线组成的．而对应于 $n_f=3$ 的谱线系，则早已由帕邢(Paschen)① 在红外区观测到了．在玻尔发表此理论后不久，赖曼(Lyman)② 找到了 $n_f=1$ 的谱线系，它因处于紫外区，故以前没有观测到．依照理论的预言，也找到了 $n_f=4$ 的布喇开(Brackett)系和 $n_f=5$ 的普芳德(Pfund)系③ 所有这些观测结果，都大为增添了玻尔模型的可靠性．

不仅如此，玻尔理论预言的基态氢原子的半径值 $a_0=0.53$ Å，数量级是合适的，并且还预言了把电子从氢的最低能态完全移走所需的能量值，即所谓的电离能 $-E_1=e^2/2a_0=13.6$ eV，也是跟观测值符合得很好的．

§1-8 玻尔模型的其他预言

在玻尔理论的第一篇论文中曾说到，星光中的巴耳末光谱线多达30条或更多，而用实验室光源则只看到十二条．对此，他解释道，恒星发光大气的气压比气体放电管的要低些，因而原子间距就大些．请注意，依据式(1-21)，轨道半径与 n^2 成正比．这样，对大 n 而言，原子的有效大小就变得相当大了，而非常低的气压才能使干扰天然辐射过程的原子间碰撞得以避免．最近，从宇宙空间稀薄光源射来的光中，记录到了氢原子高能态间的跃迁，

① F. Paschen, Ann. Phys. 27,565(1908).

② T. Lyman, Phys. Rev. 3,504(1914).

③ F. Brackett, Nature 109, 209 (1922); H. A. Pfund, J. Opt. Soc. Am. 9,193(1924).

其n_i和n_f均大于100(见习题). 这种辐射处于射频范围 ($=10^{10}$ Hz) 之内.

玻尔模型的另一重要推广，乃是将此理论改写成单个电子处于任意中心电荷Q之场内的情形. 于是可把式(1-24)改换成更为普遍的关系式

$$\frac{1}{\lambda}=\frac{2\pi^2 me^2Q^2}{ch^3}\left(\frac{1}{n_f^2}-\frac{1}{n_i^2}\right) \quad (\text{cgs}) \qquad (1\text{-}25)$$

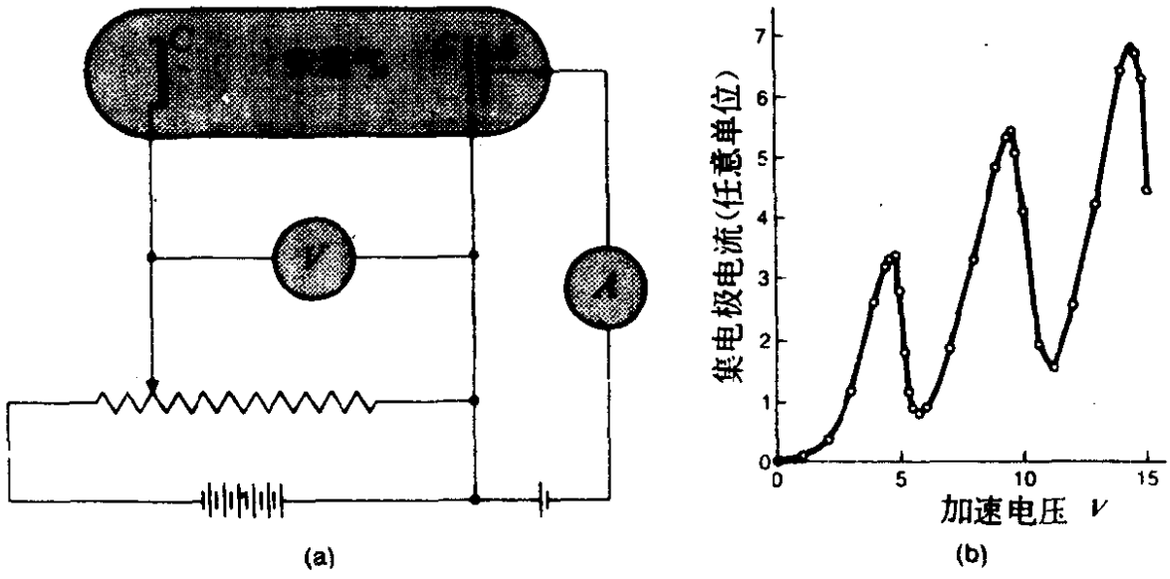
玻尔认定，若令$Q=2e$，由此式即可算得单次电离氦(He^+)的光谱，而且在He^+谱系的$n_f=4, n_i=5, 6, 7\cdots\cdots$中，会有一些交替谱线即$n_i=6, 8, 10\cdots\cdots$的谱线，跟巴耳末系是重合的. 这样的光谱早已在星光中观测到了，但一直跟地球上已知的物质联系不起来.

§1-9 分立能级的直接证据

玻尔理论假定有量子化的能级存在，但由光谱提供的证据尽管很迷人，却只是间接的. 不过自那以后，从1914年夫兰克 (J. Franck)和赫兹所做的实验开始，涌现了许多关于能级的直接证据.

夫兰克-赫兹实验[①] 在此实验中(见图1-11 a)，发出热阴极C的电子，加速地穿过低气压的汞蒸气而奔向栅极G. 可是，穿过栅极并能抵达阳极A的电子，则须具有足够的能量以克服一个不大的减速电压. 阴极和栅极间的加速电压，可作连续调节. 实验结果(图 1-11 b)表明，受加速而穿过汞蒸气的电子，可以毫不困难地获得高达4.9 eV的动能，不过，此时已有很大的几率把全部能量丢给汞原子了，表现在V连续增加到4.9 V 左右时，集

① James Franck, Gustuv Hertz, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 16, 512 (1914). 此实验的近代实施情景已摄成影片(1961年麻省牛顿城 EDC 制)，片尾附有夫兰克逗人的讲话. 夫兰克指出，在他和赫兹当年做此实验时，连玻尔的理论还没听说呢!

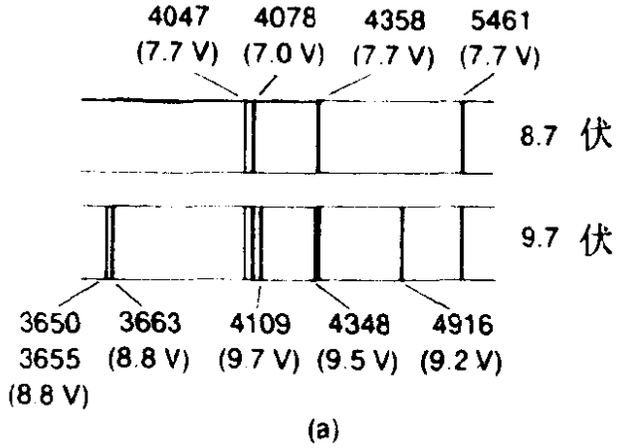


(a) (b)

图 1-11 夫兰克-赫兹实验. (a) 实验装置示意图. (b) 集电极电流对加速电压的图线. 电流在$V=10$ V附近以及又在$V=15$ V附近的锐减，是由于电子进行了多次（分别为二及三次）非弹性碰撞的缘故.

电极电流却忽地下降了. 电子在此情况下所增加的能量，恰与汞光谱中最明显的谱线之一，即波长为2537 Å的紫外谱线之量子能量相吻合:

$$E_{光子}=\frac{hc}{\lambda}=\frac{1.24\times10^{4}}{2537}\ \text{eV}=4.9\ \text{eV}$$



(a)

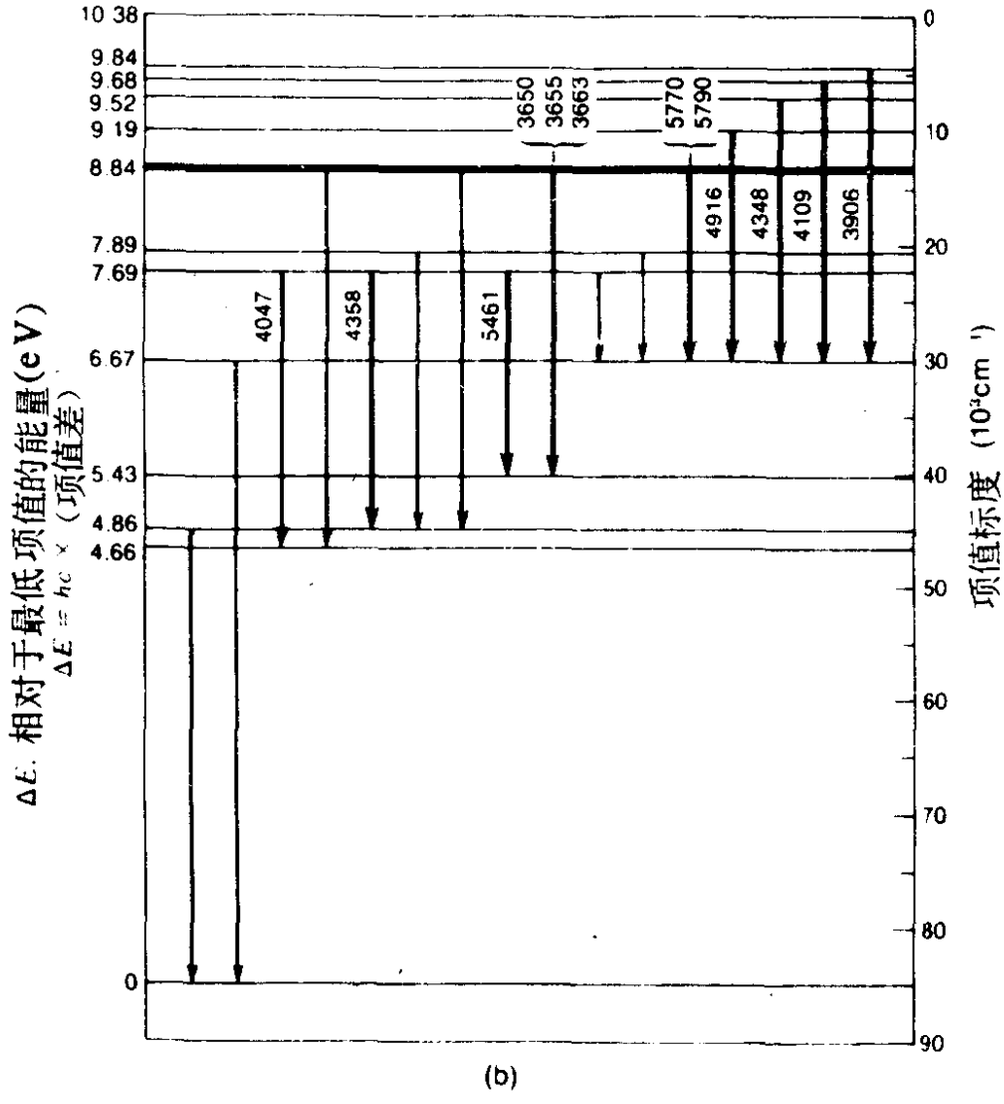


图 1-12　汞汽受电子激发而发射的光谱．(a)汞蒸气受电子轰击而激发的锐谱线．上部的光谱，是电子在汞蒸气中受到8.7 V加速时得到的；而下部则是9.7V时的光谱．波长所用的单位是Å．(按照G·赫兹的论文，1924年．)(b)汞的部分光谱项图．从右边的标尺可读出光谱项的值，这是把里德伯-里兹原理应用于汞光谱而得出的．倘把光谱项与能级等同起来，那么，欲激发含有某给定项的谱线所需之能量，便可从底部的项值与该特定的较高项值之差中计算出来．这些算得的能量示于图1-12(b)的左边，也以电压数示于图1-12(a)的括号里．〔注意，8.84eV处的谱项，实际是几个靠得很近的项．〕

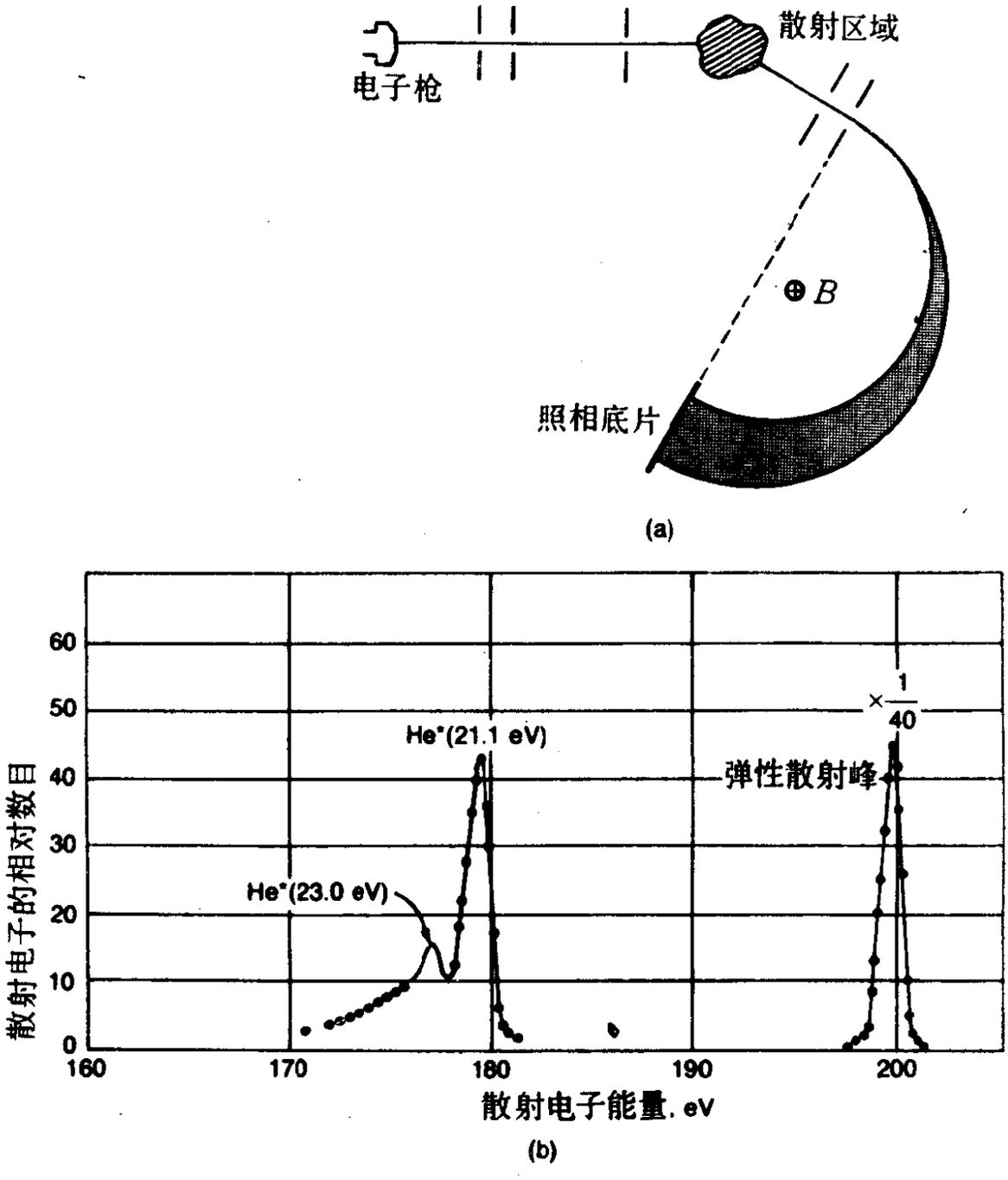


图 1-13 (a)电子散射实验的装置. (b)弹性与非弹性散射过程的结果，表明在氦气靶的原子中，产生了具有确定能量的特征激发态. 在散射峰处若随之产生了氦激发态，便标以He*，且在括号内注明了激发能. 〔仿自 L. C. Van Atta, Phys. Rev. 38,876(1931).〕

这样，汞原子的情景便是，由于吸收了入射电子的全部动能，它就从最低能态即基态，提高到能量增加了4.9 eV的受激态去了，而这也就意味着，原子随后降回至基态时，是要发射出2537 Å的光子来的.

在此后的实验中，赫兹〔请不要与首先观察到由麦克斯韦预言的电磁波的那位H. 赫兹相混淆〕探察了受电子撞击而激发的汞原子，所应发射的锐谱线[①].他表明，加速电压一直升到4.9 V为止，仍无辐射发生. 而刚一超过4.9 V，2537 Å的谱线便出现了. 当电压再高时，光谱中就又添加了另一些谱线，它们与光谱项图中用能级所解释的完全相符（见图1-12）.

非弹性散射的电子之观测 当所用入射电子的动能远大于激发某种原子所需要的能量时，这便可以对飞落向某选定方向上的散射电子，进行能量分配的分析了.图1-13(a)示出了进行此项研究的实验装置，用磁场使电子的路径弯曲，并用照相底片记录其终点，而路径的曲率半径乃是跟电子的动量成正比的.图1-13(b)示出了这类测量的结果，用的是氦气靶. 除弹性散射的电子而外，尚有能量较低的几群电子，所对应的散射过程，乃是入射电子丧失了动能，而靶原子的电子则被激发至较高的能级上. 在这种相互作用中，由于动能不守恒，故称为非弹性碰撞.

§1-10 X射线谱

X射线谱的某些特征，既是对玻尔理论的有力肯定，也是对此理论的扩充.前面提到过的X射线连续谱，乃是高能电子(10～100 keV) 轰击靶时产生的(见图1-9a). 不过，除这种连续的韧致辐射外，X射线谱也会含有几条锐谱线的，如图1-14所示.(至

---

1) G. Hertz, Z. Phys. 22, 18 (1924).

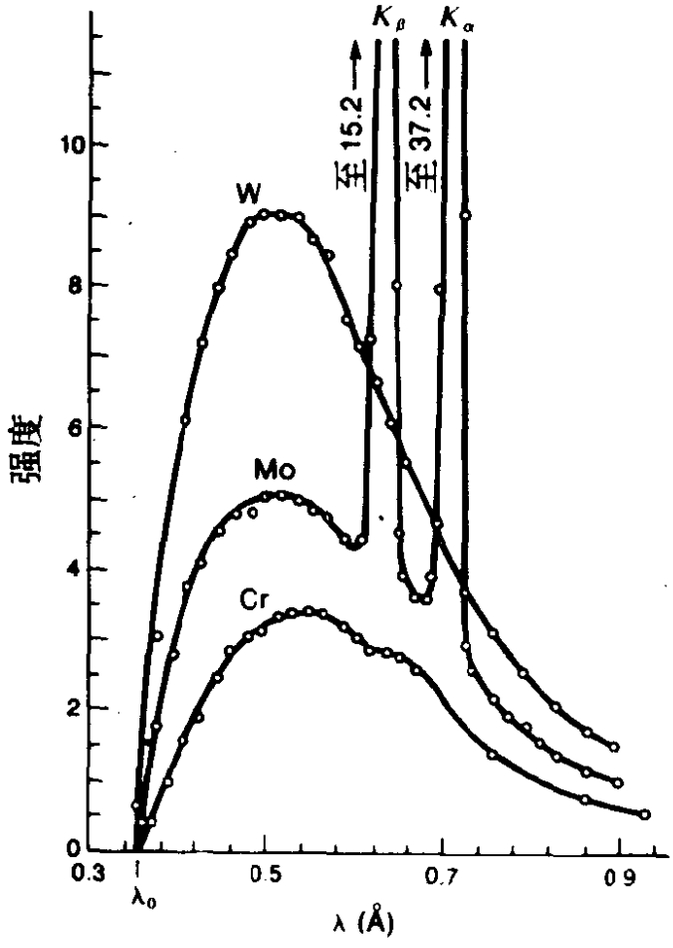


图 1-14　用35keV的电子轰击钨、钼、铬靶时产生的X射线谱. 三种光谱呈现出同样的短波长限，一如杜安-亨脱定律所要求的那样.与此特征大不相同的是，仅在钼靶所得的光谱中，出现了两条非常锐而强的谱线.〔仿自C. T. Ulray, Phys. Rev. 11, 405(1918).〕

于如何分析X射线谱，下一节有简要的介绍).这些X射线谱线的波长，乃是受轰靶原子的表征，但和光学光谱的大为多样化的情形相比，所有不同元素的X射线谱线之间，却有着令人惊异的同族式的类似. 而且，X射线谱也较大多数光学光谱远为简单. 对这些X射线谱的分类进行了探索的，乃是处于才气横溢和精力旺盛研究时期的英国物理学家莫塞莱(H. G. J.Moseley)，他是参加第一次世界大战并阵亡以前的1913～1914年间，进行此项

工作的[①]．图1-15示出的，乃是莫塞莱对各种原子所得结果的一个实例．此外，莫塞莱还示明了，如何用扩充了的玻尔理论来说明这些结果．

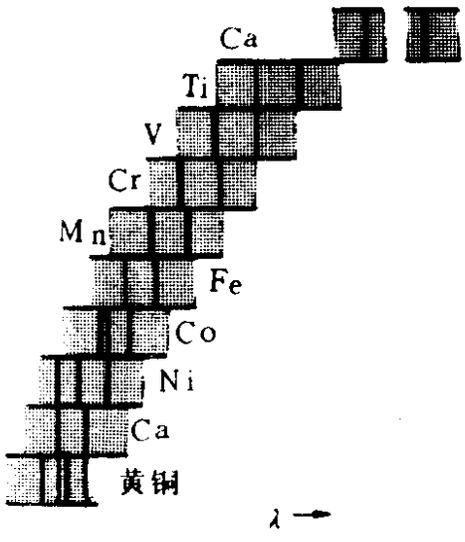


图 1-15　一些元素的特征X射线谱线．在这复合的照片中，横轴为波长，且向右增大．每一光谱中最强的两条谱线标为K_α及K_β，而诸光谱就是按照这些谱线的波长由下而上地增加来排列的．[此图复制自H. G. J. Moseley, Phil. Mag. 26, 1024(1913).]

进行理论分析的基础，乃是多电子原子的简单模型．前面所考虑的情形是，对中心的核电荷而言，只是单个电子才具有的那种玻尔轨道．现在则要引入一个概念，即每一轨道仅能容纳一定数目的电子．这使得原子的图象，如图1-16所示，是由一层层的电子“壳层”构成的．依照长期形成的习惯，这些壳层用相继的字母K、L、M……来标记．其实，化学元素周期表中所总结的化学性质之周期性的相似，就是由于类似的电子组态，在从轻元素到重元素的最外层壳层内反复出现的缘故．例如，铍有两个电子处于最外层，即处于玻尔量子数$n=2$的L层内，其化学性质雷同于镁，而镁则是有两个最外层的电子处于$n=3$的M壳层之内的．

现假定一个多电子原子，受到比如说一个外来高能电子的猛烈撞击，把填满在最内层轨道($n=1$)上的一个电子，完全敲离了原子．于是，这个被抛出的电子遗下了一个空位，因而较大轨道

① H. G. J. Moseley, Phil. Mag. **26**, 1024(1913); **27**, 703(1914). 详述莫塞莱经历及其工作的，请参阅Bernard Jaffé: *Moseley and the Numbering of the Elements* (1971年纽约Doubleday Anchor版)，以及J. L. Heilbron: H. G. J. Moseley (1974年伯克利University of California Press版).

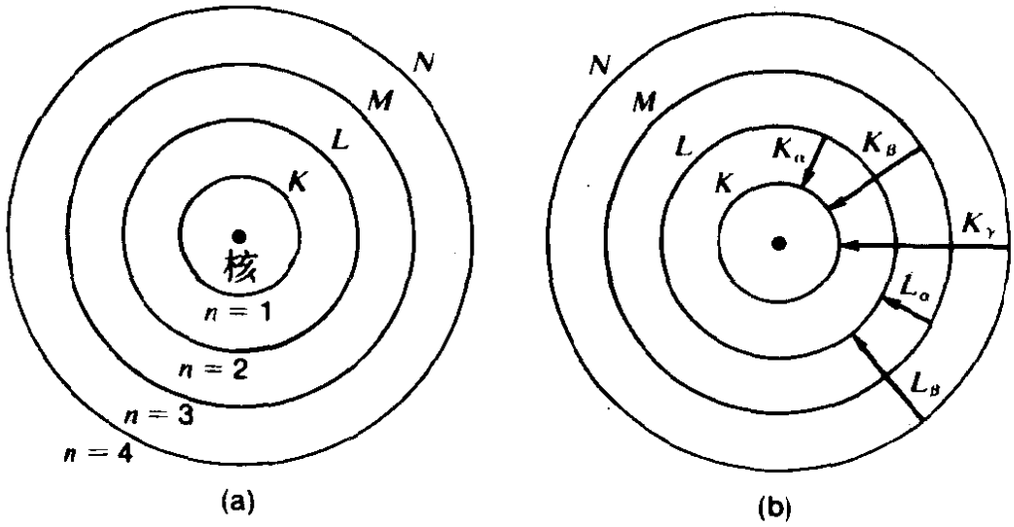


图 1-16(a)多电子原子的壳层模型，示出了最里层的四个壳层、每一壳层所容纳的电子数是有限的．(b)X射线谱线的标准记法．(注意:此图纯系示意性的，图中所用诸半径是任意选用的．)

(例如 $n = 2$ 或 $n = 3$)上的电子，便可以落进这个空位来，并在此过程中发射出一个光子．此光子的能量，即为这多电子原子初态与终态之能量差．按理说，此能量差应该计及原子中所有电子间的相互作用才是．然而，作为运用玻尔理论的一个显而易见的近似模型，可以不去理会这么多的相互作用，而把这个向下的跃迁，视为是一个电子在一个等效的中心电荷影响之下的运动．按照高斯定律，此等效的中心电荷，是由核电荷减去凡处于跃迁电子内侧轨道上的电子电荷即得．等效电荷的这种减缩，就叫做屏蔽．令等效中心电荷为Q，则由式(1-25)的玻尔公式，在$n_f = 1$时有

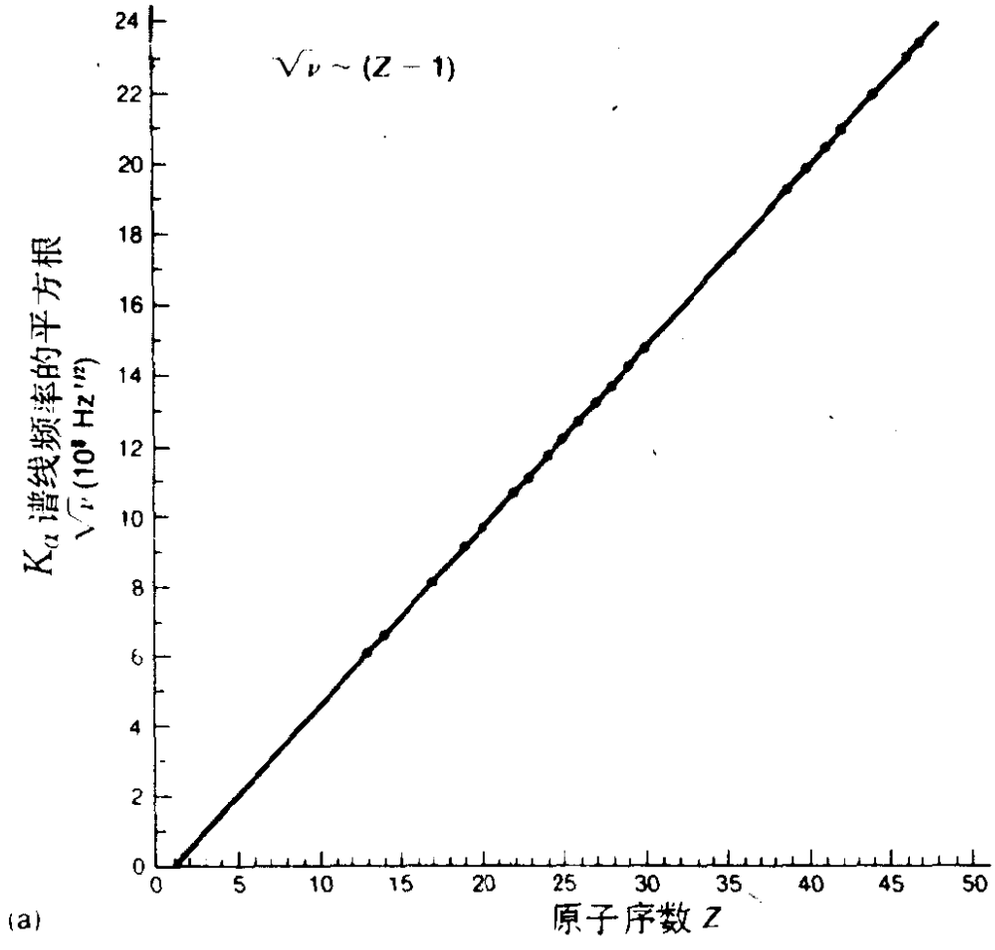
$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2\pi^2 m e^2 Q^2}{h^3}\left(1 - \frac{1}{n_i^2}\right) \tag{1-26}$$

如果在式(1-26)中取$n_i = 2$，那就定出了莫塞莱在特征X射线谱中所辨认了的叫做K_α的那根谱线.它恰相当于氢光谱赖曼系

中的第一根(即波长最长的)谱线. X射线谱线是按照量子跳跃所终止的壳层来标记的. K_β是K_α的伴线，对应于$n_i=3$,且波长较短些. 于是有

$$\nu(K_\alpha)=\frac{3}{4}\frac{2\pi^2me^2Q^2}{h^3} \tag{1-27}$$

因此，倘若测出各种元素的K_α跃迁频率,则$\sqrt{\nu}$值就应是各该元素等效中心电荷Q的一种量度了. 莫塞莱所发现的，即是$\sqrt{\nu}$与原子序数Z的关系是一条直线(图1-17 a).用莫塞莱的话来说:“我们在此证明了，原子中有着一个基本量，它依次随着不同的原子而等量地增加. 而这个量就只能是原子核上的电荷”①.



① H. G. J. Moseley, Phil. Mag. 26,1031(1913).

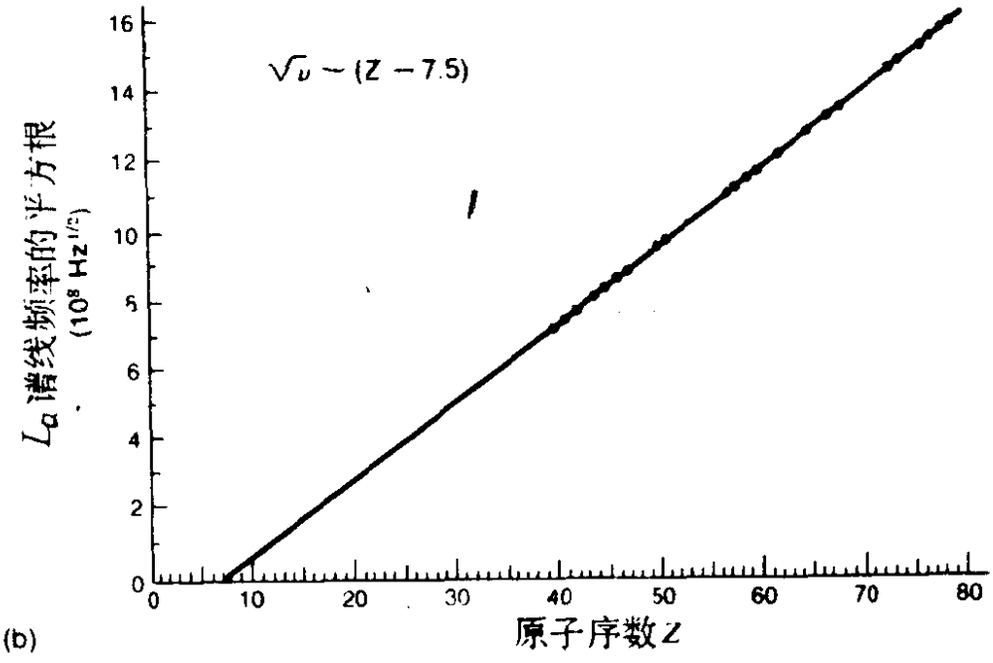


图 1-17　化学原子序数的物理基础.(a)K_α跃迁频率的平方根与化学原子序数Z的函数关系. 此线引至水平轴就交于$Z=1$处. (b)L_α跃迁频率的平方根与Z的函数关系.[两图的数据悉引自H. G. J. Moseley, Phil. Mag. 27,703 (1914).]

实际上，$\sqrt{\nu}$对Z的图线与横轴相交在约 1 的地方. 这便意味着，K_α跃迁时的等效中心电荷等于$(Z-1)e$，因而在$n=1$的轨道上，除先前被移走的那个电子外，只遗下一个电子了. 换言之，最内层的轨道在正常情形下，是有着两个电子的.

按同样的办法，也可以来分析凡终止于$n=2$轨道上的所谓L跃迁. 这些谱线相当于氢光谱中的巴耳末系. 对L跃迁来说，发现等效中心电荷约等于$(Z-7.5)e$，这表明屏蔽着核的那些电子，亦即遗留在$n=1$及$n=2$壳层中的电子，总共相当于 7 到 8 个电子(图1-17b). 这即是说，充满最内两层轨道的电子数，是 8 或 9 . 后面会谈到，更为真实的数目是10个电子. 显然，要准确地说明所有细节，我们还需要一个更好的理论.

下面举一个典型的例子，说明上述的议论:

钼($Z=42$)的特征K_α谱线约为0.71 Å. 相应的光子能量为

$$E_{光子}=\frac{1.24\times10^4}{\lambda(\text{Å})}\text{eV}\fallingdotseq17.5\ \text{keV}$$

而理论上，由式(1-27)给出的光子能量是

$$h\nu=\frac{3}{4}(41)^2\left(\frac{2\pi^2me^4}{h^2}\right)\fallingdotseq1260\left(\frac{2\pi^2me^4}{h^2}\right)$$

但这$2\pi^2me^4/h^2$乃是氢原子的电离能，即等于13.6eV，因而钼的K_α辐射能之期待值约为1260×13.6eV，即17.1 keV，与实验值相符得很好.

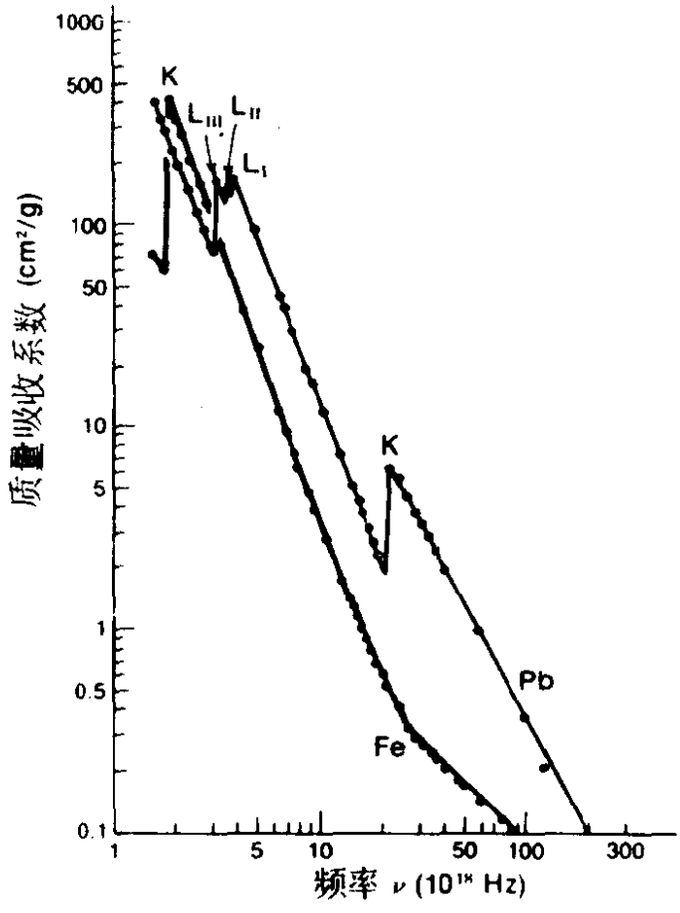


图 1-18 双重对数标绘图，示出X射线在铅及铁中的吸收依赖于频率的关系. 当频率增大时，吸收系数一般是下降的，但在X射线光子的能量大到足以从内层挪走电子时，吸收系数就显示出突然的增加.[数据取自S. J. M. Allen, Phys. Rev. 27, 266及28, 907 (1926).]

可以认为，X射线谱的产生方式，是和夫兰克-赫兹实验中由电子轰击而激发出光学发射谱线的情形，十分类似的．唯一的基本不同处，在于夫兰克-赫兹实验中的辐射由暂时被驱开的电子落回到原状态时发出的，而X射线则由外层电子落入到因内层电子被逐出原子而产生的空位中时，所发射出来的．就这后一情形说，开头把电子从K或L壳层移走的过程，显然是需要一定的最少能量才行的，这能量即相当于该壳层之电离能．这一点表现在，穿过材料的X射线连续谱有着“吸收限”存在，即每当ν值对应于从某壳层移走一个电子所需之能量时，那么，作为光子频率ν之函数的吸收系数，便要出现一次陡然的增加 （见图1-18）．

§1-11 X射线光谱学附记

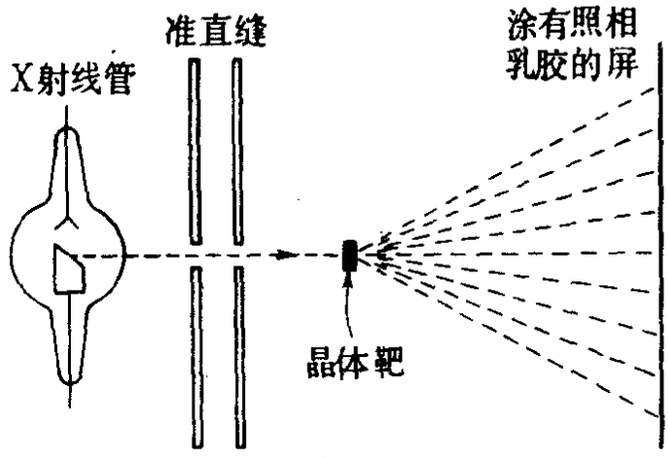
早期的X射线研究，是物理学史中最激动人心而又十分重要的插曲之一．首先是伦琴(W. K. Roentgen)于1895年，观察到终止在放电管壁上的阴极射线（它本身当时也还未弄清楚）所产生的贯穿辐射[①]．数年之后，才验明X射线是电磁辐射的一种形式．第一个证据是，它在穿过一个很窄的缝时，表现出很微弱的衍射效应，表明其波长为1 Å级，但此结果并不完全令人信服．可是1912年，劳厄（Max von Laue)认为，如若X射线确系此种波长的电磁波，那就可用固体原子的规则阵列(其原子间距，大家知道是几个Å)，来观测X射线的衍射．他立即组织了两位实验专家W. Friedrich和P. Knipping进行实验．实验结果(如图1-19所示)，既肯定了上述想法，又开辟了一个研究领域，把对X射线确切本性的研究以及对晶体原子点阵结构的研究领域，两者毕于一役[②]．

---

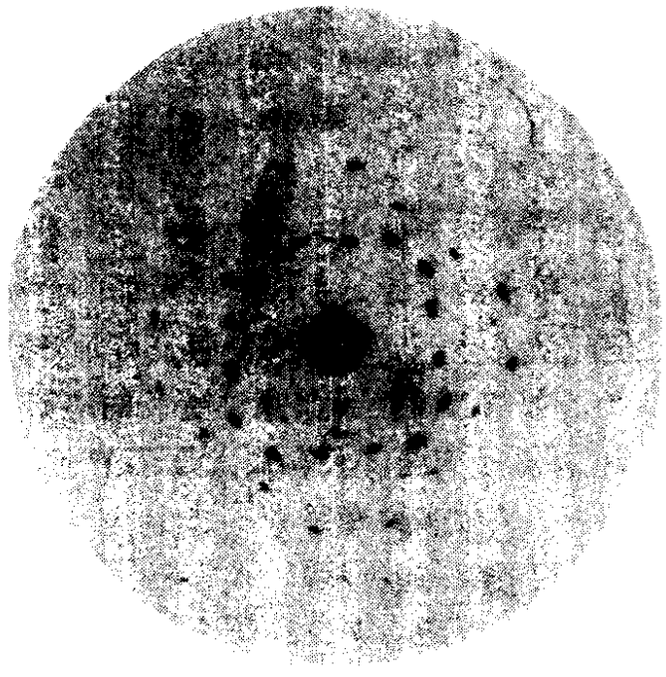
① W. K. Roentgen, Sitzungsber, Wurzburger Phys.-Med. Ges., December 28, 1895；英译文载Nature 53, 274 (1896).

② W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, Sitzungsber, Math.-Phys. Kl. Bayer, Akad. Wiss., 303 (1912).

本来，劳厄对此问题所作的分析(这基本上是件必做的事情)，是认为衍射乃由组成晶体的三维点阵中所有原子，对入射的X射线束之散射形成的．但这个问题相当难弄，幸而不久，布喇格（W. L. Bragg）于1913年证明，倘认为X射线是由含有许多原子的平行平面组所反射，则由此分析的结果与上述分析一样①．譬如，试考虑一种



(a)

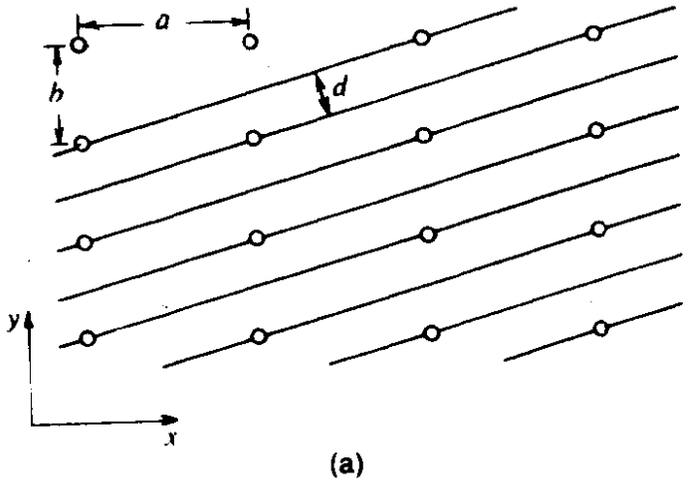


(b)

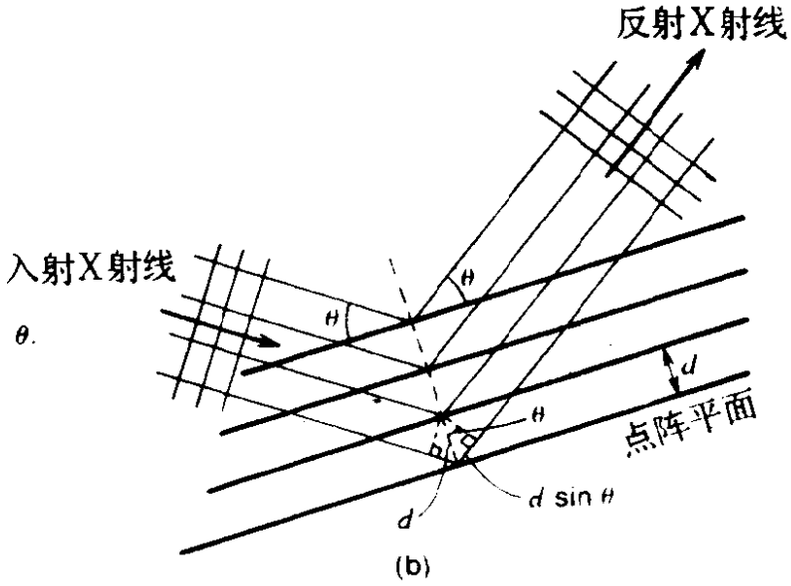
图 1-19(a) Friedrich和Knipping所用的实验装置．(b)用闪锌矿(ZnS)薄晶片产生的X射线衍射图样．这是Friedrich, Knipping和劳厄于1912年发表的照片的复制品．

① W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. A 89, 248 (1913).

原子阵列，它沿 x 方向的原子间距均为 a，沿 y 方向的均为 b，如图 1-20(a) 所示．那么，除主方向 x 和 y 自身而外，尚有别的一些含有许多原子的平面，诸如图中所示的这些平面．布喇格于是证明了，如果象图1-20(b) 所标示的，相邻平面所反射的射线有着整数倍波长的光程差，那就会产生强烈的反射 X 射线．设平面间距为 d，于是便有所谓的布喇格条件：



(a)



(b)

图 1-20 (a)矩形点阵的侧视图，示出一组含有大量原子的平行平面，它们不同于 x 和 y 的平面．(b)布喇格反射：单个平面上原子间的相长干涉，要求反射角等于入射角．而平面之间的相长干涉，则要求 $n\lambda = 2d\sin\theta$．所以，既定波长的 X 射线仅在特定的 θ 值下，才会为阵列所强烈反射．

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (n=1,2,3\cdots) \tag{1-28}$$

式中 θ 为入射或反射的X射线跟所述平面之间的夹角．对给定波长的X射线来说，此式便能定出诸特殊角 θ_n，使得所选的平面产生强烈的反射．

在上述分析的基础上，W．L．布喇格和他父亲W．H．布喇格制作了一种X射线晶体分光计，如图1-21(a)所示．在此仪器中，晶

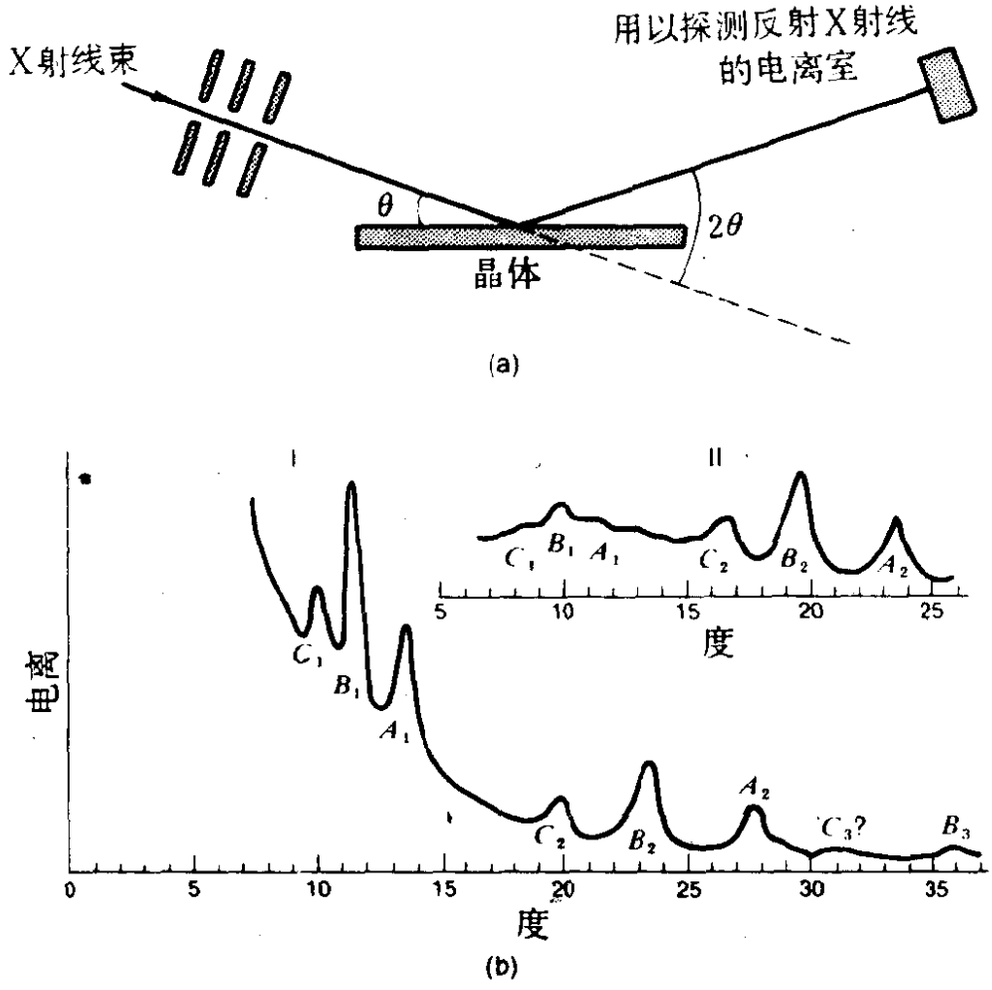


图 1-21 (a)布喇格分光计的示意图．(b)反射的X射线强度随角度而变．使用的晶体为氯化钠．图线Ⅰ和Ⅱ，是使用两个不同晶面获得的，但仍用同一个X射线源，它所发出的特征谱线分别记为 A，B，C．注意，除 $n=1$ 的最大值以外，还获得了对应于 $n=2$ 和 $n=3$ 的最大值．[此图线复制自W．H．Bragg，W．L．Bragg，Proc．Roy．Soc．A **88**，428 (1913)．]

体和探测器分别置于由齿轮连结的两转台上，使晶体转过的角度恒为探测器转过角度的一半，从而始终满足着反射条件．探测器是一电离室，它所记录的电离电流，正比于射进电离室的X射线强度．图1-21(b)所示的，是所得结果的一个例子，此时由X射线源发射出来的．即是莫塞莱研究的那种标识X射线．幸运的是，此项重要的研究工具，恰在莫塞莱需用的时候提供给他了．而布喇格父子则以此项工作荣获1915年的诺贝尔奖金．

§1-12 小结

本章给人的印象可能是，一直无啥成效的原子理论，在卢瑟福-玻尔模型问世以后，便取得了如此辉煌的成就，致使原子结构问题实际上已获解决．成就固然无可争辩，但远不是完满的，还留有一些非常伤脑筋的问题未予解决．首先一条是，玻尔关于定态和量子跳跃的假设，纯属任意的．其次，尽管该理论对氢原子，甚至一般说来对类氢系统，如对X射线谱的分析，都适用得蛮不错，但只要涉及明显地含有两个或多个电子的问题，就特别不成功了．玻尔甚至在说明氢以后的那些最简单原子的能级结构时，也几乎没有取得什么成就．何况，即使是他的氢原子理论，也呈现出了与事实不符的地方．这就是每一玻尔轨道所具有的角动量问题．让我们稍加详细地谈一下这个问题．

在玻尔首次得到氢原子问题的解答以后，便着手去探求能够定出各容许轨道的更为基本的条件①，并在对轨道角动量L（$=mvr$）的考虑中，找到了这个条件．由牛顿定律对圆轨道的基本陈述

$$\frac{e^2}{r^2}=\frac{mv^2}{r}$$

便有

① N. Bohr, Phil. Mag. **26**, 1, 576 (1913).

$$L^2=(mvr)^2=me^2r$$

可是，对量子数为 n 的轨道来说，玻尔理论的式(1-21)及(1-23b)告诉我们：

$$r_n=\frac{n^2h^2}{4\pi^2me^2}$$

故而

$$L_n^2=\frac{n^2h^2}{4\pi^2}$$

或

$$L_n=\frac{nh}{2\pi}=n\hbar \tag{1-29}$$

此处的 $\hbar$ ($=h/2\pi$) 呈现为角动量的天然原子单位．这 $\hbar$ 读作“h 杠”．许多关于玻尔理论的陈述，都把这轨道角动量量子化的式(1-29)，作为分析的起点．不管怎么说，依照玻尔理论，所有的定态都具有轨道角动量，且以具有一个 $h/2\pi$ 单位的角动量为其基态($n=1$)．然而糟糕的是，正如在第十二章要看到的，氢原子基态的轨道角动量是零．这样，玻尔理论在这个十分关键的问题上就与事实相抵触了，因而不能毫无疑义地予以接受．这种进退维谷的情形是饶有兴味的．正当这个早在1913年问世的玻尔理论遭到那些不能消化它的经典物理学家们诘难时，爱因斯坦评述道：“这里面肯定有文章．我不相信推算出里德伯常数的绝对值纯属偶然”①．不过，大家将会看到，玻尔所取得的这些成果，同样可以从对问题的完全不同的说法中得出来，而这种说法所体现的特点，却使量子理论离开经典物理学更远了．这个新的特点，就是电子以及所有其它粒子均具有波动性，并且，正是由此才产生了一种

① 对于这段话，以及有关量子理论历史的许多其它记事，请参阅Max Jammer: *The Conceptual Development of Quantum Mechanics*(1966年纽约McGraw-Hill版)．

新的、更加远为有力的原子动力学，叫做波动力学．下一章就要介绍这整个说法所依据的实验基础．

习　题

1-1 *富兰克林和分子的大小*　1773年富兰克林在研究伦敦附近一池塘里水面上油的平静效应时，观察到一茶匙的油(几个cm^3)便能复盖大约半英亩($2000 m^2$)的表面了．假如那时已经发展了原子理论，那么从原则上说，他只要认为油层是单分子层，便能推断出一个油分子的线度了．一个世纪以后，开尔文和别的一些人，为了这个目的而采用过类似的方法．

试用富兰克林的观察结果，推算出一个油分子的大致长度．(现在知道油分子都是线型分子，它们一个接一个又互相垂直地排列在水面上．)

1-2 *原子之多*　已知原子的直径约为1或2 Å，试估计下列各物体中原子数目的数量级：(a)针头；(b)人体；(c)整个地球．

1-3 *早期估计分子直径的方法*　J．J．Waterston在1858年想出了一个非常巧妙的办法，从液体的宏观性质推断出分子的大小，大致情形如下：

设想液体是由分子排成的立方阵列，在三个主方向上每厘米长度都排有n个分子．每个分子与其6个紧邻之间有键相连．假定打破一个键所需的能量为ϵ．于是，完全汽化1 cm^3液体就意味着要打破$6n^3$个键；所需之能量$6n^3\epsilon$，即是汽化潜热$L(erg/cm^3)$．

现在来看液体表面的一个分子．它只有5个键，其中四个是和表面层中的紧邻相连的，而一个则是跟表面下一层中的紧邻相连的．这样，为建立1 cm^2新表面，就需要n^2个分子的每个分子打破一个键，其总能量为$n^2\epsilon$，而这便是表面张力$S(erg/cm^2)$．

以水而言，$L\simeq 2\times 10^{10} erg/cm^3$，且$S\simeq 75\ erg/cm^2$．假定分子是紧密排列着的，故而$d\simeq 1/n$，试运用此理论推出水分子的直径$d$．

1-4 *汤姆孙确定的e/m*　课文中列出了J．J．汤姆孙求得电子荷质比的步骤．但书中式(1-2)所引录的e/m值，乃是近代的测量值．试用下列的典型数据[引自J．J．Thomson, Phil．Mag．**44**, 293(1897)]，算出e/m来：

致偏极板的长度：　$l=5$ cm

电场强度：　　$E=0.5$ 静电伏特/cm

$(1.5\times10^{4}\ \mathrm{V/m})$

磁场强度：　　$B=5.5$ G

$(5.5\times10^{-4}\ \mathrm{T})$

仅用静电场时的

偏折角：　　$\theta=8/110$ rad

你所求得的值，将会与近代的e/m值有颇大的岐离，这毛病至少部分地出在致偏极板以外区域里的磁场上．此场的指向与致偏区域里的场相反，降低了B的有效值，从而使汤姆孙的e/m估算值偏低．

1-5　氯化钠晶体中原子的间距　氯化钠晶体点阵，是由钠离子(Na^+)和氯离子(Cl^-)交替排列成的简单立方阵列．若d为相邻离子中心间的距离，则每个离子占有的晶体体积便是d^3了．NaCl的分子量是58.45，密度为2.164 g/cm^3．

(a) 试计算 1 mol晶状NaCl的体积．

(b) 由于1mol的NaCl含有的钠离子数为阿伏伽德罗常数N，氯离子数也为N，试计算点阵中离子的间距d．将你的答案与手册上的2.82 Å值相比较．

1-6　汤姆孙原子中的椭圆轨道　在§1-4中介绍汤姆孙原子时曾说过，在正电荷球内部，电子的任何一种轨道之频率，均跟课文中介绍过的线性振动的频率一样．

(a) 将§1-4中的分析普遍化，试证：正电荷球内的电子所受之力矢量可表为$\mathbf{F}=-(qQ/R^3)\mathbf{r}$，式中各量字母的定义与课文中的一样．

(b)由(a)之结果，试证：就xy平面内的运动而言，x方向和y方向上的位移均各是时间的调和函数，它们的频率与课文中所述的线性振动频率一样，因此其路径一般说来，乃是一个以球心为中心的椭圆轨道（假定电子一直处于正电荷的球内！）．

1-7　汤姆孙原子中圆形轨道的量子化　按汤姆孙的氢原子模型，电子一直在均匀带正电的球内游动着，而此球作用于电子的合回复力为$\mathbf{F}=-K\mathbf{r}$，且在电荷分布区内，具有势能函数$V=\frac{1}{2}Kr^2$．课文的分析结果为穿过原子中心的谐振动．现在则来考虑电子的圆形轨道（当然是指电子处于正电荷分布区内的情形），并承认下述的量子条件：角动量mvr应是$h/2\pi$的整数倍，即为$nh/2\pi$．试证这种圆形轨道下的量子化能量为：

$$E_n = n\left(\frac{h}{2\pi}\right)\omega \qquad n=1,2,3\cdots$$

此处$\omega=(K/m)^{1/2}$是谐振子的经典角频率．假如这样的系统确实存在，那么，它的光谱会是什么样的呢?

1-8 *光子与无线电波* 一无线电台用1 MHz的频率广播着，总的辐射功率为5000 W

(a) 此辐射的波长如何?

(b) 组成此辐射的每个量子之能量是多少eV?每秒发射出多少光子?每振荡一周又发射出多少?

(c) 某无线电收音机必得有2 μW的辐射功率入射到天线上，才能形成可听的收音．为此，每秒需要多少个1 MHz的光子? 每一周需多少?

(d) 你对(b)(c)的答案是否表明，在这些情形下电磁辐射的粒子性是可以忽略的?

1-9 *光电效应中的时间延迟* 一束紫外光，强度为1.6×10^{-12} W(=10^7 eV/s)，突然投向一金属表面，则依光电效应而释放出电子来．光束的截面积为1 cm^2，而波长则相当于能量为10 eV的光子．金属的功函数为5 eV．那么，可以指望隔多久时间才会发生光电发射?

(a) 课文§1-6中所谈的那种估计，根据的是，在一个原子面积（原子半径=1 Å）上积聚功函数能量5 eV所需之时间.假定光束能量是均匀分布在光束的截面上的，试计算此时间有多长．

(b) 实际上，瑞利(L.Rayleigh)已示明[见Phil.Mag. **32**, 188 (1916)]，由(a)所得之估计过于悲观了些．在光的波长λ相当于原子的共振频率时，原子的有效面积约为λ^2.试依此计算一下经典的延迟时间．

(c) 至于此过程的量子图景，则光电发射可能是立即开始的，即在第一个光子一旦叩击发射表面时就开始了．但为了取得一个可与经典估计进行比较的时间，试计算能量为10 eV的光子相继抵达表面时的平均时间间隔．它也可作为发出光束与得到第一个光电子之间的平均时间延迟．

1-10 *铷的光电效应* 从金属铷($Z=57$)的表面释放出电子所需的阈光波长为3760 Å．

(a) 此金属的功函数是多少电子伏特?

(b) 当用2000 Å波长的紫外光照射此金属时，则所发射光电子的最大动能如何?

1-11 测定普朗克常数 当用多种波长的单色光照射真空中的钠金属之清洁表面时，遏止最大能量光电子所用的减速电势之观测值如下：

波长(Å)	2536	2830	3039	3302	3663	4358
减速电势(V)	2.60	2.11	1.81	1.47	1.10	0.57

试依此数据作图，使它们按光电方程的要求近似地处于一直线上，从而求出普朗克常数 h 的数值.

1-12 X射线管的电压与截止短波长 通常产生X射线连续谱的办法，是让电子在真空管中经过大电势差 V_0 的加速，而撞到由重金属制成的阳极上来产生的. 如课文中所述，且如图1-9所示，这样得出的X射线连续谱有着明锐的截止现象，即低于某波长 λ_0（其值取决于 V_0）时，便没有辐射产生了. 试计算 $V_0=40\,\mathrm{kV}$ 时的 λ_0 值. 假若计及该金属 4 eV 的功函数，那么答案应修正几何?

1-13 卢瑟福散射与核的大小 卢瑟福在说明盖革和马登 α 粒子散射实验结果时所用的点核模型，并不能正确说明最小间距小于核半径的那些碰撞实验结果. 这种切近碰撞的情形，发生于高能 α 粒子近乎是正碰并产生大角度散射的时候. 在32 MeV 能量的 α 粒子被金所散射的这种碰撞中，便发生了与卢瑟福散射公式的严重岐离.

(a) 作为核大小的一种粗略标示，试计算一下，32 MeV 的 α 粒子在与金核($Z=79$)的正碰撞中所能靠拢的最近距离. 金核的反冲忽略不计. 试定性论证一下，为什么在此计算中可以不考虑围绕着金核的那些电子，或者，我们应该不考虑吗?

(b) 金原子半径与(a)中得到的金核半径之比为何? 试将此比值，跟地球至太阳的平均距离($1.5\times10^{13}\,\mathrm{cm}$)与太阳半径($7.0\times10^{10}\,\mathrm{cm}$)之比值，作一比较.

(c) 在描绘原子的草图时，倘用 1 mm 半径的圆代表核，则按正确的比例，代表一个典型的玻尔电子轨道所需之圆有多大?

1-14 电离锂之跃迁能 能量在可见区内(约4000～7000 Å之间)的光子，使双重电离的锂 L^{++}（这是个类氢系统，其中心电荷等于 $3e$，但却只有一个电子）产生了 $n\to n+1$ 的跃迁. 试问，能发生这种跃迁的最低 n 值为何?

1-15 鉴定类氢系统 在某恒星的光谱中，观察到了一组有规律的紫外谱线系，即每四条谱线中，便有一条与氢的赖曼系的一条谱线相重合.

(a) 设若产生此光谱的原子被剥夺得只剩下一个电子了，则此元素是啥？

(b) 这个特殊谱系中波长最长的谱线是啥？

1-16 *单电子的铀原子* 中性的铀原子具有92个电子，它们围绕着含有92个质子的核.

(a) 已知氢的能量最低的玻尔半径是 $a_0 = 0.5$ Å，试以牛顿力学为基础，推算一下围绕着铀核的最小玻尔轨道半径之近似值为何.

(c) 倘若在一次剧烈的核事件中，铀核失去了全部92个电子. 这个裸核便从周围俘获了一个自由电子. 已知氢的电离能为13.6 eV，试推算一下铀核在俘获这第一个电子时，所能发出光子之最大能量的近似值为何.

(c) 试依牛顿力学，算出 U^{92} 的第一玻尔轨道之 v/c 值. 这就会告诉你，在这种问题中确该运用相对论动力学了.

1-17 *高度受激原子的大小*

(a) 试推导电子处于玻尔轨道 n 时氢原子的半径 r_n. 分别计算 $n = 50$，100，500时的答案.

(b) 课文中说过，如此高度受激态之间的跃迁业已观测到了. 例如，用射电望远镜在5009 MHz的频率处，就观测到了一条发射谱线①. 试证明，此系玻尔氢模型中由 $n = 110$ 跃迁至 $n = 109$ 的频率.

1-18 *弹性碰撞与夫兰克-赫兹实验* 在夫兰克-赫兹实验中，你可以观察到电子因与原子作非弹性碰撞所损失的能量，亦即在这种碰撞中，原子的内禀能发生了变化. 可是，远为多的一般情形乃是弹性碰撞，此时原子的内禀能并无变化. 但在分析夫兰克-赫兹实验的结果时，并没有计及电子在弹性碰撞中的能量损失. 何以不计及呢？试运用经典力学证明，电子在与汞原子(其原子量为201) 作弹性碰撞时所损失的最大动能，相对于夫兰克-赫兹实验中的能量损失而言，是非常之微小的. 假定汞原子在碰撞前是静止的.

1-19 *核的分立能级* 锂-7核的第一受激态高于基态约478 keV. 试问入射质子的动能最少应为多少，才能通过非弹性散射而激发出这个态来？在此问题中，如此轻的核，其反冲当然是重要的. 在正碰撞中，可以认为动量和总能量两者都守恒.

---

① B. Höglund, P. G. Mezger, Science 150, 339(1965).

1-20 标识X射线波长　某元素X射线的K_α谱线波长为 3.36 Å．试用式(1-27)，推断此元素为何？

1-21 吸收限与X射线发射波长　图1-18示出了，当X射线能量大到足以把电子从原子中某特定“壳层”释放出来时，铁和铅对X射线的吸收所呈现的锐增情形．

就元素钨($Z=74$)来说，K吸收限所对应的波长为0.178 Å，而L吸收限对应的波长则为1.14 Å．

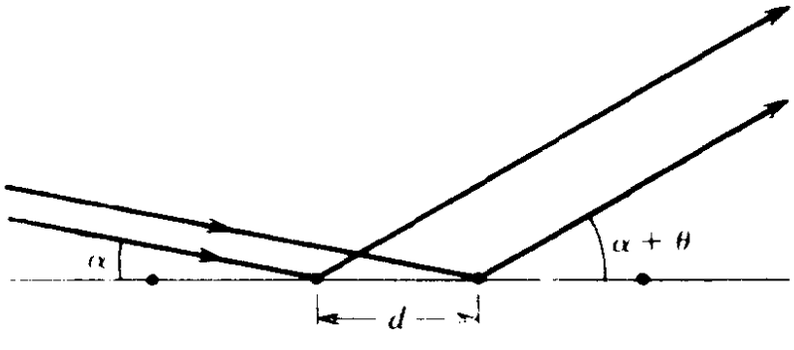
(a) 你预计钨发射的X射线之K_α谱线波长为何值？(观测值约为0.2 Å)

(b) 你预计此元素之K_β波长值为何？(参见图1-16)

1-22 由X射线测定出N及e　在§1-3我们介绍了，如何从法拉第(F)与由密里根实验测得的基元电荷e之比值，来找出阿伏伽德罗常数N的面知道了N，便可推得晶体内的原子间距了．

后来，J. A. Bearden于1931年想到可以反其道而行之，即把这个手续完全颠倒了过来．他们用刻痕光栅很精密地直接测出X射线的波长，于是可用布喇格的式(1-28)来求出原子间距d的绝对值，从而求出N来．最后，由比值F/N即得e了．其精确度较密里根的值高一个数量值．

提出人注目的特点，是用刻痕间隔数量级为0.001～0.01 mm(10^{-3}～10^{-5} m)的光栅，能对X射线波长(1～10 Å)进行很精确的测量(约至10分之一)．窍门在于使用掠入射(见图)．若具有一定波长的X射线在射向光栅时与表面成α角，并以$\alpha+\theta$角离开它，那么光程差便是



$$\delta = d[\cos\alpha - \cos(\alpha+\theta)]$$

(a) 若α及θ均很小，试证$\delta \approx d(\alpha\theta + \theta^2/2)$，因而在掠入射($\alpha \approx$

0)时便有

$$\delta = \frac{d}{2}\theta^2$$

(b) 令 $\delta = \lambda$，则得

$$\theta = \sqrt{\frac{2\lambda}{d}}$$

当 2 Å 波长的 X 射线射至每毫米 100 条刻痕的光栅时，试求 θ 的大小为多少.

(c) 倘若在照相底片上对 X 射线衍射象的位置能准确测量到 0.01 mm，那么，为使 X 射线波长的测量准确到 10^{-4} 分之一，则照相底片应距光栅多远？

1-23 核质量有限时的修正 在课文 §1-7 的分析中，曾假定核在电子绕行时是固定不动的，这就相当于认为质子的质量实际为无限大. 更正确的设想则应是，质子和电子围绕着它们共同的质量中心运转着. 这个效应当然可以加到 §1-7 的分析中去. 但较简便的算法，是运用角动量的量子化(§1-12)，并认为，只有质子和电子一起绕质量中心的总角动量为 $nh/2\pi$ (式 1-29)的那些圆形轨道，才是容许的.

(a) 试证，里德伯常数 R_H 的正确值为

$$R_H = \frac{M_p}{M_p + M_e} R_\infty$$

此处 R_∞ 为无限大核质量时的 R_H 值.

(b) 当分别用 R_∞ 及 R_H 来计算 $n = 2 \to n = 1$ 的"赖曼 α"跃迁(λ ≈1216 Å)时，则所得之波长差为何？

1-24 氘的光谱 氘是氢的同位素，原子量为 2. 氘核含有一个质子和一个中子，它们紧紧地结合在一起，结合能约为 2 MeV.

(a) 试写出氘的里德伯常数 R_D 之表示式. 核的质量可取为 $2M_p$ (见习题 1-23).

(b) 氢的里德伯常数(习题 1-23)和上面求出的氘的里德伯常数之相对差值 $(R_D - R_H)/R_H$ 为何？氢的任一谱线与氘光谱中相应谱线之间，波长上的相对差值又为何？

1-25 分子的转动能 作为双原子分子，例如 H_2 或 N_2 或 O_2 的一种模型，可考虑质量为 m 的两个质点，由长度为 r_0 的无质量的刚性棒连结着.

设若这分子绕垂直于棒且通过棒中点的轴旋转．试证，当运用角动量的玻尔量子化条件即式（1-29）时，即可算得转动能之量子化值为

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m r_0^2} \qquad n = 1, 2, 3\cdots\cdots$$

[注：量子力学对此系统的正确处理，将于§11-2和11-3中介绍．]

1-26 *μ原子和核的大小* 负μ子（μ^-）是一种粒子，其电荷与电子一样，但质量却较大($m = 207m_e$)．高速的μ子是在剧烈的核碰撞中产生的．这些μ子能在物质中减慢下来，并被俘获到物质原子核的周围轨道上绕行．如此形成的系统，在内层轨道上有负μ子运行着，便称为μ原子．平均说来，大约经过2微秒后，μ子就衰变成一个电子和两个中微子，从而破坏了这个μ原子．尽管它如此短命，μ原子仍可认为是稳定的，因为这个寿命已相当于μ子在玻尔轨道上，绕核运行了很多圈了．

由于μ子质量比电子大，它所处的内层轨道比任何电子的轨道，都要靠近核得多．这样，便能用μ原子来探求核的大小和结构了．

(a) 若中心电荷为Ze，试求μ第n个轨道半径r_n的表示式．将此式表成氢的第一玻尔电子轨道半径a_0的倍数．

(b) 上述(a)中μ子轨道的能量E_n之表式为何？试表达成氢原子中电子最低态能量的倍数．

(c) 设$Z = 13$(铝)，试计算$n = 2 \to n = 1$时，μ子X射线跃迁的能量keV值，以及波长的Å值．

(d) 对铜($Z = 29$)来说，$n = 2 \to n = 1$时μ子X射线跃迁的能量，显著地低于用点核计算所得的值，这就意味着核电荷向外分布到$n = 1$的轨道了．由此告诉我们铜核的半径为何？

在第一次世界大战结束之后，我对量子理论和波-粒二象性付出了大量的思考。……就是那个时候。我顿时有了灵感。爱因斯坦的波-粒二象性，乃是遍及整个物理世界的一种绝对普遍的现象。……这个新概念，也对原子内电子动量的量子化条件，第一次给出了波性的解释。

德布罗意（L. de Broglie）：*New Perspectives in Physics*（1962年）

我们想，既然我们是懂得光和X射线的正常反射的，那么，我们也就同样可以理解电子的反射了，只要把电子看作是波而不是粒子就行了。……这犹如一个人看到兔子在爬树，于是会说："是的，兔子干这行当倒确是件怪事，然而毕竟也确乎无需大惊小怪。猫是爬树的，因此，倘若兔子不过是一只猫的话，那我们便会完全理解它的行为了。"

戴维孙（C. J. Davisson），载于 Franklin Institute Journal（1928年）

第二章　粒子的波动性

§2-1　德布罗意假说

光具有普通粒子的某些性质这个事实，导致路易·德布罗意于1924年提出了光子乃是粒子的理论。在题为"试论光量子"的论文中，他阐述了把适于光子的普朗克-爱因斯坦关系式$E=h\nu$，和狭义相对论关于质-能相当性的普遍陈述$E=mc^2$，结合起来

所得出的结论[①]．在这番分析的基础上，他于是推测说，此理论应能适用于所有的粒子，这么一来，波动性便成为运动物体的普遍性质了．这是在没有支持性证据的情形下作出的假说，而且，看来也确乎和人们长期认可的粒子动力学的描述、大相迳庭．然而，正如人们很快认识了的，这个由德布罗意所提出的波动性，在通常的情况下是并不明显的．因此，只有建立起合适的条件才会观察到波动性，对此，我们即将介绍．

德布罗意上述分析的中心成果是任何具有动量 p 的粒子，都有相联系的波长 λ：

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{2-1}$$

对光子，已如第一章中式(1-16)所看过的，是直接把普朗克-爱因斯坦关系式 $E = h\nu$，与经典电磁波的关系式 $E = cp$ 相结合而得到的．即我们有

$$E = cp = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

由此立即可得 $\lambda = h/p$．德布罗意的假说，就是把式 (2-1) 应用于所有的粒子．

德布罗意自己对式 (2-1) 的推演不如上面介绍的这样简捷，但有某些特点倒是我们今后会感兴趣的．他开始时就认为每个光粒子，无论其量子能量多少，都具有一定的静质量 m_0．这里所说的静质量必定异常之小，因为在观测精度的范围内，所有各种能量(或动量)的光子，其速率都相等．[由相对论力学可知，静质量为 m_0 的粒子其速率和动量之间的关系是 $p = m_0 v(1 - v^2/c^2)^{-1/2}$，从而给出 $v/c = \{1 + (m_0 c/p)^2\}^{-1/2}$．]因此，对任何粒子说，倘 $p \gg m_0 c$，则得 $v \fallingdotseq c$．事实上，德布罗意认为可见光和无线电长

① L. de Broglie, Phil. Mag. **47**, 446 (1924).

波的速率之差不超过 1 %，从而推得m_0必小于10^{-44}g(见习题)．虽然如此，他仍假定这个静质量是存在的．因而，只要测量是足够精密的，那就会显示出，具有一定能量或频率的光子之速率v总是比c小些，哪怕只是小一点点．这种特殊样子的德布罗意理论，现已弃置不用了．无论实验上还是理论上，都没有证据表明光子的静质量不是零[①]．当然，我们不能排除这样的可能性，即未来的足够精细的测量，也许会要求我们修正自己的概念．

对实验室参照系中观测到的光子来说，我们有$E=h\nu$.而德布罗意则主张，我们也能在对光子是静止的参照系中，写出类似的方程，因为只要$m_0\neq 0$，$v<c$，这样的参照系统就是可能找到的．在此参照系中，光子的特征频率为ν_0，从而能量$h\nu_0$即等于其静能，即：

$$h\nu_0=m_0c^2 \tag{2-2}$$

而ν_0的存在便意味着光子具有某种特征振动，由下式所描述：

$$\xi_0\sim \sin 2\pi\nu_0 t_0$$

此处的t_0，乃是静止参照系中的时间．

现在从实验室参照系的观点来考虑这同一振动，而光子是以速率v相对此参照系运动着的．引用洛伦兹变换[②]，便有

$$t_0=\frac{1}{(1-\beta^2)^{1/2}}\left(t-\frac{vx}{c^2}\right)$$

式中$\beta=v/c$，于是，上述正弦式扰动便由下式来描述：

$$\xi(x,t)\sim \sin\frac{2\pi\nu_0}{(1-\beta^2)^{1/2}}\left(t-\frac{vx}{c^2}\right)$$

或是

① 关于给光子静质量定出严格上限的种种实验观测介绍，请参阅 A.S. Goldhaber, M. M. Nieto, Rev. Mod. Phys. 43, 277(1971)，以及 Scientific American 234 86 (May 1976).

② 例如参阅本丛书的《狭义相对论》卷本．

$$\xi(x,t)\sim \sin 2\pi\nu\left(t-\frac{x}{w}\right) \tag{2-3}$$

这是频率为ν、波速（相速）为w的波动方程，此处

$$\nu=\frac{\nu_0}{(1-\beta^2)^{1/2}} \tag{2-4}$$

以及

$$w=\frac{c^2}{v} \tag{2-5}$$

你当注意到，式(2-4)所给出的$h\nu$值，是与在实验室参照系中测得的光子总能量$E=mc^2$相等的，即

$$h\nu=\frac{h\nu_0}{(1-\beta^2)^{1/2}}=\frac{m_0c^2}{(1-\beta^2)^{1/2}}=mc^2$$

而由式(2-3)所描述的波扰动，其特征波长λ则是用波速w对频率ν的比值来描述的：

$$\lambda=\frac{w}{\nu}=\frac{c^2}{v}\frac{(1-\beta^2)^{1/2}}{v_0} \tag{2-6}$$

最后，运用式(2-2)及关系式$m=m_0/(1-\beta^2)^{1/2}$，便能得出德布罗意关于这些粒子的波长与动量的关系式．亦即从式(2-6)便有：

$$\lambda=\frac{hc^2}{v}\frac{(1-\beta^2)^{1/2}}{h\nu_0}=\frac{h(1-\beta^2)^{1/2}}{m_0v}=\frac{h}{mv}=\frac{h}{p} \tag{2-6a}$$

这样，我们就又建立起了式(2-1)，但其方式却使它能以适用于具有静质量的粒子了．我们等会儿再谈这个问题，现在先来说清楚德布罗意理论中的一个关键问题．

§2-2 德布罗意波和粒子速度

上面介绍的分析，虽说简单而直截了当，但从表面看来却是

有缺点的，以致要取消它作为物理理论的资格了．当粒子的速度为 $v(<c)$ 时，与它有关的波之速度 w 则为 c^2/v，却是大于 c 的．由此看来，粒子和它的波就必不可免地要分道扬镳了．可是德布罗意表明，情况并不如此．在波动理论中，一般说来，具有某个确定单一频率的波动，与诸如德布罗意提出的缔合于运动粒子的这种局部脉冲，两者的速率是不一样的．举例来说，如果你观察过海洋上的波浪，那就会看到，在一个区域内的各个波之振荡，由小增长至最大，尔后又再趋减小，如图2-1(a)所示．细心的观察还会表明，整个扰动（即“波群”）的最大处之运动速率，和它里面的各个波峰之速率并不相同．以水波的情形来说，可以看到各个波峰急速地向前穿过波群，它们的振幅由小变大后又减小下来．

分析这类现象所依据的是，任何局部的扰动或脉冲，均可视

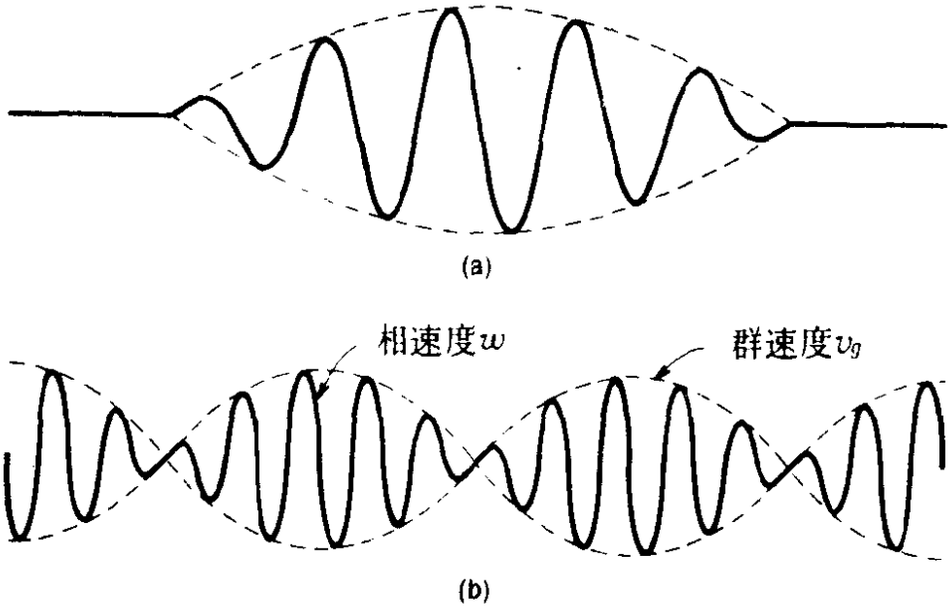


图 2-1　(a)波群的示意图．波群即是振幅宽大的那个区域．已用称为包络的虚线勾画出来了．波群里各个波峰的运动速率，是跟波群的速率不同的．(b)由两个纯正弦式波动叠加而成的一系列波群．波群以群速度移动，而各个波峰则以相速度移动．

为是由若干个不同频率的纯正弦波综合而成的[①]. 那么由此可推知，当这些纯正弦波的速率是随波长而变的，则合成起来的脉冲移动的速率即群速度，就会跟每个个别波动的特征速率即相速度颇不一样了. 为了以最简单的可能方式来阐明这项基本结论，现仅考虑由两个波长和频率稍有不同的正弦波叠加起来的结果. 在任一时刻，合成扰动都具有一系列的最大值，如图2-1(b)所示. 这些最大值是以群速度向前运动的. 我们可以通过写出这合成扰动的数学表示式，来直接算得此群速度.

沿着正 x 轴移动的正弦波之最简数学描述式是

$$y = A\sin(kx - \omega t)$$

式中 k 等于常说的波数 $2\pi/\lambda$，而 ω 则是角频率 $2\pi\nu$.

这样，两个相结合的波便可写为

$$y_1 = A\sin(kx - \omega t)$$

$$y_2 = A\sin[(k + \Delta k)x - (\omega + \Delta\omega)t]$$

它们各自的相速度为

$$w_1 = \frac{\omega}{k} \qquad w_2 = \frac{\omega + \Delta\omega}{k + \Delta k}$$

在 $\Delta\omega \ll \omega$ 和 $\Delta k \ll k$ 时，这两个相速度就几乎一样了. 而合成扰动便可写为[②]

$$\begin{aligned} y &= y_1 + y_2 \\ &= 2A\sin\left[\left(k + \frac{1}{2}\Delta k\right)x - \left(\omega + \frac{1}{2}\Delta\omega\right)t\right]\cos\left(\frac{\Delta k}{2}x - \frac{\Delta\omega}{2}t\right) \end{aligned} \tag{2-7}$$

这里，最后的因式 $\cos\frac{1}{2}(x\Delta k - t\Delta\omega)$，表述着合成波形振幅的调制. 这个调制包络的运动速度，便是群速度 v_g 了，参见图2-1(b).

① 这是傅里叶分析的基本结论. 请参阅，例如本丛书的《振动与波》卷本. 也可参看本书第八章中有关量子波包的分析.

② 此处要用到三角恒等式

$$\sin A + \sin B = 2\sin\frac{A + B}{2}\cos\frac{A - B}{2}$$

与任何前进波一样，这速度是由 t 的系数除以 x 的系数 而求得的．因此有

$$v_g=\frac{\Delta\omega}{\Delta k}$$

当参与合成的各波之间的频率差和波数差，以无限小为极限时，于是便有

$$\begin{aligned}&(\text{相速度})\quad w=\frac{\omega}{k}\\&(\text{群速度})\,v_g=\frac{d\omega}{dk}\end{aligned}\qquad(2\text{-}8)$$

现在，就来把这些结果应用于德布罗意波的叠加．由式(2-4)及(2-6)可得

$$\omega=2\pi\nu=\frac{\omega_0}{(1-\beta^2)^{1/2}};\qquad k=\frac{2\pi}{\lambda}=\frac{\beta\omega_0}{c(1-\beta^2)^{1/2}}$$

此处已使$2\pi\nu_0=\omega_0$了．把它们直接相除，即得相速度ω/k等于c/β或c^2/v，确与式(2-5) 相符．为求群速度，最简便的办法是先分别求出$d\omega/d\beta$和$dk/d\beta$：

$$\frac{d\omega}{d\beta}=\frac{\beta\omega_0}{(1-\beta^2)^{3/2}};\qquad\frac{dk}{d\beta}=\frac{\omega_0}{c(1-\beta^2)^{3/2}}$$

两者相除，于是得

$$\text{群速度}(v_g)=\frac{d\omega/d\beta}{dk/d\beta}=\beta c=v$$

这样，与粒子相关的波群，其速度恰好跟粒子自己的速度一样．因此，粒子和它的波群是一起向前运动的，我们无需担心它们会分开．

前已说过，德布罗意在阐明了这个光子理论以后，便大胆地提出它是普适可用的．他在1924年的论文中写道：

我们因而倾向于假定，任何运动物体都伴随着一个波动，而

且，不可能把物体的运动跟波的传播拆开来[1].

他是1924年11月在巴黎大学的博士论文中提出光子理论和上述假说的.而在对论文审查委员会的一位成员提出的问题进行答辩时，他提出，可以从晶体散射电子的这类衍射实验中，检测到这样的波[2]．然而，当时却什么工作也没做呢，这理论还只是动人的推测而已．关于此事尚有一段有趣的情节，即曾经就德布罗意假说的价值问题，征询过爱因斯坦的意见，而爱因斯坦认为，尽管此假说对真实粒子的可用性如何尚是一桩悬案，有待检定，但还是推荐德布罗意取得博士学位．几年以后，德布罗意因这项工作而荣获1929年的诺贝尔奖金．

§2-3 德布罗意波长的计算值

在本节中，我们要运用基本关系式 $\lambda = h/p$，来导出各种粒子德布罗意波长的简化公式．往后就会看到，这波长的值常能告诉我们，对运动的描述该是经典的呢，还是需要运用量子物理学才行．

通常我们希望知道的是具有给定动能的粒子之德布罗意波长为何．对于能量低到可略去相对论性效应的情形来说，动能为K和质量（静质量）为m_0的粒子之动量p是

$$p = (2m_0K)^{1/2}$$

于是，λ的式子便不难写出：

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0K)^{1/2}} \tag{2-9}$$

为了推演一个把相对论性和非相对论性两种情况都包括在内的公式，就得运用相对论中总能量E和线动量之间的关系

① L. de Broglie, 论文同前, $p.450$.

② 这项工作后来由戴维孙和革末完成了．见§2-4.

$$E^2 = E_0{}^2 + c^2 p^2$$

式中的E_0乃是粒子的静能($=m_0c^2$).而依定义，粒子之总能量等于动能加静能．于是有

$$(E_0 + K)^2 = E_0{}^2 + c^2 p^2$$

由此得

$$p = \frac{1}{c}(2E_0K + K^2)^{1/2}$$

故

$$\lambda = \frac{hc}{(2E_0K + K^2)^{1/2}} \tag{2-10}$$

对于很高动能的粒子，$K \gg E_0$，则式(2-10)简化为

$$\lambda = \frac{hc}{K} \tag{2-11}$$

藉助一点儿代数学，便能把式(2-10)转换成为计算德布罗意波长的普适公式了．大家知道，任何粒子能量的天然单位，就是它的静能E_0($=m_0c^2$).这样，用E_0去除式(2-10)中的分子和分母，便得到

$$\lambda = \frac{h/m_0c}{[2(K/E_0) + (K/E_0)^2]^{1/2}}$$

这使我们看出，对静质量为m_0的粒子而言，量h/m_0c乃是波长的特征单位λ_0.事实上，它就叫做康普顿波长，因为在康普顿效应（§1-6）的理论中，它是一个重要的参数．于是，可令

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{1}{[2(K/E_0) + (K/E_0)^2]^{1/2}} \tag{2-12}$$

图2-2示出了此关系式的图线，两轴都采用了对数标尺．在$K \ll m_0c^2$区域以及在$K \gg m_0c^2$区域，乃是两段斜率为常数的直线，而中间把它们连结起来的曲线，则差不多处于$0.1E_0 < K < 10E_0$的区域内．这两段直线的斜率，区别只在一个因子2，它们分别

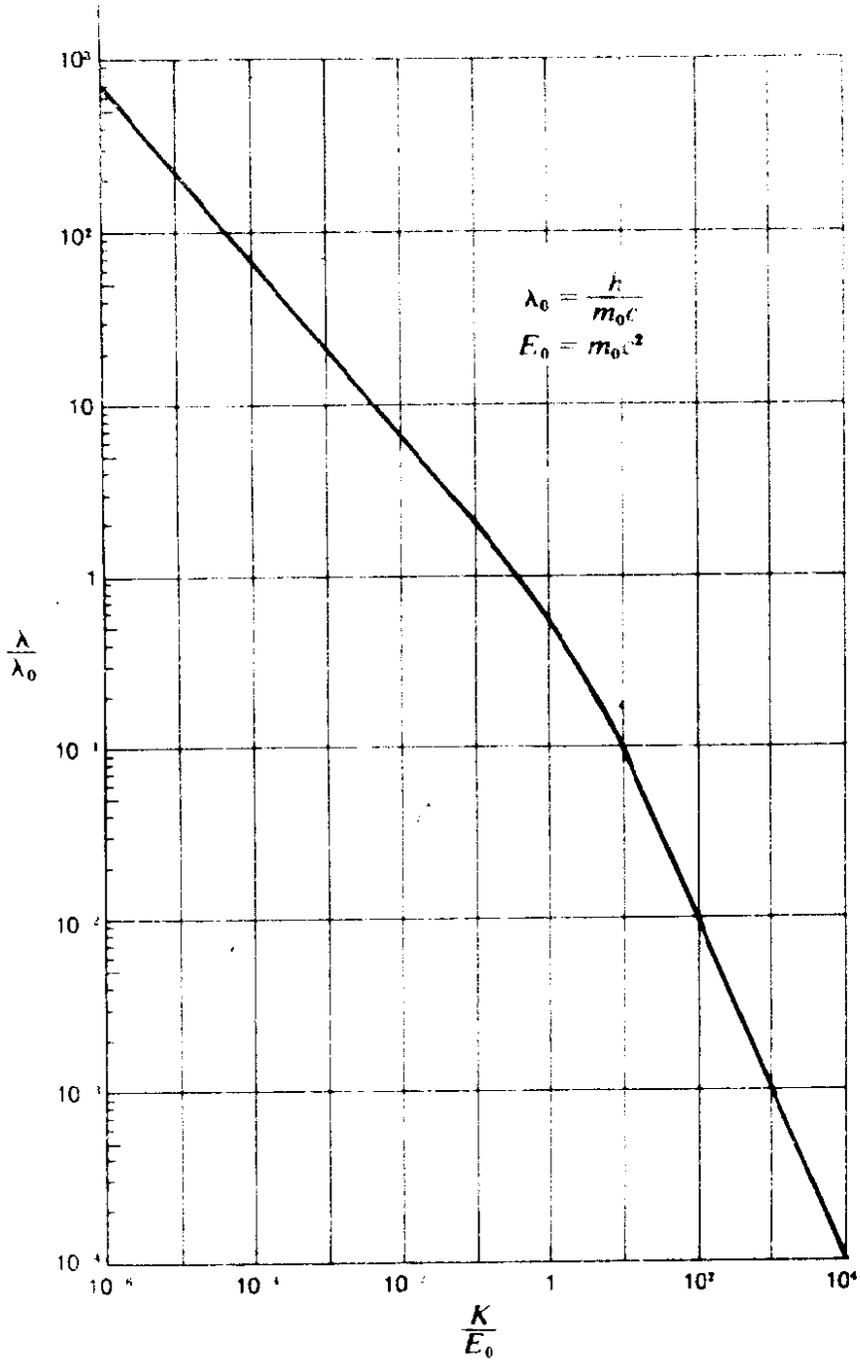


图 2-2　德布罗意波长是动能的函数．对电子而言，$\lambda_0 = 0.0243$ Å 且 $E_0 = 0.511$ MeV，至于质子和中子，则 $\lambda_0 = 1.32 \times 10^{-5}$ Å $= 1.32$ F，而 $E_0 = 939$ MeV．

相当于$K \ll E_0$时的$\lambda \sim K^{-\frac{1}{2}}$（式2-9），以及$K \gg E_0$时的$\lambda \sim K^{-1}$（式2-11）.

表2-1中列出了德布罗意波长数值的几个例子. 参看本章末关于这类计算的习题.

表 2-1 德布罗意波长

粒 子		λ值*
电子，动能为	1eV	12.2 Å
	100eV	1.2 Å
	10^4eV	0.12 Å
质子，动能为	1keV	0.009 Å (=900 F)
	1MeV	28.6 F
	1GeV	0.73 F
热中子（T 300K）		1.5 Å（平均）
中子，动能为	10MeV	9.0 F
He原子T 300K		0.75 Å（平均）

* 1 Å $=10^{-8}$cm，1 F $=10^{-13}$cm $=10^{-5}$ Å

§ 2-4 戴维孙-革末实验

1925年，贝耳电话公司实验室的戴维孙和革末，在使用镍多晶体研究晶面对电子的散射时，一桩意外事故导致了他们的闻名成果. 由于在镍靶尚处于灼热的时候就让真空系统曝露于大气，从而使靶氧化了. 为了试图使氧化镍变回成镍，他们把它先置于氢中加热，尔后又在真空中加热. 在这个过程中，他们无意中已把它从多晶的集合体，变成了几块大晶体. 这样，电子散射的特点就大不一样了，在一些特定的角度上显示出新的强烈反射. 在这个事实的启发下，他们于是有意识地采用单晶体作靶，从而发现了恰是德布罗意粒子波假说所预言的那种品性，虽然他们当时

尚不知晓德布罗意发表了这个理论[①].

图2-3(a)示出了实验装置基本概貌的示意图. 电子束垂直射至镍晶体的表面. 由收集器来接收那些与法线成某个ϕ角（或与入射线成$\pi-\phi$角）的电子. 晶体还可以绕入射线转动. 电子是经历了几十伏加速的.

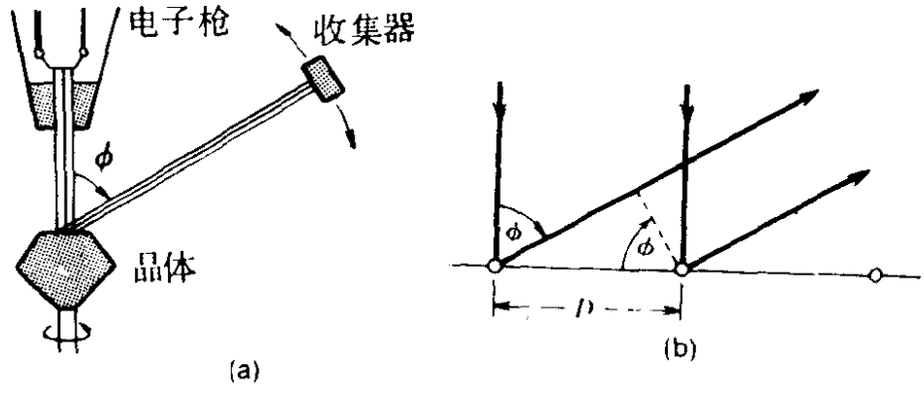


图 2-3 (a)戴维孙和革末所用仪器的示意图. (b)晶面原子平行排列的侧面图. 诸行的间距为D, 它们垂直于入射和散射电子束所构成的平面. 产生相长干涉的条件为$\lambda=D\sin\phi$.

戴维孙和革末发现，经受了54 V加速的电子，在$\phi=50°$处有特别强烈的反射，而此晶体的切割和取向，是使表面上的原子成一行行等距离的排列，且使诸行原子与入射和反射电子束所构成的平面相垂直，亦即图2-3(b)中的诸行原子是与纸面相垂直的. 这些数据，通常都用极坐标的图线来表述，由原点在某方向上至曲线的距离，便是该方向上散射强度的相对大小. 这情形示于图2-4,还一并画出了较常用的散射强度对ϕ的图线.

这种强烈的反射，呈现出象波动似的现象，是完全不能指望由经典的电子图象得出来的. 要对德布罗意假说及其关于电子波

① C. Davisson, L. H. Germer, Phys. Rev. 30, 707(1927).参看影片Matter Waves,编者Alan Holden(以及革末),1965年麻省牛顿城EDC, Inc.(Education Development Center, Inc.)摄制.

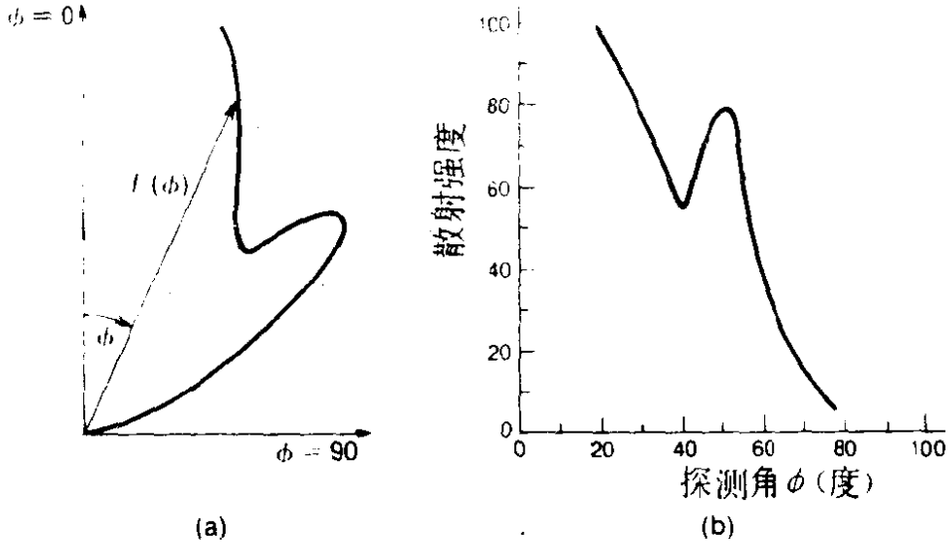


图 2-4 根据戴维孙和革末的数据，经历了54 V加速的电子，其散射强度与探测角的函数关系.(a)极坐标图形，其中从原点沿某方向至曲线的距离，是与该方向上的强度成正比的.(b)同样数据的笛卡儿图形. 强度的标度是任意的，但在两图中则相同.

长的表达式作出验证，就得采用类似于§1-11中对X射线所用的那种分析法. 从X射线散射实验，业已得知各行原子的间距D为2.15Å，那么，采用类似于对X射线的分析结果即式(1-28)，便可算得电子的波长了. 晶面上相邻原子所散射的波相互加强的条件为（见图2-3b)

$$\lambda = D\sin\phi \tag{2-13}$$

代入具体数值，得

$$\lambda = 2.15\sin 50^\circ = 2.15 \times 0.766 = 1.65\,\text{Å}$$

现在电子经历了电势差V加速，获得的动能K等于Ve，此e即基元电量. 于是，在低能电子的情形下，依式（2-9）则有

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0 Ve)^{1/2}}$$

将具体数值代入便得

$$\lambda(\text{Å}) = \left(\frac{150}{V}\right)^{1/2} \quad (V\text{的单位为伏特})$$

当$V = 54$ V时，得出

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{54}} = \sqrt{2.78} = 1.66\ \text{Å}$$

这跟实验结果相符得真好！图2-5示出了系统研究的结果，这是戴维孙和革末后来利用待测电子波长对加速电压的依赖关系，为检验德布罗意关系式而做的工作.此项研究在实验误差的范围内，证实了德布罗意关系式.

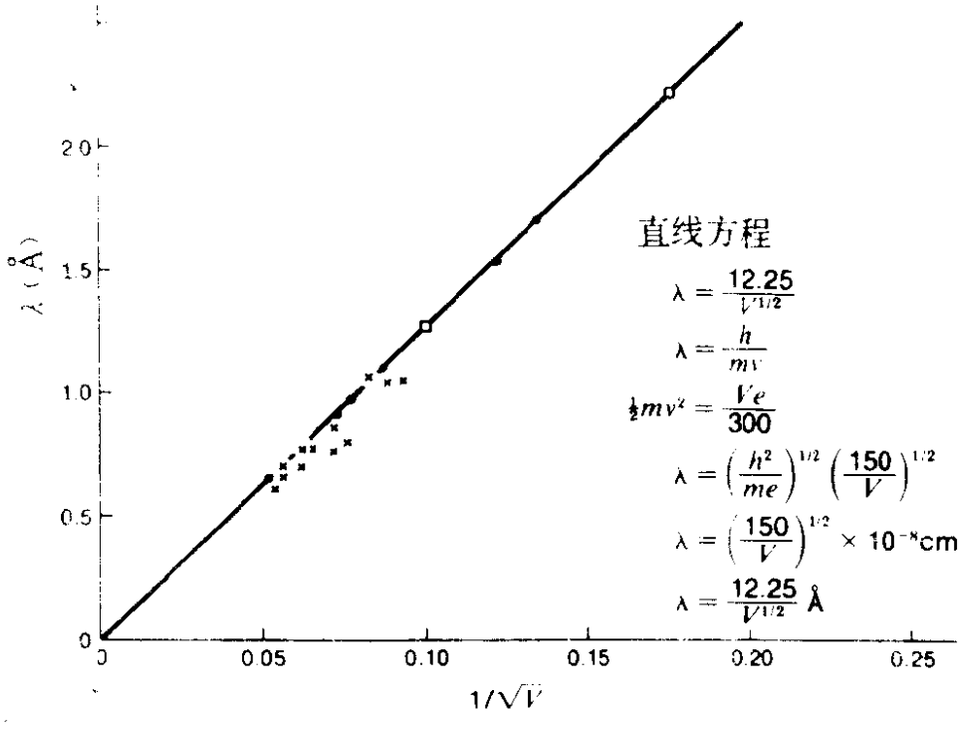


图 2-5 德布罗意公式$\lambda = h/p$应用于电子时的实验检测结果．横标是$1/\sqrt{V}$，此处V为加速电压．纵标乃是从衍射实验观测到的波长．实线是德布罗意关系式$\lambda = \sqrt{150}/\sqrt{V}$的理论预期线.[此图引自 *Nobel Lectures, Physics*（诺贝尔授奖仪式演讲集，物理学卷）1965年阿姆斯特丹及纽约Elsevier版，版权属诺贝尔基金会.]

可是，这儿还有文章呢．倘若此效应仅取决于晶面的原子行列，那就可以让电子经历任意的加速电压，而在ϕ值等于$\sin^{-1}(\lambda/D)$的角度上得到强烈的衍射峰值．然而事实上，衍射峰值对于加速电压，因而对于电子能量却是非常敏感的．若所用的电子能量很不同于54 eV时，衍射强度便大为减弱，如图2-6所示．欲充分理解这些结果，那就还需考虑表面以下诸行原子的有关过程才行，这其实跟X射线衍射一样，乃是三维点阵的衍射问题．下一节是专为那些想对此问题作较深入了解的读者们写的，我们将讨论这个问题，以及此过程中别的一些详情．

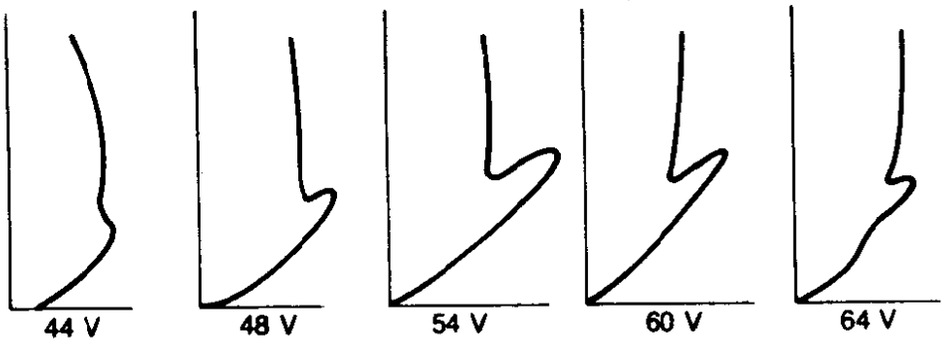


图 2-6　散射强度的极坐标标绘图，表明衍射图样依赖于加速电压．(根据戴维孙和革末的数据．)

§2-5　戴维孙-革末实验的补充介绍

在第一章中介绍X射线衍射时我们说过，波被原子点阵散射向某些优先的方向，这乃是含有大量原子的诸平行平面共同合作的结果，而观察到的这个散射，就相当于由这些平面的加强性反射形成的，所遵从的条件即是布喇格方程：

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (n=1,2,3\cdots\cdots)$$

现以此为基础，便可对戴维孙-革末的实验结果作出更清楚的说明了．在此实验中，入射电子束与晶体表面相垂直．现设想电子束穿进了晶

体而和一组反射平面相遇，见图(2-7)[①]. 晶体表面层中的每个原子，皆分处于这组平面中的一个平面上. 若这组平面与表面成 α 角，那么平面间距 d 与表面层中原子间距 D 的关系是

$$d = D\sin\alpha$$

而入射束与反射平面的夹角 θ，由于电子是垂直入射至晶面的，故恰为 $\pi/2-\alpha$，于是布喇格条件可写为[②]

$$2d\sin\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)=2d\cos\alpha=n\lambda$$

将前式之 d 代入，则有

$$2D\sin\alpha\cos\alpha=n\lambda$$

或

$$D\sin 2\alpha=n\lambda$$

然而 2α 恰为入射和反射电子束之间的夹角 ϕ. 故可得

$$D\sin\phi=n\lambda \qquad (2\text{-}14)$$

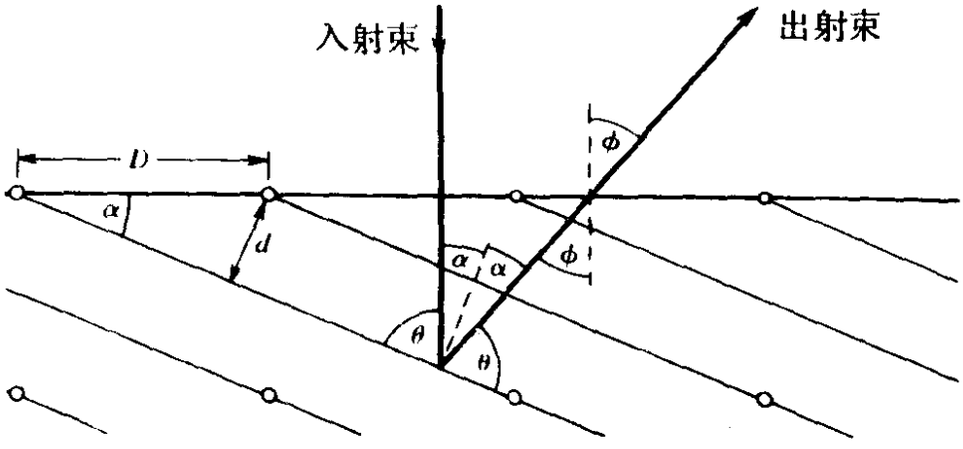


图 2-7　一组与晶面相交 α 角的平行平面之侧视图.

此式在 $n=1$ 时，便得出原先的式(2-13)来了. 先前的式子只是用了表面的原子推得的，而式(2-14)则计及了表面下的三维结构. 但有趣的是，大家看到，在最终形式的方程中，对晶体内部结构的依赖却隐退不见了，只留下了对表面原子间距 D 的依赖.

① 这些低能电子实际上穿入得并不很深，其后果将在后面讨论.

② 此外暂不考虑电子进入晶体时波长变化；见本节末的讨论.

然而，如前所述，当改变了电子能量时，内部结构的问题肯定是要出现的．这时的波长 λ 也改变了．若仅按式(2-14)，则可指望此举只是导致 ϕ 角改变，以满足方程 $D\sin\phi = n\lambda$．可是，依照反射平面的概念来看，在正入射的情形下，ϕ 值是由反射平面的角来决定的．倘若在角 $\alpha = \phi/2$ 处〔此 $\phi = \arcsin(\lambda/D)$〕并没有晶体的平面，那么，在此波长和角度下，就观察不到强烈的反射了．这便是图 2-6 中反射最大值的大小随加速电压而变的原因．如此说来，由于表面下原子所具的重要作用，使得式 (2-14) 只是产生强反射束的必要条件而非充分条件．对于给定波长而欲寻求正确角度的问题，我们不妨改换成为，固定角度不变而来变动波长．于是式 (2-14) 可写为

$$\lambda = \frac{D\sin\phi}{n} = \frac{D\sin 2\alpha}{n}$$

由于 λ 正比于 $V^{-1/2}$，此处 V 即加速电压，那么，作出角 ϕ 处的反射强度对 $V^{-1/2}(\sim 1/\lambda)$ 的图线，就会现出和整数 n 之各相继值相应的一系列等距的锐锋来了．戴维孙和革末证实了这一点，见图2-8．

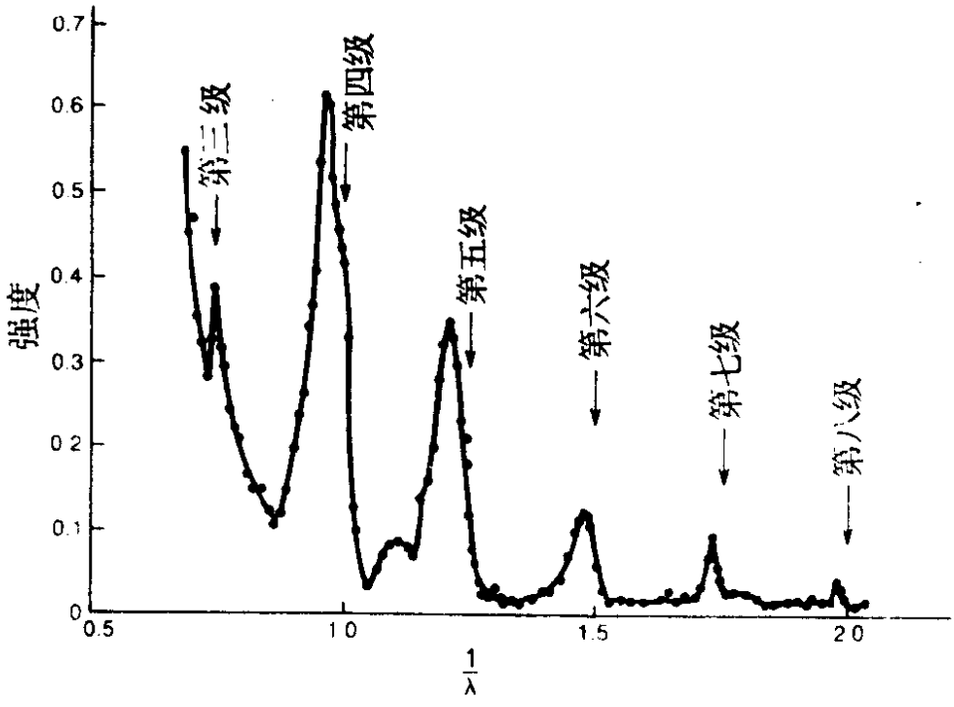


图 2-8　反射电子束强度随波长而变的情形．实际上，这些数据是在电子源与法线成10°，而探测器置于接收正常反射电子处的情况下获得的．该预期最大值跟观测值之间的微小差异，是因晶面处的折射引起的，在入射束不垂直于表面的情形下，这确实会影响最大值的位置的．〔仿自C．Davisson, L．H．Germer，Proc．Natl．Acad．Sci．14，619(1928)．〕

真正使人大感惊异的是，戴维孙-革末实验居然把晶体内部较深层次的影响，暴露得如此清楚无遗，因为他们所用的电子能量约为30～600eV，不可能在固体中穿过许多个原子间距的．这是对比于高穿透力的X射线来说的．人们不难想到，布喇格反射角既是由一系列反射平面共同完出的，那么，其明锐程度必定取决于这些平面的数目何如．在波长和晶体都相同的情况下，X射线衍射图样中单个斑点所张之角度，远比戴维孙-革末实验中电子衍射峰值所张之角为小，而这种差别至少可以有理由部分地归之于，两种情形下所涉及的原子平面数目很不相同．读者自己可以对此问题进行更细致的理论考虑．

上述对戴维孙-革末实验的分析仍未尽善．它没有谈到一个本应提及的特性，虽则从另方面来说，这对于式(2-14)所表述的特殊最终结果并没有影响．此特性即是，在电子进入镍晶体时，它的动能增大了．这是因为，对电子言，金属内部是负的势能区．其明证之一，便是金属内的电子很难逃逸出来，这在前面§1-6光电效应中已介绍过了，而功函数即是这困难程度的定量量度．那么，入射电子动能的增大，意味着其德布罗意波长减小了．而从真空进入介质时波长改变了，这便意味着发生了折射，一如光从空气射入玻璃时那样．除垂直入射外，入射束与出射束在方向上的变更，均按斯涅耳定律进行，且以折射率描述之．下面的计算表明，只要入射束垂直射向晶面，则应用式(2-14)这最终公式于入射电子之德布罗意波长，是不受折射现象影响的．

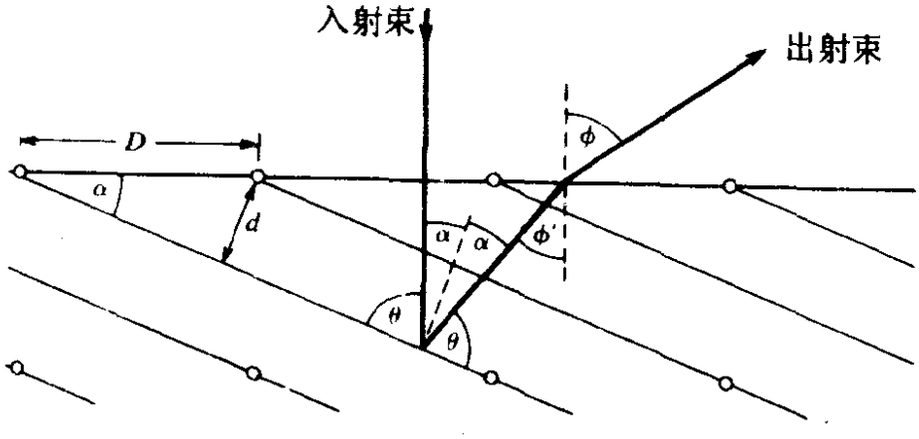


图 2-9　对布喇格反射的分析，此处计及了入射束在穿过晶体表面时，波长的变更．

由于入射束是垂直射入晶体的，故它并不偏折，见图2-9.布喇格反射所产生的反射束，与晶面的法线形成交角 $\phi' = 2\alpha$. 而折射却使出射的衍射束，与入射束构成了 ϕ 角(仅用以前的符号). 现在，布喇格反射条件是由晶体内的波长 λ' 来决定的，故得

$$2d\sin\theta = n\lambda'$$

或

$$2d\cos\alpha = n\lambda'$$

并且，和以前一样，$d = D\sin\alpha$，故有

$$n\lambda' = 2D\sin\alpha\cos\alpha = D\sin 2\alpha$$

但

$$2\alpha = \phi'$$

所以

$$n\lambda' = D\sin\phi'$$

然而，按斯涅耳折射定律(图2-10)，射束方向在表面处的变更与两介质内波长的关系为

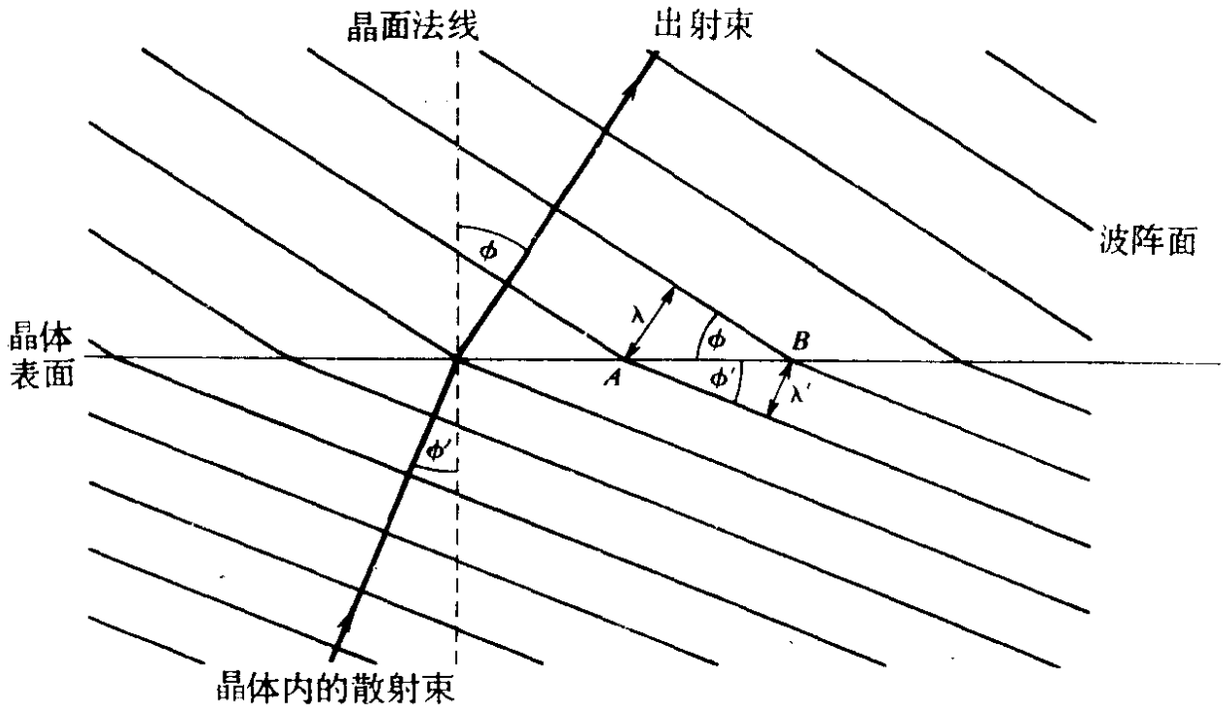


图 2-10　电子的德布罗意波在晶面处的折射. 由于相速度在晶体外高于晶体内，故波阵面在穿过晶面时偏折了. 线段 AB 等于 $\lambda'/\sin\phi'$，也等于 $\lambda/\sin\phi$. 故有 $\dfrac{\sin\phi}{\sin\phi'} = \dfrac{\lambda}{\lambda'}$.

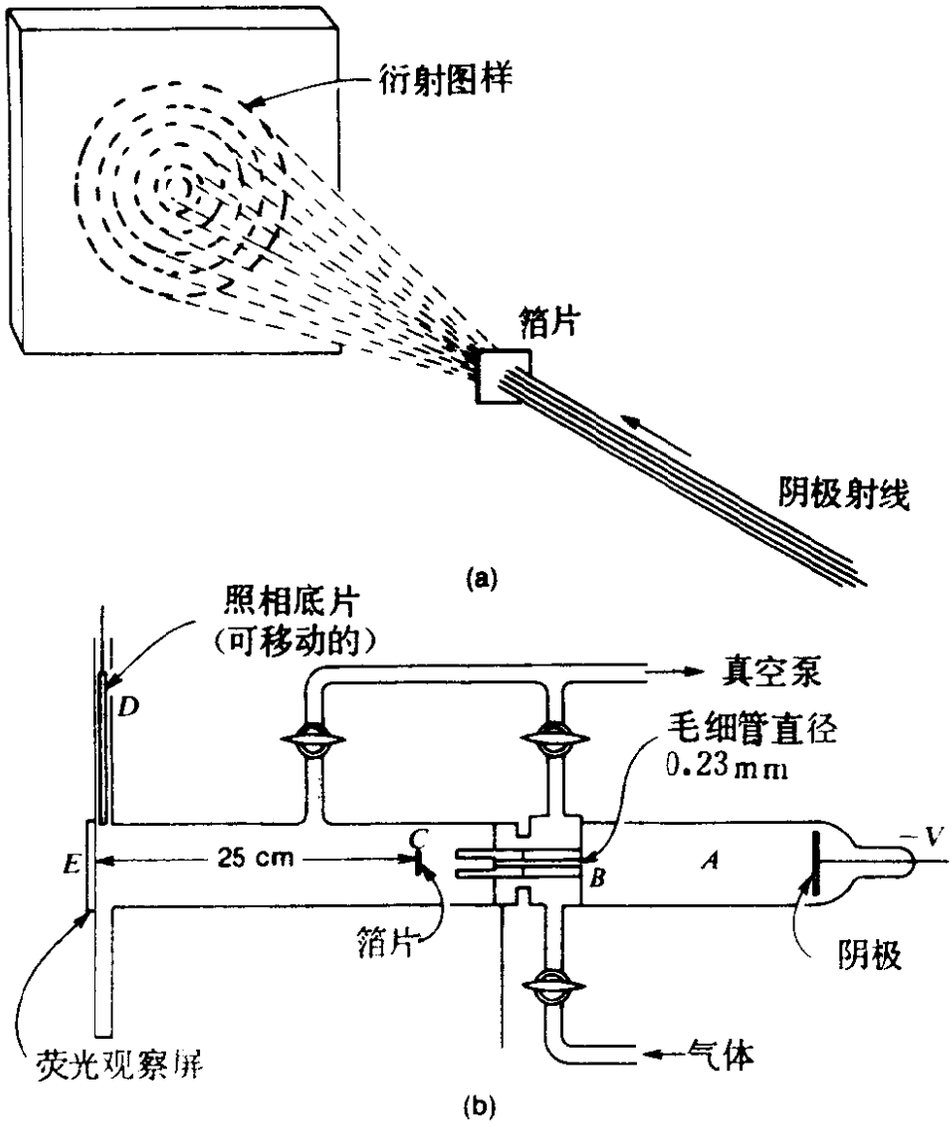


图 2-11 (a)由于汤姆孙的箔片是由许多微晶的集合体组成的，衍射图样便是一些同心圆，而不是象使用一片单晶时得出的那些单个斑点。[试回顾一下图1-19(b)单晶体的X射线衍射图样。](b)G. P. 汤姆孙的电子衍射仪。阴极射线产生于A管中，穿过毛细管B而撞向薄箔片C，透射的电子轰击在荧光屏上，或轰击在可下落至插口内的照相底片D上。整个仪器在实验期间抽成真空。[仿自G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc., A117, 600(1928).]

$$\frac{\sin\phi}{\sin\phi'}=\frac{\lambda}{\lambda'} \quad 或 \quad \frac{\sin\phi'}{\lambda'}=\frac{\sin\phi}{\lambda}$$

于是$D\sin\phi=n\lambda$，恰如以前的一样．所以，在垂直入射的情形下分析反射的衍射图样时，并不需要考虑电子在进入固体时波长的变化．但在非垂直入射时，折射效应就一定会影响观测结果的．图2-8中，强度最大值的预期位置和观测位置之间的微小偏移，就是由于电子在镍晶体表面处的折射造成的．

总之，戴维孙-革末实验证实了低能电子波长的德布罗意关系式，虽然在解释他们的观测结果时需要费点儿心思．

§2-6 电子波动性的进一步证据

G．P．汤姆孙实验　我们在第一章介绍了，英国物理学家J.J.汤姆孙在1897年如何测出自由电子的e/m值，从而使电子被认为是一种有着确定性质的粒子．到了1927和1928年，他的儿子G．P．汤姆孙所宣布的实验结果，同样清楚地证明了这些粒子的波动性．他的实验跟戴维孙和革末的实验，主要区别有二：

1．电子能量不是30～600eV，而是10～40keV．这即是说德布罗意波长不是1 Å，而是约为0.1Å．高的能量还意味着，电子完全能够透过薄的(约1000Å)固体材料箔，从而能在透射而不是在反射中进行观测．

2．衍射物不再是一块单晶而是一团微晶，其中各个晶体的取向是无规则的，从而大致具备了所有可能的取向．这么一来，就某一电子能量或波长而言，总有一些微晶的取向满足了某个反射平面的布喇格条件的．于是，衍射图样的样子便成为一些同心圆了，见图2-11(a).此方法现已成了一项广为采用的技术，名曰粉末法，用以对粉末状或微晶状材料进行X射线分析．

实际装置(图2-11)与戴维孙-革末的最大不同处，在于散射束是由散射箔另侧的照相底片来接收的．角偏折（近似为λ/d）的

数量级约为0.1 rad或5°，故对于在箔前例如10cm处放置的底片来说，可望形成半径约为1cm的衍射圈. 汤姆孙的实验就是在这样的条件下进行的，图2-12(a)示出了其成果之一例. 图2-12(b)示出了电子衍射和X射线衍射的极端相似性，此乃一幅复合照片，是用给定箔片对X射线和波长相仿的电子所产生的环形图样，拼配起来的，只在放大照片时作了适当调整，以使两者的尺寸一样. 图2-11(c)示出了磁场对电子衍射图样所产生的畸变，这是一种具有决定性的和令人信服的示例，说明这种衍射现象只跟带电的电子有关，而不是由于可能认为粒子缔合着的电磁波或别的什么波，所造成的.

G. P. 汤姆孙的成果验明，德布罗意关系式在[illegible]的实验范围内，能够适用于这般高能的电子. 汤姆孙因这些研究成果于1937年和戴维孙一起，荣获了诺贝尔奖金.

极近角衍射和狭缝衍射 由于电子显微镜的发展，电子束都已得极好，能量又高度单一，从而获得了一些堪与光学衍射现象相媲美的电子波动性之明证. 图2-13是电子和可见光的直棱边衍射图样的直接对比. 和图2-12(b)一样，这两幅衍射图样[illegible]

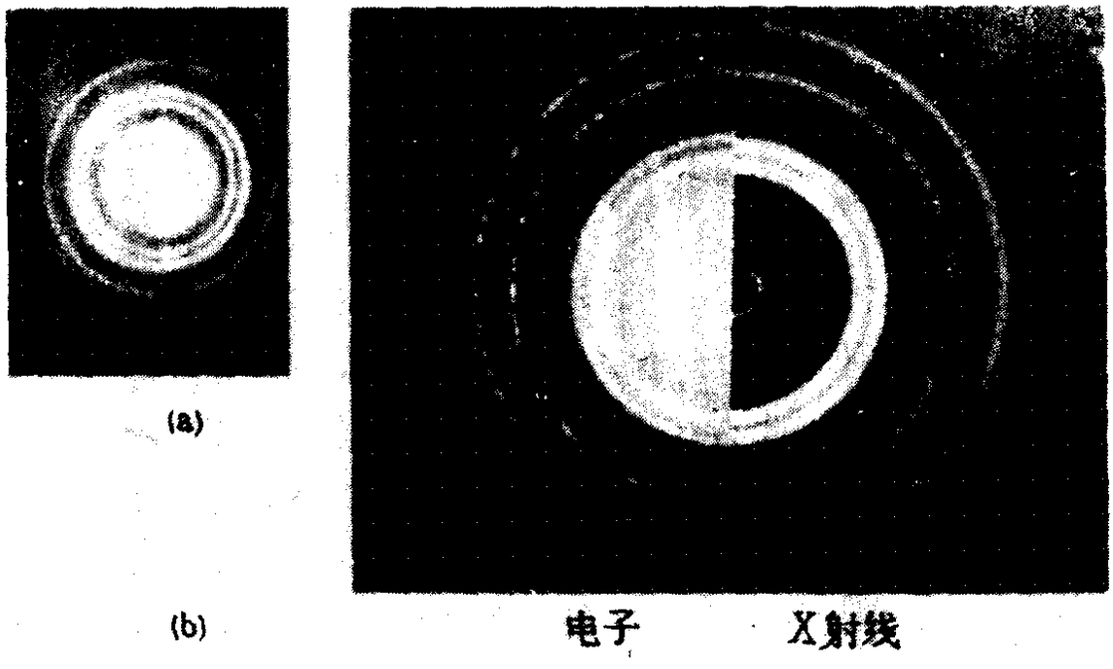




图 2-12 (a)G．P．汤姆孙用金箔为靶得到的电子衍射图样．(b)这是一幅复合照片，示出由X射线和波长相仿的电子对铝箔所产生的衍射图样．(c) 40 keV的电子穿过氧化锌粉末而产生的衍射图样．图样上的畸变，是由一块小磁铁造成的，它位于样品和照相底片之间．而X射线衍射图样是不会受磁场之影响的！〔照片由 Darwin W．Smith博士摄制．〕

是大不一样的，因为电子波长比这儿的光波波长要短得多．电子图样放大的倍级为1000，而照片上的斑粒表明，原衍射条纹大抵与照相乳胶的分辨限度（$=0.2\mu m$）相近．

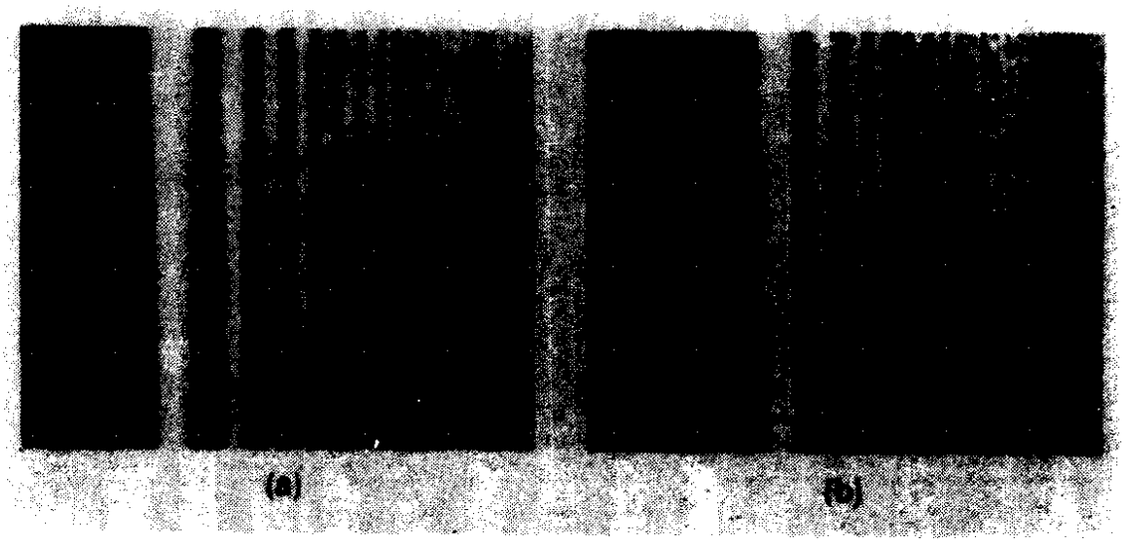


图 2-13　直棱边衍射图样. (a) $\lambda=5000$ Å 可见光产生的图样. 〔引自Joseph Valasek: *Introduction to Theoretical and Experimental Optics* 1949年纽约板. (b) $\lambda=0.05$ Å 的35keV 电子产生的图样，此处的直棱边乃一小块MgO晶体. 〔引自H. Raether: *Hundbuch der Physik*第32卷 *Elektroninterferenzen*, 1957年柏林 Springer - Verlag)版.〕

给人印象最深的电子波性之明证，乃是C. Jönsson运用铜箔中形成的微缝系统所得出的干涉图样①. 缝宽为0.5 μm，缝距为 1 ～ 2 μm，实验时用的是50keV 的电子，波长约为0.05 Å，较可见光约短10^5倍. 干涉条纹形成在离缝35 cm远的地方. 这套装量，除波长较短、缝距较小外，几乎与1803年托马斯·杨(Thomas Young)首次证实光之波动性的著名双缝干涉实验装量一样. 设缝距为d，缝至条纹图样平面的距离是D, 如图2-14(a)所示，则相邻条纹间的距离s为（见习题）

$$s=\frac{D\lambda}{d}$$

令$D=35$ cm，$\lambda=0.05$ Å，$d=2\times10^{-4}$ cm，则得$s=10^{-4}$

① Claus Jönsson, Z. Phys. 161 454(1961)。可参阅D. Brandt, S. Hirschi的编译文，载于Am. J. Phys. 42, 5(1974).

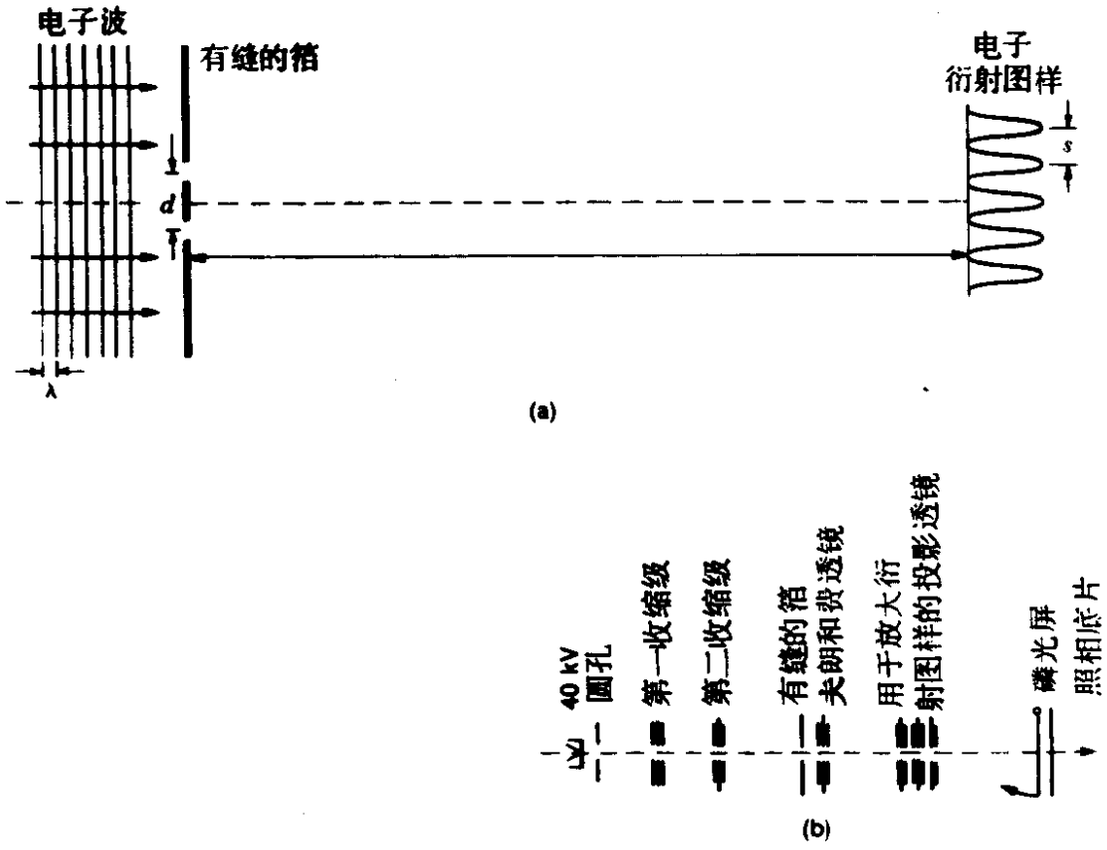


图 2-14(a)类比于杨氏双缝实验的电子衍射．(b) Jönsson的实际装置，含有用于放大细密条纹图样的静电透镜．〔注：此图并非按比例画的．〕

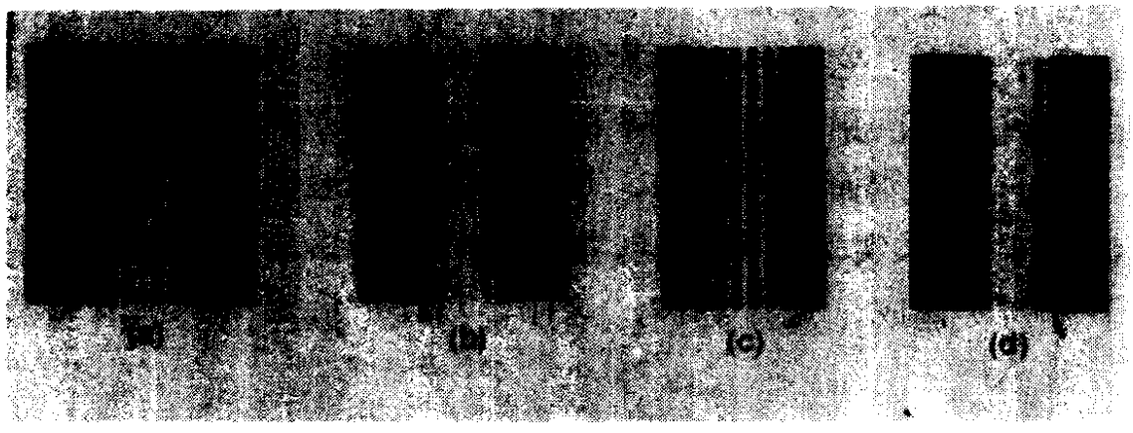


图 2-15 Jönsson获得的电子之多缝衍射图样．(a)双缝图样，(b)三缝图样，(b)四缝图样，(d)五缝图样．

$m = 1\ \mu m$. 可见，条纹图样是极其微小的. 所以，在Jönsson的实际实验中，为了放大这些条纹，便在缝与屏之间安置了些静电透镜，见图2-14(b).

Jönsson用2至5个缝的系统获得了这样的电子干涉条纹图样，其中一些选示于图2-15中.

§2-7 中性原子和分子的波动性

普通原子的波动性之证明，是艾斯特曼(Estermann)、斯特恩(Stern)以及他们的同事们，于1930年左近取得的①. 此项技术基本上仍是戴维孙和革末的，只是这时已不可能把原子束加速至某一选定的能量了. 现在则需立足于分子速度的平衡热分布. 于是所涉及的能量，仅具0.03 eV 的数量级，而依§2-3所述，这对于低原子量的原子来说，意味着波长为1 Å级，约相当于100 eV 的电子或10 keV 的X射线.

实验是用氦原子束或中性氢分子束，射至氟化锂单晶体上来做的. 探测器是一个极灵敏的流体压力计，当原子束穿过真空系统而射进探测器时，它便记录到了压力的一次增加. 探测器是这样装置的，可使它在和入射角相等的角度 θ 处(实际是18.5°)，接收到来自晶面的原子，见图2-16(a)，但它又可绕通过晶体的竖直轴转动而改变其方位角 ϕ. 在 $\phi = 0$ 时，入射束和反射束处于同一竖直平面内，它们与水平面构成相等而相反的 θ 角. 图2-16(b)示出了散射（反射）强度对 ϕ 的图线，此时 θ 保持恒定.

原子以热能而穿入晶体，是完全微不足道的. 所以，这情形跟戴维孙-革末实验大不一样，散射确实只由组成晶体顶面的二维原子阵列所造成，见图2-17. 这样，对任一给定 λ 都能获得衍射

① I. Estermann, O. Stern, Z. Phys. 61, 95(1930). 以及O. Stern. Phys. Z, 31, 953(1930).

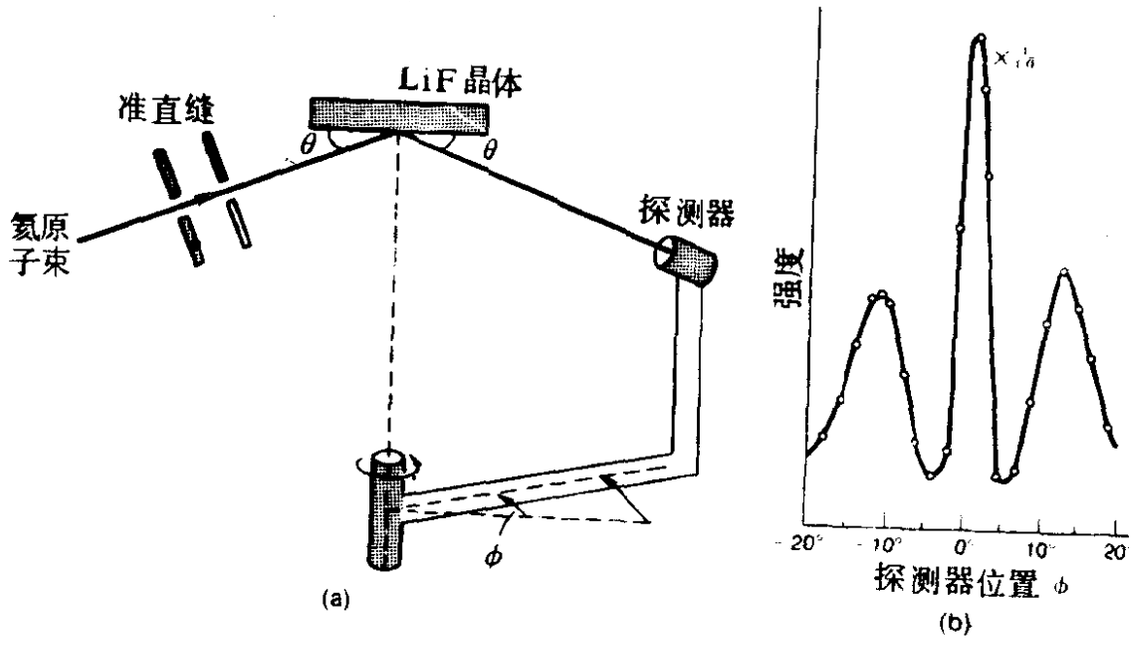


图 2-16 (a)斯特恩等人研究中性氦原子对晶体衍射时所用的实验装置.(b)实验结果表明，除中央反射峰值($\phi=0°$)外，尚有第一级的衍射峰值($\phi=11°$)，实验中的$\theta=18.5°$.

峰，而不同的λ(亦即原子速度)，则使衍射最大值的角偏折也不同．该实验所用之θ值甚小，其$\cos\theta=0.95$，此时获得衍射峰值的条件就极近于为$\lambda=D\sin\phi$．

在后来的一些实验中，斯特恩等人改进了仪器，添加了一个原子速度选择器.它由两个同样的轮子组成，于轮沿附近刻了400多个径向的缝，两轮装于同一转轴上而稍微隔开一点间距，见图2-18(a).变更轮子的转速,就能选定自由穿过系统的原子之速率，从而可把晶体对原子的衍射作为速度之函数来进行研究了．图2-18(b)示出的衍射峰的方位角,是机械斩束器旋转频率的函数．当此频率增加时，所选粒子的速度也高，因而波长较短，使峰值移向较小的ϕ值．由此，在1～2%的实验误差范围内，以氦原子验证了德布罗意关系式．

用中性原子来验证德布罗意关系式，不仅是实验上的一项精

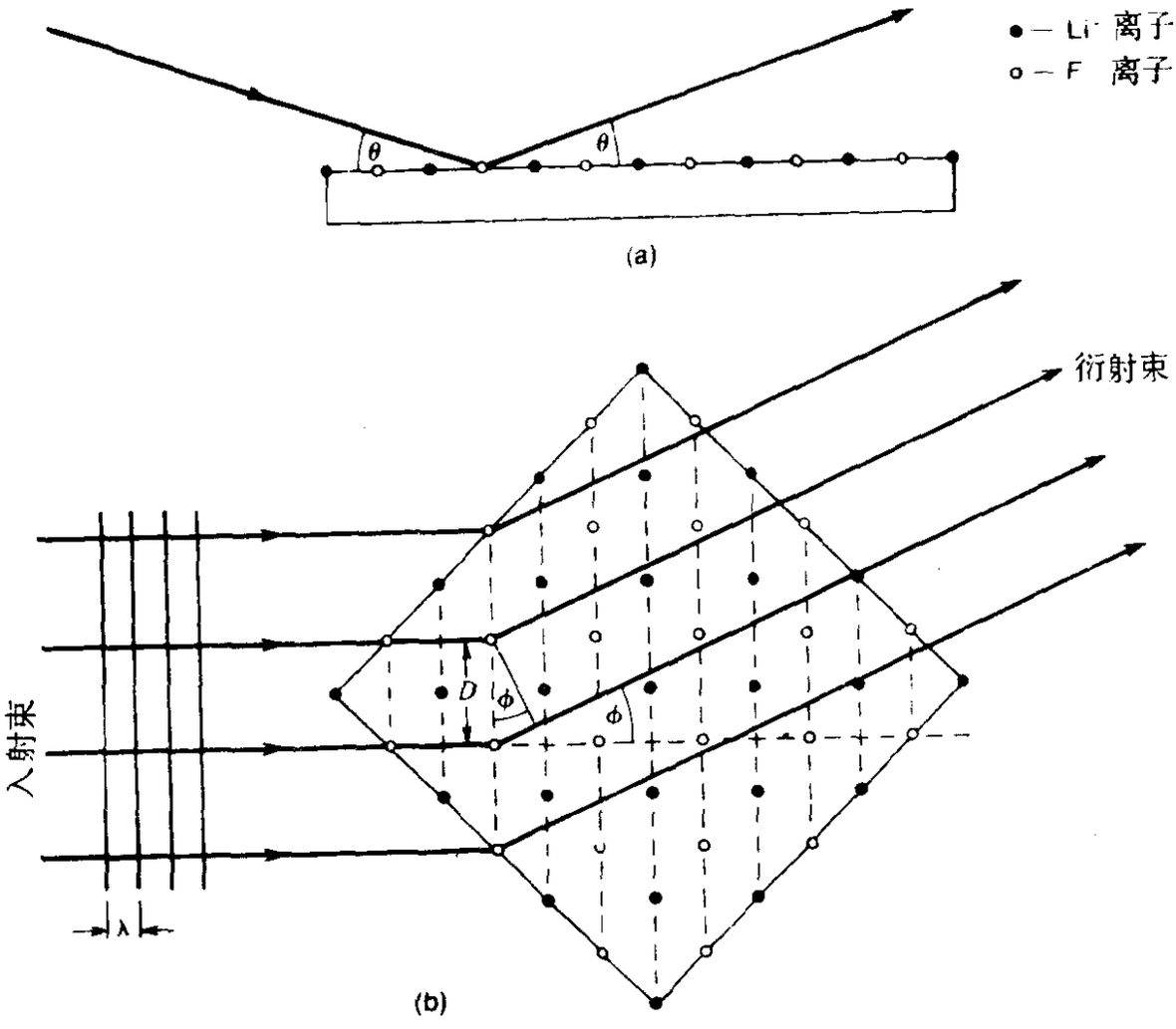
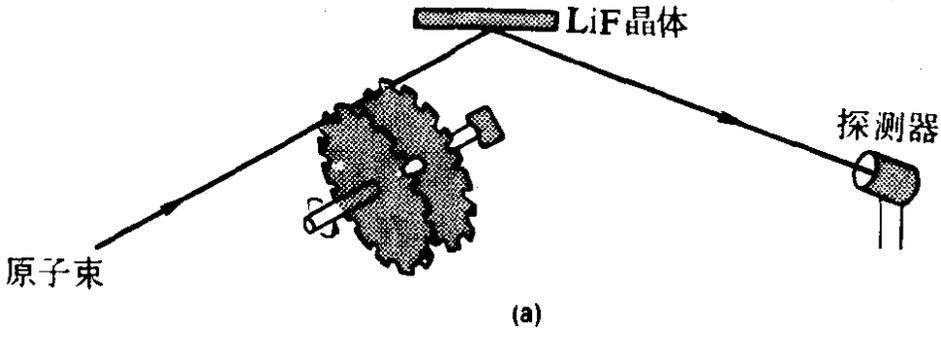
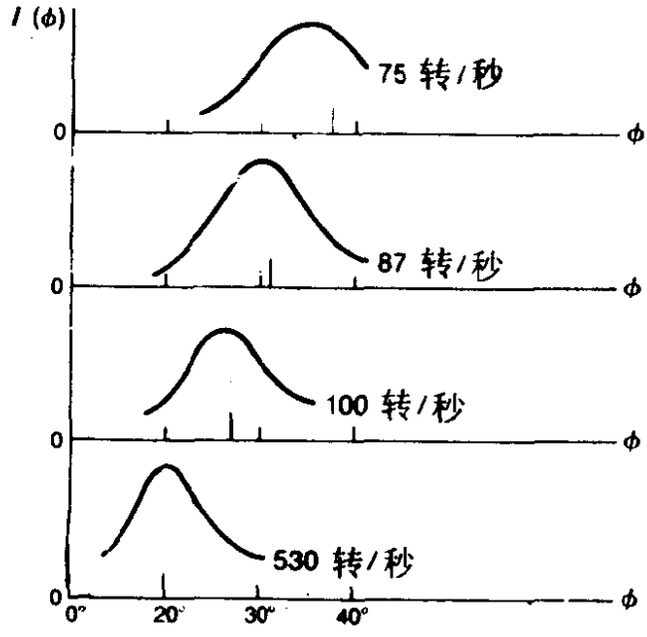


图 2-17　艾斯特曼、斯特恩等人实验中所用氟化锂晶体的表面.(a)侧视图，示出了入射和反射的氦原子束.(b)俯视图，示出晶格相对于入射波阵面的特定取向．从图中可以看出，对小 θ 角来说，衍射峰值出现于 $\lambda = D\sin\phi$ 的时候．

心杰作，而且在哲学上也确有其重要意义．自由电子不在我们日常经验之列，因而也许不难设想，它们可能具有某种属性，是我们以前从未发现应归之于粒子的．可现在涉及氦原子或氢分子这样的普通中性物质，我们无从退让了．按德布罗意假说以前的全部知识来看，中性原子以普通的热运动速度碰撞晶面，确实不过是个经典粒子动力学的问题.然而情况并非如此，原子束的实验，使得波动性成了所有运动粒子完全不可摆脱掉的基本特性了．



(a)



(b)

图 2-18 (a)装有速度选择器的氢衍射仪的示意图. 两个刻有缝隙的轮子, 只容许很窄速度范围的粒子通过而击着晶体. (b)使用了速度选择器而获得的结果. 当转动频率 (因而所选之速度) 增加时, 衍射峰值便向较小的 ϕ 值移去, 如所期望的那样.[仿自I. Estermann, R. Frisch, O. Stern, Z. Phys .**73**, 348 (1931).]

§2-8 核粒子的波动性

慢中子[①] 你或许从二十世纪物理学的历史中得知，尽管中子是构成所有原子核的基石，却是在较晚的1932年才由查德威克(J.Chadwick)发现的．随后就指出，能量为1/40 eV级的低能"热"中子，具有与X射线相似的波长(即1Å级)，而且，由于它的中性以及由此而来的高穿透力，会使它成为研究晶体结构的有力辅助工具．事实证明确实如此．但中子衍射并不是X射线衍射的简单翻版，因为中子和X射线是对不同的东西产生响应的．X射线的散射，来自晶体原子中电子电荷的周期性分布，而中子的散射，对大多数物质说，则仅来自原子核而已．现由于晶体的原子和核有着同样的位置周期性，故而同样波长的X射线和中子之衍射峰，也于同样的角度处出现，只是峰值的相对大小完全不同，所得关于晶体的具体信息也颇不相同．此外，中子由于具有磁偶极矩，其散射还可来自磁性物质中广为分布着的磁偶极子，以及来自核磁．这项附加的磁散射，对研究各种磁学问题是大为有利的．我们目前首先关心的当然不是这些细节问题，而在于肯定中子和所有别的粒子一样，具有德布罗意关系式所预言的那种波动性．图2-19所示的这些数据表明，中子衍射实质上与X射线衍射或电子衍射类同．慢中子通常是从核反应堆中获得的，由自持核反应产生出来的高能中子，在与反应堆中的减速剂原子反复碰撞后，就减慢下来了．

快中子 快中子的能量，诸如在许多核反应中产生的，是1～10 MeV级，故而波长级为10^{-12} cm．这波长已与核直径大致相

① 关于此问题的一般参考书，可阅G. E. Bacon：*Neutron Diffraction* 1955年牛津Clerendon Press版；D. J. Hughes：*Neutron Optics* 1954年纽约Interscience版；D. J. Hughes：*The Neutron Story* 1959年纽约Doubledey Anchor版．

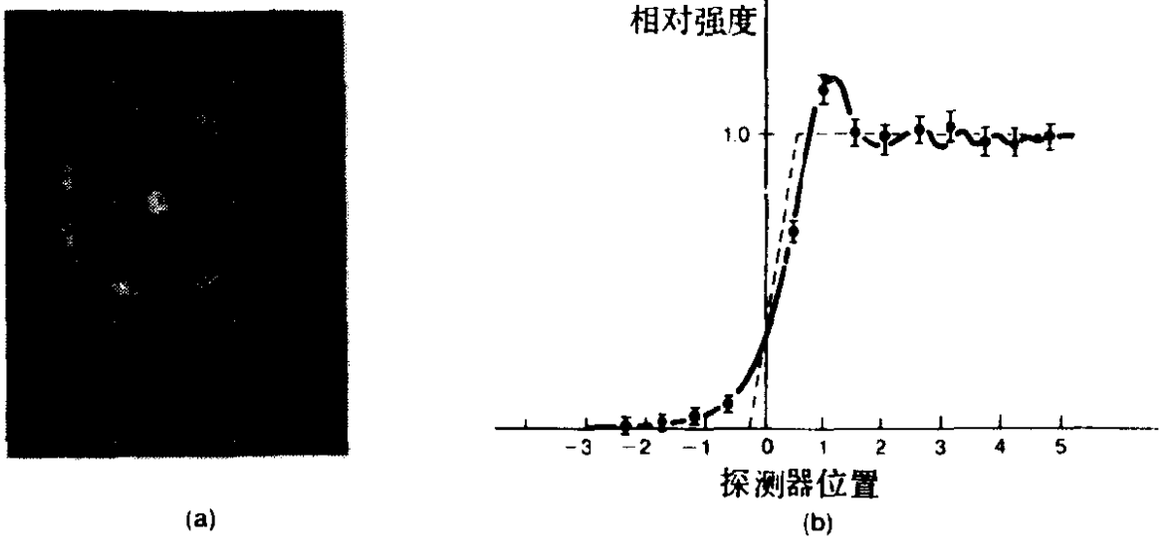


图 2-19 (a)慢中子对多晶铁靶产生的环形衍射图样.(图片承C. G. Shull博士提供)(b)波长为4.3 Å 的"冷"(20K)中子产生的直棱边衍射图样. 直棱边是用钆制成的, 它能非常强烈地吸收慢中子. 可将此图样与图 2-13 的光和电子之直棱边衍射图样,进行比较. 虚线表示无衍射的预期图样. [取自克莱因(A. G. Klein), L. J. Martin, G. I. Opat, Am. J. Phys. **45**, 295(1977).]

当, 所以核对快中子的弹性散射, 就呈现出明显的衍射效应, 犹似光被孔径 (或更合适的是被障碍物)所衍射那样, 如图 2-20(a)所示. 在这两种情形中, 衍射图样中央最大的角宽度都具有 λ/d 级, 此 d 即障碍物之线度. 你也许以为, 由于核太小而难于观察到衍射效应, 然而并不一定如此. 衍射其实乃是方向的变更. 角 λ/d 并不小, 距散射物数米远的衍射图样,已可达宏观的线度了. 图2-20(b)示出84 MeV 的中子为不同核所衍射的一些实验结果.

α粒子 核对高能(~10 MeV)α粒子的散射, 与同样波长的快中子情况一样. 此问题会因α粒子与核之间的库仑斥力而复杂起来, 但却由于能够很精确地选择α粒子的能量 (这从实验上来讲, 对带电粒子比对中子更易于做到),结果使得散射数据格外美好地呈现出波衍射的特性, 在衍射图样中有着许多个次级峰. 图2-21示出其一例.

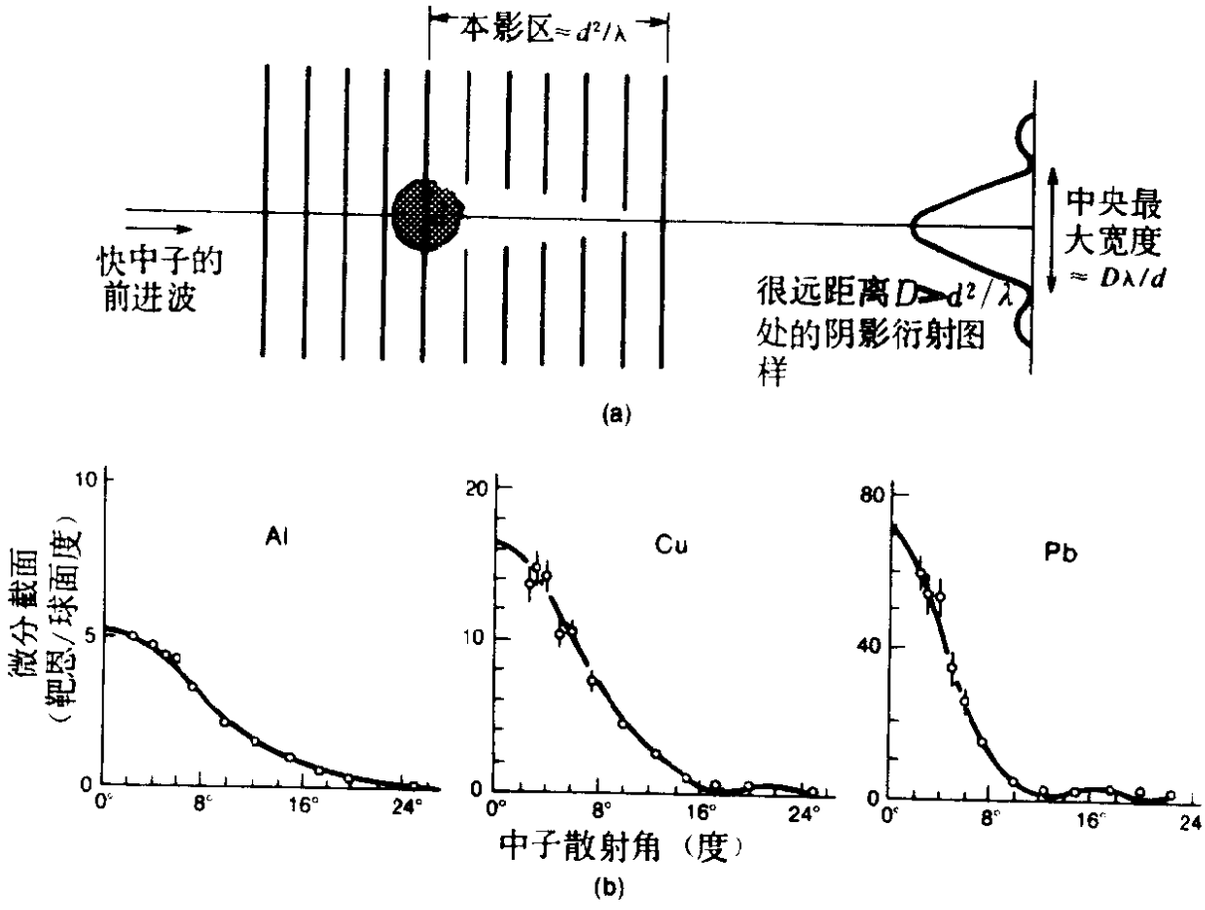


图 2-20 (a)快中子受核的衍射．(b)84 MeV 的中子受三种核衍射的实验结果．[数据引自A．Bratenahl *et al*．, Phys．Rev．77, 597(1950)．]

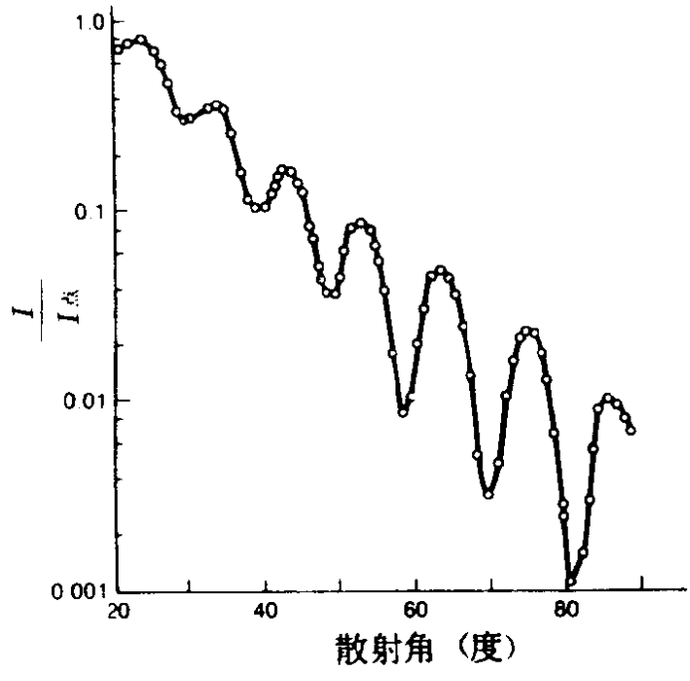


图 2-21 40 MeV 的α粒子受铌核弹性散射之角分布．纵标为两强度之比，其中 I 为观测值，$I_{点}$为假定核与 α 均为点粒子时的预期值．此比值一般随散射角增大而减小，这可以说是由于核的大小有限造成的，而无需求诸α粒子之波动性．然而在图样中出现明显的极大和极小，却是衍射的肯定证据了．[此图仿自G．Igo, H.E．Wegner, R．M．Eisberg, Phys．Rev．101, 1508 (1956)．]

§2-9 波-粒二象性的意义

所有用粒子进行的衍射和干涉效应实验都表明，凡具有一定动量的粒子，都缔合着一个确定的波长．这是什么意思呢？是否意味着，我们首先错在把粒子这个词儿，用于诸如原子和电子这种东西上了？这些东西有着有限小的大小，或说它们是能被定域的，这样的观念我们是否应予抛弃？可这看来又是全然不可接受的，因为有着诸如第一章中所引录的那些美好证据，表明测得了原子的大小等等，以及还有一般微粒性的证据．我们现在是否应将这类粒子向前运动的图象，改换成弥布于德布罗意波范围内的某种东西的图象？这波的真实性似已无可争辩，但它究竟是什么？关于这些问题，以及由此引起的一些明显矛盾和佯谬，其争论自物质之波动性发现以后，已激烈地持续了多年．迄今仍有人认为，此种困境并未解脱．至于德布罗意本人，是他依据光之二象（波动和光子）性创立的假说而打开了潘朵拉的盒子[①]，却是这样写的：

> ……我认为有理由给各种粒子的运动缔合以波动的传播，而这些粒子之存在则是实验早已证明了的．……我将以波动传播定律为基础，进而推演出只在某些情况下才有效的结论，即粒子之动力学定律来．[②]

这段陈述，从某些方面来看，倒是跟今日观点所接受的说法相近，虽然应该说我们现今对问题的认识是更清楚些了，而所依据的实验基础也更为牢靠一些了．毫无疑问，被所有物理学家迄今视作是经典意义粒子的东西，现在发现有了波动性，这给我们对自然界的描述带来了概念上和哲学上两方面的巨大变化．真的，这

---

① 潘朵拉(Pandora)盒子打开后，一切灾害全跑出来散布到世上了，只有希望还留在盒内．(详见299页注文．)——译者注．

② L．de Broglie，J.Phys．Rad．7，1(1926)．

可能是整个物理学史上的最大一次革命，较之譬如说牛顿力学到狭义相对论的变化，还要深远得多．下面，试就这场重新审查基本观念的实质所在，作一介绍．

在考虑所谓波-粒二象性时，碰到的主要课题有二．一个课题是，宏观物体的经典物理学对“粒子”和“波动”这些词儿，作出了非常清晰的理解，然而却是虚假的清晰理解．“粒子”一词，会使你想起牛顿动力学中那分立的、有质量的东西的图象，具有非常明确的形状和大小，且可典型化为弹子球或类似的东西．至于“波动”这个词，则为你勾画出在连续介质中的某种扰动的图象，而水波便是最熟知的生动事例．波动的这种图象，早在应用于电磁辐射时就已陷入困境了，原先认为波动要由介质的振动来传递，此时则全然不必了．然而无论如何，在大多数情形下，藉助于经典波动方程来描述水波、声波、光波和无线电波的传输，还是极好的．于是，对事物和现象的这套经典二分法，就成为探索原子世界时的背景了．原子和电子，显然属于粒子之列，而受激原子或加速电子所发射的光，则无可争议地具有波动的品质．现在由于发现了光子的粒子性以及电子的波动性，这就从两方面沟通了上述的二分法．物理学家们无可奈何地，但也不可避免地只好承认，对经典宏观世界的这种截然分类，是不能迳直移用于原子层次的．这样，粒子或波动究竟意味着什么，这整个问题还应重新讨论才是．

另一个课题是，人们应该完全相信实验结果．从这些结果中，不应读取超过事实所验明的东西．严格说来倒有必要问一下：“在什么样的特定条件下，我们确切观察到了什么？”只有认真地做到这一点，我们才能判定这样的条件，此时，比如说使电子显示出类似于经典粒子的行为，要不就是使电子看来好象具有经典波动的品性似的．

为使这问题明确起见，下面就具体考虑几种特定情形，使粒

子和波动这两种品性的表现能够分别观察出来.

§2-10 波动性和粒子性共存

光学成像 光学成像既体现了光的波动性,也体现了粒子性.或多或少忠实于原物的摄影成像过程,乃是反映经典光学理论成就的典型事例.运用光的波动理论所说的方法,可以算得光通过透镜系统的路径.这种分析是基于如下图象的:从物上每一点向外发出的球面光波,经过透镜系统的加工,终于把曲率颠倒了过来,从而成了会聚的球面波而聚向像平面上的一个点,在理想情况下,这个点是跟物上的那个点唯一相呼应的.实际的情形当然并不会如此满意,这是因为透镜总有点像差,而且更为基本的是,光的波长尽管很短,但相对于典型光学系统的尺寸来说,却是不可完全忽略不计的.但无论如何,大家知道,摄影成像的明晰和精确程度,确也能达到十分感人的地步.

现在则来更仔细地考虑一下摄影成像的形成过程.照相乳胶乃是一片细心制备的含有卤化银小晶粒的物质.晶粒的典型线度为一微米或更小些,大约含有10^{10}个银原子.摄影成像是从光化学过程开始的,由单个光子与卤化银晶体中的单个离子相互作用.显影过程则是给这个初始的原子事件进行化学上的放大,放大因子达10^{9}或更多些,因此,即便在原始的曝光中一颗乳胶粒里只有少数银原子被活化,那么现在就能把此粒中所有的银原子都显出来,即淀积成金属银了.假如用十分微弱的光进行摄影,那就可证明,像是由互不相关的单个入射光子形成的,而且初看起来,光子抵达的位置几乎是任意分布的.图2-22很好地展示了这一点,表明了照片上的形象是如何形成的,且表明在增加入射光子总数时,照片如何愈来愈跟经典光学所预期的情形相靠近.

这个例子说明,对光学成像的波动描述和粒子描述,有着互

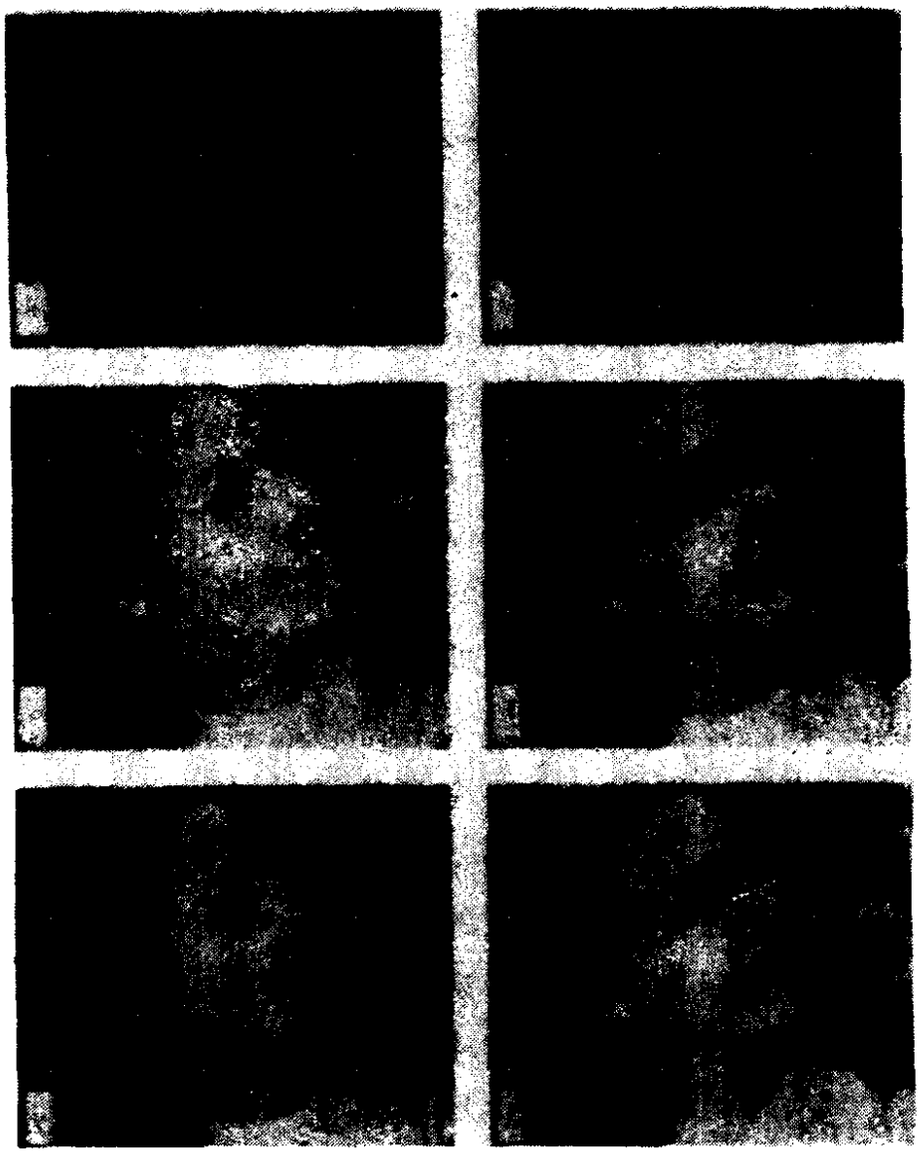


图 2-22　这组照片表明，在增加入射光子数时，像的质量是如何得到改善的.每张照片曝光中的光子数约为：(a) 3×10^3, (b) 1.2×10^4, (c) 9.3×10^4, (d) 7.6×10^5, (e) 3.6×10^6, (f) 2.8×10^7. [照片复制自A. Rose, J. Opt. Soc. Am. **43**, 715(1953).]

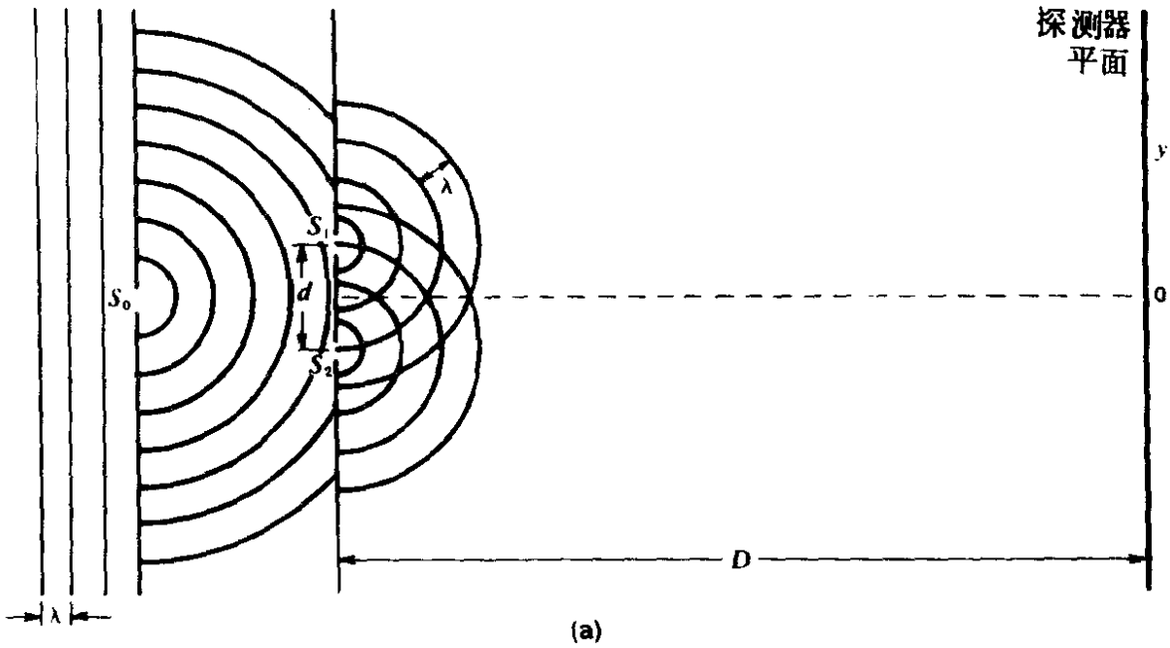
补的性质：在低强度短曝光下，统计的光子理论给出最好的描述，而在高强度长曝光时，则是波动理论适于作出描述.

双缝干涉实验① 让我们来考察图2-23(a)所示的实验安排，它如图2-14(a) 那样示出了杨氏双缝实验的基本部件．下面的分析，既适用于光子也适用于电子，尽管电子实验中所使用的设备要复杂得多，需要超小型狭缝、真空系统、电子显微镜用的透镜等等．一束光（或电子）自左方投向含有单缝S_0的屏上．如果此缝甚狭，那么它的衍射图样就给出向外发散的柱面波，如图所示．这些波被第二道屏所阻挡，这屏上有着两条平行的缝S_1和S_2．这两个缝的衍射复又产生了两组发散的柱面波，它们在缝前的区域内相遇并叠加．图2-23(b) 是波槽的照片，给出了由类似的双波源产生之水波波动图样的生动景象．现在，双缝由于被同一个前缝所照亮，它们相互之间的周相差因而是恒定的．一般双缝干涉图样之经典算法如下．倘若两干涉缝是等宽的，它们在探测器平面上每一点所贡献的振辐A_0，就是相等的．这一点至少是很近乎正确的，因为在实际装置中，条纹图样所展开的距离远小于缝至探测器的距离，这样，两缝由于对探测器在距离和方向上的差异，而对各自振辐所产生的影响，就几乎可略去不计了．然而，如果考虑距探测中心的横向距离为y处的合成效应，那么，两缝至此处就有程差近似为yd/D，其中d是两缝间距，而D为缝至探测器平面的距离，见图2-24．对波长为λ的光而言，这就造成了周相差δ

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}\frac{yd}{D}$$

于是，具有这个恒定周期差且振辐又相等的两波，合成的振辐A

① 也可参阅*The Feynman Lectures on Physics*《费因曼物理学讲义》第一卷第37章(1963年麻省里丁城Addison-Wesley版)，以及B.B.C．摄制的教学影片*Probability and Uncertainty-the Quantum Mechanical View of Nature*，这是费因曼1964年在康奈尔大学所作“信使讲座”的第六部分．[这些讲稿已整理成册出版，书名：*The Character of Physical Law* (1965年B.B.C. Publications版，1967年麻省坎布里奇MIT Press版)．]



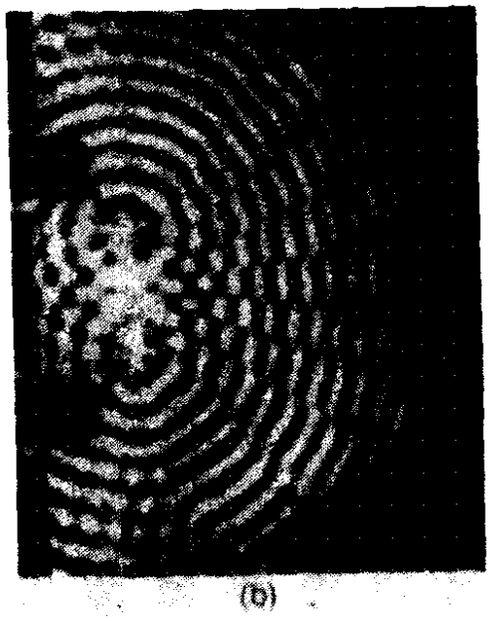


图 2-23 (a) 杨氏双缝试验. (b) 波槽照片,示出两同周相振动源所产生的水波图样. [复制自 *PSSC Physics*(1971年麻省波士顿Raytheon Publishing Co. 第三版.]

便是:

$$A(y) = 2A_0 \cos\frac{\delta}{2} = 2A_0 \cos\left(\frac{\pi d}{D\lambda} y\right)$$

现知合成强度I与A^2成正比,且若I_0是只有一个缝开启时探测器平面上一点处的强度,那么就有

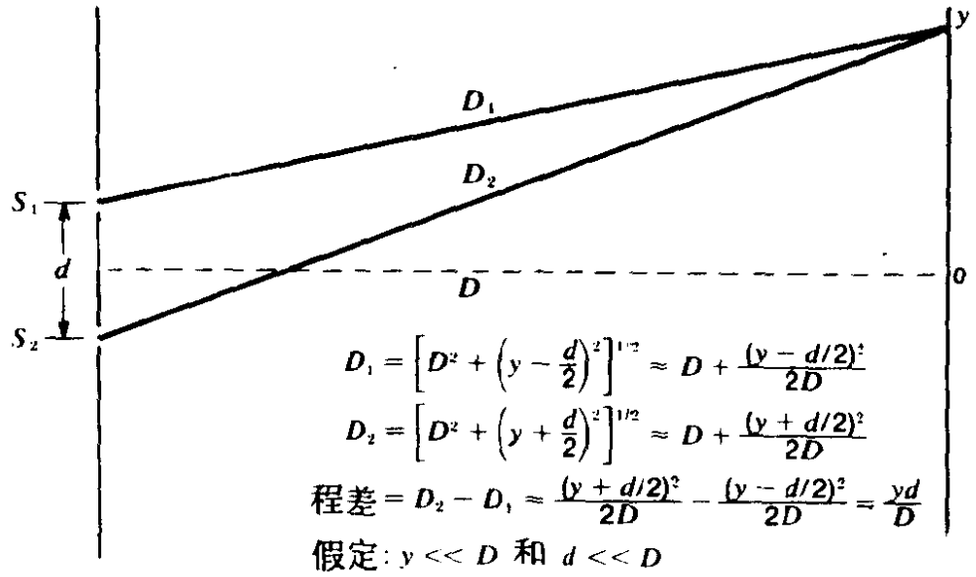


图 2-24　双缝干涉实验的程差计算.

$$I\ (y) = 4\ I_0 \cos^2\left(\frac{\pi d}{D\lambda} y\right) \tag{2-15}$$

此即经典的强度变化关系，如图2-25所示．实际上，A_0和I_0值并非与y 无关，因为每个单缝衍射图样中的强度是随y 而变的．但由于两缝靠得很近，它们的A_0和I_0随y 而变的情形，见乎是一样的．

可是，如果我们以一颗颗光子的说法来研究此现象，情况又当如何呢？这可从实验上来研究，并且采用非常微弱的光源，以及用光电倍增管作为探测器，因为它灵敏得足以把单个入射光子记录下来，并予以记数①．观测表明，经典的图象是陆续到达的这些光子逐渐形成的，这和上面介绍的摄影成像过程一样，光子在干涉条纹极大强度处的数目极多，而在条纹极小处就极少．的确，定量测量就会表明，抵达屏上各点的光子数目，是和式(2-15)②的经典强度$I(y)$成正比的．但须注意，若所涉及的光子数目很少，

① 例如参看J. G. King主编的PSSC教学影片*Interference of Photons*（1959年麻省牛顿城Education Development Center, Inc. 摄制）.

② 原文误为式（2-11）.——译者注.

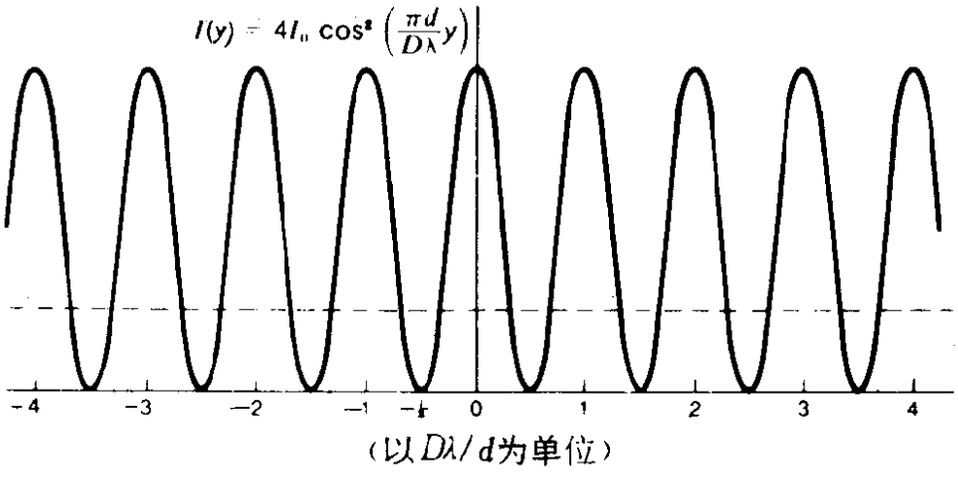


图 2-25　双缝干涉图样.实线为不计单个缝松畅随y而变时，强度变化的理论曲线. 这相当于假定多缝的宽度为零. 虚线则是在相同假定下，单独一个缝所产生的强度.

它们将抵达何处，在此也仍然是不规则和无从预计的，这就意味着，由经典理论计算出来的图样，只有在光子数目非常巨大的情形下，才与观察到的光子计数分布规律，有着良好的对应关系. 这一点，我们在第六章中还要再谈的. 至于低强度的电子双缝干涉效应也同样表示出不能预计性来.

可是，实验事实固然表明，大量光子在屏上的分布，必是遵从波动光学所预期的确定的强度图样，我们仍然面临着一些极为棘手的问题. 难道光作为光子，竟不必沿直线行进吗？显然没沿直线行进,因为这图样和含有S_1及S_2的屏之几何阴影并不一样. 是的，这实验的基本特性在于，每个缝的衍射把光扩展开了，从而使两组波重叠起来. 但这并没有对条纹图样的干涉实质给出说明. 倘若我们不同时开启两缝，而是轮流让一个开启一个关闭的话，那么，实验所得的分布就完全改观了. 此时不再是干涉条纹图样，而是单缝衍射图样，而如果缝是很窄的话，这图样便几乎与y无关.

既然对干涉现象来说，两缝同时开启是必要的，那这是否意

味着，干涉图样是由一对对的光子形成的，每个光子穿过一个缝？此种说法似乎有道理且具魅力．然而却必须抛弃之．因为实验表明，即令光强极弱，以致使无规则飞来的光子一次穿过系统的不会多于一个时，干涉图样仍然形成了．这是G．I．Taylor早在1909年的实验中就已明确了的①．

面对上述成果，人们的第一个念头也许会认为，每一光子分成为两半个，分别穿过S_1和S_2缝．可是，将光子一劈为二是什么意思呢？这必定弄成为两个光子了，各具原有能量的一半．但是，一半的能量就意味着频率减半，因而波长要加倍，这就会使条纹间距比观测到的宽一倍了．可见，光子并不是这样分裂的．然而由此亦不能得出结论说，光子必是穿过了二缝之一的．因为如前所述，倘遮住一缝来做实验，双缝干涉的图样便消失了．至此，我们将不得不作出如下惊人的结论：欲说明光子抵达屏处时的空间分布，我们仍得沿用与经典波动描述极近一致的说法，即以两缝发出的干涉性振辐来解释．但我们不用经典的波动振辐，而改用量子振辐以适于预测一颗颗粒子之干涉现象．作为本章的结束，下面就来对此问题作点具体介绍吧．

§2-11 量子振幅初论

假设双缝实验装量中的两缝宽度一样，并在缝前一段距离处，用一个具有狭窄敏感区的光电管作为光子探测器，且让它能够横穿干涉图样而移动．为简便计，我们进一步假定两缝甚窄，从而它们各自的衍射图样均甚宽阔，以致在只有一个缝开启时，探测器上的光子计数率，在很大的区域内实际是恒定的．在作定量讨论时，就得假定，在只有一个缝开启的情形下，抵达靶区内某处

① G．I．Taylor，Proc．Camb．Phil．Soc．15，114（1909）．上一注释中提到的PSSC影片，也是在此条件下摄制的．

探测器上的光子数，乃是从左方投向缝系统的全体光子的一个分数F．这样，倘若在某一段时间内投向缝系统的光子数为N，那么在一缝闭合的情形下，抵达探测器而被计数的光子数，便是NF了．于是可以说，这F便是任一个投向缝系统的光子在上述条件下，抵达探测器的几率了．而探测器此时所扫掠的面积则是很小的．

现在把第二个缝开启．那么在给定时间内，向缝系统右方射出的光子数，就比先前多了一倍．而这是否意味着，现在抵达探测器的光子数，定是$2NF$呢？不是的！大家知道，此时出现了干涉图样，而抵达探测器的光子数，现在要取决于探测器所处的横向位置了．在某些位置处，所计数目实际降为零，而在诸零之间的那些地方，便是干涉的诸极大所在．为了算出干涉极大处的计数，现引入几率振辐，它与从左方通过两缝之一而达于探测器的光子相联系着的．几率振幅，或量子振幅，其量值按定义选为几率F的平方根，但却具有一个为位置之函数的周相．把两个缝的量子振幅，按照由位置决定的相对周相，加在一起，就给出了合成的量子振幅．将此合成量子振幅平方，便获知了抵达该位置处探测器的光子数，是全体入射光子的一个多大的分数．当两缝都开启时，此合振幅的极大值显然为$2\sqrt{F}$．将极大量子振幅平方，就得到极大几率．它是$4F$．于是，倘轰击缝系统的光子数为N，那么，抵达置于经典干涉图样极大值处探测器上的光子数，就有$4NF$个．这个数目，比分别对两缝计数后相加，要大一倍，但却与波动的经典强度图样的式(2-15)，精确相应．干涉图样中诸零值所对应的情形，乃是两相等振幅$\sqrt{F}$，以180°周相差亦即以相反的符号所进行的合成．当探测器作横穿图样的移动时，就经历着$4NF$和零的交替变更，事实上给出了$2NF$的平均值，而这也是必然如此的，因为平均说来，两缝通过的光子数，理应为一个缝的两倍．

如此看来，波粒二象性乃是这么一回事：尽管粒子已被证实是定域化的完整实体，但仍应按德布罗意所假定的那样，只有采用波-振幅的说法，才能算出粒子通过含有一行孔径或散射中心的区域之后，是如何分布在探测器上的．然而，这种运用量子振幅的算法，只能告诉我们粒子在探测器平面中将如何统计地分布的．这一点似乎不能令人满意，而且还远不成其为一种解释，但这已是严格按照我们实际能观测到的东西所容许得出的最大成果，也是我们对于自然界在此情形下将如何行事的最好描述．

此处引入的量子振幅概念，虽只对干涉实验这个有限范围的问题作了描述，但在后续章节中将被普遍化，作为一项基本工具，用以对各式各样需用量子描述的系统作出描述．

习　题

2-1 *光子静质量之上限*　大多数物理学家相信光子的静质量是零，但德布罗意却假定光子的静质量m_0极小但不是零，光子的运动速率虽很近于速率c却比c小，而欲证明德布罗意错了倒也不易．不管怎么说，还是能给m_0定出严格的上限的．

课文中说过，德布罗意给m_0定出的上限为10^{-44} g．这是由于假定波长为30 km的无线电波传播速率，至少为可见光（$\lambda = 5000$ Å）速率的99%而得出的．试从德布罗意提出的方程$h\nu = m_0c^2/(1-v^2/c^2)^{1/2}$出发（见§2-1），求出用$m_0c^2$及$h\nu$表述的$v/c$表式．由此，再求出$m_0c^2 \ll h\nu$时的$(c-v)/c$近似表式．最后，试核算一下德布罗意关于$10^{-44}$ g上限的结论．

2-2 *局域波的群速度*　§2-2介绍了两个经典的正弦波在波数k与$k+\Delta k$相差甚微时，叠加后便产生出调制波来，而此调制波就是以群速度运动的．跟这两分量的情形几乎同样简单的合成，是由三个波y_0、y_1及y_2，在波数（$k=2\pi/\lambda$）总扩展量仍是Δk的情形下之叠加，这三个波为

$$y_0 = A\sin(kx-\omega t)$$

$$y_1 = \frac{A}{2}\sin\left[\left(k-\frac{\Delta k}{2}\right)x-\left(\omega-\frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right]$$

$$y_2=\frac{A}{2}\sin\left[\left(k+\frac{\Delta k}{2}\right)x-\left(\omega+\frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right]$$

此处将y_1及y_2的振辐选为$A/2$，为的是使叠加结果具有最简的可能形式.

(a)试将$y_0+y_1+y_2$的叠加表达成三角函数的单一乘积式.[提示：先用三角恒等式把y_1+y_2加起来].作$t=0$时合成波的草图.

(b)若$\Delta k/k=10^{-2}$，则在每一加强的区域内，即在包络的两相邻零值之间，波形共有几个零值?

(c)设相速度$\omega/k=10$ cm/s，$\Delta k/k=10^{-2}$，$\Delta\omega/\omega=10^{-3}$,则波形的群速度是多大?

2-3 *德布罗意波的非相对论性处理* 德布罗意是把他对光子波长的相对论性处理(§2-1)，应用于静质量不为零的粒子的.但静质量不为零之粒子的波动性，照样可用非相对论性理论来描述，而这一点，对使许多量子力学问题可得简单解来说,则是至关重要的.试用方程$E=h\nu=h\omega/2\pi$来作出分析，但此次对自由粒子要用非相对论性的表式$E=p^2/2m$.

(a) 求出$\omega(2\pi\nu)$作为$k(=2\pi/\lambda)$之函数的表式，并算出ω/k及$d\omega/dk$.

(b) 群速度$d\omega/dk$是否如所期望的那样，跟粒子的速度相等?

(c) 相速度ω/k不同于相对论性分析给出的c^2/v值.实验能否告诉我们，哪个相速度是正确的?

(d) 画出相对论性和非相对论性的相速度和群速度对粒子速度v之函数图线.

(e) 倘若有静能量E_0,从而总能量E由式$E=p^2/2m+E_0$表示，则(a)中算得的两速度有何改变?试给出此时的相速度对v的图线.

2-4 *大能量范围内的德布罗意波长* 试用图2-2求出(a)电子(b)质子在下述动能时的德布罗意波长：10^{-2}eV，1 eV，100eV，10keV，1MeV，100MeV，10GeV(10×10^9eV).

把这些值与光子在同样能量时的诸对应波长列成表格，这样，便会看出下述结果：对“高相对论性”粒子来说，$K\gg m_0c^2$，则$\lambda\to hc/E=hc/K$.

2-5 *电子显微镜的分辨率* 物理光学的一项基本结论是,任何光学仪器都不能在被观测物小于所用照明光波长的情形下，把物的结构细节分辨出来.同样的说法也适用于电子显微镜中的电子德布罗意波长.

现欲研究直径为0.02 μm（$=200$ Å）的病毒.这用光学显微镜(波长约为5000 Å）是不可能的，但可用电子显微镜来进行. 若让电子的德布罗意波长比病毒的线度小1000倍，从而可以形成非常好的像，那么，电子所需之加速电压为何?

2-6 *波动力学的范畴* 普通的粒子力学(牛顿力学或相对论力学）的可用性之粗略判据是，德布罗意波长应比系统的某个特征线度 l 小很多. 在 $l \lesssim \lambda$时，就需要波动力学了. 试将此判据应用于下列系统.

(a) *原子中的电子* 运用德布罗意关系式，算出氢中第一玻尔轨道上电子的 λ/r值. 你的答案是否证明，原子中电子的行为需用量子物理学才能描述?

(b) *核中的质子* 假如在核半径$=10^{-12}$cm的大核中，一质子处于核内的圆形轨道上，动能为10MeV. 试计算轨道质子的 λ/r. 我们是否要用量子物理学来描述这核系统?

(c) *电视机中的电子* 在典型的电视接收机中，电子的动能为10keV级. 试问，在电视机成像系统设计者的计算中，是否应该用到量子物理学?

2-7 *德布罗意波的折射* 经典波在通过不同波速区域的交界面时，要改变其方向，即被折射了. 类似地，经典粒子在通过不同势能区域的交界面时，也要改变方向的. 而德布罗意关系式则同时涉及到了似波和似粒子的性质. 这便产生了问题：能否对处于两介质交界处的德布罗意"粒子波"的行为，给出协调一致的描述呢?

(a) *牛顿粒子的折射* 一束粒子通过平的交界面时，势能由 $V=0$ 降为 $V=-U$. 每个粒子的初动量是 p_i，初始方向与法线成 θ_i 角. 试用基本的经典力学证明

$$\frac{\sin\theta_i}{\sin\theta_f}=\frac{p_f}{p_i}$$

[提示：当粒子从一区域进入另一区域时，只是垂直于交界面的动量分量受到了影响. 何故?]

(b) *经典波的折射* 现考虑平面波在通过交界时的折射，两区域内的相速度为 w_f 及 w_i. 根据波阵面(即同相面，例如波峰或波节构成的面)在每一区域内乃是平面，以及波在通过交界面时周相必须连续，试求斯涅耳

定律的表达式

$$\frac{\sin\theta_i}{\sin\theta_f}=\frac{w_i}{w_f}$$

(c) 德布罗意波的折射　考虑一束电子从势能$V=0$的真空，进到势能$=-U=-$功函数的金属里去．试证，就预言折射来说，(a)的粒子说法及(b)的波动说法是完全相符的，并求出用θ_i、p_i和U表述的终方向θ_f．记住德布罗意波的相速度是E/p，此E为总能量．

(d) 试证 (c)中的一致性与能量标度的零点选择无关，而且，即令粒子束以相对论性速率运动，也仍是这样．

2-8 电子的折射　许多固态物质对于射入的电子呈现出约10 V 的吸引电势．现有一电子，在真空中经历了50 V 的加速后，以与法线成70°的角而入射到此种物质中．试求电子在此物质里的波长和运动方向．

2-9 电子被微晶箔衍射　电子经历了40 kV 的加速后，穿过一片由杂乱微晶构成的薄金属箔，而投向箔后30 cm处的照相底片上．

(a) 试算出电子的德布罗意波长．

(b) 电子衍射图样最内层圆环的直径为1.7 cm．试问，微晶内与此环相对应之原子平面的间距如何？

2-10 电子的双缝干涉

(a) 动量为p的电子，垂直地射向缝距为d的一对缝上．试问，在缝前距离为D处的屏上所形成之干涉条纹图样中，相邻最大值之间的距离是多少？

(b) 在Jönsson实际进行的实验中(见§2-6)，电子的加速电压为50 kV，缝距d约为2 μm，D为35 cm．试计算λ及条纹间距．你于是就会明白，何以接着要用电子显微镜来放大．

(c) 只要把Jönsson的仪器按比例放大，所有尺寸乘以波长比，就可用于可见光了，则相应的d、D及条纹间距应如何？

2-11 原子射束仪中的缝宽

(a) 宽度为d的缝，对波长为λ的平面波所产生之衍射，是由量级为λ/d的角展度来表征的．在缝前距离D处，束宽就比d增宽到$D\lambda/d$的量级．如果给定了λ和D，那么d应满足什么样的条件，方可使这种增宽无关紧要？

(b) 在一台原子射束仪中，金属钾(原子量39)被加热至沸点（$T=760℃=1000K$)后，以单个原子的形式[平均能量$=kT=1/10eV$，此k是玻耳兹曼常数$=1.38\times10^{-16}erg/K$，而T为开氏温度]，从炉眼中射出而进入真空室.实验者希望使原子射束狭窄些，便用一个宽度为0.1mm的缝来挡它. 探测器位于下游离缝50cm远处.试问，由于衍射，此束较缝之几何影像要宽百分之几（近似地)?

2-12 氦原子的衍射

(a) 在斯特恩及其合作者对氦衍射所做的精密实验中，所用速度选择器(图2-18a) 的每个轮子，有$N=408$个缝隙，而两轮的间距为$s=3.1cm$.这两组缝是精确对准了的. 试求穿出选择器的最快粒子之德布罗意波长，以轮的转动频率（转/s）表之.

(b) 用图2-18(b)的数据,作出由(a)得到的λ对由公式$\lambda(Å)=1.8\sin\phi$得到的λ之标绘图，这后一公式乃是斯特恩等人分析他们的仪器时得出的.

2-13 可见粒子的德布罗意波长 为什么对大多数人来说，粒子的波动性是如此之令人惊诧？倘若照德布罗意的说法，每个运动粒子都缔合着波长，那么，何以在日常经验中我们不能察觉出这种性质？为回答此类问题，试计算以下各种“粒子”之德布罗意波长：

(a) 质量为2吨(2000kg)的汽车，以50英里/小时(22m/s) 的速率奔驰着，

(b) 一粒弹子，质量为10g，以10cm/s的速率运动着，

(c) 一粒烟雾粒子的直径为$10^{-5}cm$，密度譬如是$2g/cm^3$，被室温(27℃=300K) 下的空气分子簇拥着. 假定此粒子具有空气分子热运动的平均平动动能：

$$\frac{p^2}{2m}=\frac{3kT}{2}$$

此处k=玻耳兹曼常数$=1.38\times10^{-16}erg/K$.

(d) 思考题 如果自然界的常数使得德布罗意波长在解释日常经验中确居重要地位，那这时的经验会是什么样的？

(e) 说明题 学生甲说：本题所算得的诸波长全都没意义，因为它们并不能被核实. 学生乙则坚持说，尽管它们十分微小，但这些波长却具有不容争辩的意义. 你根据什么来评判这两种对立的主张？

2-14 卢瑟福散射的经典处理 卢瑟福成功地运用经典力学，说明了α粒子被重核散射的图样：他把α粒子当作质点来处理，得出了在固定的点核排斥下，遵循着双曲线轨道的结果．但德布罗意关于粒子之波动性的观点，会对卢瑟福分析的有效性如何，提出一些伤脑筋的问题的．

(a) 试算出6MeV的α粒子之德布罗意波长．

(b) 试将(a)之答案，与6 MeV的α粒子跟金核($Z=79$)作正碰撞时所达之最近的经典距离，作一比较．核的反冲可不计，见习题1-13．

(c) 你是否认为经典力学描述这种碰撞是有效的？倘使计及α粒子在接近核时丧失了动量这一事实，那么你的结论还对不对呢？

[注：更仔细的分析表明，经典答案与量子答案相符，仅仅由于库仑势是由$1/r$决定的，而若核附近是别的势，就都要导致经典预期和量子预期相矛盾．由此可见，卢瑟福的分析之与实验相符，乃是偶然之事了．]

2-15 从德布罗意关系式推导出玻尔原子 这是玻尔氢原子结论的另一种推演，直接根据德布罗意关系式而得到的．如果轨道电子缔合着德布罗意波长，那就有理由认为，轨道的周长应等于波长的整数倍．否则，你当能辩明，电子便会产生相消干涉了．现在，姑且不论这种论证的混杂性(同时使用了诸如“轨道”、“波长”这些词儿)，而只是通过下述步骤或其它方法，来重新导出玻尔关于氢的结论．

(a) 计算氢中圆轨道上电子之速率，以及动量的大小．

(b) 运用德布罗意关系式，把动量转换成波长．

(c) 令圆形轨道的周长等于德布罗意波长的整数倍．

(d) 解出容许轨道的半径并算出容许能量．把它们跟玻尔的结果核对一下，也就如同由实验证实过了．

(e) 另一法是，什么力都不谈，只用德布罗意关系式以及周长为整数倍波长的条件，直接给出角动量rp(圆轨道的情形)等于整数乘$h/2\pi$.这恰是前已说过的那个迳直导致了玻尔结论的条件.(你当记得，在§1-12中说过，玻尔理论赋予氢的各个能级的轨道角动量值是不正确的.见§12-3).

2-16 氢：能量最小的结构 一种简单但不免牵强的说法认为，氢原子所以具有目前这样的大小，是因为这大小使系统的总能量为最小．此说法基于这样的假定：最低能态所对应的物理尺寸，是与电子之德布罗意波长相当的．大尺寸意味着大的德布罗意波长，因而小的动量和动能．而小

尺寸则意味着低势能，因为靠近质子处的势阱最深．而观测到的大小，乃是动能与势能间的一种妥协，使得系统的总能量为最小．为把这说法介绍清楚，试举例如下：

(a) 写出氢原子总能量的经典表达式，原子中有动量为 p 的电子处于半径为 r 的圆轨道上．动能和势能要分开写．

(b) 经典能量最小化的失败　运用力定律求出总能量为半径之函数．试问，与最低的可能能量相对应之半径如何？

(c) 对最低能态来说，令轨道周长为一个德布罗意波长(习题2-15)．求出总能量为半径之函数的表达式．注意大半径是如何减少动能并增加势能的，而小半径则增加动能并减少势能．

(d) 取能量对半径的导数，求出使总能量为最小之半径．证明此半径即玻尔半径 a_0，而此能量即玻尔算得之最低能态的能量．

[注：此结果所以恰好，在于德布罗意波长等于轨道的周长．事实上，我们具体介绍的这种说法，只给系统的大小和德布罗意波长之间，规定了近似的对应关系．我们可以让“系统的大小”指的是半径或直径，如此导出的大小，便和上面算得的差一个 2 或 π 的因子，这就跟人们所期望的观测值相近了．]

在一次座谈会结束的时候，我听见德拜（Debye）说了这样的话："薛定谔（Schrödinger），你在非常重要的问题上做的不对……为什么不向我们谈谈德布罗意那篇看来颇引人注目的论文呢？"于是，在以后的某次座谈会上，薛定谔便作了异常清晰的说明：德布罗意是如何给粒子缔合波动的，以及如何能得出量子化法则的……是由于在稳定轨道上定要容纳整数个的波。薛定谔讲完后，德拜不假思索地认为这种讲法是相当幼稚的……。要想正当地处理波动，那就非有波动方程不可。

布洛赫（Felix Bloch）：
Address to the Amenican Physical Society
（1976年）

第三章　波-粒二象性及束缚态

§3-1　引言

在第二章，我们介绍了有关的理论和实验基础，阐明具有一定动量的粒子也该有确定的波长。这就意味着，我们承认在对光的传播和实物粒子运动的描述上，是有着某些非常根本的相似性的。而我们现在要谈的问题是，能给实物粒子设想出一种什么样的波动方程，既能体现了这些相似性，又能把粒子动力学扩展到原子领域中去。

光波是由两个参量——波长λ和频率ν来表征的，这是我们的出发点。把光描述成光子，就把这些经典的参量跟单个光子量子化的能量E值和动量p值，联系起来了。

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

现由第二章知道，这第一个关系式既适用于光子，也适用于实物粒子．目下则可假定这第二个关系式也同样是普遍的，于是，具有动量 p 和能量 E 的粒子，其运动便可由波数为 k、角频率为 ω 的波动来描述了，而

$$k=\frac{2\pi}{\lambda}=\frac{2\pi p}{h} \qquad \omega=2\pi\nu=\frac{2\pi E}{h}$$

只要我们能够找到任一给定情形下的 E 值，那么依据这个新的假定，就可通过下述关系式推出 ω 的值：

$$E=\frac{h}{2\pi}\omega=\hbar\omega \tag{3-1}$$

大家记得（式1-29），符号 $\hbar$ 是 $h/2\pi$ 的缩写．采用这个符号，便可把运动粒子的德布罗意原始关系式改写成

$$p=\hbar k \tag{3-2}$$

方程（3-1）和（3-2），乃是建立粒子波动方程的基础．

另方面，无论建立起什么样的波动方程，都应该体现出 E 和 p 的正确动力学关系．在经典（非相对论性的）力学中，这关系直接来自粒子的总能量，即粒子动能 $p^2/2m$ 与其势能 V 之和．于是，

$$E=\frac{p^2}{2m}+V$$

故而

$$\hbar\omega=\frac{\hbar^2k^2}{2m}+V \tag{3-3}$$

这最后的关系式肯定不能应用于光子，因为光子是“完全相对论性的”（总是 $m=0$ 及 $v=c$），然而却可应用于所有具有静质量 m 的粒子，只要其动能比 mc^2 小得多就行．

§3-2 通向粒子波动方程的思路

具有恰当形式的波动方程，是薛定谔(E. chrödinger)[①]于1925年发现的. 他运用了光学跟哈密顿（W. R. Hamilton）等人在十九世纪发展起来的经典粒子力学之间形式上的极其相似. 这里不准备重复这番基本的类比了，而只试图使这样的方程看起来是讲得通的就行. 我们主要关心的是该方程的解及其物理诠释. 现在所欲探求的是这样的方程，它将告诉我们，对处于给定物理环境，诸如处于原子内部的某种粒子，怎样算出其量子振幅以及几率分布来，而它们又都是位置和时间的函数.

先来考虑具有特定E和p值的自由粒子(式3-3中的$V=0$). 与之相比拟的经典波，乃是具有特定k值和ω值的正弦前进波. 这种波，当沿正x方向行进时，可用如下形式的方程来描述:

$$y(x,t)=A\sin(kx-\omega t) \qquad (3-4)$$

此处的变量y，可以是位移、压力、电场等量，且系位置和时间之函数.

作为此式之基础的，乃是波动的基本微分方程. 对经典波来说，这种微分方程是考虑系统的动力学而得到的. 譬如，长直弦线上的横波或气体中的纵声波所遵从的微方程，就是把牛顿第二定律（$F=ma$）应用于系统的一小段上而得来的. 这种波的基本微方程采取如下的形式

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}=\frac{1}{\omega^2}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \qquad \text{（经典的）} \qquad (3-5)$$

式中ω是波的传播速率. 对机械波，不难认出二阶时间导数

---

① E. Schrödinger, Ann. Phys. (4)79, 361及489(1925)。英译文重印于 *Collected Papers on Wave Mechanics*（1928年伦敦及格拉斯哥 Blackie & Son Ltd. 版）.

$\partial^2 y/\partial t^2$ 这一项，是跟 $F=ma$ 方程中的加速度直接相联系的．而适用于电磁波的方程与此形式相同，虽说其物理基础大不一样．

当我们在物理的基础上建立起基本的微分方程（3-5）之后，马上可以验明式（3-4）乃是它的一种可能解，尽管它还会有（也确实有）许多别的解．虽然如此，现在假定我们知道式（3-4）描写的是一种可能的波．那么，由此能对此式之基础的基本微分方程说些什么呢？试把式（3-4）中的 y 分别对 x 和 t 求导，得：

$$\frac{\partial y}{\partial x}=kA\cos\ (kx-\omega t)$$

$$\frac{\partial y}{\partial t}=-\omega A\cos\ (kx-\omega t\ )$$

可见 y 所遵从的微分方程为

$$\frac{\partial y}{\partial x}=-\frac{k}{\omega}\frac{\partial y}{\partial t}=-\frac{1}{w}\frac{\partial y}{\partial t}$$

式中 ω 即是波速 ω/k．

这个一阶的微分方程，可以看作是分析一维波动的极好基础．大家不难验明，任何具有 $f\ (x-\omega t)$ 形式的前进扰动，都是它的可能解．可是它的主要缺点在于，它并不包括沿负 x 方向行进的波这种可能性．对应于这种情形的解是 $f(x+\omega t)$，它所要求的基本一阶微分方程之形式则为

$$\frac{\partial y}{\partial x}=+\frac{1}{w}\frac{\partial y}{\partial t}$$

然而经验表明，这种沿相反方向行进的波，在物理上并没有什么根本的差异，因此有理由认为，对这问题还应进行稍微深入一点的探究．于是就考虑用 y 对 x 和 t 的二阶导数来代替一阶的．结果发现，沿正反方向行进的波就都成了二阶方程（3-5）的可能解了；而这个方程，大家知道，和在其它领域中一样，是表达了论题的基本物理关系的．

§3-3 薛定谔方程

至于薛定谔方程的思路，跟上面所说的有某些共通之处，当然也有新的成份．为了描述具有波数 $k=p/\hbar$ 和角频率 $\omega=E/\hbar$ 的前进粒子波，我们大概有理由从满足式(3-4)的波函数开始：

$$\Psi(x,t)\overset{?}{=}A\sin(kx-\omega t) \tag{3-6}$$

由于 k 正比于动量，其符号决定着沿 x 轴传播的方向，因而上节关于经典波之相反方向根本对称的论述，同样也适用于此．所以就直接来求 Ψ 对 x 的二阶导数

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}\overset{?}{=}-k^2A\sin(kx-\omega t) \tag{3-7}$$

可是，对 t 的求导却要止于一阶导数

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t}\overset{?}{=}-\omega A\cos(kx-\omega t)$$

其所以要止于一阶，是因为根据式(3-3)，从 E 和 p 的关系得来的自由粒子之 ω 与 k 的关系为

$$\omega=\frac{\hbar k^2}{2m}$$

利用此表式，可将上述方程改写成

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t}\overset{?}{=}-\frac{\hbar k^2}{2m}A\cos(kx-\omega t) \tag{3-8}$$

要是我们在式(3-7)中没有正弦函数，在式(3-8)中没有余弦函数，那就能把它们非常漂亮地结合成一个偏微分方程，其形式为

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}\overset{?}{=}\frac{2m}{\hbar}\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

但显然并不能如此．幸而 Ψ 还有另一种可能的形式，是在经典波

动问题的纯数学分析中经常使用的，它能够躲开这个困难．试改用

$$\Psi(x,t)=Ae^{i(kx-\omega t)} \tag{3-9}$$

在经典的波动分析中，真实的物理解乃是这复数量中的实数部分，可是在量子力学中并不附加这个条件．这便是我们先前提到的那个“新成份”．倘若现在采用式（3-9）作为具有单一动量和能量的、行进在特定方向上的自由粒子之波函数根本形式，那就有

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}=-k^2Ae^{i(kx-\omega t)}=-\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi$$

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-i\omega Ae^{i(kx-\omega t)}=-\frac{iE}{\hbar}\Psi$$

把两式结合起来，便得到微分方程

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}=-\frac{2mE}{\hbar^2}\Psi=-i\frac{2m}{\hbar}\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

更一般地说，当总能量E也含有势能项时，可使

$$p^2=2m(E-V)=\hbar^2k^2$$

这就体现了如下的事实（在经典力学中是熟知的）：具有一定总能量E的粒子，它的动量p随位置而变，因为势能V是按空间变化的．于是，对于量子力学的情形便有

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}=-\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\Psi=-i\frac{2m}{\hbar}\frac{\partial\Psi}{\partial t}+\frac{2m}{\hbar}V\Psi$$

它可写成两种不同的形式，即：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+V\Psi=E\Psi \tag{3-10}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+V\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{3-11}$$

式（3-10）和（3-11）是一维薛定谔方程的两种形式．式（3-10）

并不明显地含有时间，叫做与时间无关的薛定谔方程，它提供了分析原子系统定态的基础．而式（3-11）则叫做与时间有关的薛定谔方程，是研究粒子从一点实际运动到另一点这类问题时，所应该使用的．

显然，我们并没有生硬地使式（3-10）和（3-11）超出薛定谔在类比论述中的内容．人们能够建立起许多别样的微分方程，来体现式（3-1）、(3-2)和(3-3)所表述的动力学关系（见习题）．然而薛定谔方程不单是满足上述要求的最简单的数学方程，而且还具有优于所有其它可能方程的一些性质：

1．它具有线性的性质，所以，如果Ψ_1和Ψ_2都是它的特定解，那么这些解的任一线性组合，仍是同一方程的解．这个叠加的性质，是波动最基本的性质之一．

2．它的解，正如第九章要谈到的，完全适合于把Ψ解释成几率振辐．

最后，迄今所有的证据都表明，薛定谔方程是管用的，它为正确分析各种分子系统、原子系统和核系统提供了基础．无论它的表述方式有什么样的可疑之处，也都被它的明显成就扫除掉了，本书将谈到这个成就的许多事例．

§3-4 定态

本章的目的，是学习如何计算粒子的能量，而这些粒子是被束缚在一定的空间范围之内的．譬如氢原子中的电子这样的情形．大家知道，这种状态(如象玻尔理论中的定态)所容许的能量，是量子化的．和自由粒子相比，束缚粒子的能量则限于一组分立的值，虽然如此，这些能态的数目，跟氢原子中一样，仍然是无限的．分立能态的存在，其理论基础或多或少直接来源于波粒二象性，而经典波品性中最熟知的特征之一，便是驻波．任何

有限大小的物理系统，琴弦、乐管、微波空腔，其自由振动均限于一组特征频率的振动．这每一频率是属于所谓系统的一种简正模的，在此模式下，系统作为一个整体而建立起驻波．这驻波会有复杂的形状，当然也可能很简单(比如弦的振动)，但主要的特征却是，系统的每一部分都作简谐振动，且有着某个固定的振辐．因此，对一维的经典系统来说，单一简正模的驻波图样，可用下述形式的方程来描述：

$$F(x,t)=f(x)\sin\omega t$$

此式在薛定谔波动力学中的对应物，乃是下列形式的解①

$$\Psi(x,t)=\psi(x)e^{-i\omega t} \tag{3-12}$$

式中的复数时间因子，将导致波函数的重要物理注释(见§3-6)．将$\Psi(x,t)$代入式(3-10)，并消去共同的指数因子，便得到只有空间因子$\psi(x)$所遵守的常微分方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+V(x)\psi=E\psi \tag{3-13}$$

势能$V(x)$必须预先给定，这样才能求解ψ．人们于是发现，一般的情形是，仅只对于总能量E的某些特殊值，式(3-13)才有在物理上和数学上均可接受的解．这些特殊的E值，便是系统的量子化能级了．下节就来介绍这种量子化的一个简单而特定的例子．

§3-5 一维匣中的粒子

设想一粒子自由地运动在一维区域之内，而被约束在相距L远的两个刚性壁之间．(譬如，若运动沿x方向，则可把两壁的座标选为$x=0$和$x=L$．)从原则上说，人们不难运用图3-1所示的装置，对带电的粒子如电子，造成这样的状况．两个接地的栅极之

① 一般说来，大写希腊字母Ψ表示含时间的完全波函数，而小写字母ψ则只表示其中的空间部分．

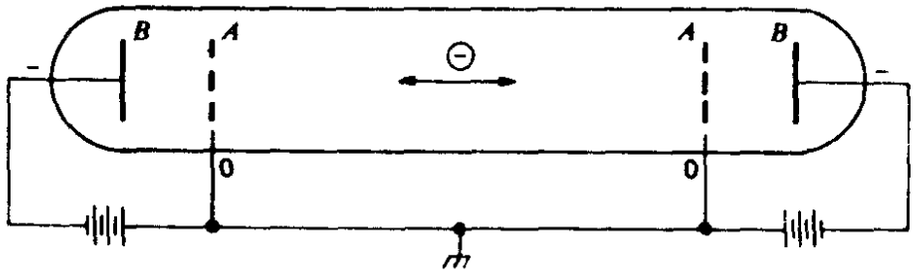


图 3-1 电子陷入一维“匣”的示意图，此“匣”由真空管中的两对极板和栅极构成.

间，便是一维“匣”的内部．带负电的粒子只要滞留在此区域内，它便受不到电力的作用．可是，如果它穿过了任一栅极A而进入有均匀电场的区域，那便要受到一个向后的力，让它返回匣内

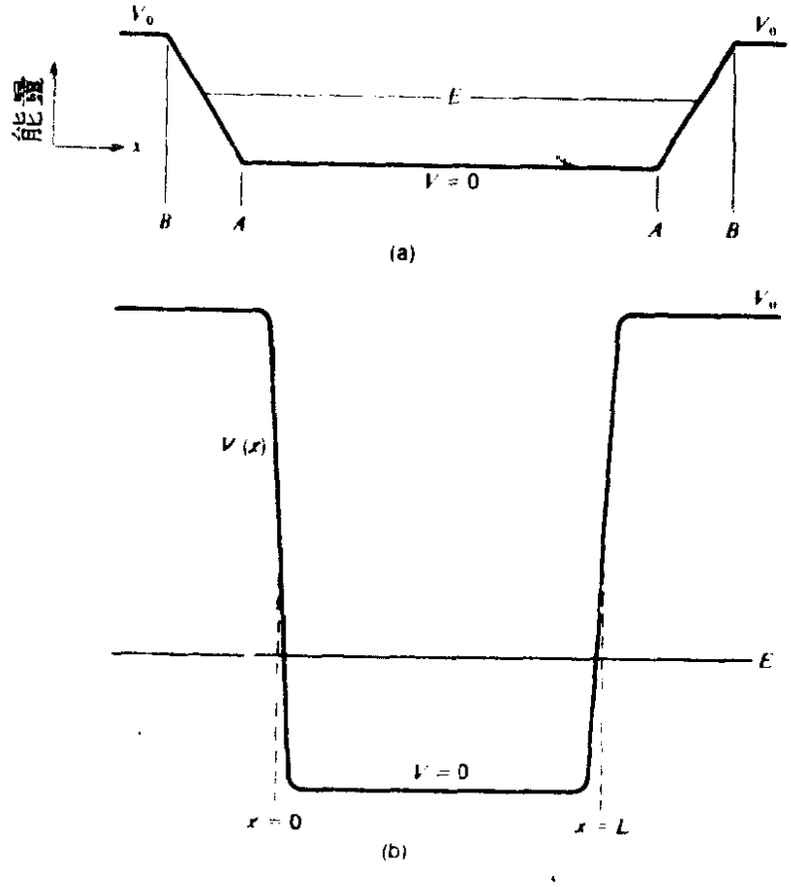


图 3-2 (a)具有低的“软”壁的一维阱之势能图.(b)深度有限的阱，其壁不是绝对刚性的.

去.图3-2(a)示出了能量图,粒子的能量E是由一根水平线来表示的. 只要E小于束缚势能V_0的高度,粒子就一直被束缚着而不会逸出"匣"外.

两个AB区域可看成是"软壁",粒子到此就反跳回去. 怎样才能造成刚性壁呢? 办法是使栅极A跟B之间的电势差愈来愈高,从而在极限情形下趋于刚性(图3-2b).这样,粒子能量E就大大小于势能V_0,粒子穿出栅极A不远就要返回来了. 栅极A跟B之间的电势差不断增高,壁就变得愈益刚硬,具有小能量E的粒子在反射之前穿过栅极A的深度越来越浅. 在极限情形下,不妨认为势壁是竖直的(图3-3),并说成是"无限深的方阱",其$V_0 \to \infty$.

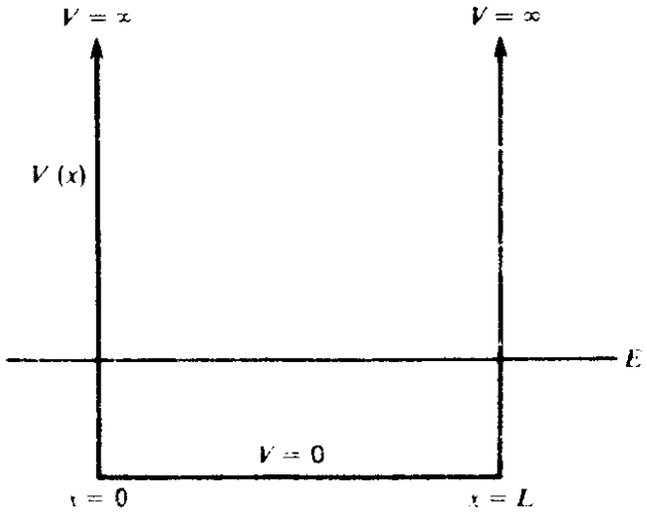


图3-3 无限深方阱的势能图,其特点为:壁是不可穿透的、完全刚性的.

在匣内(即$x=0$至$x=L$之间),势能为常数,可令其为零.于是总能量E就全成了动能,即$E=p^2/2m=(\hbar k)^2/2m$,此处k乃是与位置无关的波数. 在此区域里,$\psi(x)$的微分方程式(3-13)变为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=-\frac{2mE}{\hbar^2}\psi=-k^2\psi \quad (k=\pm\sqrt{2mE}/\hbar) \qquad (3-14)$$

跟自由粒子的情形一样,此式也能被函数$\psi(x)\sim e^{\pm ikx}$所满足. 然而目前还得先来进行一项新的重要考虑,即刚性壁处的边界条件问题.

薛定谔振幅ψ乃是几率振幅. 现在,被完全刚性壁所约束的

粒子，在壁外被找到的几率应是零．要满足这个条件，只需 ψ 在 $x=0$ 和 $x=L$ 处降为零，且在匣外的整个区域里均为零就行了．如象两端被固定的琴弦，便是需要波函数 ψ 在 $x=0$ 及 $x=L$ 处为零的[1]．而式(3-14)的一般解是

$$\psi(x)=C_1e^{ikx}+C_2e^{-ikx}\quad(|k|=\sqrt{2mE}/\hbar)$$

此处 C_1 和 C_2 是常数．让 $\psi(0)=0$ 就给出了条件 $C_2=-C_2$．因而

$$\psi(x)=C_1(e^{ikx}-e^{-ikx})$$

这就意味着 $\psi(x)$ 具有下述的形式：

$$\psi(x)=A\sin kx$$

再运用条件 $\psi(L)=0$，就需要

$$\sin kL=0$$

从而

$$kL=n\pi$$

于是 k 的值便被限制为一组分立的值

$$k_n=\frac{n\pi}{L}\quad(n=1,2,3\cdots)$$

而式（3-14）告诉我们，由这条件可定出一组能量 E_n，因而也即定出粒子在一维匣中被容许具有的量子化能量

$$E_n=\frac{\hbar^2k_n^2}{2m}=\frac{n^2h^2}{8mL^2}\qquad(3-15)$$

这样，完全波函数 $\Psi(x,t)$ 便是

$$\Psi(x,t)=A_n\sin\frac{n\pi x}{L}e^{-(E_n/\hbar)t}\quad(0\leqslant x\leqslant L)$$

$$=0\quad(x<0\text{ 及 }x>L)\qquad(3-16)$$

从数学上来看，刚才解完的问题，非常类似于对张紧在固定支点之间的均匀弦线如琴弦，求解其固有频率的问题．每一特征频率属于一种简正模，它由下述条件来定义：固定端之间的长度

[1] 在壁处需要 $\psi=0$ 这一点，§3-7中将作进一步的讨论．

恰适合正弦曲线半波长的整数倍（图 3-4）.而任一种模式的方程具有如下的形式：

$$F(x, t) = A_n \sin k_n x \sin \omega_n t$$

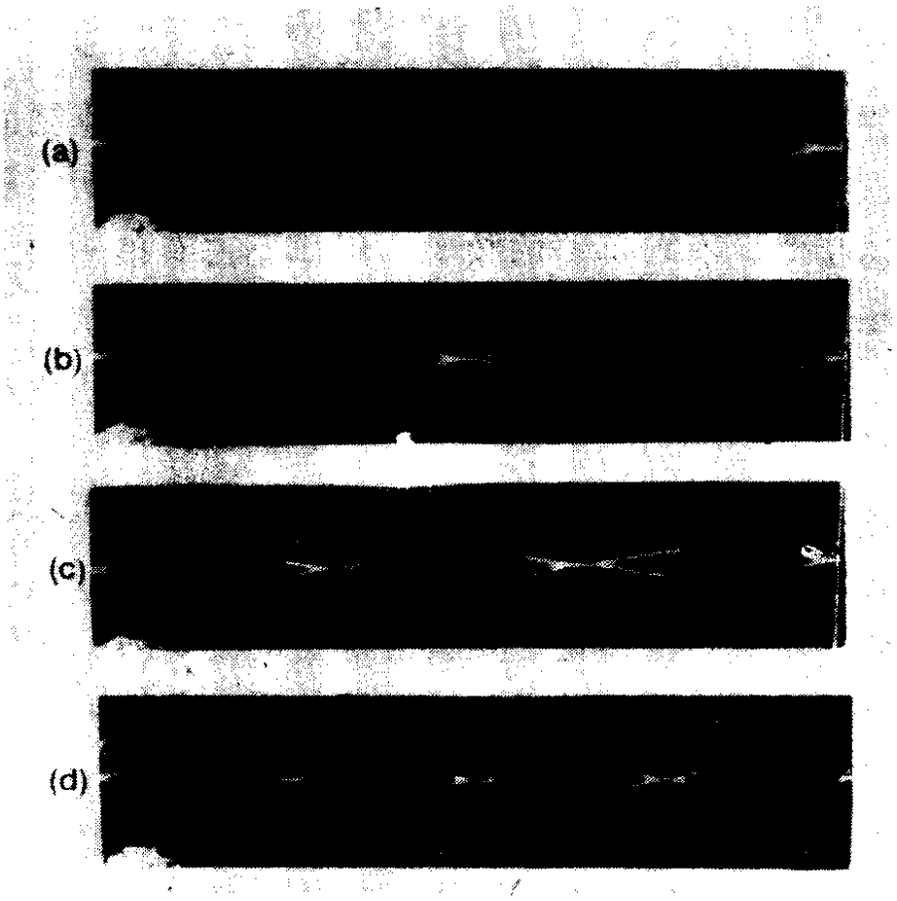


图 3-4 均匀弦线的前四种简正模.模式具有的波长为：(a) $\lambda = 2L$；(b) $\lambda = L$；(c) $\lambda = 2L/3$；(d) $\lambda = L/2$.（频闪照片，由MIT教育研究中心J. Rosenfeld摄.）

由边界条件可得出 $k_n = n\pi / L$，恰和波动力学的问题一样，而容许的频率则由关系式 $\omega_n = w k_n$ 定出，此处 w 是弦上横波的速率.（在理想弦线的理论中，波速 w 与频率或波长无关.）

值得提醒的是，束缚粒子存在着量子化能量这件事，竟如此简单而直接地对满足薛定谔方程的波函数应用边界条件，就得到了. 当然，量子化能量的值要取决于束缚势能的具体情况，而且刚性壁的匣子也只是大多数真实束缚势能极粗糙的近似（见习题）.但无论如何，只要你承认具有波性的粒子四周置有边界所引

起的后果，那么量子化这个事实（量子力学其名即由此而来），就既不会使人困窘为难，也不是朦胧不清的了．

§3-6 单一能量并无单一动量

上面的分析，对于经典波动和量子波动中一个重要的、乍看起来令人惊异的特征，并没有讲清楚．这就是，处于一种简正模的经典振动弦线，有着单一的频率，但却不占有单一的波长．同样，束缚在匣内的粒子处于定态时，具有单一的能量而不占有单一的动量．在此，先简要讨论一下这个问题，到第八章再作详细研究．

设想一琴弦以一种简正模振动着．弦线上的横驻波是正弦式的，但在固定的端点以外，则是没有波的．人们满可以说，这正弦式的部分，就其本身而论，是具有确定的波长的．然而，经典波理论还可以这样来分析这个问题，即单用一条规则，来描述弦上固定端点之间的正弦部分和端点外的零位移部分：可以设想，驻波的有限波列乃是由许多波叠加而成的，它们的波长各异，而各波振幅和位相的选配，又恰使除端点之间的区域而外，其它所有地方的扰动统统被抵消掉了．典型的情形是，波列愈短，参与叠加以产生所需波形的波长范围就愈大．只有在正弦波无限长（即无束缚的波）的情形下，叠加的波长才会是单值的．

尽管经典描述琴弦作一种简正模振动时所用到的波长不止一个，但这简正模确实只有单一的频率．弦的每一部分都作谐和振动，而如若这种振动是无限持续进行的（因而在时间上是无约束的），那么频率便是唯一单值的了．

类似的分析可用于束缚在一维匣中的粒子．假设该粒子处于某个单一的能态．式（3-16）于是告诉我们，波函数在匣内是正弦式的，在匣外则为零．从经典琴弦的类比中使人相信，受约束

的波函数可以用不同波长的叠加来描述．而通过德布罗意关系式 $p=h/\lambda$ 可知，此粒子当然可说是具有一个动量范围的[1]．相形之下，粒子在此量子态的单一能量 E 说明频率 $\omega=E/\hbar$ 是单一的，而认为粒子无限期地占有着这个能态．

往后，我们将往往含糊地说到约束粒子之“波长”．这时指的是，用以表征空间小范围内波函数的局域波长．虽说如此，仍应明确约束波列作为一个整体，是由诸波长之叠加来给出解析上的描述的．

在约束波的经典分析与量子分析之间，还有进一步的类似：约束住粒子的匣子愈短小，则为描述粒子波函数所需叠加的动量范围也就愈大．这种空间约束和动量扩展之间的关系，当给出定量表式时，便是量子物理的一项基本成果，叫做位置-动量测不准关系．这将在第八章中详加讨论．彼时还将论及能量-时间测不准关系，说的是寿命短的量子态，却有着大范围的能量．这和这里讨论的情形不同，这儿假定是长寿命的量子态，故而形成单一的能量．

§3-7 对束缚态量子振幅的解释

在第二章中已经说过，物质粒子所缔合的波，应解释为几率振幅波．干涉和衍射实验的事实指出，在任一点找到粒子的相对几率，由该点处合成量子振幅之平方给出．而我们现在所发展了的概念是，量子振幅即是薛定谔方程的解 $\Psi(x,t)$．对自由粒子，其形式由式(3-9)给出：

$$\Psi(x,t)=Ae^{i(kx-\omega t)}$$

而我们分析束缚态所依据的解，乃是式(3-12)给出的

---

[1] 参阅F. Landis Markley: *Probability Distribution of Momenta in an Infinite Square-Well Potential*, Am. J. Phys. **40**, 1545(1972).

$$\Psi(x,t)=\psi(x)e^{-i\omega t}$$

此处大写 Ψ 代表包含时间在内的完全波函数，而小写 ψ 则仅表达空间部分．在自由粒子和束缚粒子这两种情形中，量子振幅 Ψ 都是复数，不能简单地从它的平方来获得实数几率．然而不妨假定，所需要的几率由 Ψ 的量值平方给出．（在第九章将会看到，这样的假定是有其良好基础的．）若将 Ψ 写成实数振幅 A 乘以复数位相因子 $e^{i\alpha}$，则有

$$|\Psi|^2=|Ae^{i\alpha}|^2=A^2$$

这是因为位相因子 $e^{i\alpha}$ 的量值为 1[1]．

大家立即可以看出，这个从量子振幅求得几率的办法，对式（3-9）描述的自由粒子来说，是很合乎情理的，因为我们有

$$|\Psi|^2=|Ae^{i(kx-\omega t)}|^2=A^2=\text{常数}$$

这就是说，在均匀的粒子流中，于所有点处找到粒子的几率是一样的．

同理，对束缚态的波函数就有

$$|\Psi|^2=|\psi(x)e^{-i\omega t}|^2=|\psi(x)|^2$$

这就意味着，在具有确定的能量 E 而缔合着单一特征频率 $\omega=E/\hbar$ 的束缚态里，几率的分布与时间无关——真的，这乃是个定态．欲计算此种几率分布，只需从与时间无关的薛定谔方程式（3-16）开始，计算出 Ψ 中依赖于空间的因子 ψ 之平方就行了．

现将这应用到完全刚性匣中粒子的解上．对任一量子态，有

$$\psi_n(x)=A_n\sin\frac{n\pi x}{L}$$

所以

$$|\psi_n(x)|^2\sim\sin^2\frac{n\pi x}{L}\qquad(3\text{-}17)$$

1　记得 $e^{i\alpha}$ 可依欧勒公式用实数分量和虚数分量表述为 $e^{i\alpha}=\cos\alpha+i\sin\alpha$，于是便有

$$|e^{i\alpha}|^2=\cos^2\alpha+\sin^2\alpha=1$$

这和能量限定为分立的（量子化）值的情形完全不同了。波动力学对此问题的解，跟束缚粒子的经典描述，差异竟如此之大。在牛顿力学中，具有给定能量的、被约束于刚性壁之间但却是自由的粒子，在 $x=0$ 和 $x=L$ 之间任何一点处，都有相同的可能被找到。这是不难验实的，比如按任意间隔进行闪光摄影。那么，在两边界之间某给定的小距离范围 Δx 之内，显示出有粒子的照片数，将与 x 无关。然而波动力学的解却导致了几率，跟 $\psi(x)$ 的平方成正比，且随 x 而变，并在 $x=0$ 和 $x=L$ 之间的某些点处实际为零（$n=1$ 的最低态除外）。例如，对 $n=2$ 来说，在 $x=L/2$ 处 $|\psi|^2=0$，如图3-5(a)所示。这个结果跟粒子的经典描述，就

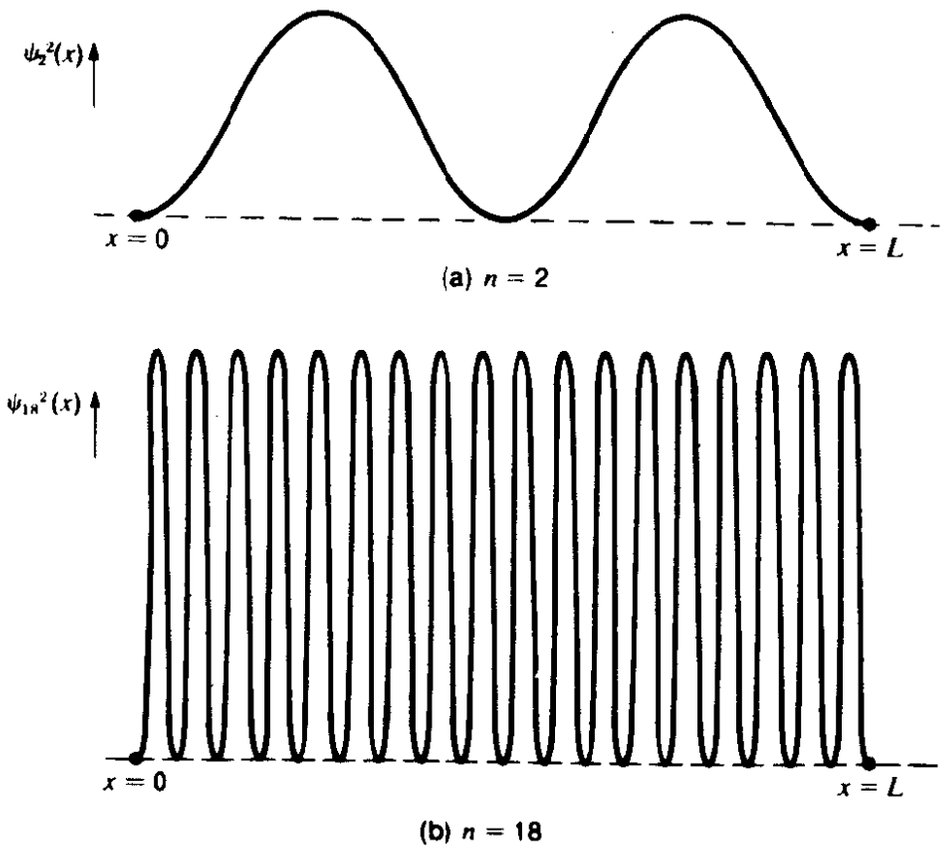


图 3-5　量子力学几率，跟 $|\psi(x)|^2$ 成正比。这是无限深方阱的情形，容许的能态（a）$n=2$，（b）$n=18$。在每一情形中，几率都随位置而变。但如果所进行的观测只能给出某 Δx 范围内的平均几率（而情况总是这样的），则当 n 值是够大时（$n \gg L/\Delta x$），量子力学模型所预示的观测结果，就和经典模型的预示一样了。

完全不是一回事了．可是，使量子解和牛顿解相合的线索，也是有的．倘 n 值很大，则阱内的波长就变得很小了，在此情形下，量子力学几率对某 Δx（它现在比 λ 大得多）取平均，其结果就几乎与 x 无关了（图3-5b）．你不妨把这看作是对应原理（§1-7）的另一个例子．

也可以按此统计方式来研究经典系统．譬如，考虑一个具有给定长度的单摆．倘让此摆作摆动，并在诸任意瞬时进行摄影，

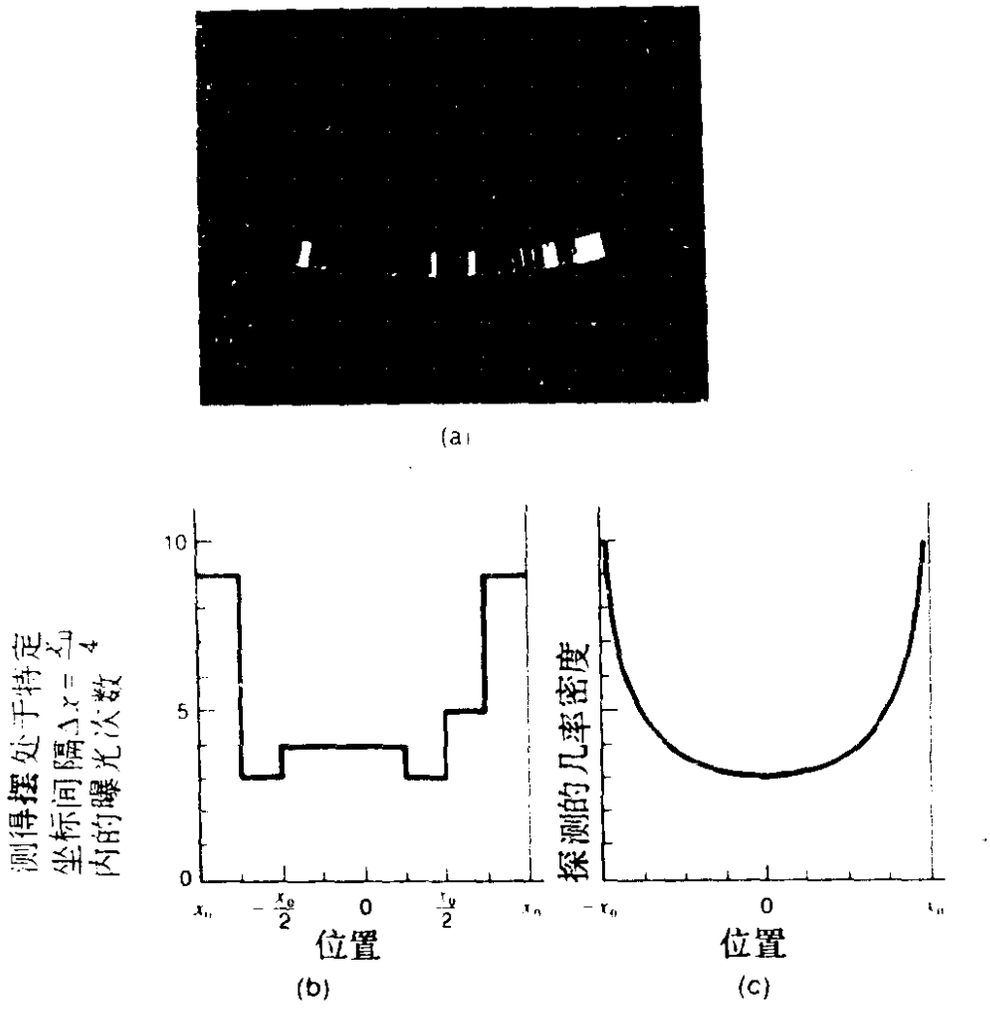


图 3-6　对经典系统的统计研究．（a）振动摆的多次曝光照片，示出了摆在各个任意瞬时的位置．总共曝光了41次．（MIT教育研究中心 J．Rosenfeld摄．）（b）表明（a）中摆位置分布情形的史料图．（c）推算出来的连续分布，可用曝光次数很多的实验来验证．

那么，在不同 x 值处小距离范围 Δx 之内显示出有单摆的照片数目，其分布情形如图3-6(a)所示.它清楚地表明，摆在靠近两摆动顶端地方耽搁的时间相对地多些，而在中心附近处则少些.(这也示于图3-6b.)这是个统计分布，近似地指出了在不同位置处找到摆的相对几率．几趟独立测出的分布显得有差别，这是因为每趟所作观测的次数是有限的.推算出来的分布示于图3-6(c)，在观测次数异常多时，实验结果就与之接近了．还有另一种方法也能获得同样的统计分布．我们不必对一个摆拍摄许多照片，而是取大量相同的摆，在同一初始位移处，相隔任意时间逐个释放它们．在它们全都投入振动后的某个瞬时，一次拍摄下所有摆的位置．这便是对“系统”进行的等效统计采样．

实际上，量子系统是如此之小，量子原理的运用其实是分析它，而只有这第二种观测才是可能的．对同一粒子进行重复的测量是不行的，因为进行观测的动作对系统所产生的干扰，是既不可忽略不计，也无从精确预计的．譬如，频闪灯突然照亮单摆时，并不会发生这类困难；但是，原子中的电子受到光子撞击时，也许要一下子被敲到原子外面去了，此后便无从对它进行研究了．因此，关于波函数（即是在给定状态下，各不同 x 值处诸量子振幅的总体，记作 $\psi(x)$的），我们的主要看法是，它能对许多全同量子系统所作测量的结果，作出预计．正是在这个意义上，对于由波函数 $\psi(x)$所描述的一个粒子来说，$|\psi(x)|^2\Delta x$ 的值给出了在 x 附近的Δx位置范围内，找到该粒子的几率之相对量度．但要记住，就象对几率的任何论述一样，这个论述对于单次观测是毫无意义的．假定你已知粒子处于某个状态，便用实验在 x 处的 Δx 范围内去探测它，于是粒子要么被探测到了，要么就没被探测到．在做完实验之后，对于“它是否处于那个小范围内?”这个问题的答案，将是明确的是或否，虽然你事先并不能说出答案会是什么．只有当你考虑到，比如说，对1000个原来都处于某状态的系

统所进行的独立测量，你才能以少许肯定的口吻来谈论，在不同位置处观测到粒子的次数将会如何.

§3-8 非刚性匣中的粒子

由壁为无限高的矩形势阱所代表的完全刚性匣子，是引入量子系统数学的一种理想的简便手段. 可是大家知道，没有一个真实物理系统的势函数，是有着无限的不连续性的. 当用弓拉动琴弦时，弦端的支撑物也作一点点振动的(这就把振动传给了琴体，从而使我们听见了琴声)，与此一样，按照量子力学，束缚在真实势阱中的粒子，也有某些几率能在边界处以及刚出边界的地方被

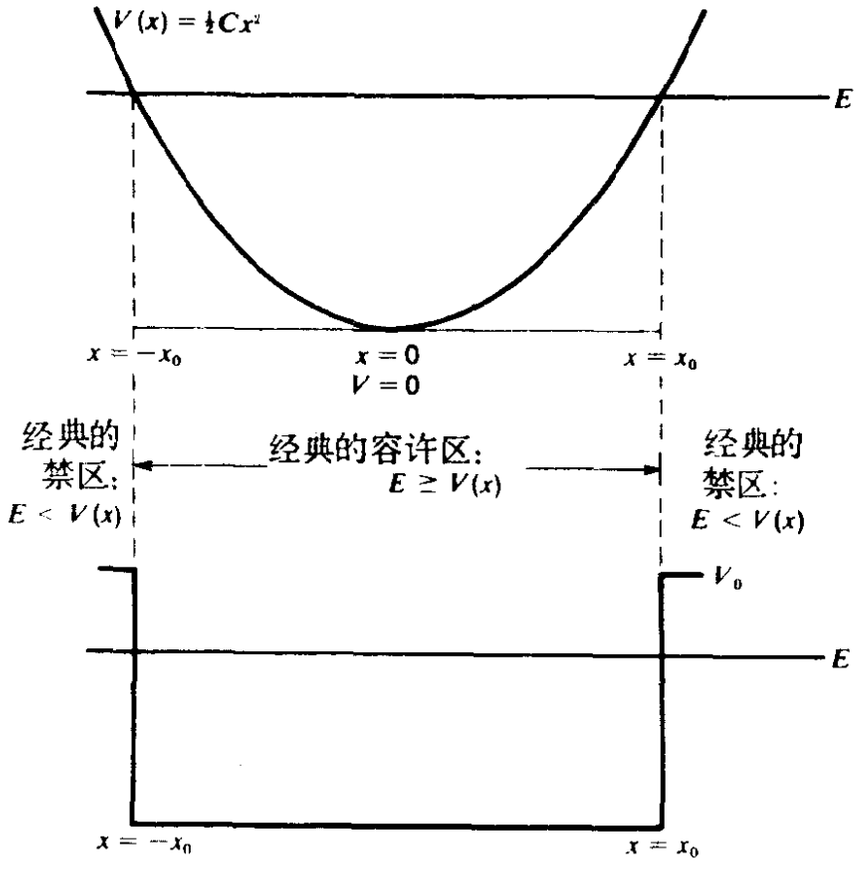


图 3-7 (a) 简谐振子的势能函数 $V(x) = \frac{1}{2}Cx^2$，示出了总能量为 E 的经典粒子之容许区和禁区. (b) 有限深方阱，高度为 V_0 的壁是无限陡峭的.

找到．现在就要考虑波函数在边界处和在势阱“外面”的品性了．在这过程里，我们要去掉刚性匣边界条件的明显任意性，而刚性匣波函数 $\psi(x)$ 在边界处是为零的．

图 3-7(a) 和 3-7(b) 是较无限深方阱更为逼真的两个势能函数，即简谐振子的抛物形势阱，以及势能不连续性为有限的有限深方阱．在这两种情形中，总能量为 E（图中水平线）的经典粒子，在边界 $\pm x_0$ 之间来回运动．在抛物形势能中，粒子在向边界靠近时动能愈来愈小，直至到达边界时，全部能量都是势能了，即 $E=V(x_0)$，于是粒子停了下来，且在此转折点处倒换了运动方向．由谐振子势能所代表的“匣”壁并不是竖直的，因而粒子振动所及的空间范围将随其能量增加而增大．然而，有限深方阱的势能壁却是竖直的（虽是有限的），经典粒子在趋至边界时即遭突然反射，并无动能逐渐减小之事．但两者的根本特征是，对具有给定 E 值的束缚粒子而言，$E=V(x)$ 的诸点便是确切的边界，粒子是不能超过此边界的（经典地说）．设若粒子越过了边界，那便进入了势能大于总能量 $[E<V(x)]$ 的区域，亦即此时的动能 $(K=E-V)$ 竟成为负值了！可是动能 $K=\frac{1}{2}mv^2$ 无论如何也不能为负．所以，根据牛顿的粒子力学，便把边界以外的区域称作是经典的禁区．

然则，与本章有关的经典类比物并不是粒子力学，而是波动性，并且，即便是经典波，也能在它不能传播的区域里存在．欲取得相应的量子结论方面的提示，不妨看一下：如果把经典不容许的条件 $E<V(x)$，加之于粒子波函数的薛定谔方程（式3-13），情形将如何．此时，薛定谔方程取如下的形式：

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=\alpha^2\psi$$

此处 α^2 为正数，即

$$\alpha^2 = \frac{2m(V-E)}{\hbar^2}$$

为简化分析，试考虑有限深方阱的情形（图3-7b），此时，量α在经典禁区内是个与位置无关的常数，因为这里的$V = V_0$.在此情形下，上述方程的解便成了ψ随x作指数增加或减少的形式：

$$\psi(x) \sim e^{\pm \alpha x} \tag{3-18}$$

这指数形式的波函数跟正弦式的大不一样，而正弦式波，通过德布罗意波关系式，曾是我们的出发点．在指数型的解中，有物理意义的应是随着远离势阱而减小的那种，因为若是随距离作指数增加的，那就意味着在离阱愈远处，反而具有找到粒子的压倒几率，可这个结论却与基本的假定不合，即我们所描述的粒子是束缚在阱内的（见图3-8）．另方面，减小的指数解却自然地描述了如下的情景：处于束缚态的粒子，被有效地约束在限定的区域之内，使得在此区域之外找到该粒子的几率，随着离开约束阱的距离增大而迅速减小到零．

在图3-7(a)抛物形势阱之外的波函数形式，并不是简单的指数型，但它确随远离势阱而减小．确切的波函数形式，将在第四章给出．

有可能在经典的禁区内找到粒子，这一点乃是量子分析的特征，跟我们的直接经验全然不合．尽管如此，许多普通的设备（诸如晶体管收音机和手持计算器），它们的实际操作都依靠的是电子穿过势垒的“隧道效应”.这种品性的某些简化模型，将在后面的章节中讲到的．

§3-9 有限深方阱

在进一步研究粒子于非刚性匣中的行为时，我们仍只分析数学上最简单的情形，即图3-9(a)的矩形势阱，跟图3-7(b)相仿．此势

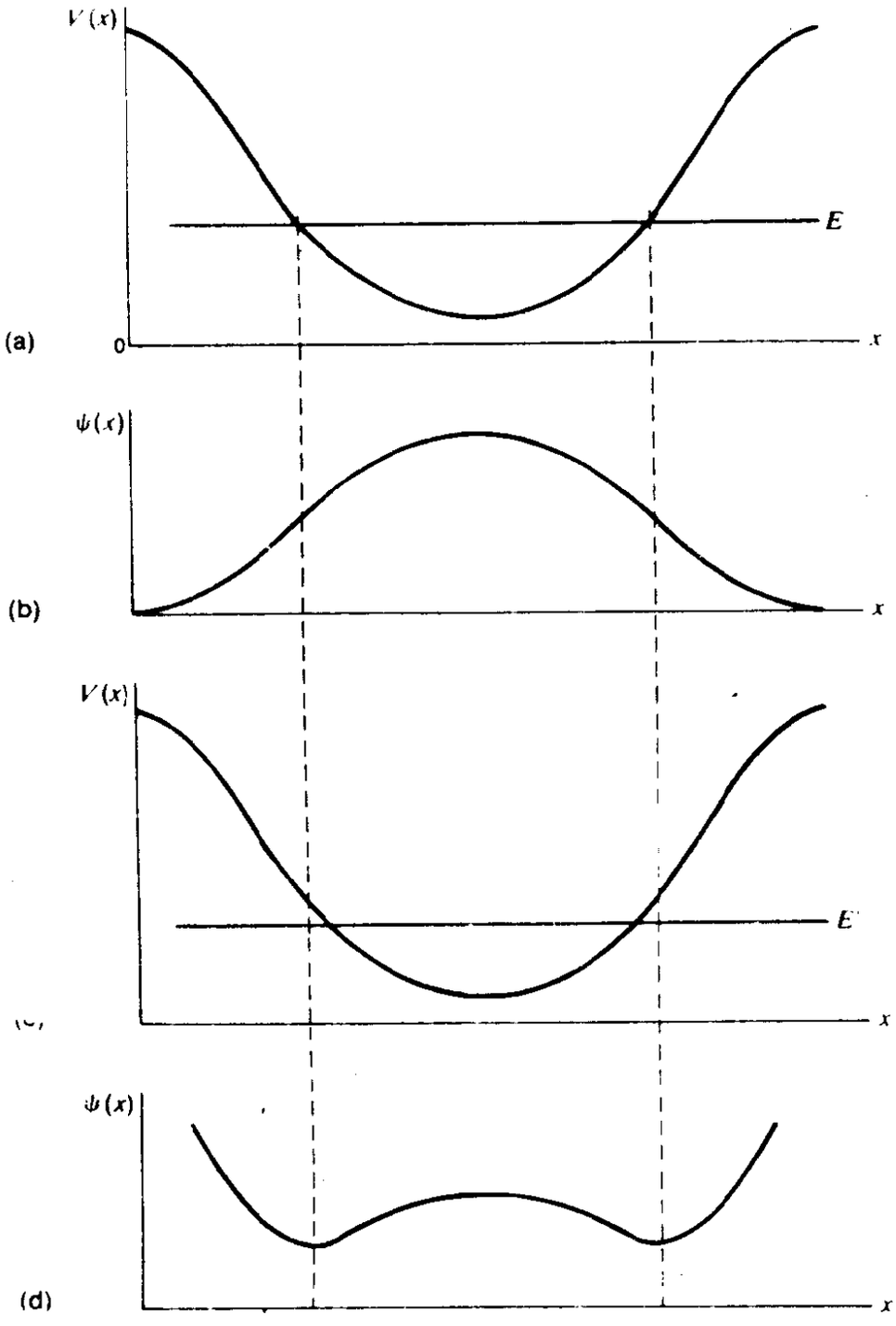


图 3·8　对波函数的物理限制，使之在阱外减小．（a）势能阱，并标出了一个容许能量值E．（b）总能量为E的束缚粒子波函数．（c）跟（a）中一样的势能阱，但所议的能量值$E'<E$．（d）在能量值E'时，满足薛定谔方程的函数．此函数是不可接受的，因为它并不是描述受阱约束的粒子的．

阱的数学特征如下：

$$V = V_0 \quad \text{当 } x < 0$$

$$V = 0 \quad \text{当 } 0 \leqslant x \leqslant L$$

$$V = V_0 \quad \text{当 } x > 0$$

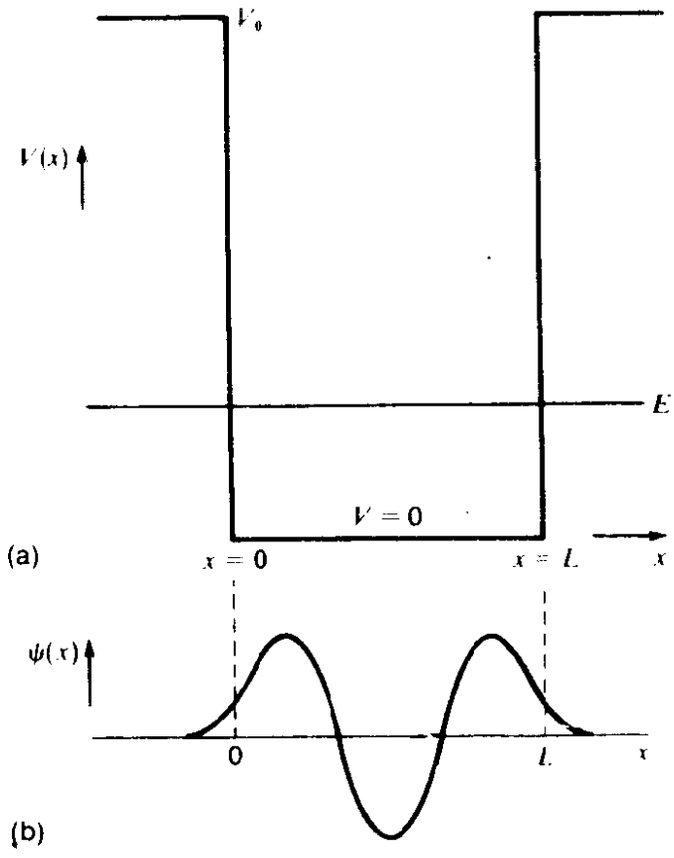


图 3-9 (a)有限深方阱，并标出了一个容许能量值．(b)对应于(a)中容许能量值E的波函数$\psi(x)$．由于$E \ll V_0$，$\psi(x)$在经典的容许区以外便迅速衰减了．

从经典粒子力学的观点看来，这阱跟无限深方阱一样，也是刚性的，因为dV/dx在$x=0$及$x=L$处变为无限大了．当粒子能量E小于V_0时，粒子在这些位置上就要受到无限大的力($F=-dV/dx$)，而把它断然地保留在这些界限之内．在实际情况下，V的变化总发生在一段短而有限的距离内（如图3-2b那样），然而，如果认为在无限小的距离内V的变化是有限的，则就物理上可以设想的情况来说，仍不失为一种合理的近似．例如，薄金属箔内传导电子所处的势阱，就是如此的．在箔的表面处，势能大约在一个原子直径的距离内要升高10 eV级的样子，而此段距离跟箔的厚度相比，显然是极小的了．(诚然，这实际是三维系统，但对于垂直箔面行进的电子来说，其势能就恰如图3-9(a)所示的样子了．)

让我们定性地探讨一下，在这种有限深方阱中，粒子的可能束缚态何如．在阱内，$\psi(x)$是正弦式的．在外面，无论左侧还是右侧，依式(3-18)，$\psi(x)$随着离壁距离的增大而指数地减小．于是，我们就得到这番分析的要害了：E的特征量子化值，应能

使不同区域里的$\psi(x)$曲线，在联接处是平滑的.

所谓平滑的联接，按规定，就是需要$\psi(x)$及其一阶导数$d\psi/dx$，在$x=0$及$x=L$处都是连续的. 就方阱而言，我们所能得到的也正是这些连续性了，因为$V(x)$在阱边处的突然跳变，按薛定谔方程的要求（见式3-13），势必使$d^2\psi/dx^2$也随之而有不连续的变化.

在更为现实的情况里，$V(x)$本身并无不连续性，故而$\psi(x)$及其所有导数，在$E-V(x)$改变符号的那些点，统统是连续的. 但就求解问题和求出E的容许值而言，ψ和$d\psi/dx$的连续在任何情形下都已足够了，因为薛定谔方程只是二阶的微分方程.

图3-9(b)示出一个典型的可接受的波函数例子，是粒子在有限深方阱中具有某容许能量时的波函数（按能量增加的次序来说，它是第三能态）. 大家看到，在有限深方阱的情形里，波函数略微延伸至阱的边界外面去了. 若E的容许值甚小于势能阶跃（$E \ll V_0$），则在经典的容许区之外，$\psi(x)$随距离按指数减小得很快，如图3-9(b)所示. 从数学上说，这是由于在阱外时，衰减的指数函数$\psi(x)\sim e^{-\alpha x}$中，常数$\alpha$大的缘故（$\alpha=\{2m(V-E)\}^{1/2}/\hbar$）. 在这种情形下，容许区内的正弦式$\psi(x)$若伸入禁区的话，就会与$x$轴相交于$x=0$的稍左边一点，以及交于$x=L$稍微右边一点. 其结果是，有限深方阱每一“简正模”的特征波长，较之相应的无限深方阱要略微长些，能量则略微低些. 当设想V_0变得任意大时，那么波函数$\psi(x)$成为零的地点，也就任意地靠向边界了，这情形在§3-5中已简单地说过. 只是现在看来，这结论乃是应用了普遍有效之连续性条件的自然结果. 关于V_0为有限时的方阱解，将在第四章中具体列出.

§3-10 波函数的归一化

迄今为止，我们所涉及的，只是对量子系统所作位置测量的各种可能结果之相对几率，由 $|\psi(x)|^2$ 值所表述.为使波函数的统计解释更加确切，就得用到定量的几率分布概念. 每当我们只能以统计性的陈述来给出预测的时候，就对不同的可能结果引用几率 p_1，p_2，等等，比如，在掷骰子的时候，六个表面中的哪一面会朝上呢?(对完整的骰子来说，$p_1=p_2=\cdots=p_6=\frac{1}{6}$.)由于每掷一次，六面中总会有一面是朝上的，故有 $p_1+p_2+\cdots+p_6=1$,因为按定义，几率为 1 就意味着确定不移. 那么，在大量投掷次数 N 中，我们对各种结果出现次数的最佳估计,便是 Np_1,Np_2,等等.

如果各种可能结果构成了连续分布，那就不再使用分立的几率了；于是改用所谓的几率密度. 谨就量子力学问题而言，倘使 $\psi(x)$ 是这样定标的,即让 $|\psi(x)|^2\Delta x$ 值等于在 x 至 $x+\Delta x$ 之间找到粒子的几率，那么，$|\psi(x)|^2$ 便是所说的几率密度了. 这个定标的过程，就叫做波函数的归一化. 由于在每次中总会在 x 轴上某个地方找到粒子，并且还由于这个找到粒子的几率，乃是 x 轴上在所有 $\Delta x\to dx$ 区间内找到粒子的几率之和，因此，几率密度的归一化条件便是

$$\int_{全部x}|\psi(x)|^2dx=1 \qquad (3\text{-}19)$$

这样，束缚态粒子的量子振辐也就能归一化了.(此处暂限于讨论一维的情形.)

作为归一化的例子，试考虑处于宽度为 L 的无限深方形势阱中的“琴弦”状态. 于是有

$$\psi_n(x) = A_n \sin k_n x = A_n \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (0 \leqslant x \leqslant L)$$

此处 A_n 为归一化常数. 由于阱外所有 x 处的 $\psi_n(x) = 0$，故归一化条件变为：

$$A_n^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 1$$

注意到函数 $\sin^2\theta$ 是在 0 和 1 之间对称摆动的，因而它在整数个半周的范围内之平均值是二分之一. 将此平均值乘以 L（即 x 的范围），便得此积分等于 $L/2$. 所以有[①]

$$A_n^2 = \frac{2}{L}$$

这么一来，诸归一化的几率振幅，以及由此形成的归一化波函数，便由下面的方程组所描述

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \tag{3-20}$$

对每一个整数值 n，就有一个束缚态，以及由此式给出的相应的波函数.

后面在第六章关于光子偏振态部分，我们还要对量子振幅的性质和意义，作更透彻而严格的讨论. 但就目前而论，上述的介绍已经足够了，因为本章和下一章的主要任务，是借助于波动力学的基本原理，来探讨束缚态的特点和能量. 所以，下节我们再回到对这些问题的定性分析时，上面关于波函数归一化的考虑，就得暂且搁置一下子.

① 在无限深方阱这种特殊情形里，归一化常数对所有的能量本征态都是一样的，但对大多数势阱，每个本征态的归一化常数是不同的.

§3-11 束缚态波函数的定性标绘[1]

根据§3-8所讲的思路，便可求出各种特定势阱中束缚态容许能量E的值．然而，只要人们一旦理解了这情形的普遍特点，从而能运用分析的或数值的方法来探求E的尝试值，那么，这类问题并不需要大量的数学分析．的确，只要稍微知道些波函数的性质，便可学会定性地画出任何一维势阱中束缚态波函数的正确草图来．这项新发展起来的技巧有着几方面的用途：第一，给出了对所有束缚态波函数共同特征的评价．第二，提供了所论问题的第一级近似解，而后可用解析法、作图法或计算机法去求得确切解．第三，对特定势阱中某状态波函数的粗略标绘，就能定性地看出粒子在该态中的行为（有时还能作出粗略的定量估计）．第四，人们有了个独立的根据，以判断一个解析公式或计算机得出的一个解，是否正确、是否能作为波函数．最后，由于许多对称性三维系统的数学分析，可约

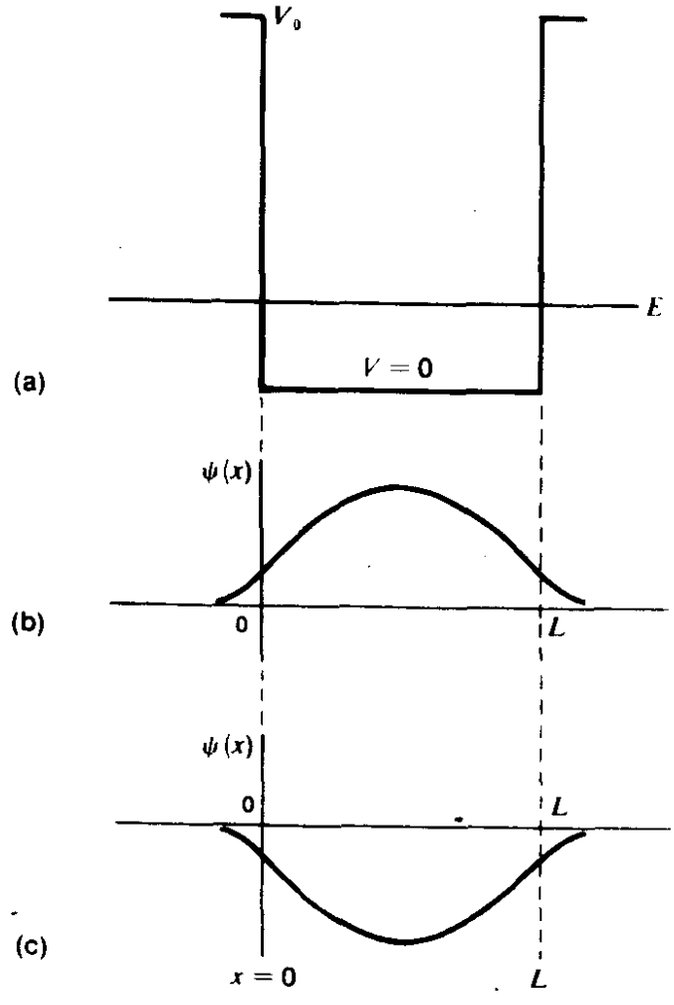


图 3-10 (a)有限深方阱，并标出了最低的容许能．(b)阱(a)的基态波函数．(c) 函数(b)的负函数，同样可以接纳为基态波函数．

[1] A. P. French, E.F. Taylor, Am. J. Phys. 39, 961(1971).

化成等效的一维问题，因而这个明显人为的一维分析法，就有了实际广阔的应用性.

下面几段再对束缚态波函数补充一些特点，是进行定性标绘时要用到的. 先定性分析一下§ 3-9 中初步讨论过的有限深方阱，它只比无限深方阱稍微复杂一点点. 此种势阱重新示于图3-10 (a).

波函数的曲率 由于孤立系统都趋向于降为最低的能态，故人们特别对所论系统的“基态”感兴趣. 那么，粒子在有限深方阱中最低能态的波函数是什么样的呢？从§3-9的结论可知，这波函数是正弦式的，大致有半个波长是嵌在阱内的，而在阱的两边界处，则各配有一段实指数的曲线，如图3-10 (b)所示. 仔细注意一下这结果，就会找出普遍结论的基础来了. 为什么这是最低能态的波函数？因为它的曲率小于任何其它可能的正弦曲线曲率，而这些可能的正弦曲线也具有同样的最大振幅，以与边界处的指数曲线相匹配.

欲作出一般的论述，首先得考虑，在任何阱内，最低能态应跟势阱内每点处的最低可能动量相对应. 这是因为在任一点处，p^2跟$E-V(x)$成正比. 现知任一点处波函数的曲率锐度正比于$d^2\psi/dx^2$，而依薛定谔方程，可见即是正比于$E-V(x)$跟ψ之乘积. 这样，对给定的$V(x)$[1]值来说，最低态（在每一点处$E-V(x)$值最小）的波函数，在该点有着最小的可能曲率. 换句稍微不同的话讲，最低态在各处都具有$(d^2\psi/dx^2)/\psi$比值的最小值.（当然，在ψ本身为零的那些点，$d^2\psi/dx^2$也为零.）

例如，倘考虑有限深方阱中的诸束缚态（图3-11），则最低能态的p^2在整个阱宽内都具有某个常数值，而这就使得与之相伴随的波数k为最小值（波长λ为最大可能值）. 然而，由于需要让正弦曲线跟从阱两侧开始向下倾斜且作指数减小的曲线相匹配

1 原文误为$\psi(x)$. ——译者注.

(见图3-11)，故而曲率就该有个下限（波长就该有个上限）.[1] 因此，这种势阱的基态波函数，乃是这样的正弦式函数，其半波长要比阱宽略微长一点.

那么，图3-10(c)的负函数也可接纳为最低能态的波函数吗？是的. 无论从德布罗意假说，还是从薛定谔方程“导出”的波函数，都未肯定量子振幅的符号. 任一点处的几率密度$|\psi|^2$，乃是量子振幅数量的平方，故不论某点处的$\psi(x)$是正还是负，情形都一样. 一般地说，如果波函数$\psi(x)$代表着一组可能的量子振幅，那么，$-\psi(x)$也就同样可接纳为等效的、物理上无从区分的波函数[2].

有限深方阱中第二最低能量的波函数，乃是具有第二最低曲率的正弦式函数，使得能在阱外跟按指数减小的曲线相匹配，也即是说，是在阱内大约有一个波长的那种正弦式函数（图3-12）. 但要注意，无论对第一或第二能级（而且真的，对有限深阱中的任何束缚态）来说，每一波函数在阱内的波长，都稍长于无限深方阱中对应态波函数的波长（图3-13）.这是因为，需要让阱内的正弦式曲线跟阱外按指数减小的曲线相匹配.因此，有限深阱的

---

1 何以最低能态不会有这样的波函数，它在阱内几无可能具有任何曲率，即它是一直线（波长为无限大）？相应的能量该是零，等于阱底处的势能. 但是这种状态的波函数是不可能建立的，因为无法把一根直线，去跟阱两侧按指数减少的曲线匹配起来，而又要不使斜率至少在一侧处呈现不连续性. 实际上，这确有个形式上的例外：一个波函数其几率振幅到处为零. 可这就意味着，粒子完全不在阱内或其附近，故就我们的目的而言，这个态是不存在的. 于是，所有结合势阱的最低能态，都具有这样的性质：最低态的能量，都比最小势能高些. 这样，束缚粒子即便处于最低能态，也总是具有一些动能的. 而最低能量值跟最小势能值之差，就叫做零点能.

2 在一维问题中，束缚态量子振幅的空间因子$\psi(x)$，总可以选成实数的. 而非束缚态的量子振幅，一般说就都是复数的. 尽管这样，任一点处的几率密度，仍由该点处ψ的数量平方$|\psi|^2$给出.(在ψ为复数时，$|\psi|^2$表示着$\psi\psi^*$，此ψ^*乃是ψ的复共轭量，即若某点处$\psi=a+ib$，则$\psi^*=a-ib$).在任何情形中，若ψ是个可能的波函数，那么$\psi e^{i\delta}$便同样可接受为等效的、物理上无从区分的波函数，只要常数δ为任意实数值.

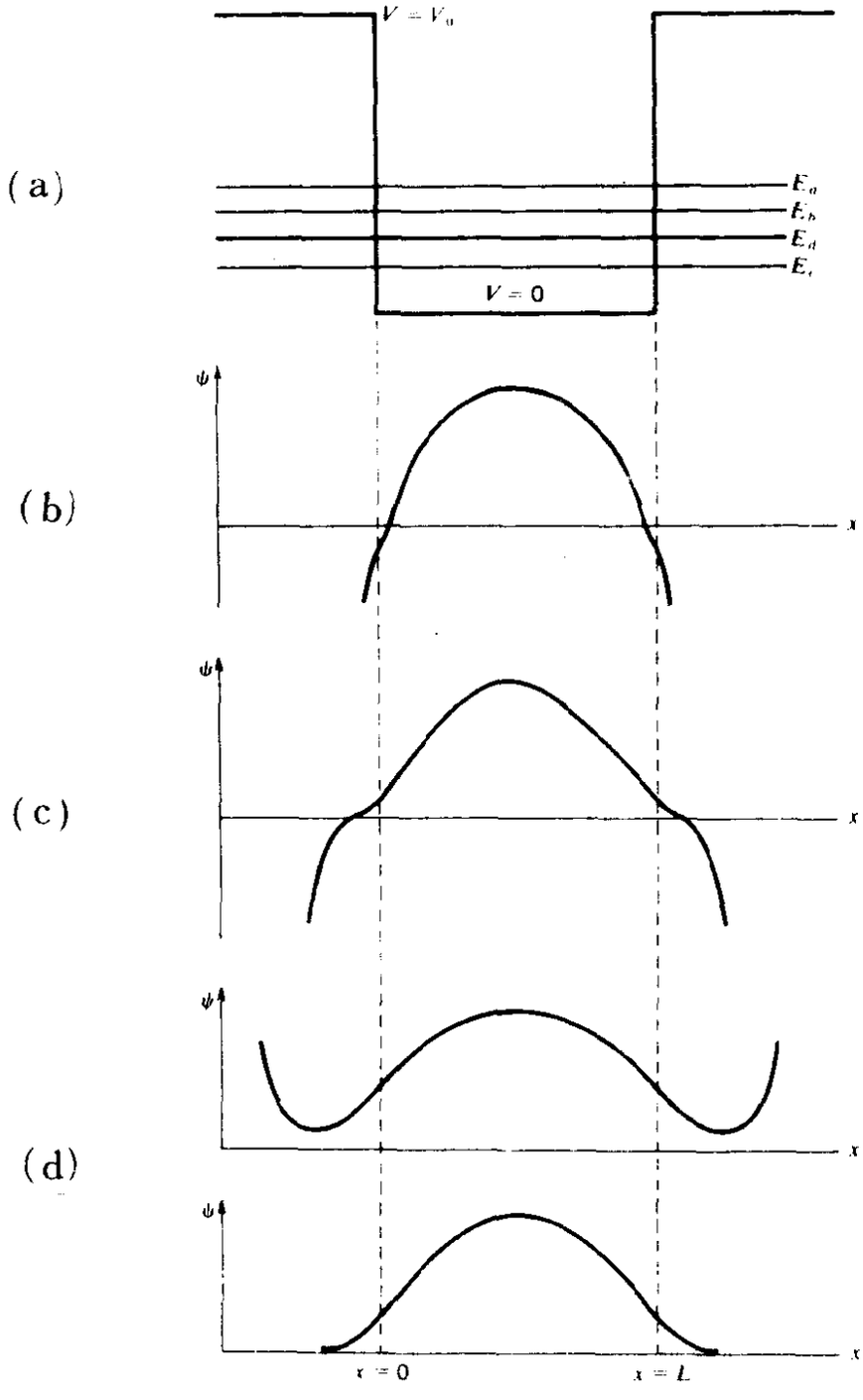


图 3-11 确定方阱中束缚粒子最低能态的试配法．上部是势能图，并有基态能量的四个尝试值．波函数是对应于诸尝试值E_a，E_b，E_c及E_d的．(a)$E = E_a$时的尝试函数在阱内与轴相交了．故需要较低的尝试能量值．(b)$E = E_b$时的尝试函数刚到阱外便与轴相交，尔后就发散了．故需用更低些的尝试值．(c)当$E = E_c$，尝试函数在阱外转而向上发散，永不与轴相交．这就需用较高的尝试值了．(d)尝试函数平滑地向轴收敛，故此阱最低的容许能量是E_d

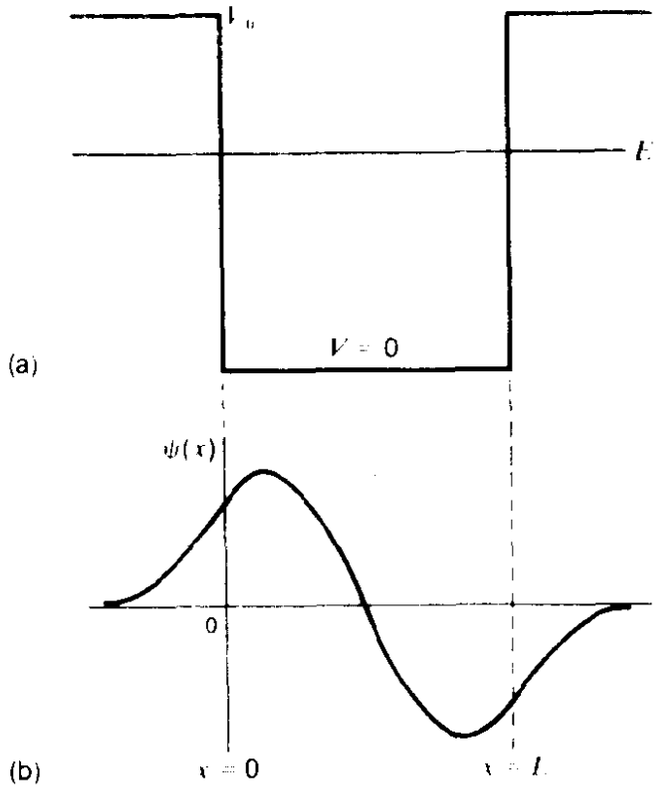


图 3-12 (a)和图3-10(a)一样的有限深方阱，标有第二容许能量。(b)第二能态的波函数。

诸能量，便稍低于无限深阱内对应的诸能量了。对这个定性的结论，将在后面的节次中给予定量的证明。

第二能态波函数在阱外的指数减小，要慢于最低能态的相应减小，如图3-13所示。这是因为在指数衰减常数 $\alpha=[2m(V-E)]^{1/2}/h$ 中，量 $(V-E)$ 较小的缘故。

作为练习，试绘出有限深方阱中第二能级之几率密度函数。此几率曲线下总面积的物理意义为何？试绘出有限深方阱中第三能级的波函数和几率密度函数。要注意比照着前两个能级的情形来考虑阱外的指数衰减常数。试对图3-14之“不匀称”方阱势能，绘出前三个能级之波函数，以及该三种能态之几率密度函数的略图。

势能随位置而连续变化的情形 实验工作者从来未证实过亚原子级上的不连续性；显然，势能总是随着位置而连续变化的。这类情形，我们在本章中早已接触过了。而现在，则可看看如何对势阱的内部和外部进行具体分析的。

试看图3-15的势阱，其势能随位置而连续变化。倘在最小势能以上任意选定某一能量，那就会自动地在 x 轴上划分出阱的“内部”区和“外部”区来了，而交界点便是 $E=V$ 处的那些 x 值。这些点，标示着具有所选能量 E 的经典粒子之移动限度。现在跟方阱的情形不同了，E 和 V 的差值是随 x 而连续变化的：于

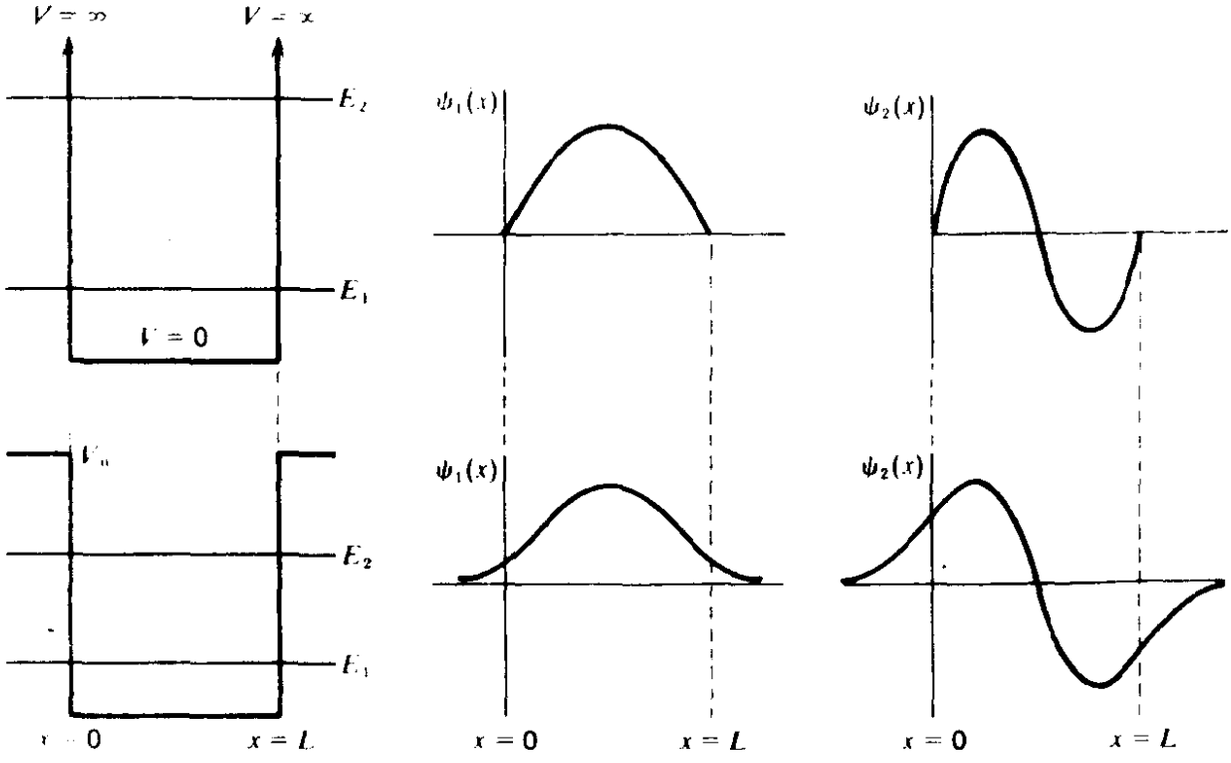


图 3－13　无限深方阱与有限深方阱的比较．无限深方阱及两最低态的波函数，画于上部．下面则是有限深方阱的各个对应图．有限深方阱内任一给定束缚态之德布罗意波长，较之无限深方阱对应态的要长些．

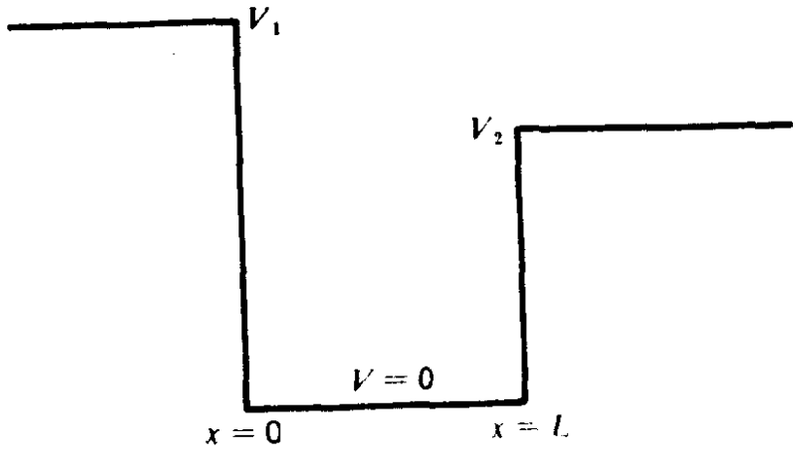


图 3-14　不对称的方阱，要求你绘出前三个能态之波函数及几率密度的略图．

是，在$E>V$的中央区域里，就不可能定出一个波长了．从物理上看．这情况可与绳索的简正模相比．而此绳索之粗细，则是以某种任意方式沿其长度而变化的．绳索具有单一的振动频率，但却与琴弦的简正模不同，它的形变并不遵循正弦的形状，因而在支撑点之间也没有什么确定的波长．

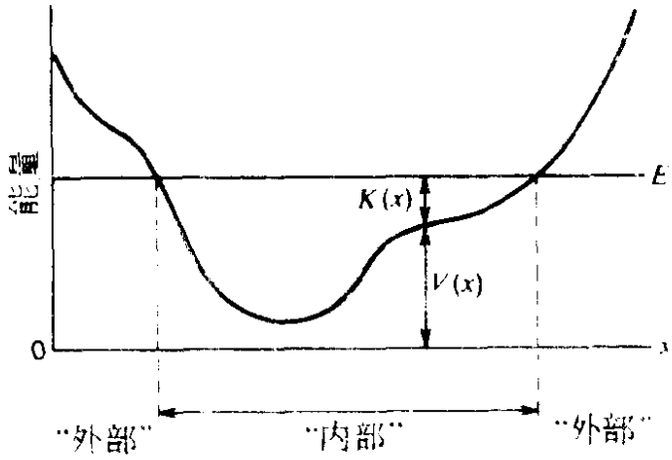


图 3-15 势能函数随位置而连续变化的势阱．

下面从薛定谔方程（式3-13）导出的两则论述，提供出关于$\psi(x)$形象的基本指引：

1． 在阱内，$E>V(x)$，于是有

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=-k^2\psi \qquad \left\{k=k(x)\right.$$

$$\text{以及}\ k^2=\frac{2m}{\hbar^2}[E-V(x)] \qquad \left.\right\}$$

从这个ψ及其二阶导数之间的关系式可以看出，$\psi(x)$总是弯向x轴的（亦即是凹侧向着x轴的）．对给定的$\psi(x)$值而言，$E-V(x)$的值愈大，弯曲就愈厉害．

2． 在阱外，$E<V(x)$，则有

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=+\alpha^2\psi \qquad \left\{\alpha=\alpha(x)\right.$$

$$\text{以及}\quad \alpha^2=\frac{2m}{\hbar^2}[V(x)-E]>0 \qquad \left.\right\}$$

此时，$\psi(x)$总是弯离x轴的（亦即是凸侧向着x轴）．对给定的$\psi(x)$值来说，$V(x)-E$的值愈大，弯曲就愈厉害．

许多时候，上述的定性论述，在描绘出能付诸使用的可接受的$\psi(x)$形式图上，是大有效用的．所谓可接受的形式，是指“外部”的解在$x \to \pm\infty$时应园滑地向零减小，且在$E=V(x)$边界点跟“内部”的解相交结处，应使振幅和斜率都是连续的．

波函数中波节的数目　前面在讨论方阱之诸能态波函数时就已指出，能态愈高，其波函数之波长也愈短．这品性可用另一简捷有力的方式来表征，即只消看看$\psi(x)$图线与x轴交叉的次数就行了．在最低能态时，根本就没有这种交叉；我们说这波函数没有波节．第二能级的波函数有一个波节．而第三能级的波函数就有两个波节了．一般说来，第n个束缚能态之波函数，便具有$n-1$个波节．这个结论对描绘束缚态之波函数来说，是最顶用的，因为已经证明，它对任何形式的一维结合势阱都成立，不止于方阱一种．

阱深变化对波函数最大值的影响　在势能随空间而变的情形下，量子振幅有个重要的性质，现藉“阶阱”这简化了的情形来予以说明．图3-16画的便是这种阱中第五能级的波函数．（你当研究一下此图形，并用前面讲过的知识来验核一下，图中画的确真是第五能级的波函数）．此图中有一个特点是新的，我们前此还一直没向大家提起过，即量子振幅（$\psi(x)$波峰的高度）的最大值，在区域Ⅱ（p较小）中要比区域Ⅰ（p较大）中大些．按经典的说法，可以讲粒子在区域Ⅱ中比在区域Ⅰ内运动得慢些，因为动量比较小．于是，在区域Ⅱ中找到它的几率密度就增大了[①]．由于量子振幅在两区域里有着相似的正弦式变化，故而区域Ⅱ中正弦线的最大值就比区域Ⅰ中的要大些了．下面运用量子力学的波动描述，来进行更易于接受的分析吧．

对“阶阱”的每一部分来说，波动方程的形式都是

① 然而，在和纯粹的量子态（E为单值的态）打交道时，谈及运动就得十分小心才是．到第八章介绍与时间有关的问题时，我们再谈这个事情．

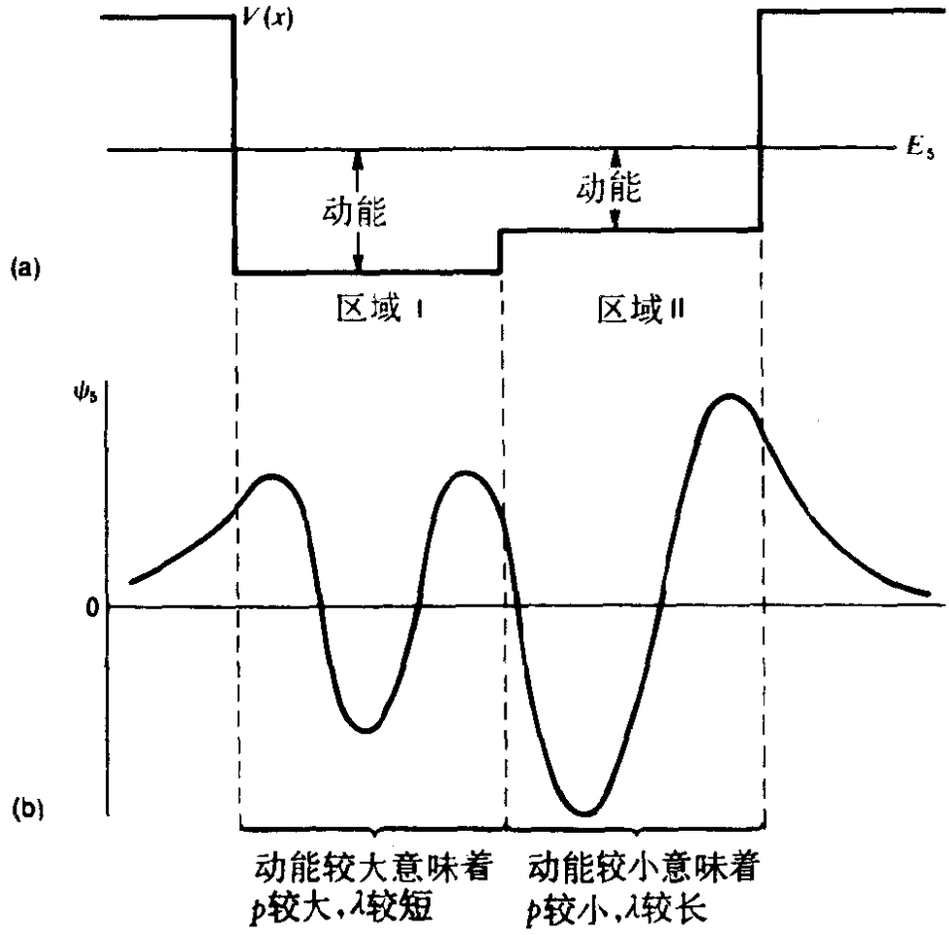


图 3-16 (a)具有阶跃的势阱．(b)此"阶阱"中第五能级的波函数．

$$\psi(x) = A\sin(kx+\phi) \tag{3-21}$$

区域 I 和 II 中的 k 值是不一样的，因而一般说来，A 和 ϕ 也是如此．我们所欲证明的，即是系数 A（量子振幅的最大值）在区域 II 中比区域 I 中大些．这可从考虑波函数的斜率 $d\psi/dx$ 来获证．命此斜率为 m，便有

$$\frac{d\psi}{dx} = m = kA\cos(kx+\phi) \tag{3-22}$$

式（3-21）和（3-22）可改写为

$$A\sin(kx+\phi) = \psi$$

$$A\cos(kx+\phi) = \frac{m}{k}$$

将两式平方，然后相加消去ϕ，从而得出最大值A的表式为

$$A=\left(\psi^2+\frac{m^2}{k^2}\right)^{1/2} \tag{3-23}$$

大家记得，ψ值及其斜率m在穿过阶跃时都是连续的，但k值的变化却不连续．而ψ和m的连续性就意味着，在无限靠近阶跃的地方，ψ^2和m^2在阶跃两侧的量值是一样的．因此在阶跃处，依式(3-23)，波函数的系数A随k的减小而增加（$m=0$的特殊情形除外）．区域Ⅱ中的动量p比区域Ⅰ中要小些，因而波数k也就要小些．这样，最大值A在区域Ⅱ中就比区域Ⅰ中大些了，一如我们所欲证明的[1]．

式（3-23）所表述的结果很重要，因为无论什么势能函数，都可近似成一系列的阶跃函数．上面的分析适用于这每一个阶跃，故上述结论可用于连续变化的势阱：动量较小的区域比邻侧较大动量的区域，具有更大的振幅最大值[2]．作为一个例子，图3-17(b)示出了图3-17(a)斜底势阱的第五能态波函数．图3-17(a)中的虚线表出了一种可能近似于斜底的阶跃系列．图上标出的"波长"一词其所以要加引号，是因为在非均匀势阱内，波函数并不是正弦式的．但就空间上一周的一小部分来说，势能变化并不大，此时也就不妨马虎地说说"局域性的波长"了．图3-17(c)示出由模拟计算机得来的波函数，乃是刚才那个势阱中第七能态的（六个节点）．

对称性考虑　不少原子和分子的势能，都有一个对称中心．只要势能曲线$V(x)$相对给定点是对称的，那就能对波动力学解

1）在特殊情形里，即阶跃处的斜率m为零时，式（3-23）说明，量子振幅在阶跃处的连续性，就要求最大值A在两区域里是一样的．（注意，有可能出现这种显然不大可能的情形，这就表明我们前面所作的经典议论，并不真正是无懈可击的．）

2）在这儿的一般化叙述中，"邻侧"一词很关重要．不妨设想一种特殊的情形：深度不一的两阱中间夹有一驼峰，则此"双阱"两侧内的振幅A就不满足上述条件了．

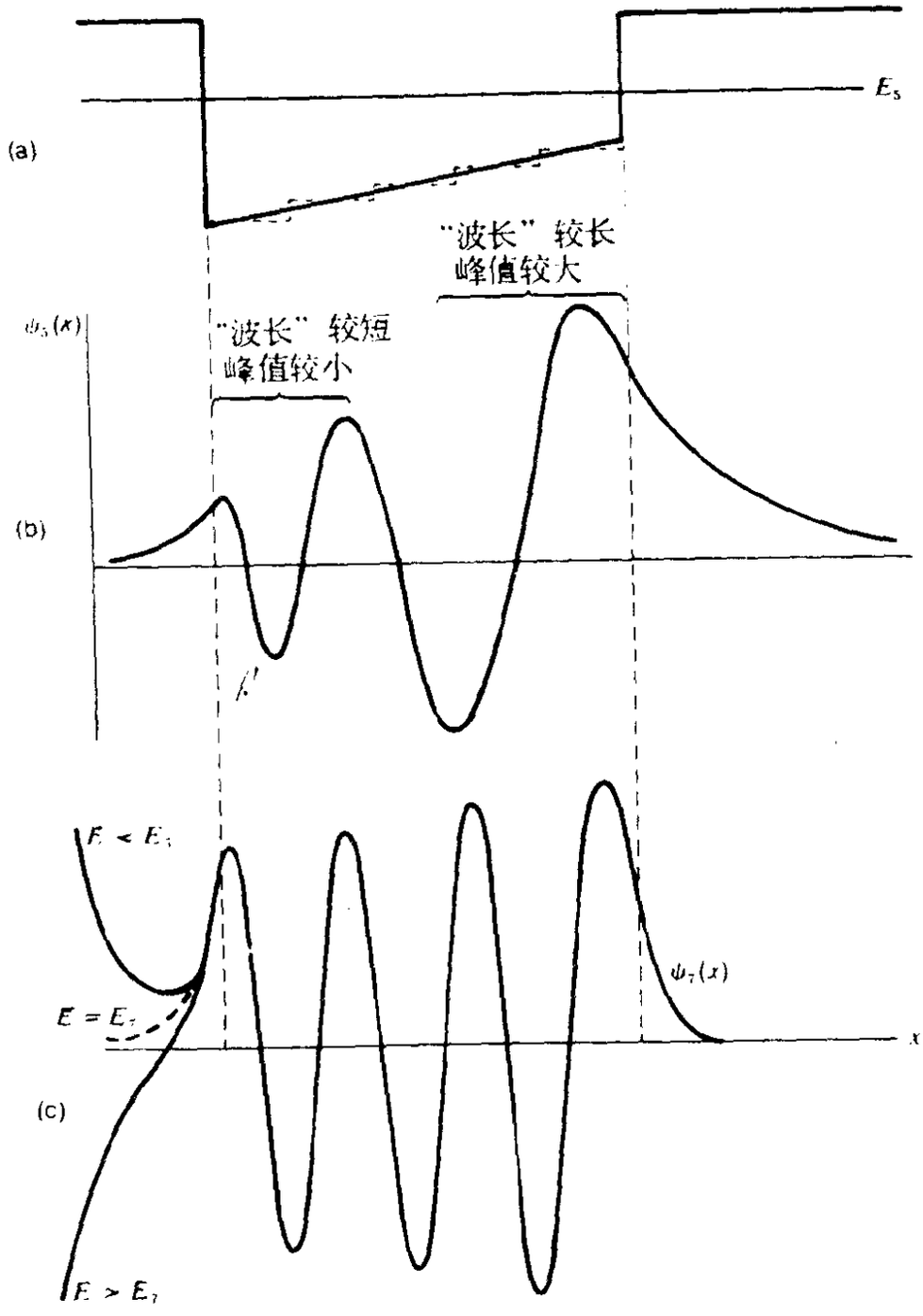


图 3-17 (a)斜底势阱，标有第五个最低容许能量.虚线示出一种可能近似于斜底的阶跃系列.(b)第五能态的波函数.(c)由模拟计算机得出的诸尝试性函数.尝试能量值是围绕着第七容许能量值E_7进行的.在阱内，诸尝试函数重合达到了线宽以内的程度，于是，函数ψ_7就被求出来了.

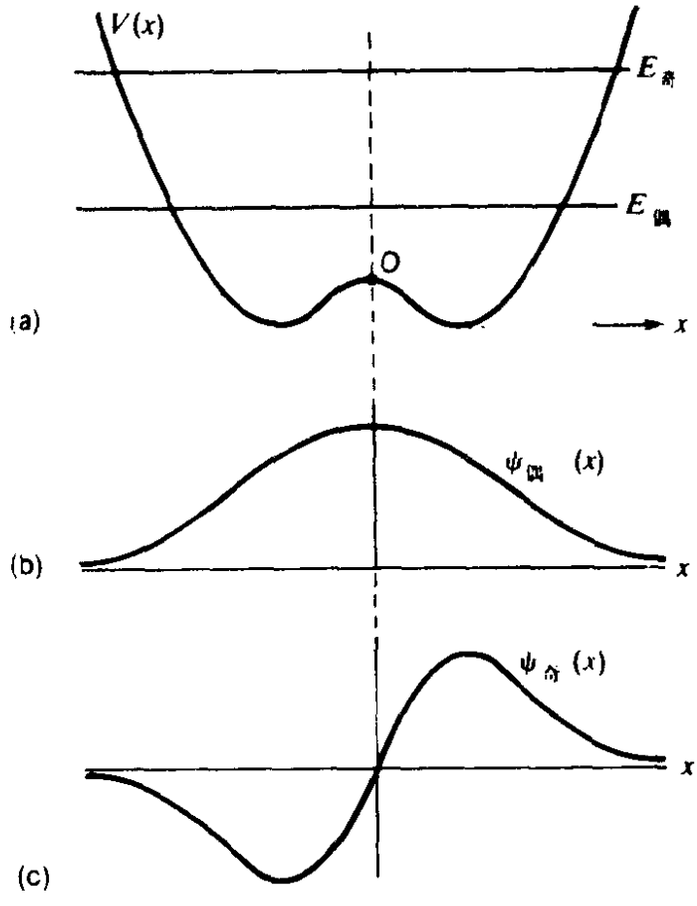


图 3-18 (a)对O点对称的势能函数$V(x)$. (b)此势能函数之基态波函数乃是偶函数.(c)对称势阱中第二能级所具有的波函数是奇函数.

$\psi(x)$的性质，得出一些有用的结论．譬如看看图3-18(a)所示的势能函数．如果选中心点为原点，那么，从很一般的物理基础就能阐明，在此势阱中原点两侧等距离处，找到具有给定能量的粒子其几率是一样的①．粒子没有理由偏爱对称势阱的某一侧边．由于在某x处的几率是跟波函数$\psi(x)$的平方成正比的，故应有

$$\left[\psi(-x)\right]^2 = \left[\psi(+x)\right]^2 \tag{3-24}$$

所以

$$\psi(-x) = \pm\psi(+x) \tag{3-25}$$

而此时

$$V(-x) = V(+x)$$

倘若已知$V(x)$对原点是对称的，那么式（3-25）所述的条件，便能让我们把所有可能的波函数$\psi(x)$划分成两大类：

1．偶函数，此时$\psi(-x)=\psi(x)$．这类函数的一阶导数，必在对称点处等于零（即$x=0$处$d\psi/dx=0$）．于是一般说来，

① 这种说法只适用于本章所讨论的“定”态．以后在讲到与时间有关的情形时，大家就会看到，几率函数在对称阱的两侧边“滑过来滑过去”.在这情形下，式(3-24)虽于每一瞬时都不对，但按时间平均的位置几率分布，哪怕在这种时候，也还是对称的.

$\psi(0)\neq 0$，如图3-18(b)中标有“偶”字的图线所示．而若$\psi(0)=0$，则依薛定谔方程，这就意味着$d^2\psi/dx^2$以及$d\psi/dx$在$x=0$处也都为零．此种情况虽可想像，但却极不可能．

2．奇函数，此时$\psi(-x)=-\psi(x)$．这类函数要在通过原点时是连续的，就得有$\psi(0)=0$才行．这么一来，其一阶导数便不为零了，即$\psi'(0)\neq 0$，如图3-18(c)所示．

对称势阱中定态波函数的这种对称性质，称为宇称性，而特定的波函数要么具有奇宇称，要么就具有偶宇称．

认识到对称势阱中每一定态的波函数必是属于这两类函数之一的．就使得寻求此类问题中容许能量值的工作大为简化了．例如，在给计算机求解编制程序时，只需寻求使$\psi(x)$在大x处圆滑地向零减少的那些能量值就行了，因为在从$x=0$处着手时，要么用的是$\psi(0)$为任意值且斜率为零(偶函数解)，或者用的是$\psi'(0)$为任意值且$\psi(0)=0$(奇函数解)．而粗略地勾画出可能的波函数略图，也是大大得力于这些结果的．

定性标绘法则小结　运用本节的各项结论，大家就能自己画出给定的一维势阱中譬如第七能级的波函数来，只要势能标绘图上标有该态的能量就行．应当看到，这里无需耽心量子振幅的归一化问题．我们的目的，只是寻求可能态波函数的样子而已．还要看到，绘制这种草图也无需考虑粒子之质量，或者任何其它的数值．它们显然都是跟定量求解问题有关的．理由在于，能量乃相对于$V(x)$而标出，加上已知有关态的序号，这就在它们之间给出了潜在的量纲尺度，从而按粗略标绘的要求来说，就可无需知道式(3-13)薛定谔方程中的常数m和h，以及x，E和$V(x)$的具体数值了．在标绘这样的波函数时，不妨用束缚态波函数的下列性质作一校核．看一看你画的量子化能态波函数是否

1．在对称势能的情形下，具有奇或偶的对称性；

2．对于特定序号的能级，具有正确的波节数目；

3．对于阱内不同地点的不同势能值，具有正确的相对波长（长些或短些）；

4．在阱内不同势能的相邻点处，具有正确的相对振幅最大值；

5．在不同地点具有不同势能的情形下，对于不同能量的量子态来说，波函数在阱外具有正确的随距离而减小的相对衰减率（减少得快或慢些）.

在本章的习题中，就有不少势阱需要草画出波函数的．给各种势阱草描出波函数，会是件有兴味的趣事．但不仅如此，大自然是丰富多采的，无论我们选作习题的势阱多么奇形怪状，也几乎都是跟自然界中的某些真实势阱相类似的．因此，纵然这椿趣事本身使得量子物理的正统成果直观起来了，但这些习题的意义仍不止于趣事而已．

习　题

3-1 *别的波动方程*　试为满足式(3-1）至(3-3)的粒子，至少设计出一种，最好多于一种的微分“波动方程”，但要不同于薛定谔方程.

3-2 *与时间有关的薛定谔方程之乘积解*　试证：一旦将与时间有关的薛定谔方程的解$\Psi(x,t)$分离为乘积，即$\Psi(x,t)=F(x)\cdot G(t)$，那么，$F(x)$必定满足对应的与时间无关的薛定谔方程，而$G(t)$则必定正比于$e^{-iEt/\hbar}$.

3-3 *均匀势能的效应*　一粒子处于势能$V(x)$下的定态．现势能函数在全部x范围内增加了一个常值V_0．试问，这对量子化能量有何效应？证明粒子的空间波函数仍保持未变.

3-4 *复合弦线的简正模*　试考虑在均匀张力作用下，张紧了的弦线振动的简正模，此弦线由质量密度不同的两段所组成，故两段中的波速不同.

(a) 在两段连接处，弦线的位移应满足什么条件？

(b) 假定A区域的质量密度高于（因而波速就低于）B区域．现使弦线作高简正模的振动，故每一区域中都有几个波节．试问，A区域中波节的间距是大于还是小于B区域的？哪个区域中的振动振幅大些？试说明理由.

出.

3-5 对原子尺寸的另一种估计 氢的赖曼系α谱线（$n=2$至$n=1$的跃迁所产生）在紫外区，波长为1216.0 Å．试用一维无限深方阱这种粗略模型，估计一下氢原子的直径．此值与玻尔半径的两倍$2a_0=1.06$ Å相比，结果如何？

3-6 核内粒子的能量

(a) 假定从核内的中子看来，势阱可表示成宽为10^{-12} cm的一维方阱，且阱壁很高．试问，此势阱内中子的最小动能是多少MeV？

(b) 试问，电子能否约束在核内？回答此问题时可运用下述提到或知的任何方法．

(i) 采用(a)中的假定，即核可表示成宽为10^{-12} cm的一维无限深方阱，算出束缚在核内的电子最小动能是多少MeV．

(ii) 算出电子在核表面处的库仑势能约为多少MeV，以无限远处的势能为零．核电荷取为$+50e$．

(iii) 由(ii)中算得的势能，是否足以结合住具有(i)中算得动能的电子？

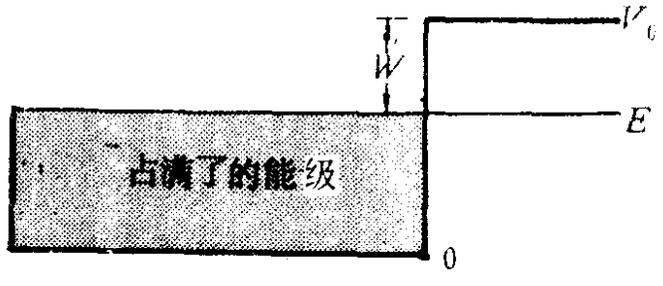
注：电子虽然不能被结合在核内，但却可在核内产生，并通过所谓β衰变过程而逸出核外．

3-7 振子的位置几率分布 试考虑摆锤的经典运动，它在小振幅的振动中，实际是象谐振子那样沿着水平轴运动的，其方程为：

$$x(t)=A\sin\omega t$$

在x处小距离范围Δx内，由无规观察而找到摆锤的几率，是跟摆锤于每次摆动中花费在此区域内的时间成正比的．试推求此几率为x之函数的数学表达式，设$\Delta x\ll A$．将结果与图3-6(c)比较之．

3-8 金属表面外侧的电子态 金属内部与空气或真空的交界处，可用如图所示的矩形势阶来模拟．势阶的高度(V_0)大于传导电子的最高能量(E)．差值V_0-E即是功函数W．



(a) 最高能量的电子在金属外侧的波函数是什么样子的？在表面外侧给定距离处，找到这些电子的几率密度函数是什么样子的？

(b) 设功函数为 5 eV，试估计在金属外侧的什么距离处，几率密度函数下降到刚在金属内侧处的 $(1/e)^7 = 1/1000$.

(c) 试将 (b) 中估算的距离，与抛光的金属表面最小粗糙度之估计值，按可以进行比较的两个距离看待，作出比较．你认为金属表面的“势阶”模型有什么样的用处?

3-9 束缚态的波函数何以可选用实数的 课文中说，在一维问题中，任何容许态的空间波函数均可取为实数的．试按下述提纲或别的什么方法，证明这一点．

(a) 用实数和虚数部分写出波函数 $\psi_n(x)$，即 $\psi_n = \mathrm{Re}\,\psi_n + i \cdot \mathrm{Im}\,\psi_n$，并将它代入薛定谔方程．

(b) 试证，$\mathrm{Re}\,\psi_n$ 及 $\mathrm{Im}\,\psi_n$ 分别满足薛定谔方程．

(c) 在一维下，对每一能量本征值 E_n 来说，只有一个（线性无关的）波函数．这对于 $\mathrm{Re}\,\psi_n$ 及 $\mathrm{Im}\,\psi_n$ 意味着什么? 试描述如何从 ψ_n 建立起实数的归一化波函数．

3-10 波函数的归一化 束缚于某一维势阱中的粒子，其波函数由下列诸式所描述：

$$\psi(x) = 0, \qquad x < -\frac{L}{2}$$

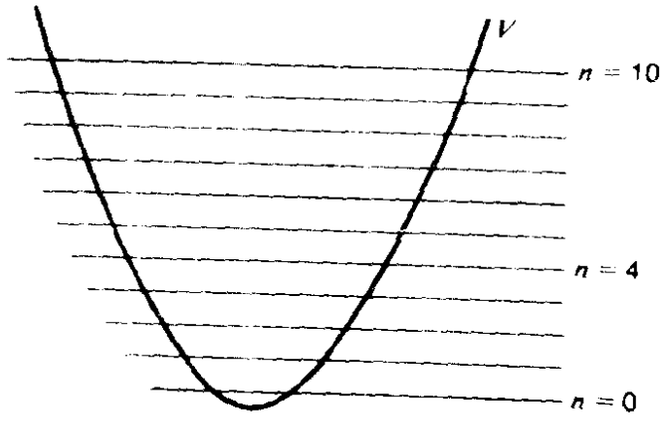
$$\psi(x) = Ae^{ikx}\cos\frac{3\pi x}{L}, \qquad -\frac{L}{2} \leqslant x \leqslant \frac{L}{2}$$

$$\psi(x) = 0, \qquad x > \frac{L}{2}$$

(a) 运用式 (3-19)，求出归一化常数 A.

(b) 在 $x = 0$ 及 $x = L/4$ 之间找到粒子的几率为何?

3-11 定性标绘简谐振子的波函数 题图示出了一维简谐振子的抛物线式势能函数．第四章将会证明，诸容许能级是等间隔的，如图所示．(出于历史的原因，最低能级的标号是零．)



(a) 试对序号为 0，4，10

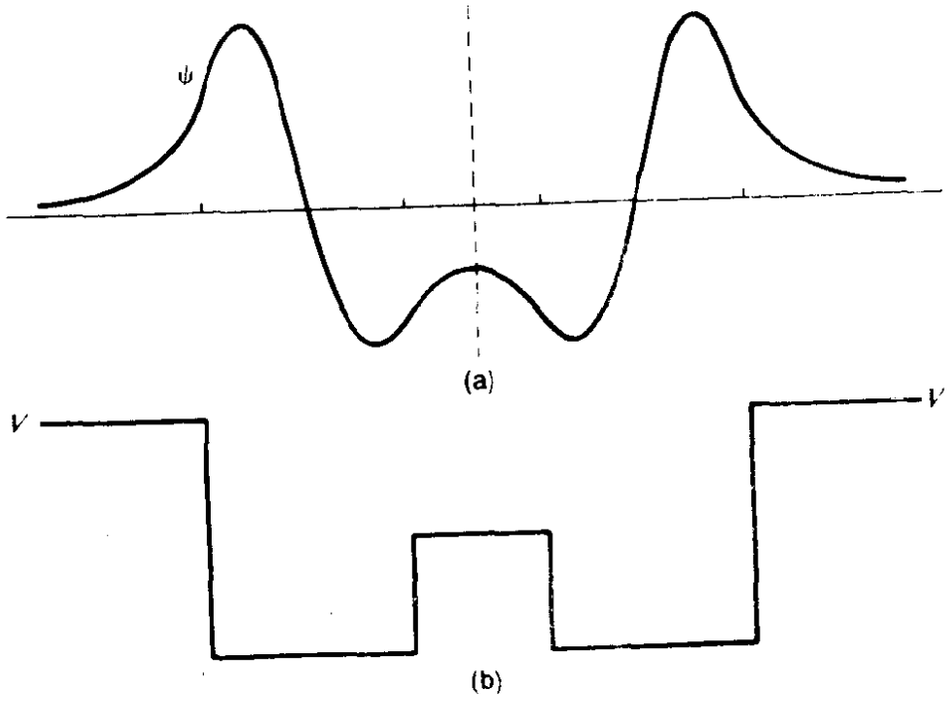
的能级定性地标绘出它们的波函数．对最后的这一情形，要特别留心把靠近阱边（即阱内两端靠近经典禁区处）的波函数之最大值，很靠近中心之最大值相比照．

(b) 运用(a)中的结果，草绘出 $|\psi|^2$ 为 x 之函数的定性图线，并与谐振子的经典几率分布(图3-6c)相比较．你会看出对应原理在起作用的征兆（参见习题3-7）．

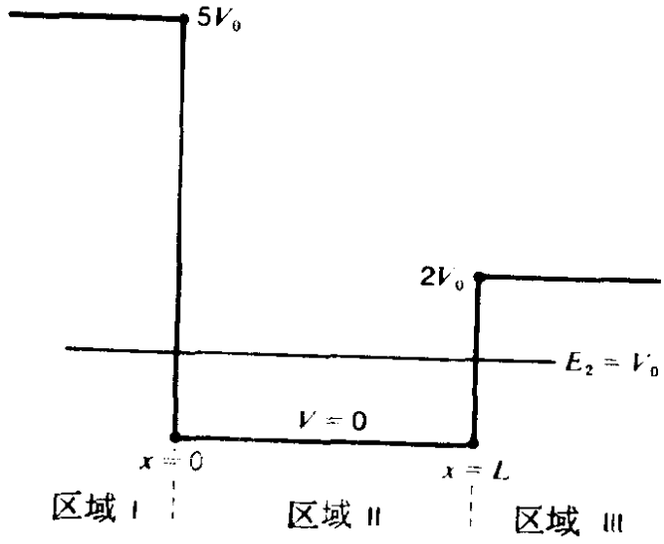
3-12 双阱中的波函数

(a) 试问，图(a)所示的函数，是否为图(b)所示的一维势阱中束缚粒子的可能波函数？

(b) 草描出(b)势阱中最低能级的波函数，设此能量低于矩形驼峰的高度．



3-13 定性描绘波函数 矩形一维势阱的一侧壁高为 $5V_0$，另一侧壁高为 $2V_0$，如图所示．设该阱具有这样的宽度 L，致使质量为 m 的粒子之第二能态的能量 E_2，恰好等于 V_0．（最低能态被规定为第一能态．）



（a）作波函数$\psi_2(x)$的定性标绘图．标出$|\psi_2|$在区域I和Ⅲ中随x减少的相对衰减率．此波函数的波节是在阱中心的右方呢还是左方？

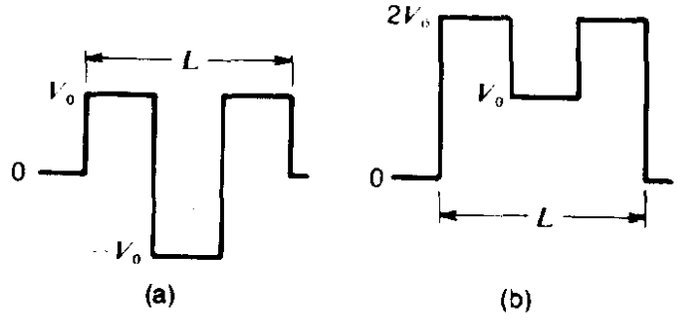
（b）试问，在$x=-2L$附近的小区域内找到这第二态的粒子，比在$x=-L$附近同样小的区域内找到的少几倍？

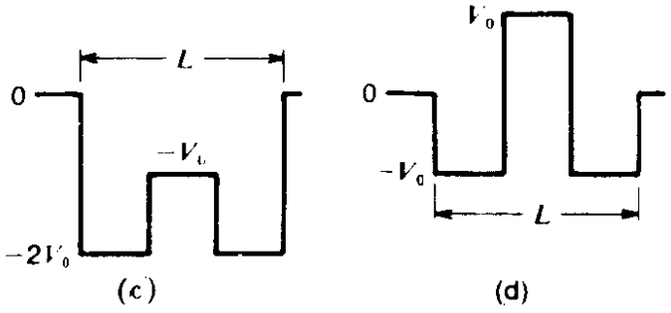
（c）将你定性标绘的$\psi_2(x)$跟无限深方阱中第二能级的波函数相比较，就可看出，粒子的质量m是小于一个含有L，V_0及h的某个量的．试问此量为何？

（d）为要满足边界条件，波函数必须在$x=0$及$x=L$处“俯”向轴线．这意思即是$\lambda_2/2$必定小于L．（此λ_2乃是波函数ψ_2在区域Ⅱ中的波长）．这意味着m的下限为何？

（e）把（d）中所用的论证加以推广，你能排除掉此势阱中存在第四能级吗？你能排除掉第三能级吗？

3-14　判别束缚态的存在　题图画出了四种一维的势能曲线．



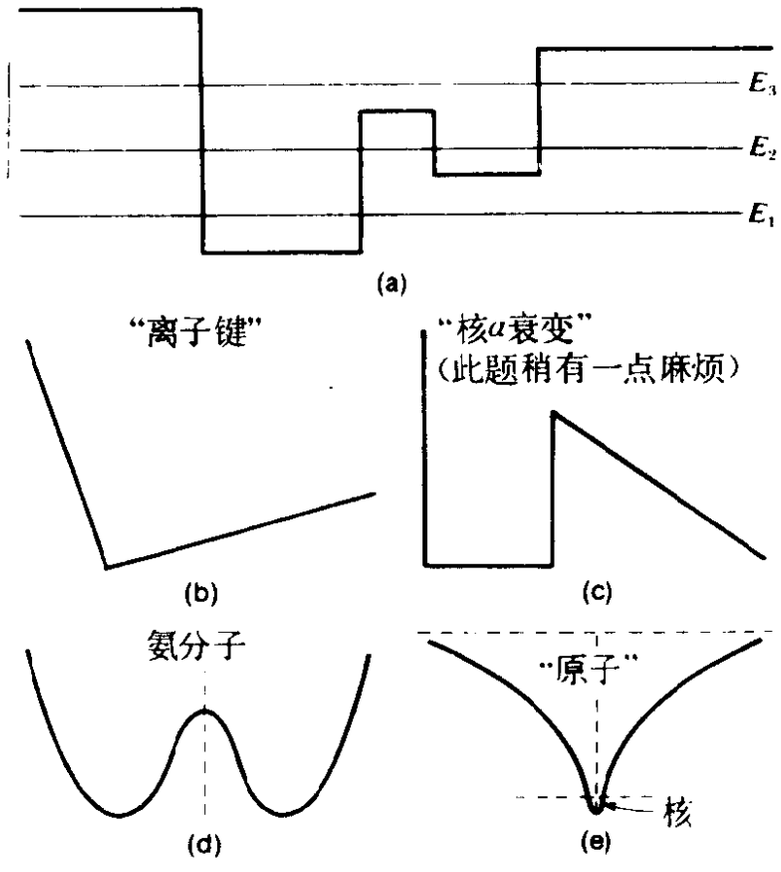


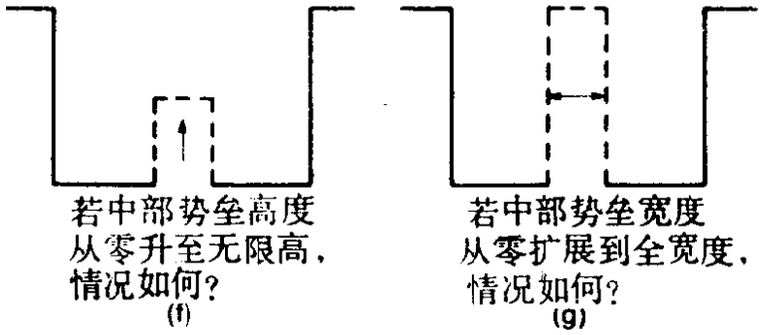
(a) 你能肯定哪种势能曲线，无论粒子质量如何，都不存在束缚的量子态吗？

(b) 你确信哪些势能曲线至少有一个束缚态？

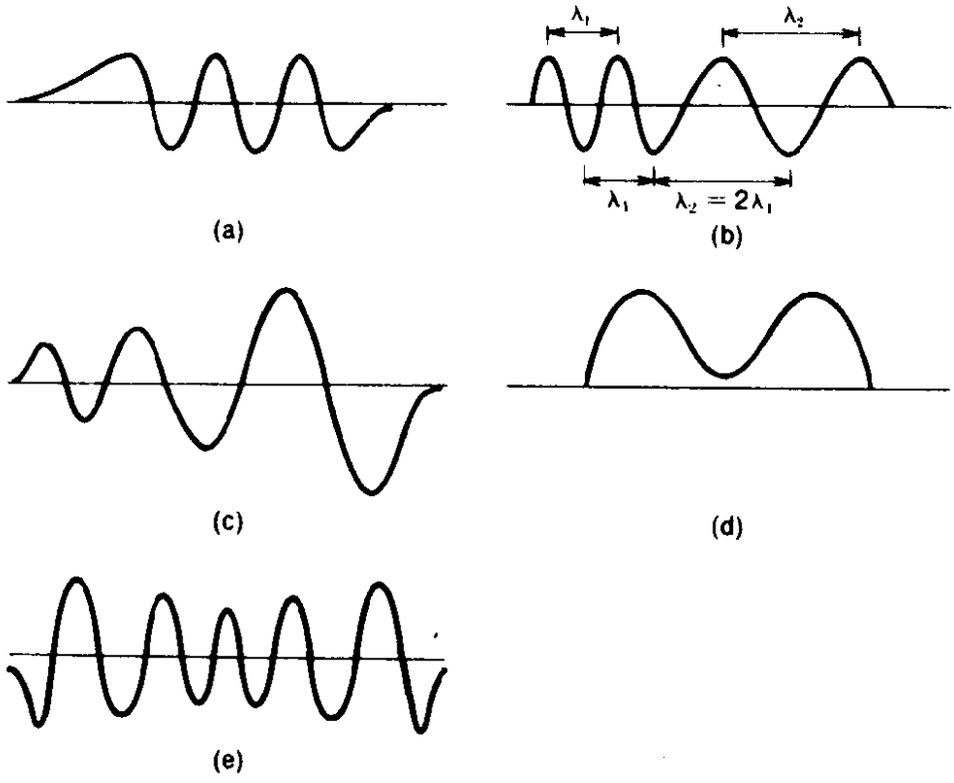
(c) 哪种势能曲线可能有第二束缚态，你是如何考虑出来的？

3-15 定性标绘练习 I 试对图示的每一势阱，定性标绘出几个能量的波函数.

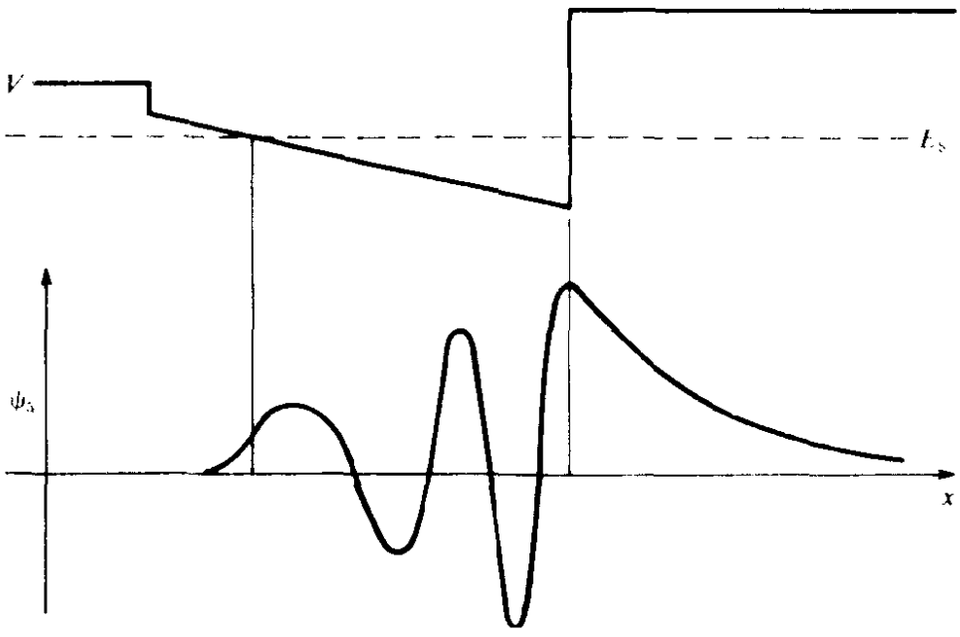




3-16　定性标绘练习Ⅱ：从波函数绘出势能曲线　试绘出产生图示诸波函数的各个一维势能曲线．尽可能包含定量的特征．在你的图上用水平线标出适合于该状态的能量．此能级的序号是几？设最低能级的序号为 1 ．



3-17　揭示错误的标绘　图中曲线是作为计算机算出的、粒子在图示一维势阱中第五能级时的波函数标绘图．试用箭头及标记指出，即使定性地说来，在标绘上也不是正确的地方．



3-18 *定态波函数的特征* 下列各条，是对粒子定态波函所作的普遍论述，此粒子被约束在一维势阱 $V(x)$ 中且处于具有单一能量的定态. 试判定每一条论述是否真实可靠. 对每一错误的论述，试举出一个或更多的反例证. 当心：除另有注明外，这些都是普遍的论述，即令在阱内有经典的禁区 $[E<V(x)]$ 中有“驼峰”时，也仍然正确. 就任一给定能量 E 而言，所谓“阱外”指的是，延展至无限远的连绵不断的经典禁区 $[E<V(x)]$.

试判定正误：

(a) 波函数在阱外是没有波节的.

(b) 在经典禁区里没有波节.

(c) 若势能只有一个相对的最小值，则基态几率函数 $|\psi|^2$ 就只有一个最大值.

(d) 基态几率函数无波节.

(e) 基态几率函数只有一个最大值.

(f) 任一态的几率函数在高势能处比低势能处要大些.

(g) 经典禁区内的几率函数，在高势能处比低势能处要大些.

(h) 对阱外的给定区域来说，离阱愈远，几率函数便愈小.

数学语言奇迹般地适合于表述物理定律，真乃是一桩出乎意外的美妙礼物.

维格纳（Eugene P. Wigner），于
Richard Courant Lecture
纽约大学（1959年）

第四章　一维薛定谔方程的解

§ 4-1　引言

正如前章表明的，通过定性地运用薛定谔方程，从连续性、曲率以及对称性等考虑中，便可以对量子系统的束缚态获得可观的了解. 而下一步，就是来处理范围较广泛的事例，将精密和推广了的量子描述应用于这些事例，并开始配以数学工具和计算工具，导出精确的预期值，以便将理论跟实验进行严格的比较.

在第三章，我们类比着振动系统的经典分析，对束缚态波函数得出了著名的与时间无关的薛定谔方程(3-13). 现重写如下：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+V(x)\psi=E\psi \qquad (4-1)$$

在后面的章节中要说到这个方程的局限性的，不过，正如在第三章已指出的，它在分析和预言原子及亚原子物理学中范围很广的现象上，仍获得了令人难忘的成就. 本章将研究某些明显的一维系统，包括有限深方阱、谐振子、以及谐振子理论对分子振动的应用. 最后，还将对计算机求解薛定谔方程作一引荐.

§ 4-2 方阱

首先，让我们对矩形势阱中粒子的束缚态进行一番较第三章更为仔细的研究，而这阱有着有限的深度V_0，可用作核内中子所处的三维势阱之一维模拟．这矩形势阱，还近似地对应于诸如乙炔（H—C≡C—H）这样的线性分子内电子所处的势阱．为方便计，此处取阱底的能量为零．对给定的能量值E来说，就有如图 4-1 所示的三个不同区域，用罗马数码Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ表之．束缚态具有的$E<V_0$，故在区域Ⅰ和Ⅲ中，波函数$\psi(x)$在远离原点处下降到趋于零．在区域Ⅱ内，解则是正弦式的．

依照第三章的论述，可假定出三区域内波函数的特定形式，

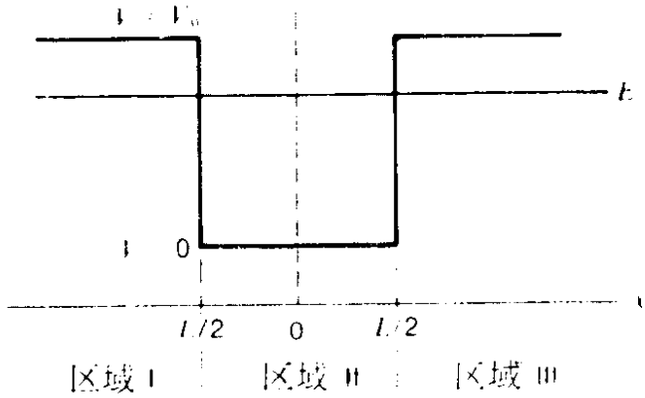


图 4-1 有限深方阱．

并在使这些函数于阱边处连续的情形下，求得这些函数中的诸常数值．设如图 4-1 所示，原点位于阱的中心，那么由第三章介绍的对称性考虑可知，诸能态的波函数乃是x的偶函数或奇函数．

偶函数解	奇函数解	区　域
$\psi_{Ⅰ}=Ae^{ax}$	$\psi_{Ⅰ}=Ce^{ax}$	Ⅰ：$x<-L/2$
$\psi_{Ⅱ}=B\cos kx$	$\psi_{Ⅱ}=D\sin kx$	Ⅱ：$-L/2\leqslant x\leqslant+L/2$
$\psi_{Ⅲ}=Ae^{-ax}$	$\psi_{Ⅲ}=-Ce^{-ax}$	Ⅲ：$x>+L/2$

这些函数满足薛定谔方程，只要使

$$k=\frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar}\text{ 及 }\alpha=\frac{[2m(V_0-E)]^{1/2}}{\hbar}\qquad(4\text{-}2)$$

而无论偶函数解或奇函数解，都须满足 ψ 及 $d\psi/dx$ 在 $x=\pm L/2$ 处的连续条件．具体计算过程如下：

偶函数解

$$\frac{d\psi_{\text{Ⅰ}}}{dx}=\alpha Ae^{\alpha x};\quad\frac{d\psi_{\text{Ⅱ}}}{dx}=-kB\sin kx;$$

$$\frac{d\psi_{\text{Ⅲ}}}{dx}=-\alpha Ae^{-\alpha x}$$

在 $x=-L/2$ 或 $x=L/2$ 处，ψ 的连续性给出

$$Ae^{-\alpha L/2}=B\cos\left(\frac{kL}{2}\right)$$

在 $x=\pm L/2$ 处，$d\psi/dx$ 的连续性则给出

$$Ae^{-\alpha L/2}=kB\sin\left(\frac{kL}{2}\right)$$

联立这两式，得

$$\tan\frac{kL}{2}=\frac{\alpha}{k}\qquad(4\text{-}3\text{a})$$

此处，依式(4-2)知，α 和 k 均为能量的函数．所以，式(4-3a)便规定出偶函数解的诸能量值了．

奇函数解

$$\frac{d\psi_{\text{Ⅰ}}}{dx}=\alpha Ce^{\alpha x};\quad\frac{d\psi_{\text{Ⅱ}}}{dx}=kD\cos kx;$$

$$\frac{d\psi_{\text{Ⅲ}}}{dx}=\alpha Ce^{-\alpha x}$$

在 $x=\pm L/2$ 处，ψ 的连续性给出

$$Ce^{-\alpha L/2} = -D\sin\left(\frac{kL}{2}\right)$$

在$x=\pm L/2$处，$d\psi/dx$的连续性则给出

$$\alpha Ce^{-\alpha L/2} = kD\cos\left(\frac{kL}{2}\right)$$

联立这两式，便得到和式（4-3a）相当的表式

$$\cot\frac{kL}{2} = -\frac{\alpha}{k} \tag{4-4a}$$

式（4-3a）及（4-4a）为求得E的容许值提供了基础．若明显地引入E值，它们便可写为：

偶函数解时：

$$\tan\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\frac{L}{2}\right) = \left(\frac{V_0-E}{E}\right)^{1/2} = \left(\frac{V_0}{E}-1\right)^{1/2} \tag{4-3b}$$

奇函数解时：

$$\cot\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\frac{L}{2}\right) = -\left(\frac{V_0-E}{E}\right)^{1/2} = -\left(\frac{V_0}{E}-1\right)^{1/2} \tag{4-4b}$$

不巧，这都是些超越方程：对E是找不出代数式解的．欲求解这些式子，可将式（4-3b）及（4-4b）的左右两方，分别按E的函数绘出图线．尔后在图线的交点处，求得满足该方程的诸能量值．当然，所求的诸能量值，将由L、m、V_0的特定值所决定．此处不妨改用另一参数θ来替代这三个量．令θ为式（4-3b）及（4-4b）左方三角函数中的辐角，并令θ_0为$E=V_0$（阱顶）时的θ值．则得

$$\theta = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\frac{L}{2} = \frac{kL}{2} \tag{4-5}$$

$$\theta_0 = \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar}\frac{L}{2} \tag{4-6}$$

于是式(4-3 b)和(4-4 b)右方的V_0/E便成为

$$\frac{V_0}{E}=\frac{\theta_0^2}{\theta^2}$$

从而使上述两式简化成

$$\tan\theta=\left(\frac{\theta_0^2}{\theta^2}-1\right)^{1/2}\quad\text{(偶函数解)}\qquad(4-7)$$

及

$$\cot\theta=-\left(\frac{\theta_0^2}{\theta^2}-1\right)^{1/2}\quad\text{(奇函数解)}\qquad(4-8)$$

这样，由单一的参数θ_0(系L、m、V_0诸值组成)，就确定出θ的诸容许值，且通过式(4-5)，也就决定出能量E的诸容许值了. 现仍分别处理偶奇函数解，如图4-2(a)及4-2(b)所示. 图中的圆形交点，乃是式(4-7)或(4-8)的左方等于右方的地方. 这些点，给出了该势阱诸束缚态的$kL/2$容许值. 在偶函数解时，$kL/2$的值略小于$\pi/2$的奇数倍；而奇函数解时的$kL/2$值，则略小于$\pi/2$的偶数倍. 这样，最低态便是偶的，而诸较高态则依次为奇的与偶的，使每一较高能态的$\psi(x)$多添一个波节. 这跟第三章§3-11中所说的普遍法则相符①.

为了弄清诸可能能态怎样依赖于阱深V_0，不妨研究一下由V_0及E所共同决定的函数，即式(4-3 b)及(4-4 b)右方的那个函数

$$\left(\frac{V_0-E}{E}\right)^{1/2}=\left(\frac{V_0}{E}-1\right)^{1/2}=\left(\frac{\theta_0^2}{\theta^2}-1\right)^{1/2}\qquad(4-9)$$

此函数已示于图4-3中，图中并画出了在参数$\theta_0(=L\sqrt{2mV_0}/2\hbar)$

① 还有一种美妙而简便的分析，所有的解包括偶的与奇的，均可从一些直线跟一条四分之一余弦曲线的诸交点处求得. 请参阅Paul H. Pitkanen: *Rectangular Potential well Problem in Quantum Mechanics*, Am. J.Phys. 23, 111—113(1955).

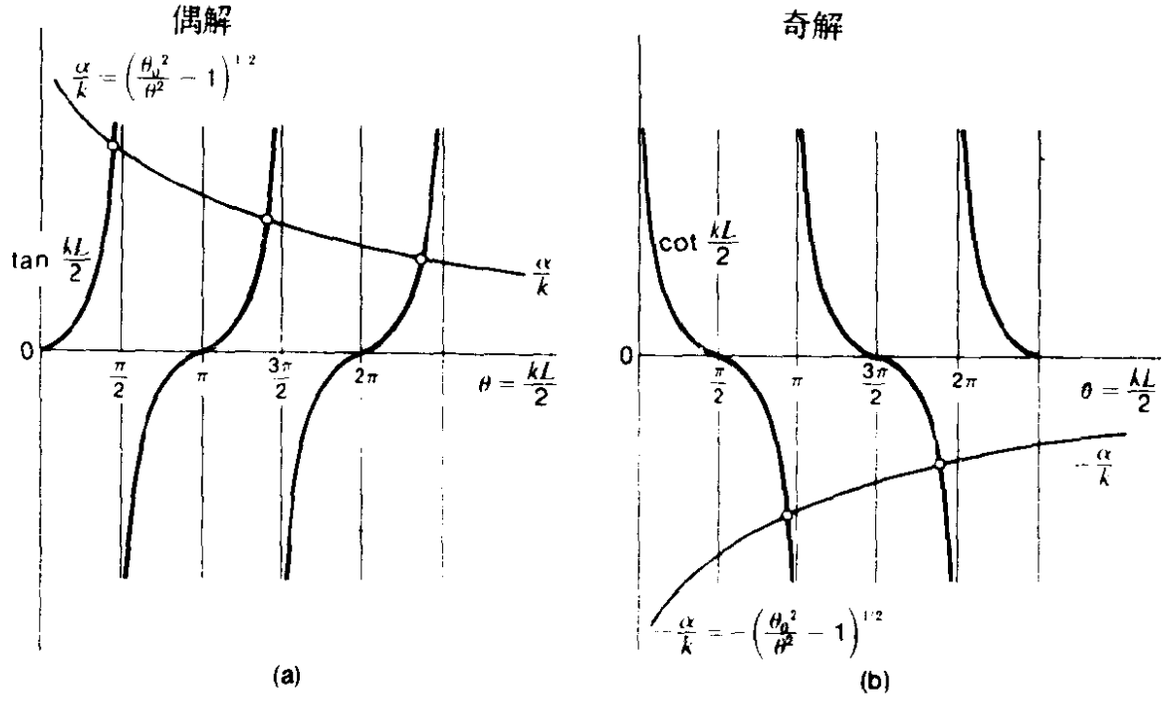


图 4-2　用图线法求解有限深方阱中能量的诸容许值．圆形交点定出了$kL/2$的诸容许值，由此不难求得能量的诸容许值．(a)偶函数解，乃是$\tan(kL/2)=\alpha/k$时的诸$kL/2$值．(b)奇函数解，乃是$\cot(kL/2)=-\alpha/k$时的诸$kL/2$值．(记得$\alpha=\sqrt{2m(V_0-E)}/\hbar$)．

的不同值时，跟函数 $\tan\theta$ ($\theta=kL/2=L\sqrt{2mE}/2\hbar$ 相交的诸圆点．在$\theta=\theta_0$时，亦即在θ对应于$E=V_0$时的值时，式(4-9)的函数降为零且具有竖直的切线．在$\theta>\theta_0$时是无解的，这对应于在$E>V_0$时无束缚态的物理结论．这样，比如图4-3内的中等V_0值对于薛定谔方程的偶函数解来说，就容许有三个能态．(顺带问一句，可能有多少个奇态呢？)当阱再深一些、即V_0和θ_0再大些时，那就会有更多的束缚态．倘V_0愈来愈大，则就奇态和偶态一并来看，产生诸容许态的$kL/2$值便愈来愈出现在靠近$\pi/2$的相继整数倍的地方．因此，在大的V_0时，可把全部的解粗略地表成下述不等式：

$$\frac{kL}{2}\lesssim\frac{n\pi}{2}$$

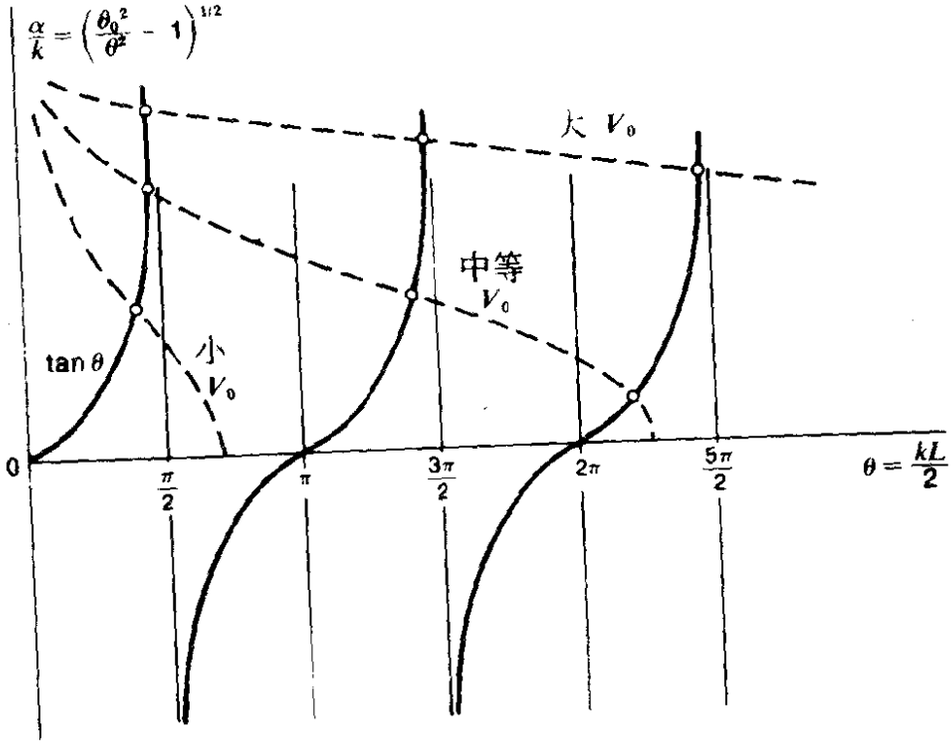


图 4-3 能量的容许值取决于阱深V_0。此图给出了偶函数解中三种不同V_0值时$kL/2=\theta$的容许值。(记得$\theta_0=L\sqrt{2mV_0}/2\hbar$)。你也可以就图示的各$V_0$值，摹想一下奇函数解的图线，从而得知容许值的数目。

将$k=\sqrt{2mE}/\hbar$代入，于是得到

$$E_n\lesssim\frac{n^2h^2}{8mL^2} \tag{4-10}$$

换言之，在这种条件下，能量的容许值果不出所料，是趋近于大家熟知的无限深方阱之琴弦模型的量子化能量的。除此极限情形外，束缚态的能量值就小于无限深阱时的值，这与前面§ 3-11讨论定性标绘时所得的结论一致。

对图 4-2及 4-3的研究，还产生另一重要结果。无论V_0值如何之小，在$\tan(kL/2)$对α/k的图中，至少总是有一个交点的。这即是说，不管什么样的方阱，不论其吸引能力如何之弱，至少总有一个束缚态，而且此最低态为偶态。(在三维中，浅的势阱是否至少有一束缚态，取决于势能函数的形式如何。)

尽管自然界中并没有真实的一维方阱，但许多真实系统的势阱却都类似于方阱．正因为如此，我们才挑选了这个简单的模型，从头到尾地求出解来，一则展示了求解的方法，同时也是让大家领略一下这类问题的情况．但我们在此并没有把方阱的问题处理净尽，其它的细节以及处理方法，留在本章末的习题中讨论．

§ 4-3 谐振子

简谐振子的势能$V(x)=Cx^2/2$，乃是物理学中最重要的势能函数之一，因为它以高度的精确性描述了许多真实系统的基本品性，也描述了各色各样情况下对平衡点的微小偏离x所产生的后果.[1] 譬如双原子分子的振动态，就可精确地用此势能来描述，虽说对此系统并不存在简单的经典图象（“弹簧上的质量”）．以后，我们常用缩写SHO来代表“简谐振子”.

首先来初步审视一下SHO的势能曲线，以及由其抛物线形状所得出的定性结论．对高于最小势能值的某一选定能量来说，自然会把x轴划分为三个区域，而$E=V$处的x值$(x=\pm x_0)$，即是分界点之所在，见图4-4(a)．这两个点，标志着能量为E的经典谐振子之极限位移．和方阱相比，这种抛物形阱的宽度值$2x_0$，在能量愈高时就愈大．

在任何阱内，由第三章可知，波函数随x变化而向x轴弯回，但现在却不是正弦式的了，因为势能是随位置而变的．在任何阱外，波函数的量值离阱愈远而愈小，但现在却不是指数式的了．也还是由于势能随位置而变的缘故．

由第三章还会想起束缚态正确波函数的其它定性特征的．图

① 例如，请参阅本丛书《牛顿力学》卷本．

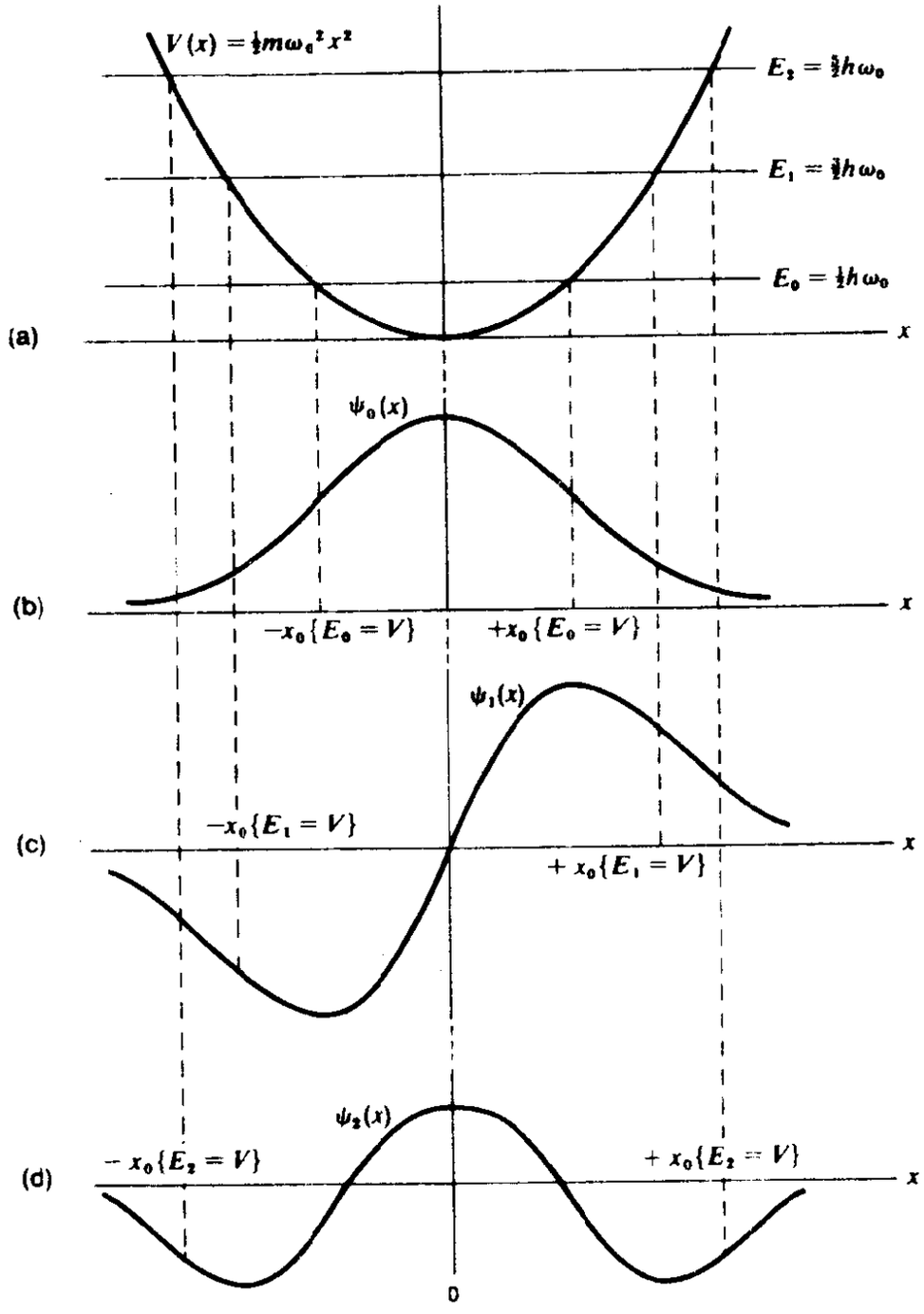


图 4-4(a) 谐振子的势能曲线，并标出了前三个容许能量值。(b)至(d) 分别为 $E = E_0$、E_1、E_2 的波函数。(波函数未归一化)。[注：通常在谐振子势能中，最低态的量子数都采用 $n = 0$。]

4-4(b)至4-4(d)示出了谐振子第一、第二和第三能级的波函数(下面即将推演)。

SHO乃是我们使用 x 的单个代数函数来描述所有 x 值处势

能的第一个例子.这样,就只有单个微分方程需要求解,并且无需分别注意 $x = \pm x_0$ 处，即 E 线与 $V(x)$ 曲线相交点处的条件如何了.把 $V(x)=\frac{1}{2}Cx^2$ 代入普遍的一维薛定谔方程而得到的微分方程为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{1}{2}Cx^2\psi=E\psi \tag{4-11}$$

有了这个方程，我们的任务就只在于找出各个 E 值，使其相关的波函数 $\psi(x)$ 在远离原点处是趋向于零而减少的.由此可望求得波函数 ψ，它在 x 的全部范围内有着单一的函数形式.

在着手寻求可接受的 ψ 函数时，不妨采用下述经常奏效的战术：考察远离力心处的波函数形式.在 x 非常之大，亦即在非常深入到经典粒子之禁区的地方，单一的解析函数 ψ 将何如？这可以从方阱外面波函数依 $e^{-\alpha x}$ 表式而随距离减小的情形中得到启发，此处的常数 α 为

$$\alpha=\frac{[2m(V_0-E)]^{1/2}}{\hbar}\quad(\text{方阱})$$

其中 V_0 是阱深.至于谐振子，V 随 x 的平方而增加，所以波函数随距离而衰减就不会是纯指数的了.对此，粗糙的说法是，对于谐振子的势能，系数 α 并不恒定，是随 x 而增加的，因而波函数随距离增加而趋于零的程度，比之方阱的情形就要快些了.倘欲探问，当 x 非常大时(E 为既定)，α 随 x 而变的情形如何，答案则是 α 与 x 成正比，即

$$\alpha=\frac{\left[2m\left(\frac{1}{2}Cx^2-E\right)\right]^{1/2}}{\hbar}\to\frac{[mCx^2]^{1/2}}{\hbar}$$

$$\to(\text{常数})\cdot x\qquad(\text{大}x\text{时}) \tag{4-12}$$

于是可以期望，仅在大 x 的情形下，谐振子波函数将按距引力中

心距离的平方而指数地趋于零，即

$$\psi(x)\sim e^{-ax}\sim e^{-(常数)x^2} \qquad (大x\text{ 时}) \tag{4-13a}$$

这样的x函数在物理学中并不鲜见，它即是高斯函数．倘将指数中的常数写为$1/2a^2$，便得到标准的高斯形式了．因而在大x处的波函数便取如下的形式

$$\psi(x)\sim e^{-x^2/2a^2} \qquad (大\,x\text{ 时}) \tag{4-13b}$$

此处，常数a有着距离的量纲。导致式(4-13)的这番议论当然是粗略的，应将其结果代入薛定谔方程进行验核．对远离引力中心的区域来说，式(4-11)变为①

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}\approx\frac{1}{2}Cx^2\psi \qquad (大x时) \tag{4-14}$$

再由式(4-13b)取ψ的第一及第二阶导数，有

$$\frac{d\psi}{dx}=-\frac{x}{a^2}e^{-x^2/2a^2}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=-\frac{1}{a^2}e^{-x^2/2a^2}+\frac{x^2}{a^4}e^{-x^2/2a^2} \tag{4-15}$$

$$\to\frac{x^2}{a^4}e^{-x^2/2a^2} \qquad (大\,x\text{ 时})$$

把最后的表式代入式(4-14)②，消去公共的指数因式便给出

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{x^2}{a^4}=\frac{1}{2}Cx^2$$

从而得出常数a的表式

$$a^4=\frac{\hbar^2}{mC} \tag{4-16}$$

式(4-16)及(4-14)说明，简谐振子的每个波函数（对应于每个束缚态能量），在限于远离力心的情况下，是由同样的指数形式

① 原文在式(4-14)左端冠有－号．——译者注．

② 原文误为式(4-11)——译者注．

来表征的．至于靠近力心，则不同的波函数应互不一样，否则就不会满足不同能量值的薛定谔方程了．标出这差别的一种办法，是给高斯函数($e^{-x^2/2a^2}$)乘以一个随不同能量而异的x函数．对所乘的这个函数，还可以再说一点：从定性标绘的经验可知，由于SHO势能是对称的，故能量本征函数必交替为x的奇函数和偶函数，且最低能态为偶函数．现由于高斯函数乃是x的偶函数，故用来乘它的任一函数本身，就该是奇的或偶的函数才是．

能够完全满足上述判据的一种函数，便是x的有限多项式．建立x之奇函数的多项式并不难，只需采用x之奇次幂项就行了，而偶函数的多项式就只含有x的偶次幂项（可能还包括x的零次幂，即一常数项）．每个多项式的项数是有限的，在大x时为指数式的高斯因式所表征，因而，只要所乘的多项式的项数有限，那么波函数在大x时便会自动地具有$e^{-x^2/2a^2}$的形式了①．按规定，此多项式只含x的正次幂，故而波函数在靠近力心处仍保持为有限，而这也才是物理上可接受的．

依着这些道理，SHO的波函数可写为如下的形式：

$$\psi(x)=f_n(x)e^{-x^2/2a^2} \tag{4-17}$$

此处$f_n(x)$为一多项式，其最高阶项跟x^n成正比．这个单一的解析函数$\psi(x)$，对阱“内”和阱“外”的全部x值都是成立的；而多项式则或由x的奇次幂项组成，或由x的偶次幂项以及一个可

① 试考虑所乘的多项式只是x的情形，且为简便计，令$x/(\sqrt{2}a)=z$，于是波函数便正比于ze^{-z^2}了．可怎么能说，尽管z仍然存在且不论z有多大，而函数ze^{-z^2}在大z时所“具有形式”却是e^{-z^2}？要回答这个问题，不妨来看看当z从100变至101时，此相乘函数的变化如何．因子z现在从100增至101，或说刚好增加了百分之一．另方面，因式e^{-z^2}则从e^{-10^4}变至$e^{-10^4-201}=e^{-10^4}\cdot e^{-201}$，亦即变化了$e^{-201}$倍，是个非常大的变化因子．再看$z$从1000变至1001的情形．这次，因子$z$只增加了百分之一的1/10，而因式$e^{-z^2}$却从$e^{-10^6}$变到$e^{-10^6}\cdot e^{-2001}$，亦即更大的变化因子$e^{-2001}$．这样，当$z$愈益变大时，此相乘函数的变化就愈益由指数因式所主宰，而多项式因子z的影响却愈来愈少了．因此我们说，在大z的极限情形下，函数所“具有的形式”为e^{-z^2}．同样的论证，也适用于跟e^{-z^2}相乘的是任何多项式因子的情形．

能的附加常数项组成.

现在可以系统地探求此多项式了,它应使式(4-17)中的$\psi(x)$满足SHO的薛定谔方程. 这就要运用未定系数的多项式, 并把它代入薛定谔方程式(4-11), 以确定出诸系数以及每个合格波函数的量子化能量值. 其结果是一组多项式H_n, 叫做厄密多项式, 乃依十九世纪法国数学家厄密(C. Hermite)而得名的. 一个完整的波函数, 由厄密多项式乘以高斯指数函数, 再乘以适当的归一化常数所组成. 表4-1列出了SHO的一些能量本征函数.

表 4-1 简谐振子的能量本征函数

量子数	能量本征值	能量本征函数
n	E_n	$\psi_n(x)=\left(\frac{1}{n!\,2^n a\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}H_n\left(\frac{x}{a}\right)e^{-x^2/2a^2}$
0	$\frac{1}{2}\hbar\omega_0$	$\left(\frac{1}{a\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}e^{-x^2/2a^2}$
1	$\frac{3}{2}\hbar\omega_0$	$\left(\frac{1}{2a\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}2\left(\frac{x}{a}\right)e^{-x^2/2a^2}$
2	$\frac{5}{2}\hbar\omega_0$	$\left(\frac{1}{8a\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\left[2-4\left(\frac{x}{a}\right)^2\right]e^{-x^2/2a^2}$
3	$\frac{7}{2}\hbar\omega_0$	$\left(\frac{1}{48a\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\left[12\left(\frac{x}{a}\right)-8\left(\frac{x}{a}\right)^3\right]e^{-x^2/2a^2}$
4	$\frac{9}{2}\hbar\omega_0$	$\left(\frac{1}{384a\sqrt{\pi}}\right)^{1/2}\left[12-48\left(\frac{x}{a}\right)^2+16\left(\frac{x}{a}\right)^4\right]e^{-x^2/2a^2}$

注: $\omega_0=(C/m)^{1/2}$; $a=(\hbar\sqrt{mC})^{1/2}=(\hbar/m\omega_0)^{1/2}$.

现在来列出确定两最低能态波函数系数的步骤. 我们只需找出每个波函数的形式就够了; 归一化常数并不难算得(参见习题), 且已列在表4-1中了. 把式(4-16)的常数$a^4=\hbar^2/mC$代入薛定谔方程式(4-11), 从而简化了这一步骤, 且得到

$$-a^4\frac{d^2\psi}{dx^2}+x^2\psi=\frac{2E}{C}\psi \tag{4-18}$$

大家知道，对称阱中最低能量的波函数必是偶的．而最简单的偶多项式即为一常数．因此，最低能量的波函数就只需试用高斯函数是了．由于历史的原因，谐振子最低能态的量子数 n 是零，而不是 1[①]．

$$\psi_0 = e^{-x^2/2a^2} \quad (\text{未归一化}) \tag{4-19}$$

这种形式的波函数，尽管来源于所有简谐波函数在大 x 时的近似式，但现在我们将证明，它在一种情形下，即在基态的情形下，却是严格地（即对全部 x 值）满足薛定谔方程的．此函数的二阶导数已在式（4-15）中给出．把 ψ 及 $d^2\psi/dx^2$ 代入薛定谔方程式(4-18)，消去公共的指数因式后，便有

$$a^2 - x^2 + x^2 = \frac{2E_0}{C}$$

由此给出容许能量 E_0 之值．运用式(4-16)的 a 之表式，有

$$E_0 = \frac{1}{2}Ca^2 = \frac{1}{2}\hbar\sqrt{\frac{C}{m}}$$

不难看出，$\sqrt{C/m}$ 乃是对应的经典谐振子之角频率 ω_0．（此角频率，按经典情形，是跟振动的振幅无关的，因而跟能量无关．）然而在量子力学中，ω_0 并没有如此明显的物理解释．尽管如此，我们仍可把它用作 E_0 的参数，即

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 \tag{4-20}$$

大家不难证明(见习题)，这个规定了最低能量波函数之特征宽度的距离 a（它出现在所有SHO本征函数的指数因式中），是等于有着同样能量 E_0 的经典振子之最大位移 x_0．

总之，就简谐振子的最低能态（$n = 0$）而言，我们有

$$\psi_0(x) \sim e^{-x^2/2a^2}$$

---

① 依此习惯用法，n 乃是多项式 H_n 中 x 的最高幂次，且是波函数中波节的数目．

以及

$$E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega_0$$

此处

$$\omega_0=\left(\frac{C}{m}\right)^{1/2}$$

以及

$$\frac{1}{a^2}=\frac{\sqrt{mC}}{\hbar}=\frac{m\omega_0}{\hbar}$$

至于第二能级($n=1$)，就该是有一个波节的奇波函数了．可是，每个奇函数都在$x=0$处有一波节．所以，仅具有这一个波节的最简奇多项式，便是x自己．有了这个多项式因子，式(4-19)[1]就变为

$$\psi_1(x)=xe^{-x^2/2a^2}\quad\text{（未归一化）}\qquad(4-21)$$

取其导数后，代入薛定谔方程式(4-18)，消去公共因式$xe^{-x^2/2a^2}$，得到下述方程：(你自己验证一下．)

$$3a^2-x^2+x^2=\frac{2E_1}{C}$$

因此，能量所具有的值为

$$E_1=\frac{3}{2}Ca^2=\frac{3}{2}\hbar\sqrt{C/m}=\frac{3}{2}\hbar\omega_0$$

在习题中，大家将对第三能级(标码$n=2$)试用如下形式的波函数：

$$\psi_2(x)=(1+bx^2)e^{-x^2/2a^2}\quad\text{（未归一化）}$$

由此可得出能量$E_2=\frac{5}{2}\hbar\omega_0$，以及必需的$b$值．

表4-1中给出了谐振子头五个正规归一化了的波函数．令人

[1] 原文误为式(4-18)．——译者注．

惊异的是，尽管波函数 $\psi_n(x)$ 是复杂的，然而诸容许能量却由非常简单的公式给出

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\omega_0 \qquad (n=0,1,2\cdots) \qquad (4-22)$$

大家注意到，谐振子两相邻能级间的能量差，恰为 $h\omega_0=h\nu_0$，即为振子的经典频率 ν_0 乘以普朗克常数．这个能级间隙相等的性质，乃是SHO所独具的．

最低的能量 $E_0=\frac{1}{2}h\omega_0$，即是该谐振子的零点能．在这抛物形的势阱里，粒子的能量不能比它再小了，犹如无限深方阱中粒子的能量，不能小于由波函数适合边界条件而容许有的最低量子态能量 $h^2/8mL^2$ 一样．零点能的存在，显然完全是一种非经典的现象了．

上面我们并没有对谐振子势能下的薛定谔方程求解．而是介绍了业已求解过大量问题的科学家们所使用的共同步骤．在遇到新情况的时候，他们便根据这些已有的经验，提出一个有见地的估测解来．然后，把它代入薛定谔方程进行验核就行了．

§4-4 双原子分子的振动能

上节的理论，可以很直接地应用于双原子分子的振动态[1]．在这种分子中，两原子核之间平衡距离的量级为2 Å，而偏离平衡为小位移时的回复力，则完全可由谐振子的势阱作出描述．由于只讨论分子内部的运动，故每一原子的运动都要相对于分子的质心而言．此外，目前仅限于处理沿两核联线作振动的分子（即分子无转动）．

---

[1] 参阅本丛书《牛顿力学》卷本．

为获得此系统的薛定谔方程，现采用获得单粒子方程同样的步骤．在上述限制条件下，双原子系统总能量的经典表式为

$$E=\frac{1}{2}m_1v_1^2+\frac{1}{2}m_2v_2^2+V(x)$$

此处m_1和m_2分别为两核的质量，而$V(x)=\frac{1}{2}Cx^2$乃是核间距离变化了x时所增加的势能($x=0$表示处于平衡距离)．相对于分子的质心来说，两核的动量p始终相等而反向．于是能量方程可写为

$$E=\frac{p^2}{2m_1}+\frac{p^2}{2m_2}+\frac{1}{2}Cx^2 \qquad (4\text{-}23\,a)$$

现引用系统的折合质量μ[①]，它由下式所规定：

$$\frac{1}{\mu}=\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}$$

或

$$\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2} \qquad (4\text{-}24)$$

从而式（4-23a）变为：

$$E=\frac{p^2}{2\mu}+\frac{1}{2}Cx^2 \qquad (4\text{-}23\,b)$$

它在形式上，就跟一维势阱中质量为μ的单个粒子之经典能量方程一样[②]．于是，系统的量子力学行为，便可由相应的单粒子薛定谔方程来描述了，其形式跟式（4-11）等同．

$$-\frac{h^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{1}{2}Cx^2\psi=E\psi \qquad (4\text{-}25)$$

因此可以预料，双原子分子具有式(4-22)给出的一系列振动能级，

---

① 参阅本丛书《牛顿力学》卷本．

② 用经典语言进一步讨论这类双体问题，请看《牛顿力学》第十章．

只是$\omega_0 = \sqrt{C/\mu}$而已.

实际的分析工作是按另一方式进行的：从观测这类分子的光谱中，推出能级之间的能量差．再利用这些差值决定出力常数C的值，从而得知分子键联的情况．其实，情况是复杂的，因为双原子分子还要转动，所以除振动态外还有量子化的转动态．(第十一章将讨论这些转动态．)结果，能级系统是相当精巧的．因为它包括了振动态和转动态所有可能的组合．尽管如此，还是可以运用理论从光谱的数据中，找出纯振动的能级系统的．图4-5示出的CO和Cl_2分子能级，便是一例．表4-2列出了一些双原子分子在相邻振动能级间跃迁时，所发出的辐射频率ν_0．可以看出，这辐射处于电磁波谱的红外区域．由此即可很好地估算出分子的"力

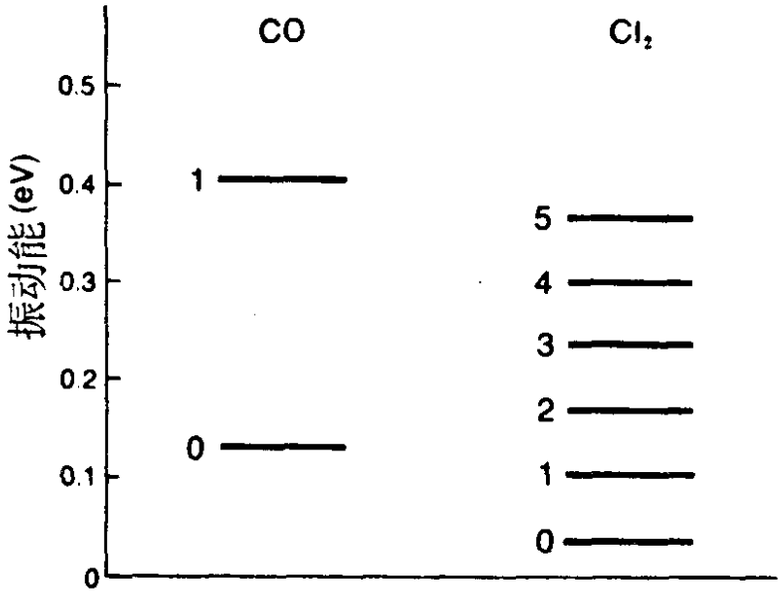


图 4-5　双原子分子CO及Cl_2的纯振动能级系统，是用光谱数据推得的．

常数"C来，已示于表中．

对分子光谱的研究，也为零点能的存在提供了实验佐证．事实上，描述容许的振动能级需要$\frac{1}{2}\hbar\omega_0$的奇数倍（此即式(4-22)

表 4-2　一些双原子分子在相邻振动能级间跃迁时相应的辐射频率ν_0，以及力常数C的推算值.

分　子	分子的折合质量μ（amu单位）*	测得的频率ν_0 †（单位为10^{13} Hz）	由$C=\mu\omega_0^2=4\pi^2\mu\nu_0^2$推算出来的力常数$C$（单位为$10^5$ dyne/cm）
H_2	0.504	12.48	5.2
D_2	1.01	8.971	5.3
HCl	0.981	8.657	4.8
CO	6.85	6.429	18.6
NO	7.46	5.628	15.5
Cl_2	17.5	1.671	3.2
O_2	8.00	4.668	11.4
N_2	7.00	6.992	22.5

* 1 amu = 1 原子质量单位 = 1.66×10^{-24} g = 标准原子质量即C^{12}质量的1/12.

† 所依据的数据来自Gordon M. Barrow：*Introduction to Molecular Spectroscopy*（1962年纽约McGraw-Hill版）.

所要求的），而不是简单地用$\hbar\omega_0$的整数倍（此即$\frac{1}{2}\hbar\omega_0$的偶数倍），这一点，实际早在波动力学发现之前，就已从分子光谱中推断出来了. 这项工作是默里根（R. S. Mulliken）在1924年完成的[1]. 具体的分析工作相当繁杂，但本质上是依靠对比两种分子的振动能级而得出的，这两种分子的化学型式一样，只是含有不同的同位素. 具体地说，默里根的发现是使用了两种一氧化硼分子的，这两种分子都含有常见的^{16}O同位素，但却含不同的硼同位素（^{10}B及^{11}B）.（这两种同位素都存在于天然硼中，较轻的同位素约占总量的20%）. 默里根已能证明，按照能量结构，若含有零点振动能$\frac{1}{2}\hbar\omega_0$，那就会很好地符合于光谱数据，否则，便

① R. S. Mulliken, Nature 114, 350 (1924). 默里根对光谱学有许多贡献，为此而荣获1966年的诺贝尔奖金.

会有小的但却是重大的矛盾存在．有一种特别有兴味而印象深刻的想法是：人们总会（不正确地）推断说，由于基态粒子决不可能把它的零点能辐射出去，所以就不可能由实验来验明零点能的存在了．然而默里根的工作已经证明，零点能是有着可观测的后果的．

§4-5 计算机求解薛定谔方程

前几节已表明，怎样用分析数学的方法，求解某些重要形式势能下的薛定谔方程．然则在当代的研究工作中，几乎所有的薛定谔方程都不是用解析法，而是由计算机用数值计算法来处理的．这有着令人悦服的缘由．大家知道，对微分方程的求解，其实就构成了对整部数学的再训练．不幸的是，把不同的势能代入薛定谔方程，便成了不同的题目，需要不同的解法．没有一种方法可以适用于所有的势能．更有甚者，前已说过，大多数实际物理势能的薛定谔方程，就根本不可能求得解析形式的解．这情形，对于实际的三维系统诸如多电子原子来说，尤其这样，此时每一电子所经受的势能，乃是由原子里所有其它电子的组态来决定的．在这些情况下，甚至对大多数一维势能来说，人们已习惯于凭借数值近似计算法来求解，而把重复的运算交给了计算机．和解析法不同，一维势能下的计算机求解程序，是可以标准化的．因此，一些专家们对所有的问题都采用计算机法，来求解准确的波函数或能量的数值，即使对于有解析解的那些特殊情形，也是如此．

本节介绍的计算机求解薛定谔方程的方法，是较简单的一种．（倘使你有机会上计算机试用一下这方法，那定会对它的效力获得非常之具体的体会的．）所得到的计算机程序并不复杂，但在使用计算机的时间上却不很经济．现在已有许多技巧可以提高求解微分方程的计算效率，可是，就着重于物理原理及其结论的这个初

步介绍来说[1]，是不宜于讨论这些技巧的.

无量纲形式的薛定谔方程 现假定欲用数字计算机对薛定谔方程，求解一维势能这种特殊情形下的诸束缚态. 方程的解析形式为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=-\frac{2m}{\hbar^2}[E-V(x)]\psi \qquad (4-26)$$

倘m是电子的质量，则系数$2m/\hbar^2$在cgs单位制中的值近似为10^{27}. 大数字的重复计算是很累赘的. 而如果把待解的方程约化成所谓的无量纲形式，则计算就会简单些. 对特定的待研究系统来说，变量的这种改动还可使距离和能量的天然标度一目了然. 薛定谔方程的无量纲形式是

$$\frac{d^2\psi}{dz^2}=-(\epsilon-W)\psi \qquad (4-27)$$

此处距离z，是用所研究系统的某种“天然”长度单位来量度的. 例如，有限深方阱的宽度L便是长度的一种天然单位，而z以此为单位时，它在阱内的变动范围即是从零到1. 这样，波函数ψ也就表为变量z的函数了. 同样地，总能量ϵ和势能W也都是用该系统能量的某种“天然”单位来量度的. 在有限深方阱的情形下，可以选用阱深V_0作为能量的天然单位.

一般地说，给定系统中距离和能量可供采用的天然单位，并不止一组：在有限深方阱中，也可选$L/2$作为距离的单位，而能量呢，也可选相应的无限深方阱中最低态能量$h^2/8mL^2$为单位. 对天然单位的不同选择，就会在式(4-27)的一项或多项的前面，出现数字常数. 但无论如何，只要选择合理，都会使计算只涉及

---

[1] 更完整的介绍，可参阅下列资料：J. R. Merrill, G. P. Hughes, *Computer Solutions to Some Simple One-Dimensional Schrödinger Equations*, Am. J. Phys. 39, 1391—1395(1971)；J. R. Merrill, *Introductory Quantum Mechanics with the Computer*, Am. J. Phys. 40, 138—143(1972)；J. R. Merrill: *Using Computers in Physics*(1976年波士顿Houghton-Mifflin版).

小数字，便于计算机运算．当解完了特定系统的无量纲方程之后，仍可把容许能量以及，如果需要的话，把波函数再统统换回到惯用的单位去．

就氢原子这个特定情形而言，玻尔的分析（以及与之相符的实验观测）表明，该系统的天然长度单位乃是玻尔半径$a_0=0.53$Å，而能量的天然单位便是“里德伯能量”$E_R=13.6\text{eV}$，即基态氢原子的电离能．（氢原子的球对称解将在第五章中考虑，对应的计算机解则在该章的最末一节．）

无量纲形式薛定谔方程的主要优点在于，对一种系统的单一解，极易推广至所有相似的系统去．举例来说，倘用单位为L的无量纲距离参量z求解了有限深方阱问题，那么，同样的解就可推广于任一宽度的阱．这样，一组解就可用来模拟同样类型的所有系统了，比如象处于不同大小核里的中子便是．同样，氢的球对称解即可推广于所有的类氢系统（诸如单价电离氦、二价电离锂、重元素的内电子壳层等），此时所用的天然距离单位为a_0/Z，天然能量单位为Z^2E_R，而大写Z为中心电荷的原子序数．氢原子即是$Z=1$的特定情形．

图4-6及其说明，示出了简谐振子经类似约化而成的无量纲形式．习题中则有对无限深方阱作这种分析的题目．

把微分方程转换成差分方程　无量纲形式的薛定谔方程式(4-27)，如果近似地写成所谓的差分方程，就可求得数值解了．一种取近似的简便步骤如下：把距离坐标z划分成“网格”，且每一小段的宽度Δz相等．今以整数j作为第j段末端的标号．这个端点便叫做第j个“网点”．因此，第j个网点至原点的距离为$z_j=j\Delta z$．于是连续变化的坐标z便近似成分立的量了，而薛定谔方程的诸元素就可写为

$$\begin{aligned} z &\longrightarrow z_j=j\Delta z \\ \psi(z) &\longrightarrow \psi(z_j)\equiv\psi_j \end{aligned} \qquad (4\text{-}28)$$

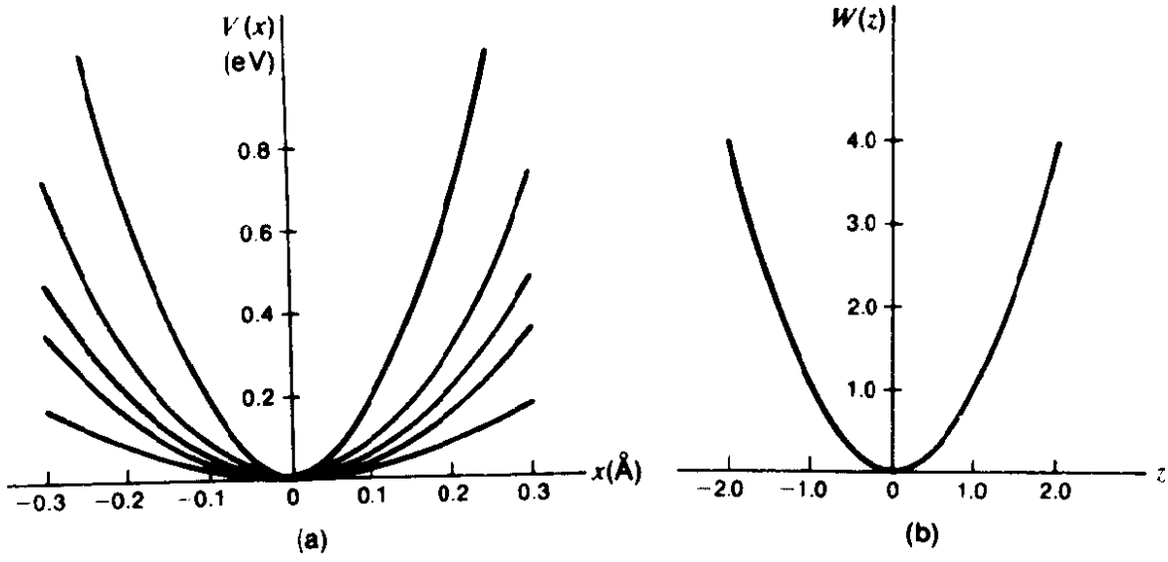


图 4-6 谐振子的振动势能函数$W(z)$. 薛定谔方程式(4-26)可转换成无量纲的形式$d^2\psi/dz^2=-(\epsilon-z^2)\psi$, 此时$x=(\hbar/\mu\omega_0)^{1/2}z$, $E=\frac{1}{2}\hbar\omega_0\epsilon$, 而$\omega_0=(C/\mu)^{1/2}$. (你应检核一下这番转换). 故势能$V(x)=\frac{1}{2}Cx^2$就转换成$W(z)=z^2$了. 这样, 各种双原子分子的谐振子势能[诸如(a)中所示的], 便可归结为单一的无量纲形式, 如(b)所示.

$$W(z)\longrightarrow W(z_j)\equiv W_j$$

这样, 在第i个和第$(j+1)$个网点的中点$(j+\frac{1}{2})\Delta z$处, ψ的一阶导数就近似地是

$$\frac{(\psi_{j+1}-\psi_j)}{\Delta z}$$

而在点$z_j=j\Delta z$处, ψ之二阶导数即可近似地取为下述微分式, 其极限值便是二阶导数的数学定义:

$$\left.\frac{d^2\psi}{dz^2}\right|_{z_j\text{处}}=\frac{\dfrac{(\psi_{j+1}-\psi_j)}{\Delta z}-\dfrac{(\psi_j-\psi_{j-1})}{\Delta z}}{\Delta z}$$

$$= \frac{\psi_{j+1} - 2\psi_j + \psi_{j-1}}{(\Delta z)^2} \qquad (4-29)$$

采用上述种种代换后，式(4-27)便从微分方程转换成为差分方程了：

$$\psi_{j+1} = +[2 - (\Delta z)^2(\epsilon - W_j)]\psi_j - \psi_{j-1} \qquad (4-30)$$

求解差分方程 式(4-30)可用来求得薛定谔方程的近似试探解. 只要已知(1)能量 ϵ 的试探值，(2)每一网点处的势能 $W(z_j) = W_j$，那就可从 ψ_j 和 ψ_{j-1} 的值算出 ψ_{j+1} 的值来. (但波函数的这两个“初始”值 ψ_j 和 ψ_{j-1} 从何而来呢？请往下看.) 再由 ψ_{j+1} 和 ψ_j 算出 ψ_{j+2} 的值，以此下去，直到所有待算点处的 ψ 算完为止. 这个重复计算过程，是由加、减、乘的简单运算构成的. 而数字计算机就很适于这种工作. 对某一给定势能而言，网格的单位 Δz 愈小，则结果对精确解的近似程度就愈好（当然也就要花费更多的计算机时间求得结果了）.

在把上述数值法付诸实施时，还不得不作出几项重要的抉择. 第一，给能量常数 ϵ 选择什么值. 显然，式(4-30)中 ϵ 值的选择完全是任意的. 但大家知道，只有取某些分立的能量值，才有束缚态存在. 实际上，ϵ 取值“不恰当”，所得到的函数 ψ 并不与束缚态相对应. 一般说来，函数将随着远离束缚势阱而无限地偏离 z 轴发散开去（见图4-7）. 这在物理上是不可接受的，其理由业已说过多次了. 要写出物理上可接受的解，振辐 ψ 就应在远离势阱处向轴逼近. 通常，改变能量参数 ϵ 的值，便能得出在远离势阱处不再发散开去的函数值了. 而 ϵ 的试探近似值，常可由以往所解问题的经验作出估计. (譬如这个势阱看上去是象方阱呢，还是象抛物型的或库仑势阱？)这就节省了时间，避免对 ϵ 值的盲目尝试. 一般地说，使 ψ 不发散的束缚态能量 ϵ，其数目有限. 它们便是束缚系统的诸分立能量. 而要验核在给定的能量范围内并没有丢失波函数也不难，因为由定性标绘的经验可知，第 n 个能

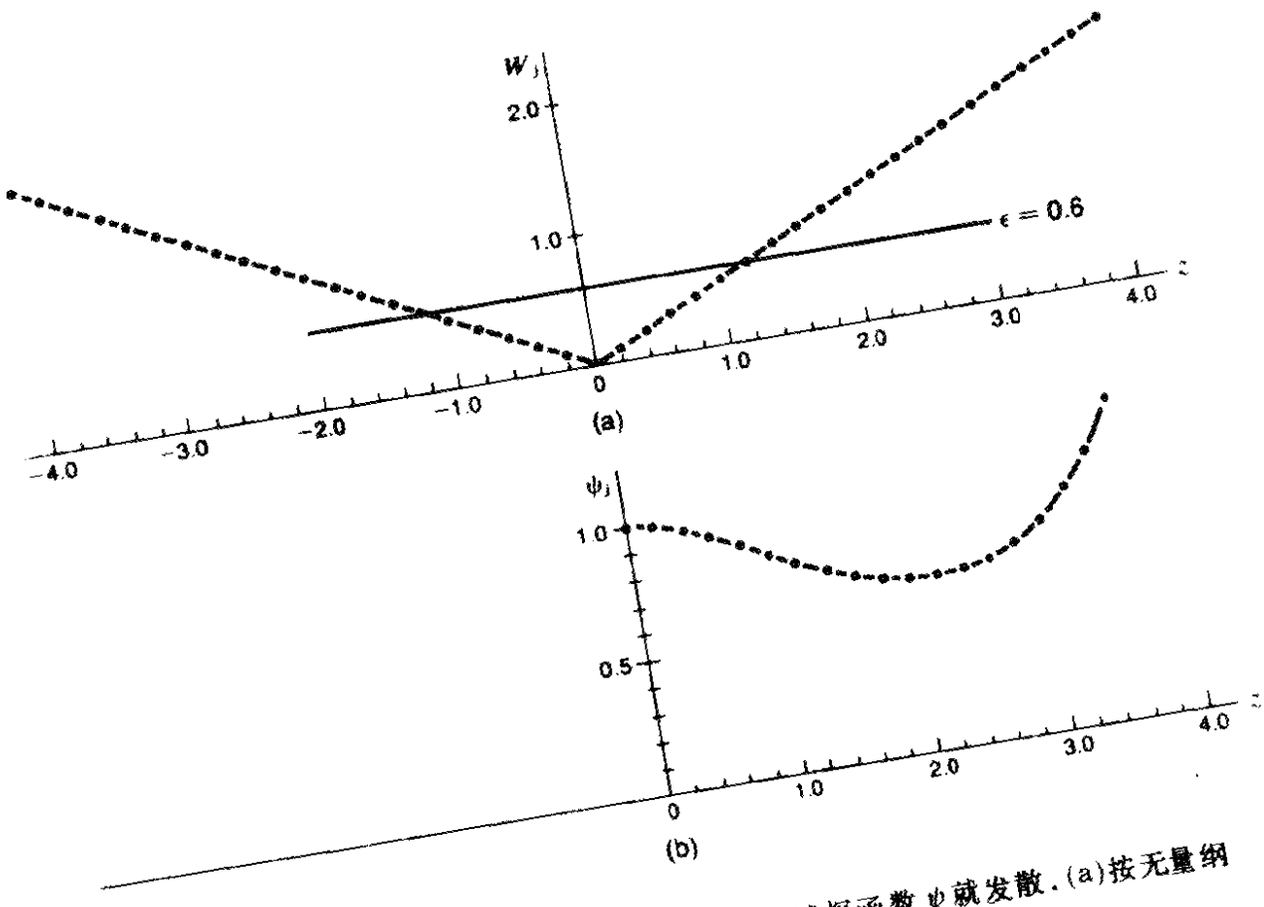


图 4-7　当 ϵ 的试探值为不容许的能量值时，试探函数 ψ 就发散．(a)按无量纲势能 $W(z)=\frac{1}{2}|z|$ 而得到的一组 W_j 值，网格单位 $\Delta z=0.2$．同时示出了能量试探值 $\epsilon=0.6$．(b)运用(a))中所示的 W_j、Δz 和 ϵ，由式(4-30)算出的诸试探函数值 ψ_j．所用的初始值为 $\psi_0=\psi_1=1$．

态的波函数有着 $n-1$ 个波节或交点，所以只要确认在这种方法求得的解中，含有了每种波节数的解就行了．

运用计算机求解时需要作出的第二项重要抉择是，如何选取 ψ 的初始值．式(4-30)是用 ψ_j 和 ψ_{j-1} 的值去算出 ψ_{j+1} 的．但这计算得有一个起点，即应有某些初始值，比如是 ψ_0 和 ψ_1，尔后才可算得 ψ_2 以及其它网点上的值．和挑选能量 ϵ 的试探值一样，以往的经验能够节约选取起点和初始值的时间．依据对势能函数的了解，通常就可定出某个网点上的 ψ 值了．例如，倘若势阱含有一侧刚性壁的话，那就可从壁的位置开始积分，并把 $\psi_0=0$ 置

于此处．这样，ψ_1的值便决定着函数的初始斜率，因而也就决定了，作为计算机的解而打印或标绘出来的ψ对z图线中的竖直标度．因此，便可用尝试法来挑选ψ_1以产生一个合宜的竖直标度，使在所要求的z范围内标绘出$\psi(z)$来．（正规地说，ψ_1应选得使波函数归一化，但在计算机求解中常置归一化于不顾．）再譬如对称势能，第三章中已经讲过，容许能态的波函数对于对称点来说，要么是奇函数，要么就是偶函数．偶的波函数在对称中心处的斜率是零，而若坐标原点也置于对称中心，那么就可选取$\psi_1=\psi_0$．此时，对ψ_0值的选择应能给标绘提供合适的竖直标度（见图4-8a及4-8b）．在奇解的情况下，对称中心处的振幅为零，但斜率不为零，可用初始值$\psi_0=0$而$\psi_1\neq 0$来表之．这时，就得选择ψ_1来给出合适的竖直标度（见图4-8c）．而无论奇偶，都只需算出对称点这一侧或另一侧部分的ψ，因为剩下的一半不难依据前一半画出来．

因此，就大多数感兴趣的情形来说，都可以从系统的对称性或别的性质上，推出适当的初始值，使计算机算出ψ_j来．对于不对称的或缺少一侧刚壁的一维势能函数来说，差分方程式(4-30)仍然可用．此时，可从任一地方开始为波函数选择相邻的ψ_0和ψ_1值，并用它们来得出试探函数．在这种情况下，至少应使其中一个初始值连同能量一起改变，从而使计算机程序复杂了一些．幸而大多数物理上感兴趣的势能，皆可归入以上所说的诸简化情形中的一种．

表4-3示出了一个计算机程序，它是依据上述步骤，在一维简谐振子势能下，为累计式(4-30)而编制的．计算机求出的解，能以列表或图线的形式表现出来，而不管这解是否可表述为解析函数．按照表4-3的程序，进行一轮“运行”的结果列成表4-4，并绘成图4-9中的一条曲线（此图示出了一系列这种运行的结果）．

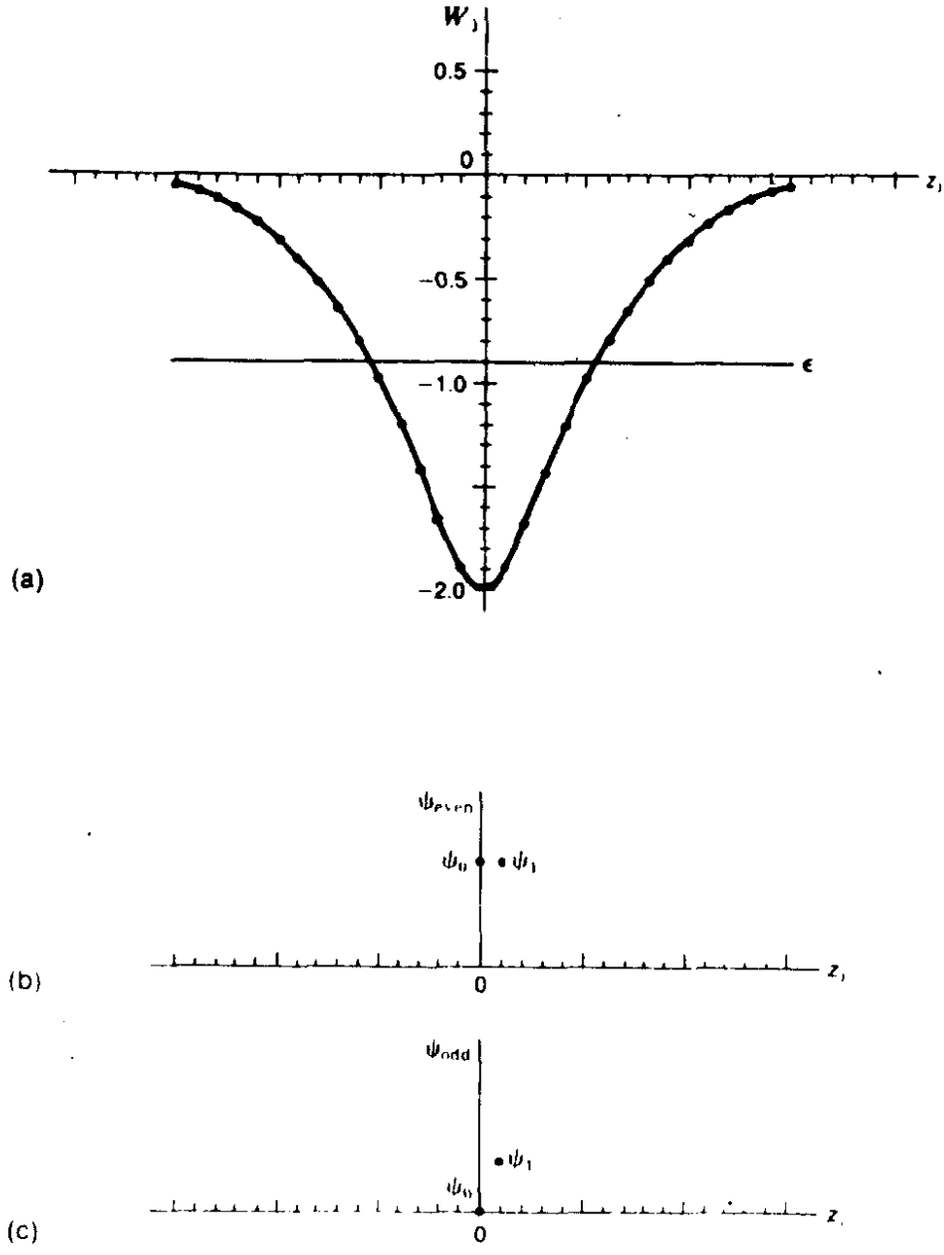


图 4-8　对称势能的初始点和初始值．(a)对称势能$W(z)$的诸网点值W_j，并标出了一个能量的试探值ϵ．在此对称势能下，所有单一能量的波函数对于对称中心来说，要么是奇函数，要么就是偶函数，因此，起始点选在对称中心就是显然的了．(b)在求偶解时，要用$\psi_1 = \psi_0 \neq 0$．所选的ψ_0值决定着试探函数的竖直标度．(c)若是求奇解，则$\psi_0 = 0$而$\psi_1 \neq 0$．此时，却是所选的ψ_1值决定着竖直标度．

程序表 4-3 中的势能函数，修改后可描述有限深方阱（见习题）．计算机所得的解，不再需要象§ 4-2所介绍的那样，用图线法去定出可接受的能量值．

表 4-3 用“Basic”语言编制的计算简谐振子波函数之计算机程序

```
10  print " input energy, mesh size, zmax, psi(0), psi(1)"
20  input e, s, m, p1, p2
30  let i = 1
40  print " z", " psi( z)"
50  for z=2*s to m step s
60  let v= z*z
70  let p3 =(2-(e-v)*s*s)*p2-p1
80  let i = i+1
90  if i<20 then 120
100 print z, p3
110 let i = 0
120 let p1 =p2
130 let p2 =p3
140 next z
150 stop
160 end
```

[注：在70行列出了基本的差分方程，且用p3代替了ψ_3等等．在90行中，i的作用在于打印出每第二十次的计算．]

现在已可买到一些精采的短影片和整本影片了，它们展示出计算机用尝试法找出物理上可接受的波函数过程．①

① 例如参看A．M．Bork在1966年拍摄的 *Quantum-Mechanical Harmonic Oscillator*；及C．R．Davis，H．M．Schey在1972年拍摄的 *Energy Eigenvalues in Quantum Mechanics*．这两部影片均由麻省牛顿城教育发展中心（Education Development Center，Inc．）发行．

表 4-4　按程序表4-3运行的实样

操作员打入：goto 10
计算机响应：input energy, mesh size, zmax, psi(1)
操作员打入：5.04, 0.01, 6, 1,1
计算机打出下表：

z	psi(z)
0.2	0.905906
0.4	0.633892
0.6	0.240129
0.8	−0.198402
1.0	−0.603615
1.2	−0.914185
1.4	−1.09657
1.6	−1.14716
1.8	−1.0866
2.0	−0.949611
2.2	−0.774166
2.4	−0.593038
2.6	−0.429217
2.8	−0.295074
3.0	−0.194163
3.2	−0.124262
3.4	−0.080538
3.6	−0.050231
3.8	−0.054933
4.0	−0.073207
4.2	−0.125395
4.4	−0.244889
4.6	−0.514661
4.8	−1.14194
5.0	−2.66009
5.2	−6.49328
5.4	− 16.5946
5.6	− 44.3751
5.8	−124.101
6.0	−362.822

Stop（停在150行）

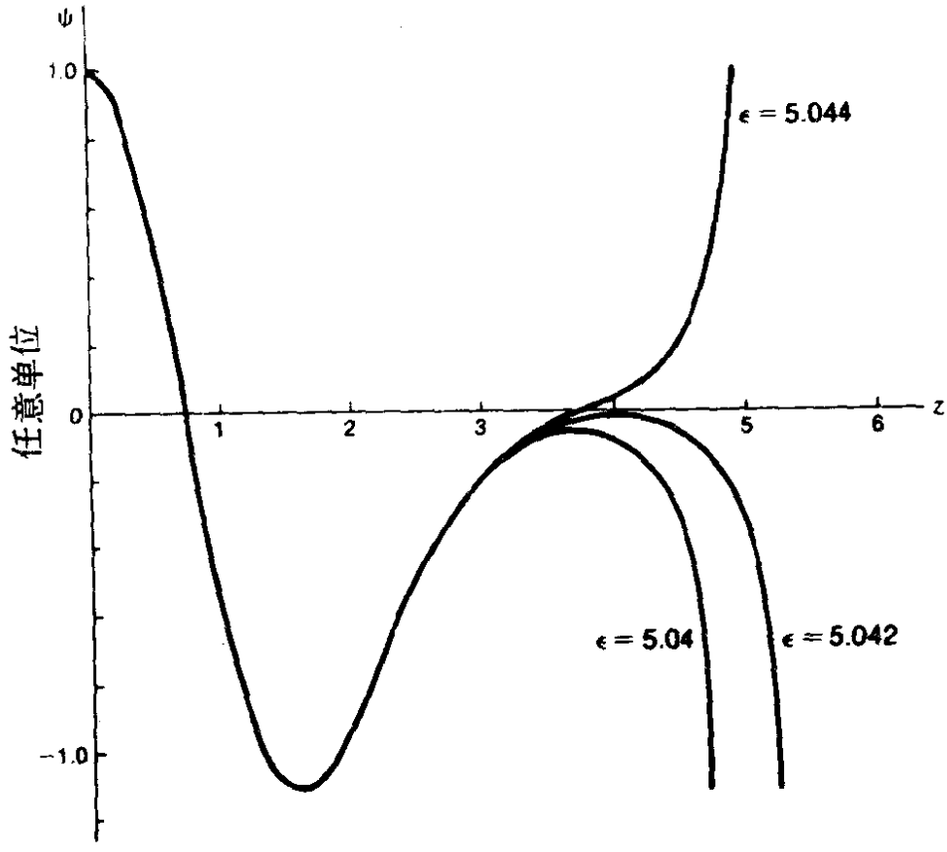


图 4-9　计算机算得的 SHO 第三能级波函数的三个试探解．这些解是用表 4-3 的计算机程序求得的．此处只绘了右半侧，而左半侧对应于 $z<0$，仅是此图的镜像而已．按所用的能量天然单位（见图 4-6 的说明），诸容许能量为 $\epsilon=1,3,5,7\cdots$．这里标绘出来的函数，仅是能量值近于 5 的波函数．最下方的曲线（$\epsilon=5.04$）就是依表 4-4 画出的，而上方的两曲线（$\epsilon=5.042$ 及 $\epsilon=5.044$），则由计算机类似的计算结果画得．由于网格尺寸大了些（$\Delta z=0.01$），所以由此图线所指示出来的容许能量值（$5.042<\epsilon<5.044$），不免高了约 1％。相形之下，这种方法的灵敏度（使波函数明显地产生从一侧偏向另一侧时，能量变化的百分数），却优于0.1％(5.042中的0.002)．

习　　题

4-1　有限深方阱族　质量为m的粒子，在深度为V_0宽度为L的一维方阱中，具有N个量子化能级．N大于10．

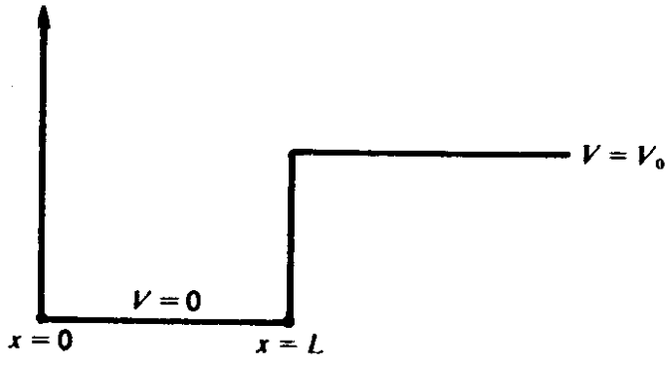
(a) 处于同样深度但宽度为 2 L的阱中粒子，近似地有多少束缚态？

(b) 处于宽度L但深度为$2V_0$阱中的粒子，近似地有多少束缚态？

(c) 处于深度为$2V_0$宽度为 2 L的阱中粒子，近似地有多少束缚态？

(b) 处于深度为$V_0/4$宽度为 2 L阱中粒子，有多少束缚态？在深度为$4V_0$宽度为$L/2$的阱中呢？

4-2 “半边无限深”阱　粒子被约束在具有一面刚性壁的一维阱中，其势能示于题图.



(a) 在$E<V_0$的情形下，试写出并求解阱内区域和阱外区域的薛定谔方程.

(b) 应用$x=0$及$x=L$处的边界条件，求出决定能量E的容许值的方程.

(c) 试证，在V_0很大时，诸容许能量趋于宽为L的无限深方阱之值.

(d) 按照式(4-5)及(4-6)引入无量纲量θ及θ_0.将结果与式(4-8)相比较，试证，宽为L的“半边无限深”阱之诸容许能量，恰是深度仍为V_0但宽为 2 L之有限深阱奇函数解的诸能量. 试说明，如何从半边无限深阱的$x=0$处边界条件中得出这一点.

(e) 在$\theta_0=\pi$或$V_0=h^2/(2mL^2)$时，用作图法求解方程之最低容许能量. 试证，它约为宽L的无限深阱能量的四分之三.

(f) 在$\theta_0=\pi$时，一共有多少束缚态？

(g) 用作图法证明，若$\theta_0<\pi/4$或$V_0<h^2/(32mL^2)$，就没有束缚态了.

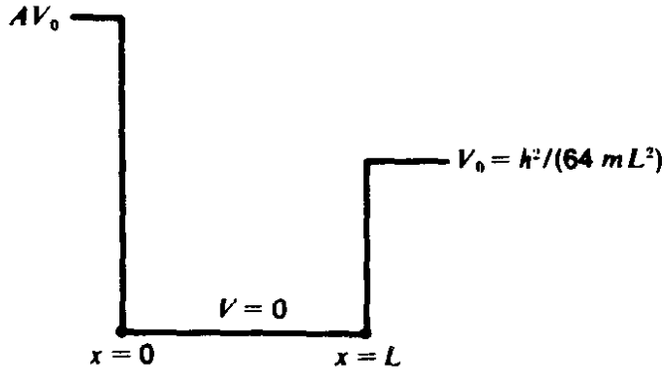
4-3 不对称阱　[注意：本题要么需用一些想象图形，要么需用一些计算机程序设计.]

在题4-2中已知，若$V_0<h^2/(32mL^2)$，“半边无限深”阱便没有束缚态了. 然则大家知道，一维的对称有限深阱，至少总有一个束缚态（只

要$V_0>0$).

(a) 用作图法或计算机法，求$V_0=h^2/(64mL^2)$的有限对称方阱之基态能量.

(b) 设采用升高一侧势能的办法（见题图），使(a)中的阱不对称，则



凭直观可知，基态能将增加. 试问，此阱可不对称到如何地步而仍未“推掉”束缚态？在图示势能的情形下，欲使阱仍有一束缚态，则A之最大值为何？[提示：要运用如下的事实，即当一个态恰好中止束缚时，$E=V_0$. 这意味着，阱内波函数在较低的阱壁处（在极限情形下）具有水平的切线.]

(c) 倘你是用编写计算机程序的办法求解了(b)的，你可否将程序普遍化，求出A的临界值为比值$V_0/(h^2/32mL^2)$的函数？然后验核一下，比值为$\frac{1}{2}$便会得出(b)中的A值来.

4-4 *有限深方阱的另一图解法* 有限深方阱的诸容许能量，是由式(4-7)和(4-8)定出的. 记得$\theta=kL/2=L\sqrt{2mE}/2\hbar$以及$\theta_0=k_0L/2=L\sqrt{2mV_0}/2\hbar$. 图4-2(a)及(b)示明了这些方程的图解法. 本题将研究一种稍微不同的思考，从而能在单一图形中把全部解都显示出来.

(a) 运用式(4-7)，证明偶函数解由$\theta\tan\theta=\sqrt{\theta_0^2-\theta^2}$所规定. 此式右侧恒为正. 试问$\theta$为何值时，此式左侧为正？

(b) 对式(4-8)进行类似变动，使其右侧为$\sqrt{\theta_0^2-\theta^2}$. 试问左侧为何？当$\theta$为何值时左侧为正？

(c) 在(a)和(b)中获得的方程，其右侧相同. 将$\sqrt{\theta_0^2-\theta^2}$按$\theta$的函数来作图，则此曲线的形状若何？

(d) 当正确地回答了 (a) 和 (b) 之后，不难看出，可以毫不含糊地绘出有关偶奇函数解部分的曲线来．试在单一图形上徒手草绘出这些曲线．

(e) 现在不难求得给定θ_0值时的诸容许能量了，这只需画出 (c) 的简单曲线，并找出它跟 (d) 中草绘曲线的交点就行了．试画出θ_0为0.5，1.5，$3\pi/4$，4，$7\pi/4$等值时的诸曲线．对 θ_0的这每一值而言，该有多少个奇的和偶的束缚态?

(f) 把 (e) 的结果普遍化：若$(N_0-1)\pi/2 < \theta_0 < N_0\pi/2$，则有多少个束缚态?

(g) 用此图形证明，任一给定束缚态的能量随V_0而增加（m、L给定）．并证明当$V_0\to\infty$时，$E_n\to n^2h^2/8mL^2$．

4-5 对称性的结论　在§ 3-11 曾经讲过，一维对称势能$[V(x)=V(-x)]$的纯能量态，具有偶的或奇的波函数

$$\psi_n(-x)=\pm\psi_n(x)$$

(在 §4-2 中已用这事实简化了有限深方阱的分析)．试用下列步骤或别的方法，证明对称势能本征函数的这个特性．要用到这样的事实(见习题3-9)，即$\psi_n(x)$可选为实数的．

(a) 已知对称势能函数$V(x)=V(-x)$，试证，若ψ_n是对应于容许能量E_n的薛定谔方程之解，则$\psi_n(x)=\psi_n(-x)$也是对应于能量E_n的解．

(b) 论证一下（此论证可凭直觉进行，不一定很严格，只要能说服你自己就行了），除可附乘一个常数外，每一容许能量值只能有一个本征函数．[提示：§ 4-5中介绍的薛定谔方程之数值解，可提供合宜的论证．]

(c) 要使 (a) 中得到的函数$\phi_n(x)$遵从 (b) 中所说的条件，则它应受到哪些限制?

4-6 简谐振子

(a) 试证，在求解简谐振子时所用的宽度参数a(式4-16)，等于能量为$\frac{1}{2}\hbar\omega_0$的“经典”谐振子之最大位移．

(b) 证明表式$(1+bx^2)e^{-x^2/2a^2}$满足能量为$E=\frac{5}{2}\hbar\omega_0$的SHO之薛定谔方程，其中$a$由式(4-16)给出．参数$b$须为何值?

4-7 “半边谐和的”振子　在习题4-2中，你已研究过只是一侧为无

限高壁的矩形势阱之波函数．本题研究的问题相仿，即粒子被局限在谐振子势阱的右侧：

$$V(x)=\infty, \qquad x<0$$

$$V(x)=\frac{1}{2}Cx^2, \qquad x\geqslant 0$$

(a) 将此系统诸定态所容许的波函数，跟具有同样m和C值的正常谐振子之诸定态波函数，作一比较．

(b) 此半边谐振子所容许的诸量子化能量为何？

(c) 试设计一个经典的力学系统，作为此量子力学系统的宏观类比物．

4-8 谐振子波函数的归一化　试证，表4-1所列的SHO　$n=0$及$n=1$态之波函数，都正确地归一化了的．可采用下列步骤，或用其它方法．

(a) 试计算$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}dx$，注意$\int_{-\infty}^{\infty}dx\int_{-\infty}^{\infty}dy\quad e^{-(x^2+y^2)}$是等于$\int_0^{2\pi}d\theta\int_0^{\infty}dr\cdot re^{-r^2}$的．何故？

(b) 用(a)中所得的结果，验明SHO基态的归一化．

(c) 审视一下用于第二态波函数的归一化条件．你能看出用(a)和(b)的结果算出积分来的方法吗？[提示：倘把简谐振子的参数a视为变量，且求基态归一化积分对它的导数，则情形会怎样？]

4-9 简谐振子的经典禁区　试用一维简谐振子基态的归一化波函数，计算一下在经典禁区内不同位置处观测到粒子的几率．你的答案将是一个熟知的积分，不能精确地求解的．从误差函数或几率积分的表中，查出数值结果来．

4-10 能用目视观测到量子振子吗　某实验工作者申请研究经费，欲从显微镜中用目视来观察一个小谐振子的量子品性．按照他的方案，该振子是由直径为10^{-4}cm的物体组成的，估计质量为10^{-12} g．此物在一根细丝的末端振动，最大振幅为10^{-3}cm，频率为1000Hz．现在你是此项申请的审批人．

(a) 此系统在上述状态下的量子数大约为何？

(b) 当它处于最低能态时，其能量为多少电子伏特？试与室温下空气分子的平均热能(1/40eV)相比较．

(c) 当它处于最低能态时，其经典的振幅为何？试将此振幅与假定用以观察它的可见光波长（约为5000 $\mathring{A} = 5 \times 10^{-5}$ cm）相比较.

(d) 你作为此项申请的审批人，是否同意拨款实施这一研究项目？

4-11 *谐振子波函数的渐近性* 我们在§4-3中，仅用一个依赖于 x 的衰减常数 $\alpha(x)$，插入到表式 $e^{-\alpha x}$ 中(此式描述束缚态波函数在常数 $V > E$ 的区域内之衰减)，从而得到了SHO波函数在大 x 时的品性.［参见式(4-12)及式(4-13)］.本题将使用更为精细的步骤，不但可给出指数中 x 的正确幂，还会给出正确的系数.

(a) 把真实的势能曲线 $V(x)=\frac{1}{2}Cx^2$ 替换成一系列的"阶跃"：在 $x_j \leqslant x \leqslant x_{j+1}$ 时，$V(x)=\frac{1}{2}Cx_j^2 \equiv V_j$，此处 $x_j = x_0 + j\Delta x$，且 $\frac{1}{2}Cx_0^2 \gg E$.

现以 α_j 表示 $\sqrt{2m(V_j-E)}/\hbar$. 假定在每一区间内，只是衰减着的指数才对波函数有贡献. 则用 $\psi(x_j)$ 表述的 $\psi(x_{j+1})$ 为何？用 $\psi(x_0)$ 来表述又为何？为什么只要考虑大的正 x 值就够了，就象此处已暗中如此考虑的那样？

(b) 由于只对大 x 时的 $\psi(x)$ 感兴趣，试略去 α_j 表式中的 E，再以 x_j 重新表出 α_j.

(c) 现使 $\Delta x \to 0$，则 $\psi(x_j)$ 的表式将变成何样了？

(d) 把(b)的结果用于 $\psi(x)$ 的式子里去，从而得出波函数的渐近性.

4-12 *一维的两粒子系统；折合质量* 真实系统的势能总是粒子间相互作用的量度，且一般说来，均取决于它们的相对位置. 当质量为 m_1 和 m_2 的两粒子作一维运动时，则两粒子运动的计算，要用相对坐标 $x = x_2 - x_1$ 及折合质量 $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$［见式4-24］.

(a) 试写出两粒子容许能量的表式，它们的相互作用由下述无限深方阱所描述：

$$V(x) = 0, \quad 0 \leqslant x \leqslant L$$
$$V(x) = \infty, \quad x < 0 \text{ 及 } x > L$$

(经典的类比：在直线气垫上的两滑块，由一根柔软但不可伸长的弦线联结着.)若 m_2 从 $m_2 = \infty$ 减至 $m_2 = m_1$，且 m_1 值保持恒定，则诸容许能量增加的百分比若何？

(b) 试对谐和相互作用进行同样的分析，此时

$$V(x)=\frac{1}{2}C(x-x_0)^2$$

(经典的类比：在直线气垫上的两滑块，由一根松弛长度为 x_0 的弹簧联结着)．〔提示：用变量 $x'=x-x_0$ 写出薛定谔方程．〕

(c) 能量随折合质量而变的情形，在上述两种势能下何以是不同的？试阐明其物理基础，而不要止于数学上的答案．

4-13 *氯化钠分子的离子键之简单模型* 氯化钠(NaCl)化合物的分子键主要是离子键，因此，作为一个很好的近似，不妨把氯化钠分子模拟成由两个单元，即一个 Na^+ 离子和一个 Cl^- 离子结合一起而构成的．设离子间的吸引势能是静电性的，即是 $-e^2/r$，而 r 乃是两核间的距离．假定势能函数 $V(r)$ 中的排斥项具有 $+A/r^n$ 的形式，其中 A 及 n 均为待定常数．且这 $V(r)$ 在两离子的电子结构相接触时急骤增大．

(a) 运用 $V(r)=-e^2/r+A/r^n$，试求 NaCl 分子中两核的平衡间距 r_0．(这即是求 V 为最小时的 r 值．)

(b) 求在此平衡间距 r_0 时的势能 V_{min} 值．

(c) 试算出 V 在 $r=r_0$ 处的二阶导数．这就是把平衡间距附近的势能作 SHO 近似时的“弹簧常数”。

(d) 运用折合质量（同位素为 Na^{23} 及 Cl^{35})，按谐振动近似，试计算振动能级的间隔．并求出振动的零点能．

(e) 在 $Na^{23}Cl^{35}$ 中，两核的平衡间距 r_0 为 2.51 Å，相邻振动能级间跃迁辐射的频率为 1.14×10^{13} Hz．试用这些实验值确定出参数 n 和 A．〔提示：先定 n，再定 A〕．

(f) 运用(b)，(d)及(e)的结果，试计算把一个基态的 NaCl 分子离解成 Na^+ 离子和 Cl^- 离子时，所需的能量为多少 eV．

(g) Na原子的电离能为5.1 eV、而 Cl^- 离子的电离能仅为 3.7 eV．这就意味着，当 NaCl 分子的两核处于大间距时，中性的 Na和 Cl原子偶，要比 Na^+ 及 Cl^- 离子偶更为稳定些．依照这个情况，并结合(f)的结果，试求把一个 NaCl 分子离解为 Na原子和 Cl原子时，所需的能量．将你的结果与实验值4.3 eV比较一下．考虑到此处所用的模型是简单的，故而两值的差异并不过大．

4-14 *对计算机求得的波函数再用计算机进行归一化* 假定你刚使用了一种计算机程序，算出了粒子在给定一维势能下某能态的波函数．此波

"函数"的形式，乃是一组ψ_j值，各与空间轴上的一点z_j相应．试根据这组值，编写一种计算机程序对波函数进行归一化．这样的归一化是精确的还是近似的？

4-15 用计算机求解有限深方阱势能问题　试将表4-3的计算机程序进行修改，以计算宽度为L高为V_0的一维有限深方阱之波函数．

讨论：首先一步是把这种势能下的薛定谔方程转换成无量纲单元．阱宽显然是长度的天然单位．你也许认为V_0可作为能量的天然单位，但这种选择无法从薛定谔方程中消去因子h和粒子质量m．遗憾的是，系统的最低能量对V_0的依赖关系还复杂，否则倒是个方便的能量单位．那就考虑用相应的无限深阱之最低能量，即$h^2/(8mL^2)$来代替吧．把这个天然单位代入，且在长度上用$x=Lz$，可结果仍遗有一些π的因子．倘把能量单位改成$h^2/(2mL^2)$，便能使方程进一步简化了．按这样选择的天然单位去导出差分方程式(4-30)，并适当地修改表4-3的程序．如果计算机附件是现成的，那就用本机语言重新编写程序，然后进行运算．

……我打算讨论……氢原子，且阐明惯常的量子条件可由另一假说来代替，其中，恰是“整数”的概念未予引用。可以这么说，整数概念要是出现的话，也是如象振动弦线上的波节数那样自然地产生的。现在的这个新概念也可以普遍化，而且我相信，它还深深地说到了量子法则的真正本质。

薛定谔（Erwin Schrödinger）发表于
Annalen der Physik（1926年）

第五章　薛定谔方程的进一步应用

§ 5-1　引言

物理世界在空间上乃是三维的。因此，只谈了研究一维问题的量子物理学，就不能令人满意了。的确，物理系统的某些主要特性，尤其象转动以及随之而来的角动量，在一维世界中简直就不会出现。另一方面，我们在前面一维问题中所研究的内容，很多是可以直接应用到三维情形的。

本章将引入三维的薛定谔方程，并应用于分析三维匣中的粒子，以及氢的球对称波函数。尽管球对称函数只是氢的整套波函数之一部分，但却已包含氢的全部主能级。氢的全套波函数将在第十一和第十二两章中介绍。

§ 5-2　三维薛定谔方程

第三章中所讲的一维薛定谔方程，是跟能量守恒的概念紧密相连的。对 x 方向上的一维运动来说，经典方程是

$$\frac{p_x^2}{2m}+V(x)=E$$

而所对应的一维薛定谔方程为式(3-10)式(3-11)：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+V(x)\Psi=E\Psi$$

及

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+V(x)\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

将此推广成三维的类似情形，只需引入一个依赖于x、y、z的势能函数$V(x,y,z)$，并考虑到动量沿笛卡儿坐标三个方向的分量就行了。于是，经典的能量守恒方程便成为

$$\frac{p_x^2}{2m}+\frac{p_y^2}{2m}+\frac{p_z^2}{2m}+V(x,y,z)=E$$

而对应的薛定谔方程即是

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)+V(x,y,z)\Psi=E\Psi \tag{5-1a}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)+V(x,y,z)\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{5-2a}$$

引用拉普拉斯算符∇^2，可将这些方程写得更紧凑些.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+V(\mathbf{r})\Psi=E\Psi \tag{5-1b}$$

及

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+V(\mathbf{r})\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{5-2b}$$

在这两个方程中，表达式$-(\hbar^2/2m)\nabla^2\Psi$取代了经典的动能$p^2/2m$，此处$p^2=p_x^2+p_y^2+p_z^2$乃是粒子的总线动量之平方.

式(5-1)及(5-2)，分别是单个粒子的与时间无关和与时间有关的三维薛定谔方程，后面就要用它们来分析量子系统.

本章只研究定态问题，此时只有单一的能量E. 对这种能态来说，波函数Ψ可写为（见式3-12）：

$$\Psi(\mathbf{r},t)=\psi(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \tag{5-3}$$

此处$\omega=E/\hbar$. 将此式代入式(5-1a)及(5-1b)，含时间的诸项便消掉，因而只有空间函数$\psi(\mathbf{r})$了. 于是式(5-1b)成为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+V(\mathbf{r})\psi=E\psi \tag{5-4}$$

§5-3 本征函数与本征值

与时间无关的薛定谔方程，可认为给出了一族雷同的物理学微分方程，而且在结构上，还是以最一般的形式表达出来的. 在具体步骤上，势能函数$V(\mathbf{r})$假定是已知的. 于是，问题便成了找出在给定势能下，一个物理上可接受的波函数所容许之能量值E为何. 我们早已指出，式(5-4)与经典的能量守恒相类似. 此式的左端可看成是一组指令，对函数$\psi(\mathbf{r})$进行一定的数学运算，具体地说即(a)完成诸二阶导数，并均乘以$-\hbar^2/2m$，(b)将此结果跟势能及波函数之乘积相加. 而式的右端，则只是函数ψ乘以能量的某个容许值. 这番陈述也可用略为抽象的数学语言描述如下：左端可写成某个总能量算符$(E)_{符}$对函数ψ的运算，此处

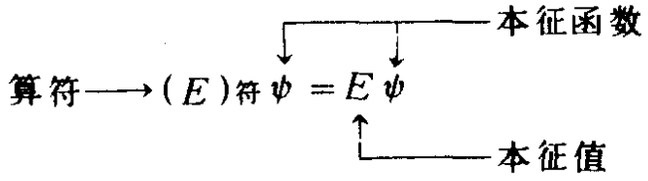
$$(E)_{符}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\mathbf{r}) \tag{5-5}$$

这么一来，与时间无关的薛定谔方程便具有如下的基本结构：

$$(E)_{符}\psi=E\psi \tag{5-6}$$

于是，求解此方程就是找出函数ψ_n来，使它在经过能量算符$(E)_{符}$的运算后，便会得出某个容许的能量值E_n乘以ψ_n，亦即

$(E)_{\text{符}}\psi_n = E_n\psi_n$. 当方程呈现如此形式时，那么用这类方程的专门术语来说，函数ψ就称为算符$(E)_{\text{符}}$的本征函数，E则称为能量的本征值[①]. 而式(5-6)本身便是本征值方程的一个例子：



前已提到，本征值方程在物理学中用得很多. 所有计算经典振动系统简正模的问题，都需求解本征值方程(见习题). 后面学习量子物理时，还要介绍本征值方程，以用于其它量，特别是角动量.

§5-4 三维匣中的粒子

显然，立即可以把式(5-4)应用于约束在矩形匣内的粒子问题，此匣的壁是完全刚性的. 这正是三维无限深方阱. 令匣内的$V(x, y, z)=0$，且由于匣是刚性的，故壁上每一点处的ψ均须为零. 于是薛定谔方程成为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)=E\psi \tag{5-7}$$

如果匣的一角在原点处(图5-1)，其沿x、y、z方向的边长分别为a、b、c，则边界条件便是

$$\psi(0, y, z)=\psi(x, 0, z)=\psi(x, y, 0)=0$$

以及

$$\psi(a, y, z)=\psi(x, b, z)=\psi(x, y, c)=0$$

倘以行家的眼光审视一下式(5-7)，便会立即看出求解的线

① 本征函数及本征值乃是混合词，基于德语本征一词，意思是固有的或特别的.

索：左端的每个算符仅是一个坐标x、y或z的函数．这时，该方程的解常可表述为诸函数的乘积，而其中每个函数仅为一个坐标的函数．这种处置办法叫做分离变数法，本书今后要多次用到它．目前则可写出

$$\psi(x, y, z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z) \tag{5-8}$$

此处X、Y及Z都是待定函数．将此式代入式(5-7)，且用ψ通除全式，即得

$$-\frac{1}{X(x)}\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2X(x)}{dx^2} - \frac{1}{Y(y)}\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Y(y)}{dy^2} - \frac{1}{Z(z)}\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Z(z)}{dz^2} = E \tag{5-9}$$

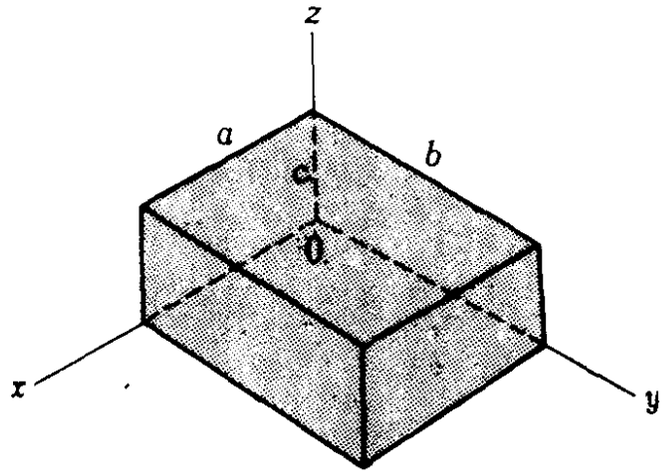


图 5-1　具有完全刚性壁的矩形匣．
匣内的势能为零，而匣外为无限大．

接下去，分离变数法的进程如下：式(5-9)左端的每一项，只是一个变数x、y或z的函数．而每一个坐标均能独立地变化．然而，左端相加的结果必须等于常数E．欲使式(5-9)在x、y、z的每种选择下都能成立，那就只有一条出路，即左端的每一项皆为常数．令此三个常数分别为E_x、E_y及E_z．于是式(5-9)[①]便分裂成四个方程：

① 原文误为式(5-8)．——译者注．

$$E_x + E_y + E_z = E \tag{5-10}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2X(x)}{dx^2} = E_x X(x) \tag{5-11a}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Y(y)}{dy^2} = E_y Y(y) \tag{5-11b}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Z(z)}{dz^2} = E_z Z(z) \tag{5-11c}$$

这后三个方程，就是一维无限方阱中粒子的薛定谔方程．现知三坐标方向上的阱宽分别为a、b、c．在第三章已求得这些方程的解．如不考虑归一化常数，则这些解是

$$X(x) \sim \sin\frac{n_x \pi x}{a} \qquad (n_x = 1,\ 2,\ 3\cdots\cdots)$$

$$Y(y) \sim \sin\frac{n_y \pi y}{b} \qquad (n_y = 1,\ 2,\ 3\cdots\cdots)$$

$$Z(z) \sim \sin\frac{n_z \pi z}{c} \qquad (n_z = 1,\ 2,\ 3\cdots\cdots)$$

而总的波函数，依式（5-8），就是这些解的乘积．至于求得的能量，则为

$$E_x = \frac{h^2}{8m}\frac{n_x^2}{a^2}$$

$$E_y = \frac{h^2}{8m}\frac{n_y^2}{b^2}$$

$$E_z = \frac{h^2}{8m}\frac{n_z^2}{c^2}$$

故根据式（5-10）总能量为

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right) \tag{5-12}$$

可见，三维匣的量子化总能量，就是三个独立的一维阱量子化能

量的总和，这一点我们一开始就推测到了.

实际上，金属中的传导电子，完全可以看作是三维匣中的粒子. 传导电子在金属内几乎是自由的，它运动在势能几乎为常数的区域之内. 在金属的物理表面处，势能呈现出尖锐的边界阶跃，而作为第一级近似，当然可以认为边界处的$\psi=0$.

有了上述对简单三维系统的介绍，便可对氢原子进行初步的分析了，这是整个物理学中描述得最准确、最完善的一个系统.

§5-5 球对称解

某些最重要的三维系统乃是涉及有心力的那些系统，此时粒子的势能可由函数$V(r)$来描述，它只与力心至粒子的径向距离r有关，而与方向无关. 原子物理中起主要作用的点电荷之库仑力，就是用这样的球对称势能来描述的. 这种系统的薛定谔方程可写为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+V(r)\psi=E\psi \tag{5-13}$$

但是，把V假定成球对称的，并不意味着ψ也必须是球对称的.（作为经典的类比，大家知道，彗星在太阳引力的球对称场中，其轨道却可以是拉得很长的椭圆；而每个行星的轨道也只构成单一的平面，并非是围绕太阳的球面.）所以，一般说来，应该认为ψ乃是所有三个球面极坐标$(r,\ \theta,\ \phi)$的函数才对，而这个坐标系在$V=V(r)$的情形下是最为合用的了. 这就需要把拉普拉斯算符∇^2用极坐标表达出来（参见第十一章附录），以便进行分析. 求解这样的薛定谔方程是很费篇幅的，这将在第十一章中进行. 可是在有心势能下，确有某些ψ解只是r的函数. 目前，我们就限于讨论这样的解. 在此情形下，$\nabla^2\psi$的表达式大为简化了. 由于只关心仅仅依赖于r的函数，故可在拉普拉斯算符的球面极

坐标表式中，把对θ和ϕ的偏导数略去．结果成为：

$$\nabla^2\psi=\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right)=\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\psi) \tag{5-14}$$

式(5-14)也可直接从拉普拉斯算符的定义中求得(见习题)．倘把式(5-14)代入式(5-13),并以r乘两端，便会得到令人吃惊的结果：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2}(r\psi)+V(r)(r\psi)=E(r\psi) \tag{5-15}$$

将乘积$r\psi$写成单一的函数$u(r)$，上式便成了这个新函数$u(r)$的方程了，其形式是跟以前学过的一维薛定谔方程等同的，即

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2}+V(r)u=Eu \tag{5-16}$$

而欲求的波函数便是

$$\psi=\frac{u}{r} \tag{5-17}$$

按规定，坐标r是正的，且限于下述范围：$0\leqslant r\leqslant\infty$．进而，假定我们认为$\psi$在任何地点都是有限的，那么在$r=0$处的$u(r)$必须为零．现在采用前面求解真正一维问题时的同样技巧，便可得出任何已知球对称势能下的某些波函数来了．

式(5-16)的一种直接而几乎微不足道的应用，便是粒子被约束在刚性空心球内的情形,球的半径为R．(捕获了一个中子或质子的原子核，就颇象这样的情形)．这时，在$r=0$及$r=R$处的$u=0$，而在这之间的$V=0$．于是从数学上来看，这便跟刚性的一维匣问题一样了，其能量本征值为$n^2h^2/8mR^2$．

较复杂的情形是，在核电量为Ze的场中，单个电子的诸最低能态问题．在核外任一点处，电子的势能为

$$V(r)=-\frac{Ze^2}{r}(\text{cgs})\left[=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}(\text{SI})\right] \tag{5-18}$$

这里，零势能照例选于无限远处，见图5-2(a)．这势能可以是氢（$Z=1$）的，或是单次电离氦（$Z=2$）的，也可以是双重电离锂（$Z=3$）的，或是玻尔理论作出了部分见解的任何其它系统（第一章）．

倘若核果真为点电荷，则式(5-18)描述着直至$r=0$处的势能，并于原点处给出负无限大值．这种物理上不真实的情形实际上并不存在，因为核电荷是以某种方式散布于整个核体积的．现令核半径为R．于是，$V(r)$随r而变的关系，在$r<R$时，当然取决于电荷在核内的具体分布情形，但紧要的结论则是负无限大没有了，如图5-2(b)所示．在图5-2(a)的r标度上是不可能示出这个效应的，因为核半径（$\sim 10^{-12}$ cm）约为典型原子大小（$\sim 10^{-8}$cm）

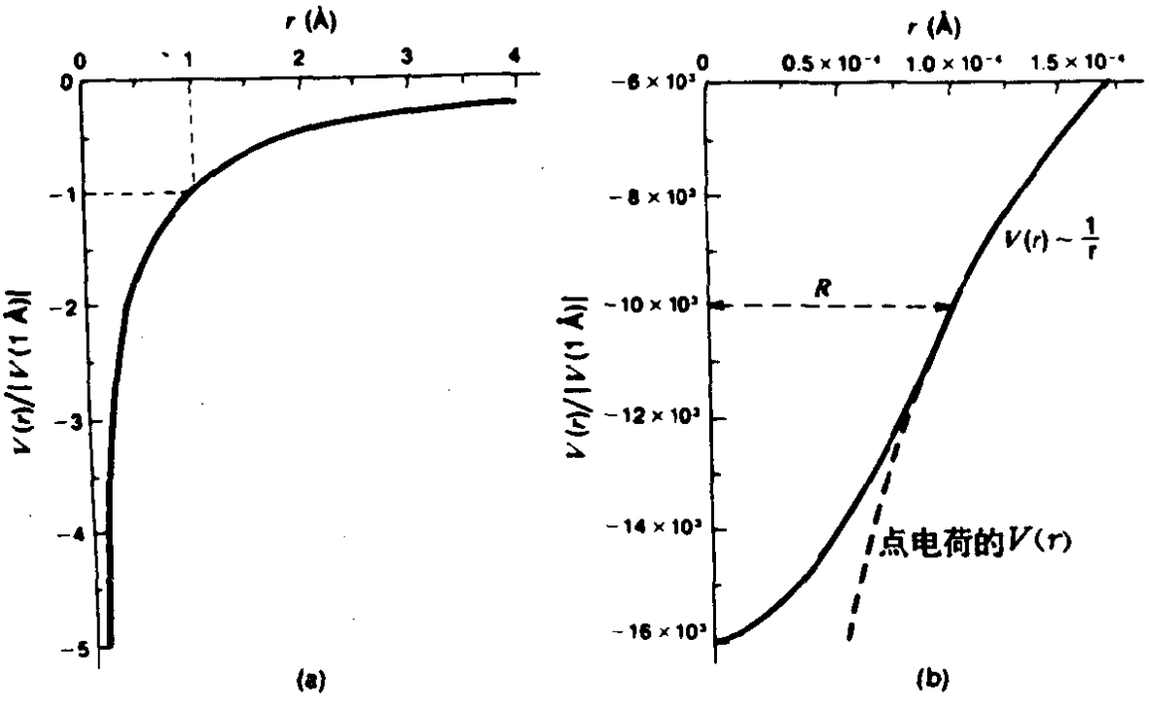


图 5-2　(a)电子在原子核库仑场中的势能．以此图所用的距离标度来看，核就该表示为半径为0.0001英寸的一个点！(b)当r值与核半径R可以相比时的势能函数．注意，距离标度放大了，能量标度缩小了．此处使用的$R=10^{-4}$Å，乃是典型而方便的值．核内电荷密度假定是均匀的．

的万分之一．这样，虽说上述考虑对于理解$V(r)$的真正形式是必要的，但核不是点电荷这件事，却只使$r>R$时的电子波函数微微有一点差别而已．所以我们往后分析问题时，就假定式(5-18)描述了全部r的势能，而只是承认这还有点问题，并不是圆满无缺的就行了①.

经过以上的讨论，可以说，现在需解决的问题，相当于一维势阱中的粒子问题，此阱在$r>0$处由式(5-18)所描述，而在$r=0$处则突然升至正无限大值②，如图5-3(a)所示．这后一点，保证了条件$u(0)=0$，这和一维波函数在无限深方讲壁处的情形一样．于是，运用第三章介绍过的技巧，就能够用手描画出此势阱中电子几个最低能的$u(r)$函数来．图5-3(b)至(d)所示的三种$u(r)$形式，就是在此基础上完全有把握地对前三个能态作出的．除它们在小r处超于零外，还应看到第n个能级的$u(r)$函数具有$n-1$个波节，且波节不止一个的函数其最大值在阱的较浅处，要比阱深处的大些，等等．

将式(5-18)的势能代入式(5-16)并求解，即可得出这些$u(r)$函数的解析形式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2}-\frac{Ze^2}{r}u=Eu \tag{5-19}$$

---

① 首先一个例子是关于放射性过程的理论探索，即在某些情况下，核可以俘获一个最内层的轨道电子（叫"K-俘获"），从而使核电荷减少了一个单位．要分析这个过程，就需要确切知道电子出现在核体积里的几率为何，而这对$V(r)$在$r<R$时的精确值则是十分敏感的．另一个例子是，电子的自旋和轨道磁场与具有磁矩的核磁场，它们之间的磁相互作用（即"超精细结构耦合"）．这种相互作用敏锐地取决于电子与核之间的距离．

② 按式(5-18)，$V(0)$应为$-\infty$；但此处及图5-3(a)的说明中，原文均作正无限大($+\infty$)——译者注．

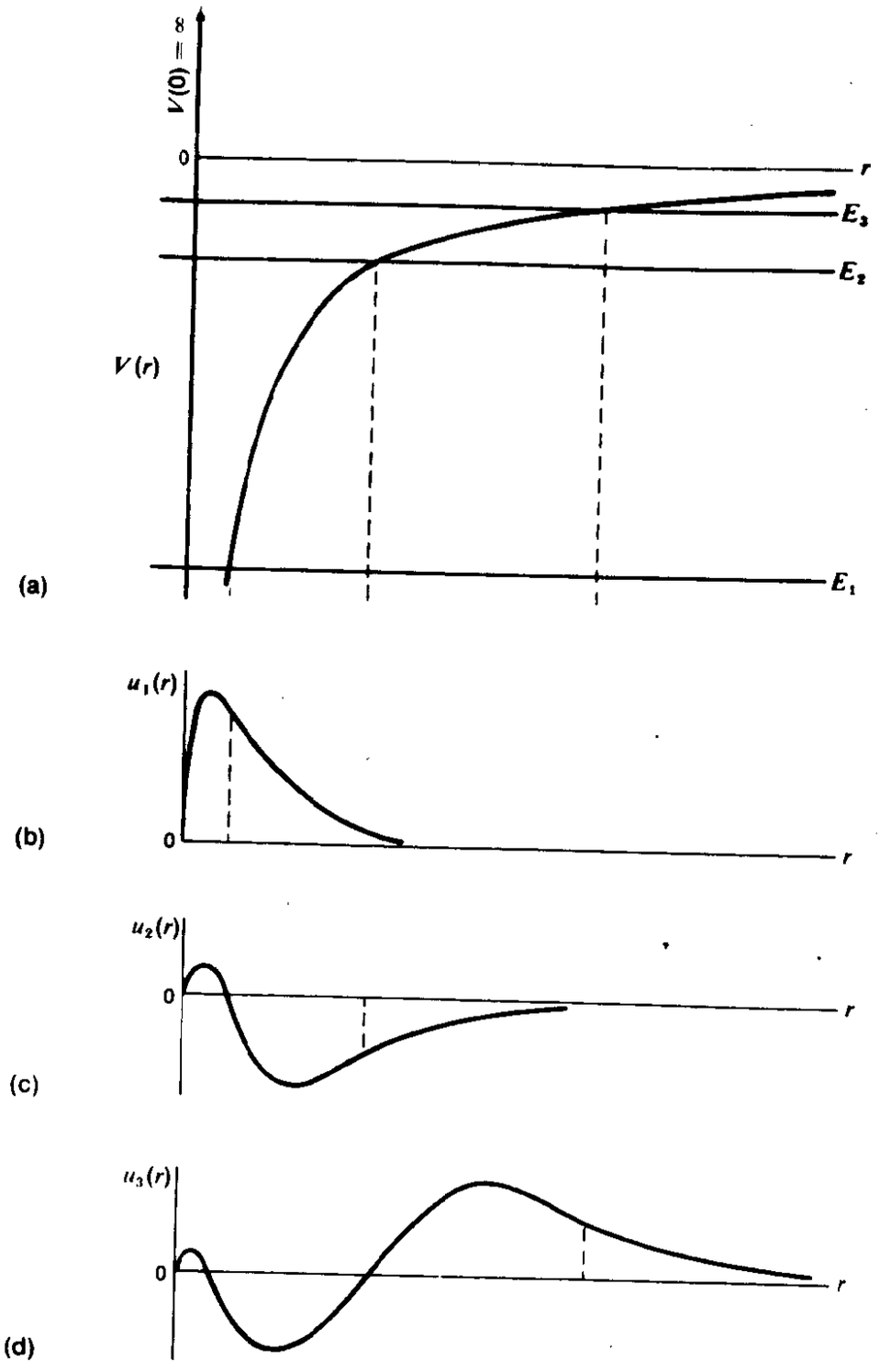


图 5-3 （a）势讲，在$r>0$时$V(r)=-Ze^2/r$，而$V(0)=+\infty$．这后一特点保证了$u(0)=0$.还示出了在此势能下的前三个容许能量值．（b）至（d）前三个态的$u(r)$函数略图．这三幅略图是采用第三章所介绍的技巧画出的．

式中m为电子质量①.

和第四章中讨论谐振子时一样，在求解此方程时，可先从很大半径的情形开始．在大r时，势能项小到趋于零了，于是薛定谔方程变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2}=Eu \qquad (\text{在大}r\text{时}) \tag{5-20}$$

而对库仑势能来说，所有的束缚态均为负能量，即$E<0$．所以，满足这个极限方程的波函数形式，必与有限方阱外面经典禁区内电子的波函数形式一样．因此，这解应是指数形式的，且随着远离吸引中心而减小：

$$u(r)\sim e^{-br} \qquad (\text{在大}r\text{时}) \tag{5-21}$$

式中b为正的实常数．将此$u(r)$代入式(5-20)，就得出常数b的值为

$$b^2=-\frac{2mE}{\hbar^2} \tag{5-22}$$

此式右端的量为正，因为E是负的．

可以设想，完整的式（5-19）之正确解，在r的全部正区域内有着单一的解析形式．而式（5-21）的简单指数式不可能是对所有r的正确解，因为它在小r时不趋于零．仍和谐振子的情形一样，在我们的试探解中，指数因子应乘以一多项式，且现在的变数为r．忆及最低能量的本征函数不含有波节，但现在则应于原点处降为零，以满足边界条件．这样，r的简单多项式即是r自身，它就是在零处降为零，且在r大于零时没有波节的．所以，可以试探下述形式的解

---

① 在式（5-19）中，忽略了由于核具有有限质量而应作的微小“修正”．此一修正即是将式（5-13）及以后各式中的电子质量m，更换成电子-核系统的折合质量μ．核质量为有限的，其影响已在第四章讨论过，且将在第十二章作进一步的讨论．

$$u_1(r)=re^{-br}=r\exp\left(-\frac{\sqrt{-2mE_1}}{\hbar}r\right) \tag{5-23}$$

将此解代入式(5-19)，并遍除以公因子e^{-br}，即有

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(-2\frac{\sqrt{-2mE_1}}{\hbar}-\frac{2mE_1}{\hbar^2}r\right)-Ze^2=E_1r$$

由于r的系数相消，故得最低能量本征值E_1的表式为：

$$E_1=-\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2}=-\frac{2\pi^2mZ^2e^4}{h^2} \tag{5-24}$$

这答案，跟早先玻尔理论关于中心电荷为Ze且只有单一轨道电子之“类氢”原子的最低态能量，是完全一样的．由式(5-22)及(5-24)，还可以证明，最低态的b值恰是a_0/Z的倒数，而此a_0乃是旧玻尔理论中第一层轨道的半径$\hbar^2/me^2$，（见第一章）．

图5-4示出了真正的波函数$\psi_1=u_1/r$跟u_1自身的比较情况．波函数的值在核位置处最大，且随r而指数地衰落．事实上，对库仑势能下的所有球对称态来说，波函数ψ在原点处有最大值．而非球对称的解（这将在第十二章中考虑），在原点处的值则为零．

容易验明，式(5-23)给出的函数$u_1(r)$，其拐点所在处的r值，从数学上看，必是$V(r)=E_1$的地方，因为在此半径处$V-E$要反号的．这个r值很近于（但不等于）由早先的玻尔理论所算得的半径$\hbar^2/mZe^2$．

表5-1给出了前几个能态的$u(r)$形式．大家看到，它们都是r的有限多项式乘以一个指数因子．将此表中第二能态之$u(r)$式子，代入式(5-19)并按r的幂次来组合系数，那就可以得出第二能态值(当然是负的)，乃是第一能态值的四分之一．同样，可以得知第三个函数$u_3(r)$具有更高的能量$E_1/9$，且一般说来，

$$E_n=\frac{E_1}{n^2} \tag{5-25}$$

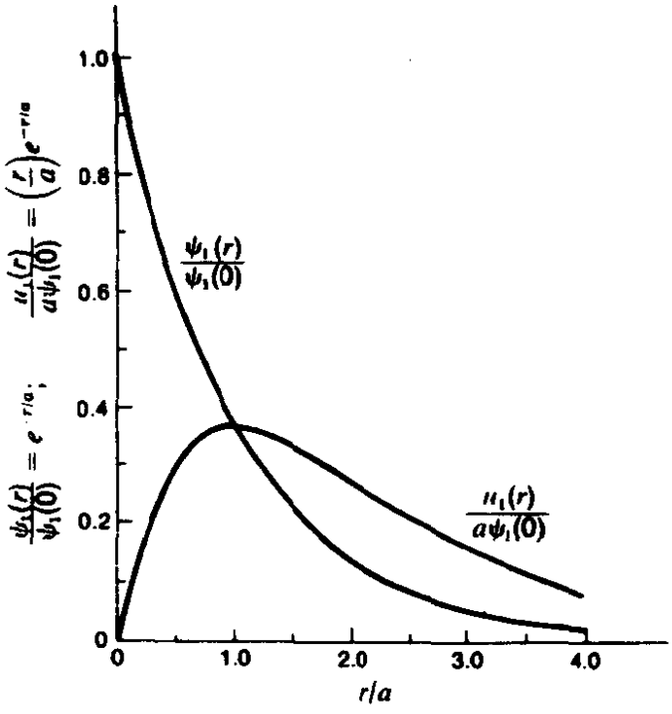


图 5-4　库仑势能下的 $\psi_1(r)$ 与 $u_1(r)$ 的图线比较. 横标为 $br=r/a=Zr/a_0$. 对两函数均使用了无量纲的竖直标度，即 $\psi_1(r)/\psi_1(0)=e^{-r/a}$ 以及 $u_1(r)/a\psi_1(0)=(r/a)e^{-r/a}$. 此处，标度因子 $\psi_1(0)$ 由归一化条件决定，这将在下一节中说明.

与玻尔理论完全相合. 记住，此能量均为负值,故大 n 时的小值，就意味着较高的能量.

从理论上说，满足式(5-19)的束缚态解 $u_n(r)$,有无限多个. 它们都具有在大 r 时渐近于零的形式 e^{-br}，其“衰减常数”b 的值，则依式(5-22)由特定的 E 值来决定. 高能态的波函数比低能态的衰落得更缓慢些. 所有的 $u(r)$ 解,均可在全部 r 范围内,表为一个多项式与一个指数因子的乘积①. 而前面有关定性标绘的知识，多少可使这些多项式具体些：(1)应无常数(或 r 的负幂)项，否则 $u(r)$ 不会在小 r 时趋于零. (2)指数因子 e^{-br} 无波节，

① 注意，此处给出的诸径向函数，并不象人们对一维对称势阱所料想的那样，会是交替地为 r 之奇函数和偶函数. 在目前情形下，位置变量 r 只能取正值，故而正负 r 的对称条件是不能应用的.

表 5-1　电子在库仑势能 $V(r)=-Ze^2/r$ 下的前三个球对称态之 $u=r\psi$ 函数

量子数 n	能量本征值 E_n	归一化函数 $u_n=r\psi_n$
1	$-\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2}$	$\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{1/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/a_0}$
2	$\frac{1}{4}\left(-\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2}\right)$	$\left(\frac{1}{4}\right)\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{1/2}\left[2\left(\frac{Zr}{a_0}\right)-\right.$ $\left.-\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right]e^{-Zr/2a_0}$
3	$\frac{1}{9}\left(-\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2}\right)$	$\left(\frac{1}{81}\right)\left(\frac{1}{3\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{1/2}\left[27\left(\frac{Zr}{a_0}\right)-18\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2+\right.$ $\left.+2\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3\right]e^{-Zr/3a_0}$

注：$a_0=\hbar^2/me^2$

故而欲使第 n 能态具有 $n-1$ 个波节，则多项式至少应有 n 项，各项符号随着 r 幂次的增加而交替更换．例如，第三态的波函数具有两个波节，那么所需的多项式因子就具有 $C_1r-C_2r^2+C_3r^3$ 的形式．把这种形式的 $u_3(r)$ 代入式(5-19)，使会得出此多项式三个常数中的两个值来．而第三个常数则有赖于波函数的归一化，这将在下节中介绍．

上述由薛定谔分析所得出的能量量子化值，与早先玻尔理论得出的并无差别．可是，薛定谔理论却没有玻尔理论的那些限制．它所采取的乃是已被确认了的物质之波性，且能推广到不宜用玻尔理论作出分析的系统去，诸如多电子原子，原子之化学性质，分子的和固态的物理及化学，乃至氢本身的一些更微妙的效应等．

§ 5-6　归一化及几率密度

在第三章中，我们介绍了对束缚态波函数的解释，即它提供了作为位置函数之几率振幅的完全图景．据此，在一维系统中，

在x周围的Δx范围内找到粒子的几率，便为$|\psi(x)|^2\Delta x$．这就导致要引入归一化常数了，以使几率密度对所有x的积分为1．现将$\psi(x)$写成由无量纲函数$f(x)$，例如$\sin(n\pi x/L)$，和归一化常数A之乘积，则归一化条件便是

$$\int_{全x}|\psi(x)|^2dx=A^2\int_{全x}|f(x)|^2dx=1$$

由此可知，A的量纲必为（长度）$^{-1/2}$．

对三维系统而言，几率密度应对整个空间积分，故有

$$\int_{整个空间}|\psi|^2dV=A^2\int_{整个空间}|f(x,y,z)|^2dV=1 \qquad (5\text{-}26)$$

此时，归一化常数A的量纲，应为（体积）$^{-1/2}$或（长度）$^{-3/2}$．

当对氢原子的球对称解进行归一化时，由于对称性的缘故，我们可把式（5-26）简写成只含径向坐标的积分，因为波函数$\psi(r)=u(r)/r$只是r的函数．此时的体积元，可选用半径为r、厚为dr、以原点为中心的一层球壳．由于壳的面积为$4\pi r^2$、厚为dr，故此体积元$dV=4\pi r^2dr$．这样，归一化条件便是

$$\int_{整个空间}|\psi|^2dV=\int_0^\infty|\psi(r)|^2 4\pi r^2dr=$$
$$=4\pi\int_0^\infty|r\psi(r)|^2dr=4\pi\int_0^\infty|u(r)|^2dr=1 \qquad (5\text{-}27)$$

记住，半径r只有正值才是有意义的．大家看到，在式(5-27)中，体积元中的r^2因子，使得我们在积分时可用一维函数$u(r)$，来代替真正的波函数$\psi(r)=u(r)/r$.此式除了4π因子以及积分范围限制于$r\geqslant0$外，就跟一维归一化条件的形式一样了．作为一个例子，现对类氢系统的最低态波函数进行归一化．先写出

$$\psi_1(r)=Ae^{-br} \qquad (b=Z/a_0)$$
$$u_1(r)=Are^{-br}$$

代入式(5-27)便有

$$4\pi A^2\int_0^\infty r^2e^{-2br}dr=1$$

由分部积分直接可得

$$\int_0^\infty r^2e^{-2br}dr=\frac{1}{4b^3}$$

于是得出

$$A=\frac{1}{\sqrt{\pi}}b^{3/2}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$$

因此，中心电荷为Ze的类氢系统第一态之完整的归一化波函数即是

$$\psi_1(r)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-Zr/a_0}\qquad(5\text{-}28)$$

式中$a_0=\hbar^2/me^2=0.53\,\text{Å}$，乃是熟知的玻尔半径，即玻尔的氢模型中最小轨道的半径.

对类氢原子的球对称态波函数作了这样的归一化之后，那么，$4\pi|u(r)|^2\Delta r=4\pi r^2|\psi|^2\Delta r$，便是在$r$和$r+\Delta r$之间找到电子的几率值了. 而$4\pi[u(r)]^2$对$r$的图线下之总面积，是等于1的. 图5-5即是氢原子最低态的这种图线. 曲线峰值所在处的r值，恰好等于玻尔半径a_0. 因此，在波动力学的描述中，距离a_0不再是确定的轨道半径，而只是最经常找到电子的距核距离了，这一点，例如可用X射线对大量原来处于基态的氢原子进行衍射测量来得到. 可是，对于较高的球对称态来说，玻尔轨道半径与几率分布峰值之间的这种简单联系，就不再成立了. 后面要讲到，有些大n而非球对称的态，其径向几率分布函数的峰值倒是在na_0处的，这是玻尔对应原理的又一事例，即在大量子数的情形下，经典物理的结论与量子结论相合.

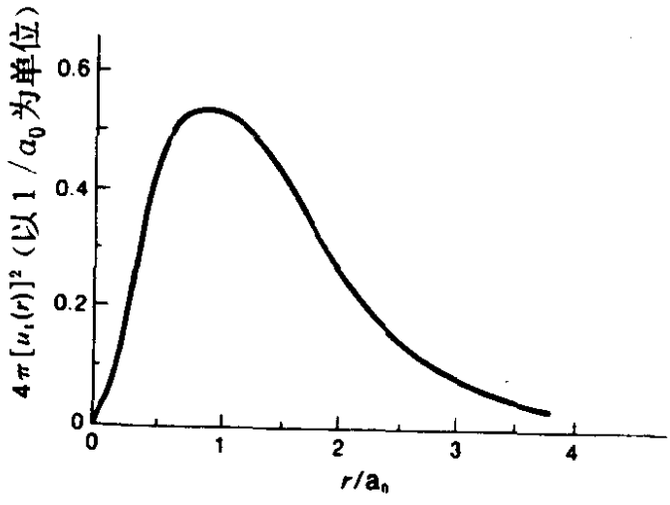


图 5-5　氢原子基态的归一化径向几率密度.

在对归一化作了这番介绍之后，让我们再次强调一下，正如在第三章中说过的，在许多情形下，诸如在确定量子化能量值或考查空间各点处的相对几率密度时，对单个给定态波函数的归一化是可以略去的．然而，若欲对比给定势能下不同态的相对几率密度时，归一化就是必需的了．在第八章中要讲到波函数的叠加，那时，各个函数的归一化，乃是正确分析这种情况的基础．

§ 5-7　期待值

量子力学分析的成果，往往是对实验中各种结果的一组几率估计．人们有时愿意根据几率分布，诸如由波函数的平方量所给出的位置几率密度，作出具体数值的预计．譬如图5-5表明，氢中基态电子的最可几 r 值，即在实验中最为经常找到电子的半径，乃是玻尔半径 a_0，亦即 $r = a_0$.

从位置几率推导出的另一常用数值，便是位置的平均值，它的量度法如下．制备大量的等同系统，每一系统所处的状态为相同的波函数 ψ 所描述．现记下粒子在每一系统中的位置，并就所有位置求平均．这种平均的预计值，就叫做位置的期待值．

为了说明怎样从一维几率密度$|\psi(x)|^2$这种最简单情形，算出位置的期待值，试考虑对下列一组数字求平均：7，8，8，9，9，9，9，10，10，10，10．诸数之总和为99，由于是11项，故平均值为99/11＝9．我们也可不去逐项相加，而依每数之项数来分组求和：

$$\begin{aligned} 10\times(4\text{项}) &= 40 \\ 9\times(4\text{项}) &= 36 \\ 8\times(2\text{项}) &= 16 \\ 7\times(1\text{项}) &= \underline{7} \end{aligned}$$

总计　　99被11项除得平均值9．

此种算法可予普遍化，令x为每项之值，$n(x)$为x值的项数，而N为总项数．于是x之平均值$\bar{x}$由下式给出

$$\bar{x}=\frac{1}{N}\sum_{x} x\,n(x)$$

还有另一办法求平均，即不对最后的总和除以11，而除每一部分：

$$10\times\frac{(4\text{项})}{(11\text{项})}=3.6$$

$$9\times\frac{(4\text{项})}{(11\text{项})}=3.3$$

$$8\times\frac{(2\text{项})}{(11\text{项})}=1.5$$

$$7\times\frac{(1\text{项})}{(11\text{项})}=\underline{0.6}$$

总计　　9.0平均

这就是说，十一分之四的项具有10的值，它们对平均值的贡献为$10\times4/11=3.6$，如此等等．这种计算平均值的办法，使用了具有特定x值的项所占总数的分数$n(x)/N$：

$$\overline{x}=\sum_x x\frac{n(x)}{N}$$

假定所给出的这些并不是结果，而是相对几率，即预计10这个数出现的次数为十一分之四，如此等等．那么，分数$n(x)/N$就成为找到某一数值的相对几率$p(x)$了．这样，依上面最后一种计算法，便可求得预计的平均值，即期待值了，但为了区别于由事先记录的数据而求得的正常平均值$\overline{x}$，我们采用另一记号$\langle x\rangle$

$$\langle x\rangle=\sum_x xp(x) \tag{5-29}$$

现在可应用这步骤来计算粒子位置的期待值了，而此粒子的状态由归一化的一维波函数$\psi(x)$所描述．在x附近的dx区域内，找到粒子的几率为$|\psi(x)|^2dx$．于是，位置的平均值或期待值，即为x与此几率的乘积之和．在连续分布下，求和就成了积分，结果为

$$\langle x\rangle=\int_{-\infty}^{+\infty}x|\psi(x)|^2dx \tag{5-30}$$

在此项计算中，重要的是所用之波函数应是归一化的，从而才会使$|\psi(x)|^2dx$成为合适的绝对几率．

作为一个具体例子，试考虑无限方阱的任一波函数

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right),\quad 0<x<L$$
$$=0\qquad\qquad\text{其它地方} \tag{5-31}$$

可以推断，这些态的x期待值是$L/2$，因为几率密度$|\psi_n(x)|^2$对所有这些态来说，是对$L/2$对称的．为验核这一点，将式(5-31)代入式(5-30)，并运用三角恒等式$2\sin^2 z=1-\cos 2z$，即

$$\langle x\rangle=\frac{2}{L}\int_0^L x\sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right)dx$$
$$=\frac{1}{L}\int_0^L xdx-\frac{1}{L}\int_0^L x\cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)dx \tag{5-32}$$

第一个积分恰是$x^2/2$，并使第一项的值为$L/2$．而第二个积分为零，这只要令$z=2n\pi x/L$并运用分部积分便可得到，即

$$\frac{1}{L}\int_0^L x\cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)dx=\frac{L}{(2n\pi)^2}\int_0^{2n\pi} z\cos z\,dz$$
$$=\frac{L}{(2n\pi)^2}[z\sin z+\cos z]_0^{2n\pi}$$
$$=0\quad n\text{为整数}$$

所以，x的期待值由式(5-32)第一项可得$L/2$，恰如所预期的

$$\langle x\rangle=\frac{L}{2} \tag{5-33}$$

作为答案不太明显的一个例子，现来计算氢基态中电子径向位置的期待值．由图5-5所示几率分布的长尾，可以推断，期待值要比最可几值a_0大些.电子处在r与$r+dr$之间球壳内的几率，依据前一节的分析，乃是$|\psi(x)|^2\,4\pi r^2dr$．用r乘此几率，且由式(5-28)代入$Z=1$时的$\psi(r)$表式，那么，使用定积分表或重复使用分部积分即得：

$$\langle r\rangle=\frac{4\pi}{\pi a_0^3}\int_0^\infty r^3e^{-2r/a_0}\,dr=\frac{4}{a_0^3}\,\frac{3!}{(2/a_0)^4}=\frac{3}{2}a_0$$

这值大于最可几值a_0，一如所料．

至此，我们一直限于计算位置本身的期待值．实际上，类似的手续也可用于计算位置之任何函数的期待值．譬如说，可以计算一维简谐振子基态势能的期待值，因为势能$V=\frac{1}{2}Cx^2$仅是位置的函数．依据类似于本节的讨论，不难相信，势能期待值的普

遍形式为

$$\langle V\rangle = \sum_{\text{全}x} V(x)\,p(x) \tag{5-34}$$

由表4-1，SHO基态的归一化波函数是

$$\psi_0(x) = \left(\frac{1}{a\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} e^{-x^2/2a^2}$$

此处的特征长度 a 由式(4-16)给出

$$\frac{1}{a^4} = \frac{mC}{\hbar^2} \tag{5-35}$$

以此特征长度表出 $V(x)$：

$$V = \frac{1}{2}Cx^2 = \frac{1}{2}\,\frac{\hbar^2}{ma^4}x^2$$

于是可以计算SHO基态势能之期待值为

$$\langle V\rangle_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} V(x)\,|\psi_0(x)|^2\,dx$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{\hbar^2}{ma^4}\right)\left(\frac{1}{a\sqrt{\pi}}\right)\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2/a^2}\,dx$$

由于被积函数对 x 对称，故可从零积到无限大，然后乘以2，即

$$\langle V\rangle_0 = \frac{\hbar^2}{\sqrt{\pi}ma^5}\int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2/a^2}\,dx$$

根据定积分表，可得积分值为 $a^3\sqrt{\pi}/4$，因此，势能的期待值为

$$\langle V\rangle_0 = \frac{\hbar^2}{\sqrt{\pi}ma^5}\,\frac{a^3\sqrt{\pi}}{4} = \frac{\hbar^2}{4ma^2}$$

再次利用式(5-35)的 a 表示，可把上式写成更易辨认的形式

$$\langle V\rangle_0=\frac{\hbar^2}{4\pi}\left(\frac{mC}{\hbar^2}\right)^{1/2}=\frac{\hbar}{4}\left(\frac{C}{m}\right)^{1/2}=\frac{1}{4}\hbar w_0 \qquad (5-36)$$

因此，简谐振子基态势能的平均值或期待值，恰是此态总能量的一半．可以肯定地说，平均动能也是此态总能量的一半．但上述步骤并不能直接算出动能的期待值，因为它不是位置的显函数．至于不是位置之显函数的能量、动量以及其它量，其期待值之计算，在许多教本中都有介绍①．

§ 5-8 计算机求解球对称的氢之波函数

尽管我们在§5-5介绍了以解析形式求解氢原子薛定谔方程的方法，但现在来示明如何编制计算机程序以近似取得同样的解，仍是有好处的．下面的分析是以§4-5为基础的．

计算机求解，要用到按天然单位选定的无量纲变量．就氢原子而定，薛定谔与玻尔的理论都表明，该系统的长度天然单位乃是玻尔半径a_0

$$a_0=\frac{\hbar^2}{me^2}=0.53\ \text{Å}$$

对氢来说，还有能量的一种天然单位，即“里德伯能量”E_R，它等于基态氢原子的电离能

$$E_R=-E_1=\frac{me^4}{2\hbar^2}=13.6\ \text{eV}$$

这样，就能以玻尔半径a_0为单位来量度距离，以里德伯能量E_R为单位来量度能量，从而写出

① 例如参看R．M．Eisberg：*Fundamentals of Modern Physics*（1961年纽约John Wiley版）第201页起．

$$r = a_0 z = \frac{\hbar^2}{me^2} z$$

$$E = E_R \epsilon = \frac{me^4}{2\hbar^2} \epsilon \tag{5-37}$$

$$V = E_R W = \frac{me^4}{2\hbar^2} W \tag{5-38}$$

此处 z、ϵ 及 W 都是无量纲的量，并以天然单位表出距离和能量．按照此种代换，则径向函数 $u(r) = r\psi(r)$ 的薛定谔方程便成为式(4-27)的无量纲形式

$$\frac{m^2e^4}{\hbar^4} \frac{d^2u}{dz^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{me^4}{2\hbar^2} (\epsilon - W)u$$

或者

$$\frac{d^2u}{dz^2} = -(\epsilon - W)u \tag{5-39}$$

式中的径向函数 u 及势能 W，现在则都是无量纲的距离参数 z 之函数了．对于氢，库仑势能 $V(r) = -e^2/r$(cgs单位)则变为

$$V(r) = -\frac{e^2}{a_0 z} = -\frac{me^4}{\hbar^2 z} = -\frac{2E_R}{z}$$

故而

$$W(z) = -\frac{2}{z} \tag{5-40}$$

在对式(5-39)[其势能由式(5-40)给出]进行数值求解时，要看到径向函数 $u(r) = r\psi(r)$ 在原点处必为零，以便使波函数本身保持为有限的．因此，可取函数的初始值 $u_0 = 0$ 在原点处，并选好第一步的函数值 u_1，使最后标绘时有个合适的竖直标度．

将表 4-3 中程序行 60 的势能函数更换掉之后，就可对式(5-40)的库仑势能下的径向函数 $u(r) = r\psi(r)$，求其对称解了．图 5-6 所示的两个函数，概括出了氢的第二能级之径向函数．

表 5-2　对某些重要势阱求解与时间无关之薛定谔方程的方法

分析方法 结合势阱	定性标绘法	解析解法（多用尝试法、推测法等）	数值（计算机）解法
无限深方阱	不需要，因为能量的本征函数是正弦式的	§3-5（正弦式波函数）	用作对计算机的检核
有限方阱	§3-9(在阱边处，使正弦式“阱内函数”与指数的“阱外函数”相匹配）	§3-8(阱“外侧”是指数形式)．§4-2（用图线确定出各容许能量，从而定出解析解中的诸参数）	最适于计算机求解（第四章习题）
谐振子势阱，一维	用以指导§4-3中的解析解法	§4-3	表4-3
谐振子势阱，二维和三维	写出解的一种方法是，写出诸一维SHO解的乘积；另一法是，写出径向函数与角向函数之乘积（可作出径向函数的定性标绘图）	二维的，见§10-8．三维的，见第十章习题	径向函数并不难标绘，因为是表4-3的简单推广；而角向函数通常用于解析形式
库仑势阱，单电子的球对称解	用以指导§5-5中的解析解法	§5-5，表5-1	§5-8
库仑势阱，单电子三维解	可用于波函数的径向部分(见第十一章习题)	第十一章(角动量) 第十二章(全解)	径向函数，是表4-3的简单推广；角向函数则通常用于解析形式（第十一章）
库仑势阱，多电子三维解	对这种复杂的三维系统情形，是不适用的	没有解析解．第十三章中的近似分析，乃是类氢解加上泡利原理(“在一种给定的量子态中只有一个电子”,见§13-5)．计算机求解需要专门的技巧、大量的近似、以及占用大量的计算机时间	

自第三章至第五章，我们考查了几种不同的结合势阱(方阱，谐振子势阱，库仑势阱)，并至少介绍了三种求解这些势阱中波函数的方法，即定性标绘法、解析求解法、数值（计算机）解法．后续的章节要把其中一些分析推广到二维、三维以及多粒子系统去，还要研究其它的量子化量，特别是角动量．表5-2列出了各

种求解方法应用于本书所研究的诸主要结合势阱的情形.

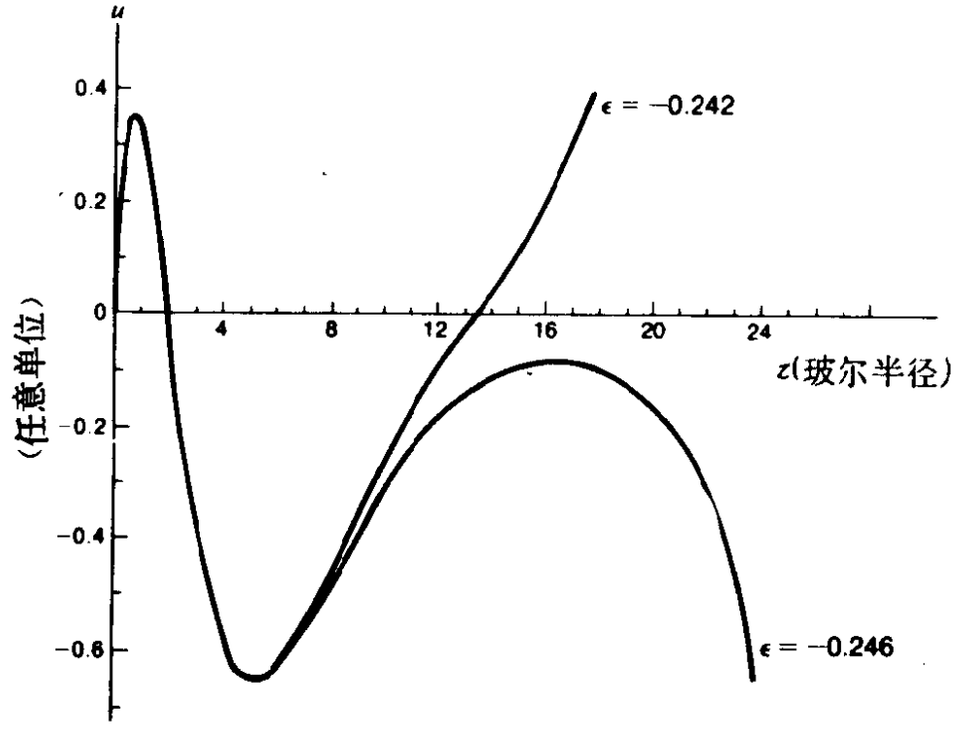


图 5-6 计算机对氢原子径向函数$u(z)$的两个试探解，概括出了第二能级的正确径向函数. 这些试探解是用表4-3的程序产生出来的，只是把行60改为“let $v=-2/z$”而已. 按所用的天然能量单位来说[参见式(5-37)等式], 诸容许的能量值为$-1,-\frac{1}{4},-\frac{1}{9},-\frac{1}{16}\cdots$. 而用于这些标绘图的诸能量值概括出第二能级值近于$\epsilon=-0.25$. 此处所概括出的值$-0.246<\epsilon<-0.242$是有误差的，因为网格尺寸$\Delta z=0.01$稍大了些.

习　题

5-1 经典的本征值方程 I：简谐振子 与时间无关的薛定谔方程，乃是本征值方程. § 5-3中讲过，那些计算振动系统简正模的经典问题，也需要本征值方程的解. 在本题以及接下去的两题中，我们主要处理几个经典的振动系统，以及由这些分析中产生的各种本征值.

(a) 经典的一维简谐振子，是由回复力$-Cx$来表征的，比力跟离开平衡位置$x=0$的位移x成正比. 对此系统，牛顿第二定律$F=ma$的表述是

$$m\frac{d^2x}{dt^2}=-Cx$$

而它却有着本征方程的形式，即，x必为t的某种函数，致使算符md^2/dt^2作用于x就等于x乘以$-C$.（当然，对这种简单的情形，通常是不采用如此正式的语言来描述的.）把尝试解（本征函数）$x=A\sin\omega_0 t$代入本征值方程．在方程被满足的情形下，导出振动角频率的单一本征值ω_0.试问，此步骤是否也可定出振动的经典振幅A？代入第二种形式的尝试解$x=Ae^{\alpha t}$，证明此α应为虚数．其值为何？虚值是正的还是负的？此种解的物理意义如何？

(b) 阻尼简谐振子乃是受有阻碍运动的力的系统．现分析最简单的情形（也是许多缓慢运动系统的真实情形），阻尼力正比（但反号）于速度，即$-bv=-bdx/dt$.于是牛顿第二定律成为

$$m\frac{d^2x}{dt^2}=-Cx-b\frac{dx}{dt}$$

且可写成本征值方程的形式

$$\left(m\frac{d^2}{dt^2}+b\frac{d}{dt}\right)x=-Cx$$

代入尝试解

$$x=Ae^{-\gamma t/2}\sin\omega t$$

则所得方程具有带系数的正弦项和余弦项．此式对所有t均成立，尤其在$\cos\omega t=0$以及在$\sin\omega t=0$时．运用这个条件，试导出γ及ω两者的本征值.

5-2 经典的本征值方程Ⅱ：杆的弯曲模① 杆在其内部弹性力作用下的横振动y，由下式决定

$$\frac{\partial^4 y}{\partial x^4}=-K\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$$

此处x是沿着杆长量度的距离，K为含有杆之弹性与惯性性质的常数．设杆长为L，且两端固定．代入下列满足诸边界条件的尝试解

① 例如，参看J．P．den Hartog：*Mechanical Vibrations*（1956年 McGraw-Hill 第四版第148页）.

$$y = A\sin\frac{n\pi x}{L}\cos\omega t \qquad n = 1, 2, 3\cdots$$

试证所得频率ω的本征值，是跟n^2成正比的.

5-3 *经典的本征值方程Ⅲ：矩形膜的振动*① 一弹性膜（例如肥皂膜）被平张在矩形框上. 令x和y坐标轴沿着矩形框的两个边，其长分别为L_x和L_y. 膜的横振动$z(x, y, t)$遵从经典的波动方程

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 z}{\partial y^2}=\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 z}{\partial t^2}$$

此处v为波传播的速率. 在两坐标轴上，膜两个边的位移是零，这已为下述尝试解所自动满足：

$$z = A\sin k_x x\sin k_y y\cos\omega t$$

(a) 由矩形所有四个边的位移均为零这个边界条件出发，试求波数和k_y的诸可接受值.

(b) 把尝试解代入波动方程，试定出角频率ω的本征值.

(c) 若$L_x = L_y$（方形边界），则膜振动的第二频率与最低频率之比为何？第三频率与最低频率之比为何？将这些结果，试与小提琴弦开头三个振动频率间的相应比值，作一比较.

(d) 你在(c)中可看出，同一频率下的本征函数也许不止一个，此情形称为简并性. 若$L_y = 2L_x$，试考虑可能的简并性为何？

5-4 *方匣中的能量简并性* 对一维的结合势阱来说，单一能量就对应于束缚粒子的单一量子态. 然则，束缚在三维势阱中具有单一能量的粒子，却可能处于一个或几个不同的量子态. 譬如，假定§ 5-1所分析的三维匣其边长是一样的，$a=b=c$，即一方匣. 那么，诸能态（式5-12）便是

$$E=\frac{h^2}{8ma}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) \qquad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, 4\cdots$$

(a) 方匣中能量E的最低可能值为何？试证，对应于此能量只有一个量子态（即只可选定一组n_x、n_y、n_z）.

(b) 能量E的第二最低值为何？试证此能量值共有三个不同的量子态（即可选定三组n_x、n_y、n_z）. 若已知每一态的几率函数$|\psi|^2$，试问事实上能否把这些态相互区分开？和同一能量相对应的不同状态之数目，称为简

① 例如，参看本丛书《振动与波》卷本.

并度，故此能级乃是三重简并的．

(c) 令$n^2=n_x^2+n_y^2+n_z^2$为一整数，正比于给定的容许能量值．试就对应于$n^2=3,6,9,11,12$的诸能量，列出其简并性．你能给六重简并的能级求出其n^2值吗？(在第十章中，将处理有心势场中粒子的简并性问题)．

5-5 球对称函数的拉普拉斯算符 函数$f(r)$的拉普拉斯算符，定义为f梯度的散度，写为$\nabla^2 f$．课文(式5-14)中说过，球对称函数$f(\mathbf{r})=f(r)$的拉普拉斯算符为

$$\nabla^2 f=\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rf)$$

试采用下述的提纲或别的什么方法验证之．

(a) 证明$\mathrm{grad}f(r)=\hat{\mathbf{r}}(df/dr)$，此处$\hat{\mathbf{r}}$是径向的单位矢量．[提示：运用下述事实，即任一函数的梯度，其方向乃是方向导数为最大的方向，且梯度的量值恰好等于方向导数的最大值．]

(b) 任一矢量函数$\mathbf{w}$的散度是用一个面积分来定义的

$$\mathrm{div}\,\mathbf{w}=\lim_{\Delta V\to 0}\frac{1}{\Delta V}\iint_S \mathbf{w}\cdot d\mathbf{s}$$

此处ΔV是一任意封闭体积，其中包含计算其$\mathbf{w}$之散度的那个点．将此定义用于矢量函数$\mathrm{grad}f$并适当选择ΔV的特定形状．证明

$$\mathrm{div}(\mathrm{grad}f)=\frac{d^2f}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{df}{dr}$$

(c) 证明

$$\frac{d^2f}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{df}{dr}$$

恒等于

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rf)$$

5-6 氢原子的球对称态 式(5-19)(§5-5)给出了类氢原子的球对称函数$u=r\psi$之薛定谔方程．

(a) 在该方程中，代入下述形式的假设解

$$u(r)=(Ar+Br^2)e^{-br}$$

从而求出使这种解满足该方程时的b值及B/A比值．试证，在$E=z^2/4$乘以氢原子基态能量，且在$B/A=z/2a_0$，a_0为氢的玻尔半径时，此解对

应于第二能级．用a_0表示的系数b值为何？

（b）倘你仍有兴致，不妨对第三能级进行相应的分析，且假设

$$u(r)=(Ar+Br^2+Cr^3)e^{-br}$$

［此处虽用A、B及b等符号，却无意暗示其值跟(a)中的一样．］

5-7 球形阶阱　在§4-2中讲过，对称的一维有限方阱至少有一个束缚态，只要阱深$V_0>0$而不管它是多么的浅．进而在§5-5中又看到，可把三维有心势场中粒子的球对称波函数，写成满足一维薛定谔方程．这就会自然地（但却错误地）得出结论说，由下列条件所定义的有限球形阶阱

$$V(r)=0 \quad r<R$$

$$V(r)=V_0 \quad r\geqslant R$$

在$V_0>0$时至少有一个束缚态．其实，对于束缚态，三维阱具有最小的阱深，因为约化的波函数$u(r)=r\psi(r)$在$r=0$处必须为零．

（a）证明球形阶阱在$V_0<h^2/(32mR^2)$时，并没有球对称的束缚态．（事实上，在此情形中就根本没有束缚态．）你会惊异地发现，习题4-4与本题是非常适切的．

（b）试用不同的能量尝试值作$u(r)=r\psi(r)$的草图，以而验明(a)中对V_0的限制．当仔细考虑这些条件后，此项限制可按下述办法求得．忆及一维无限方阱的最低能量$h^2/(8mL^2)$，是跟宽度L等于约束粒子德布罗意波长之半这一情况相对应的．

（c）对球对称波函数而言，半径为R的无限球形阶阱的诸能级为何？

5-8 氘中的核结合　核力是异常之强的，但作用范围又异常之小．一质子和一中子结合成的氘核，只有基态，并无束缚受激态．基态的结合能（即分离此二粒子所需添加的能量）为2.23 MeV．质子和中子的相互作用势场，可看作是装有单个粒子的球形阶阱，在$r<R$处$V=0$，而在$r\geqslant R$处$V=V_0$．设阶跃半径恰为$R=2\times10^{-13}$ cm，且波函数是球对称的．试计算势能阶跃的高度V_0．

5-9 玻尔氢原子理论欠妥之处　对观测到的氢能级，半经典的玻尔理论和量子理论都能给出十分满意的说明．此外，按量子理论，找到基态电子的最可几半径（图5-5）正好是最低玻尔轨道的半径a_0．尽管在某些成果上有这种相似性，然而玻尔理论与量子理论在解释上是完全不同的，从而导致对许多实验结果有着不同的预测．下面是几个例子：

（a）运用式（5-28）及$Z=1$，试确定在核内找到电子的几率．取核半

径 $R=10^{-13}$ cm，并注意到此半径与 a_0 相比是如此之小，以致可把核内任一处的 $\psi(r)$ 都近似成 $\psi(0)$. 但核内电子的几率密度却是具有可观察的效应的. 其中二则已在第197页的脚注①中述及.

(b) 计算一下基态氢中电子处于经典禁区〔此处 $E<V(r)$〕的几率. 这禁区构成了波动力学“电子云”的主要部分，且对原子的X射线衍射图样产生可观测的影响.

(c) 在氢的第二能态中，电子至核的距离期待值为何？对这态而言，最可几的距离为何？(参用表5-1，如有必要，可使用积分表.)

(d) 后面的章节中会讲到，基态氢的轨道角动量为零，但玻尔理论却认为，处于最小轨道上的电子，具有轨道角动量 $\hbar$. 试问，角动量为零的经典轨道是什么样的形状？

5-10 *氢式波函数的归一化* 习题5-6(a)的结果已表明，类氢原子第二能级的球对称波函数有着如下的形式

$$\psi(r)=A\left(1-\frac{Z}{2a_0}r\right)e^{-Zr/2a_0}$$

试直接由积分求出归一化因数 A 的值，并与表5-1中所示之值相验核.

5-11 *氢原子内的电场* 由于电子具有电荷 $-e$，故电子的几率密度 $\psi^*\psi$ 就相当于电荷密度 $-e\psi^*\psi$.

(a) 试对氢原子($Z=1$)的基态，求以质子为球心、半径为 r 的球内由电子形成的电荷. 再加上质子的电荷 $+e$，便得所求的总电荷，它是 r 的函数.(设质子为点电荷，处在 $r=0$ 处.)绘出结果的略图.

(b) 导出基态氢原子的电场，它是 r 的函数. 绘出结果的略图. 此表达式是否如所预料的那样适用于(Ⅰ)非常大的 r 值(Ⅱ)非常小的 r 值？

(c) 按照波函数的统计几率性解释，(b)中所算的电场物理意义为何？你能提出在什么特定的条件下，使得(b)的结果是对(Ⅰ)适用的，而对(Ⅱ)不适用？

5-12 *氢核之有限大小对能量的影响* 基态氢的波函数，是在核为点电荷(半径为零)的假定下求出的. 但核(质子)却具有半径，大约为 $r_0=10^{-13}$ cm. 试用下列提纲或某种别的办法，估算一下这对于氢基态能所造成的差异.

(a) 提出如下的假定：

基态波函数不受核大小的影响.

核内波函数的值，实际上等于$r=0$处的值.（这是因为r_0/a_0很小，具有10^{-5}的数量级.）

电子的有效电荷密度为$-e|\psi|^2$，此处ψ是归一化的基态波函数.

任一体积中所含电荷引起的势能，是由每一点处的电荷密度乘以该点处的静电势，然后进行遍及该体积的积分来求得的.

为使计算简易些，假定质子是个半径为r_0的均匀带电球壳. 于是，球壳内的电势便为$-e/r_0$，且是个常数.

(b) 算出上述常数电势对核内体积势能的贡献，以及算出点电荷模型（电势为$-e/r$)对这同一体积势能的贡献.

(c) 将(b)中算出的这两个能量表达式相减，便得到了因核的有限大小而造成的能量差别估算式. 把此式重新整理一下，就可把结果写成为量$-e_2/(2a_0)$的一个分数，而这量乃是基态的能量$-13.6\ eV$. 试证，只要考虑的是基态能，则核的有限大小所产生的影响可忽略不计.

(d) 因核的有限大小而造成的能量变化，是增加还是减少？（从简单的物理上的论证即可回答此问题，无需回过头去审视计算的详情.）假若认为质子的整个体积内都具有均匀的电荷密度（这在物理上比球壳分布的情形简单些，但在计算上却要棘手得多）.那么，能量的变化比(c)中所算的大些还是小些？

[注：祝贺你，因为你刚刚做习题所用的理论叫做微扰理论，这是较深教材中使用的普遍方法.]

5-13 几个量的期待值

(a) 计算处于一维简谐振子基态的粒子位置期待值$\langle x\rangle$.

(b) 计算处于一维简谐振子第一受激态的粒子位置期待值$\langle x\rangle$.

(c) 写出处于一维对称势场定态的粒子位置x期待值之普遍式.

(d) 计算SHO基态的$\langle x_2\rangle$. 粒子势能的期待值为何？试将它与能量的本征值$E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega_0$进行比较.

(e) 把期待值的定义推广至三维系统. 电子处于$V(r)=Ee^2/r$的类氢系统基态时，其势能的期待值为何？试将它与能量的本征值$E_1=-mZ^2e^4/2\hbar^2$进行比较.

5-14 球对称势的计算机求解

(a) 仿效§5-8的论述，试写出求解球对称波函数及相应能量的计算机

程序，此时，在$r<R$处球形阶跃势能$V=0$，而在$r\geqslant R$处则$V=V_0$. 为把薛定谔方程约化为无量纲的形式，习题4-15关于有限阱相应程序的讨论对此是有帮助的.

(b) 对核力的分析要用到汤川势. 对小半径而言，它具有库仑势场的形式，但在大半径时却按指数而衰落，说明了核力的短程性. 汤川势能的形式为

$$V(r)=\frac{-V_0e^{-r/R}}{(r/R)}$$

此处V_0及R均是势能的常数参数. 试写出计算机程序，以求得汤川势中的球对称解及相应的能量. 显然，距离的天然单位是R. 若把能量按$\hbar^2/(2mR^2)$为单位来表述，那就可以得出最简的方程了.

(c) 如果你有上机计算的机会，那就把你关于球形阶跃势能和汤川势能的程序，输进去算一算.

一位哲学家说过:“科学之为科学，必须是同样的条件产生同样的结果.”可它们并不如此!

费因曼(Richard Feynman):
The Character of Physical Law(1965年)

第六章　光子及量子态①

§6-1　引言

本章的目的，在于给量子态的概念进行再加工. 有许多系统是需要用量子力学来描述的. 许多不同的可观测物理量，都能为标记这些系统的量子态提供基础. 大家已经看到，对原子来说，能量乃是其量子态的最明显标记. 这是十分合适的，因为量子物理正是以发现了分立的能态为起点的. 然而我们还能使用线动量态、角动量态、位置态等等. 在为了便于学习量子物理而专门设计的场合里，所用的最简明例子，莫过于自由粒子或约束在原子中的粒子的位置态. 可是对真实的场合来说，位置态却是个非常复杂的例子，因为大家知道，即便粒子处在具有确定能量的束缚态中，那也只有一定的几率能在位置的连续区内找到它. 正如我们所熟知的，比如，处于氢原子中束缚态的电子，并不具有什么与分立的容许能量相类似的分立的容许位置.

为了能用精确的语言来说明量子态，让我们转而采用另一个例子，它比位置态的例子要简明得多. 它就是光子的偏振态. 采

① 第六、七章依据的是与Arthur K. Kerman和Leo Sartori合写的这部分内容的初稿. 其内容是复述并加深量子物理的中心概念. 读者若欲侧重于薛定谔方程的实际应用，那就可迳直阅读第八章了，而在需要澄清概念和记号法则的时候，再回过来参看第六、七章.

用光子为例的方便之处在于，不管是什么样的偏振态，对它的完整描述只需两个基本态就行了．这就使得我们能以绝对小的复杂性，来说明量子物理中的真正观念．下面关于光子偏振态的讨论，就是为装配量子物理的主要逻辑结构而提供的一种搭脚架．一旦装配好主体结构，那就能用它去解释电子、原子以及其他系统的行为．这时，光子偏振这个搭脚架也就该入库了，只在普遍的理论需要一个简明的例子来帮助解释的时候，才会再用到它．

光子偏振态作为一个有吸引力的例子，是有诸种理由的．研究光谱可见部分的光子，就特别容易．它易于产生，易于（用简单的面镜、透镜、起偏振镜等）进行实验，也易于探测．人眼就是一种光子探测器，具有很大的适用范围．在阳光下，每秒会有几十亿个光子射入眼中，既没有造成“饱和”，也无不适之感，可是在黑夜里，人们却能看见每秒只有几百个光子射入眼内的微弱星光．在精心安排的实验中，人眼竟能探测出仅仅含有五个光子的闪光．光电倍增管这种光子探测器，适应范围就比人眼小，但它在低照明度下的可靠灵敏度却较高．现代光电倍增管探测可见光光子的效率，能够接近50%，也就是说，平均每两个光子落到它的光敏表面时，它就计一个数．

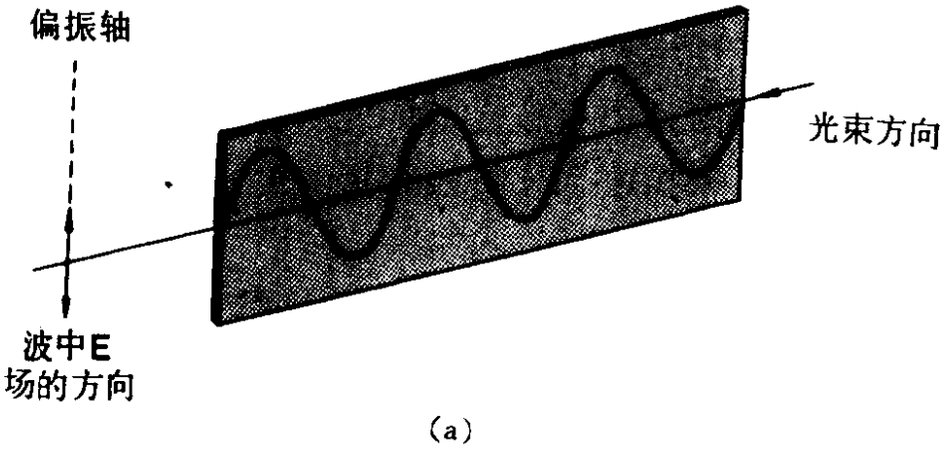
作为我们预习量子力学的一个工具来说，光子也确有易于产生也易于消亡的缺点．一个过程可能在开始时只有一个光子，但在终了时却成了两个，或者一个也没有了．对光子的完善理论，要涉及量子电动力学，那是高级量子理论的一个分支．

好在我们目前所需要的，只是描述光子的量子态的方法．至于这些章节中所提到的实验器件（起偏振镜、衍射光栅、方解石晶体等），我们也只谈到它们对光子态所施效应的特征，而暂不过问这些效应是如何产生出来的．只有这样，我们才能藉用光子来给量子理论作出简明的陈述，同时又避开了光子与物质相互作用的复杂细节．

若要明白无误地定出光子的一个量子态，就得说明三件事：(1) 能量，(2) 运动的方向，(3) 偏振. 而我们主要关心的，就是仔细研究一下其中的第(3)条.为简单起见，我们对光子的能量或运动方向就不多说什么了. 往后就假定我们所讨论的，是可见光范围内的单能量光子$E=h\nu$，而运动方向，则能精确到足以指明我们所用的不同光束. 我们的主要精力就放在偏振上；而“偏振态”一词便应理解为,它包含了对特定能量和运动方向的说明，因而光子的量子态是完全确定的.

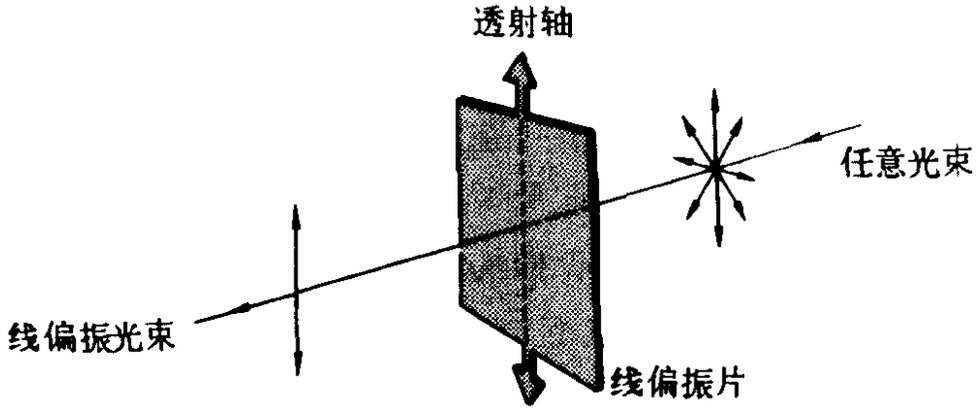
§6-2 线偏振态

线偏振的经典描述 就产生以及描述来看，最简单的光子偏振态便是“线偏振”态. 用经典的波动描述来说,一束光,若其电矢量与光束本身构成单一的平面（见图6-1a)，便是线偏振光. 而偏振轴乃是此平面内的一根线，任一点处的电矢量都处在这根线上.由于电磁波是横波,所以偏振轴总与传播方向垂直.让任意一束光通过一线偏振片,就能产生线偏振光了.这种片状线偏振起偏振镜有一透射轴（其实是片平面上的一个方向),由此就定出了通过该偏振片的光的偏振轴方向（图6-1b).产生线偏振光的更为复杂的



(a)

图 6-1 (a) 一束光，若其电矢量与光束本身构成单一的平面，便是线偏振光.



(b)

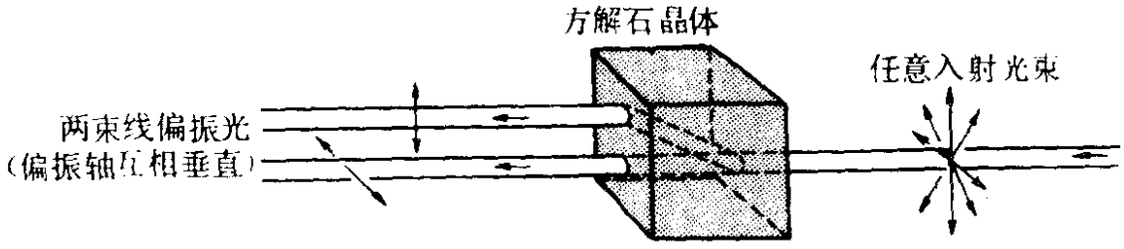
(b) 任一光束通过线偏振片，就能产生线偏振光.

器件，乃是一块经过适当切割并抛光的方解石晶体．当一束光通过这种晶体之后，一般要产生两束平行的出射光束，它们都是线偏振光，但两者的偏振轴相互垂直（见图6-2a及6-2b).若档住其一（图6-2c),方解石便成了一个线偏振起偏振镜，而若让两束光都出来，则此晶体就成了所谓的线偏振分析器，因为它把任何入射光束都分开为两个线偏振的部分了.采用高质量的方解石晶体，经过仔细抛光并涂上消除反射的物质，则任何入射光束就差不多全部都会透射过去，因而两条分开的出射光束强度之和，实际上可达入射光束强度的100%．

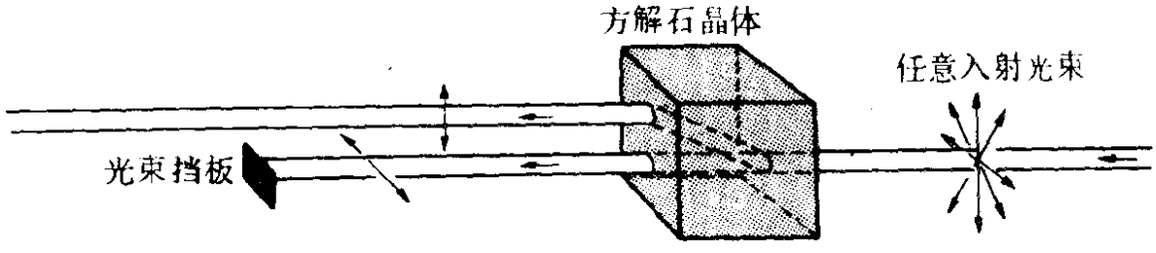
上面这几个性质和定义都是后面要用到的.(关于偏振及起偏振器件，在本章附录中有较完备的说明.)下面就来谈谈如何用单个光子的状态，来描述和分析线偏振光的产生以及线偏振光的诸种性质．

态的确定　要确定光束中的光子是否处于线偏振状态，这并不困难．最简单的办法，是将一片线偏振起偏振镜插入光束中，并以光束为轴而转动起偏振镜（图6-3)．如果在这片起偏振镜处于某一方位时透射光束消失了，而在与此相垂直的方位时却有最





(b)



(c)

图 6-2 (a) 天然方解石显示出双折射现象. (b) 方解石线偏振分析器的示意图. (c) 挡住方解石分析器两条出射光束中的一条，便构成了线偏振镜.

强的透射光束，则束中的光子便是处于线偏振态的. 这样，线偏振光束的状态，就完全可用起偏振镜的透射轴处于最大透射时的方位，来予以描述了. 例如，倘以 x 标示水平方向，我们便可说“光子是 y 向偏振的”，或说另一光束“是 y' 向偏振的，而 y' 与 y 轴

成40°的交角”.[①]采用方解石的线偏振分析器来确定光束状态时，能使光束强度只遭受极微小的减弱.当此分析器处于某一方位时，每个光子就将以两条可能的出射途径（我们称之为通道）中的一条射出来.(每一通道，就表征并挑选出一种特定的偏振态.)旋转分析器至某一方位，就能使入射的线偏振光，全都经一条通道透射过去. 于是光束的状态，便被此通道以及分析器的方位所说明.

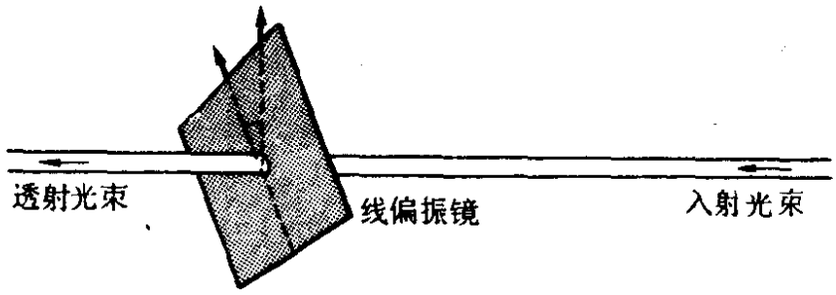


图 6-3 将一片线偏振起偏振镜插入光束中，并以光束为轴而转动起偏振镜，就能测定光束是否为线偏振光. 如果起偏振镜在某一方位时光束全暗下来，而在与此相垂直的方位时却有最强的透射光，则此光束就是线偏振的.

§6-3 线偏振光子

对处于某个线偏振态的光子来说，量子物理将如何描述其品性呢？让我们用一个简单的实验，来说明量子描述的几个主要特点吧.

现将起偏振镜A（图6-4a）所产生的线偏振光束，投射到起偏振镜B上，而B的透射轴与A的透射轴相交成θ角. 当任一起偏振镜在其平面内转动而改变了θ时，则从B射出的光束强度就

① 此处，取z向为光束方向，因而x和y（或x'和y'）都成了线偏振轴，它们相互垂直且与z垂直.图中光的传播方向取成自右向左的，这是为了使图形以及在第七章中用来说明这些图形的记号，两者间的相互关系得以简化.

随$\cos^2\theta$而变. 图6-4(b) 示出了这类基本实验的结果.

对实验的经典解释 倘若认为线偏振起偏振镜的结构，只是让平行于它透射轴的电场分量透过去（图6-4c)，那么,就可根据经典的波动光学来解释这个实验.这样,当入射到起偏振镜上的波，其电场矢量**E**是沿着别的轴的，那就只有沿着透射轴方向的**E**之分量透过去；而垂直于透射轴的**E**分量，则被吸收掉了. 透射波的电场强度，是随$\cos\theta$而变化的（图6-4c). 而波的强度(单位时间单位面积的能流),按照电磁理论,是与波的电场强度振幅之平方成正比的. 因此，出射光束的强度便正比于$\cos^2\theta$了.

用光子来解释 现在用光子的概念来解释这个实验. 你可能会不正确地认为，线偏振起偏振镜B不知怎么就把每一入射光子分裂成两个了，而只让这两个中“沿透射轴偏振”的一个透射过去. 这种解释之所以行不通，就在于它会导致不正确的预言. 因为，若是“每一光子的一部分”被透射了，那么透射光束中的光子数，就应与入射光束中的一样多. 而为了解释所测得的出射光束强度较弱这一点，那就不得不承认，由B射出的每一束光子所携带的能量,(平均说来）要少于入射到B上的光子能量. 这样，根据基本的关系式$E=h\nu$,出射光束的频率就该比入射光束的要低些了.但由于光束并未改变颜色:这只需先在起偏振镜B的入射光束中放一分光计，然后再放到透射光束中测一下，就能证明不管起偏振镜处于什么方位，两束光的频率是完全一样的. 这就是说，出射光束中每一光子和入射光束中的每一光子，有着完全相同的能量. 因此，所观测到的强度减弱，就意味着出射光束每秒送出的光子数，少于入射光送入的. 这可以从实验上，由光电倍增系统对出射光子的计数，而得到验证的. 自此可见，入射到起偏振镜B上的光子数之$\cos^2\theta$部分,全部被透射过去，而入射光子数的$\sin^2\theta$部分则全被吸收了.于是我们说,由起偏振镜A之透射轴确定了其状态的光子，透过理想的起偏振镜之几率为$\cos^2\theta$，

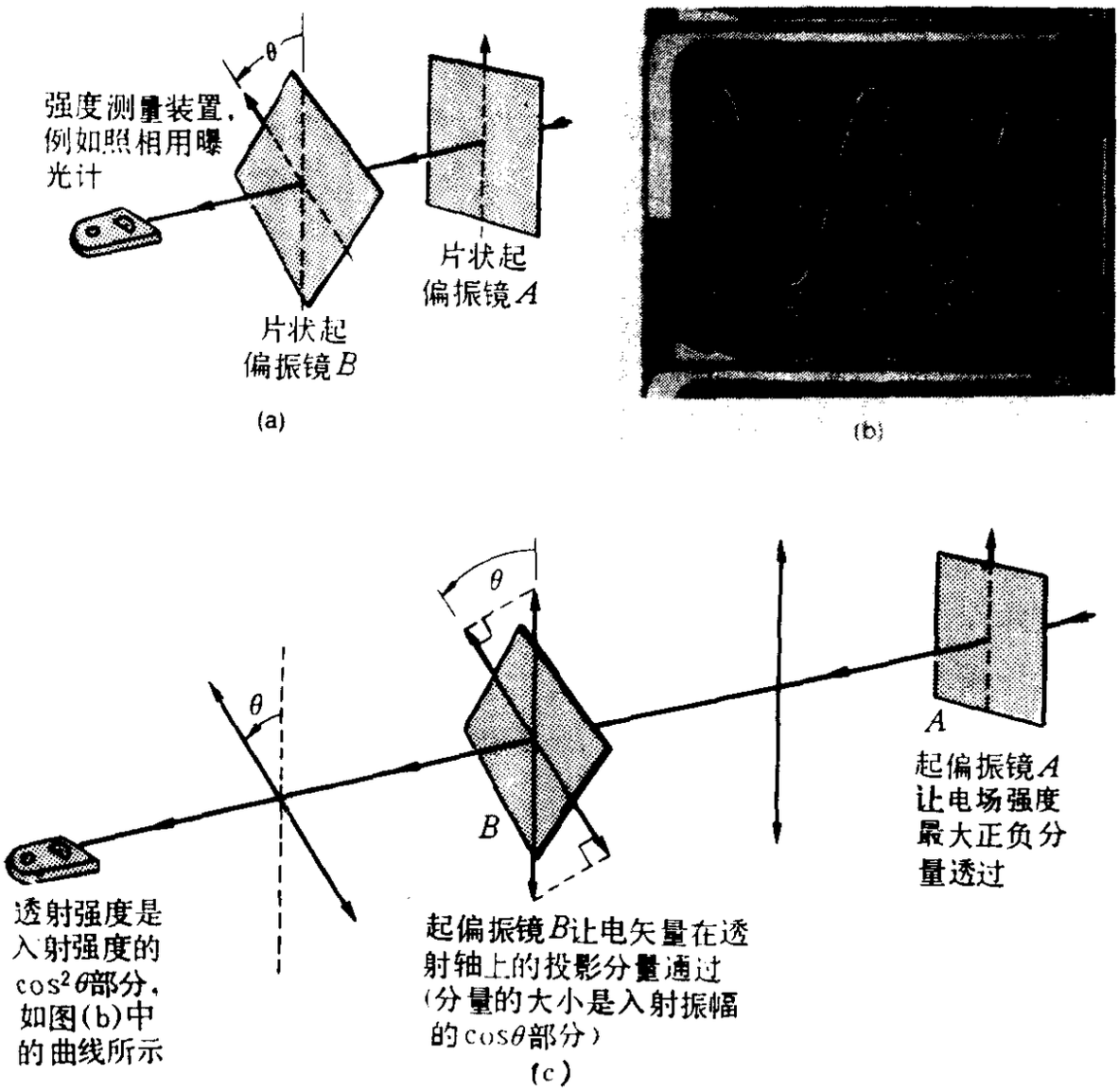


图 6-1 (a)用片状起偏振镜测定透射线偏振光的实验装置.(b)象(a)这种实验的结果.白色斑点是由实验得到的点，而曲线 $I = I_0 \cos^2 \theta$ 则来自经典波动光学的预言，如(c)所述.(c)用经典波动光来解释实验结果(b).为简单计，假定起偏振镜是理想的；亦即，它对透射轴方向上的光振动，没有丝毫的吸收.光的强度正比于电矢量大小的平方.

此处的 θ 为起偏振镜 A 和 B 透射轴之间的夹角．大家不妨稍微思量一下这个结论，就会认识到它的含意是多么的令人吃惊了．所有离开 A 而投向 B 的光子都是处于同一偏振态的；可是，一些光子止于 B，另一些光子则不止于 B．经典的信念告诉我们，同样

的初始条件总是导致同样的结局，但在这里就简直是不适用的了．正如我们早已强调过的，我们所观测到的量子系统品行，基本上是统计性的．

应当注意，从起偏振镜B透射出来的光子，并不与进入B的光子处于同一量子态．进入B的光子，其状态是由起偏振镜A的透射轴所规定的，这可让它们通过透射轴平行于A的线偏振起偏振镜而得到验证．同样，从B射出的光子，其状态也可被验明是由B的透射轴所规定的．初始状态为起偏振镜A所确定了的光子，其透过B的几率有着一个特殊的名称：叫做两给定状态间的投影几率．

还可以用略有不同的方式来叙述投影几率．若已知光子的初始态为A，则它对于B态的投影几率，就是在用一个B-偏振的探测器来检测的时候，能在B态找到光子的几率．对于线偏振态来说，“投影”一词可类比于经典分析中电矢量的几何投影(图6-4c)．往后，投影的概念还要推广到不再有这种几何类比的情形中去．上述实验的结果是，两个线偏振态之间的投影几率为$\cos^2\theta$，而θ便是该两态各自的线偏振起偏振镜透射轴之间的夹角．

在实际情形中，用来规定光子偏振态的线偏振起偏振片，要吸收掉相当份量（15～30%）的光子．然而，对挡掉一个通道的方解石分析器来说，对入射光子中由投影几率所给定的部分，就几乎可以完全透过去．这种器件，视被挡住的是哪一条通道，而被称之为x投影器或y投影器（图6-5）．为使理论简便起见，我们可以假定方解石器件是具有理想性能的．

唯一不含有态的变化的投影，乃是把入射光子投影到同样状态去的情形．用一个x投影器来投影x-偏振的入射光子，那就不会改变它的偏振．进一步说，x-偏振的入射光子，将会100%地透过一个理想的x投影器．根据投影器的这个性质，我们可对x-偏振态给出正式的定义：

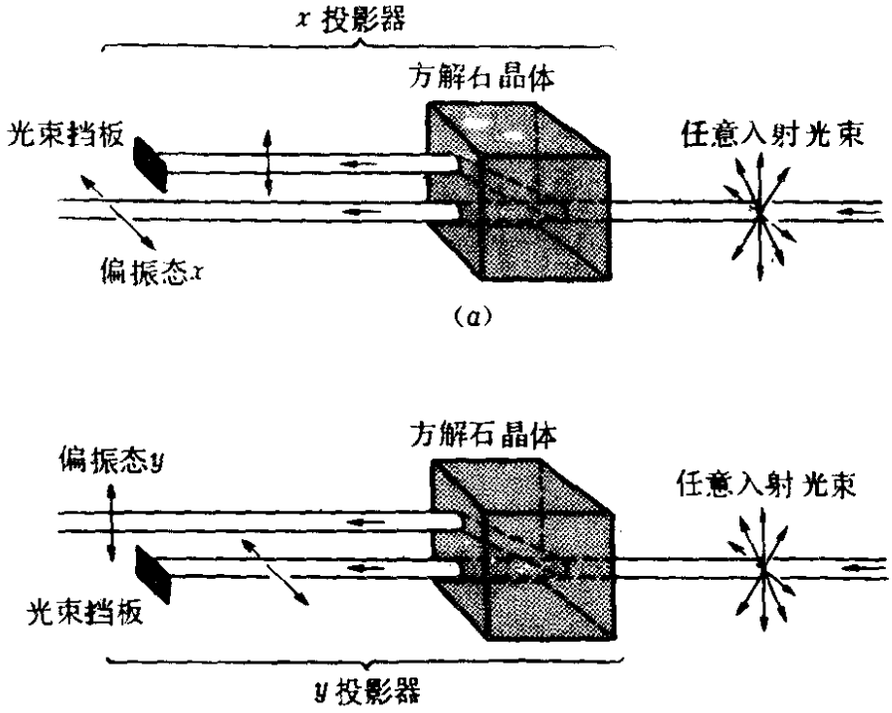


图 6-5 挡掉一个通道的方解石分析器，几乎可以完全透过入射光子中由相应的投影几率所给定的部分．这种器件，按所开放的不同通道而称之为 x 投影器或 y 投影器．(a) x 投影器的示意图．(b) y 投影器的示意图．

只有当强度为 I_0 的光束通过一个理想的 x 投影器，在出射通道中仍具有同样的强度 I_0 时，此光束中的光子才是处于 x 量子态的．

对 y 偏振态的定义，可仿此作出．采用由一个器件产生出某个状态的粒子来说明该状态，这种办法很具有普遍性．这是量子物理的一个主要特点．

§6-4 几率与偏振光子的行为

大家在前面的章节中早已看出，通篇量子力学的一个大主题即是：量子力学的预言是用几率来表述的．作为这些预言对象的事件，从本质上说，都是具有统计性的，亦即单个事件都是无规则的，尽管集合起来就遵从着一定的格式．上述关于光子偏振实

验的统计性会变得十分明显起来，只要我们使用强度非常之弱的光束，按下述“指令”来进行实验即可：将入射光束强度大大降低，将仪器密封在避光的匣子内以消除外来杂光，将曝光计探测器改变为高级的光电倍增管．于是，所测得的输出就变成了一系列无规的电脉冲，它们能在扬声器中形成“卡拉卡拉”的声音而被听见，并可由电子线路予以计数．如果实验设计得恰当，则在大多数情况下，每记录到一次“卡拉”，就对应于有单个光子入射到光电倍增管的表面上了．

现在，就用这种单光子的仪器，来重做图6-4(a)所示的实验．在一段固定的时间内，对起偏振镜A和B之间几个不同的相对方位θ进行计数．实验的结果已标绘在图6-6中．对于少数量的计数来说，光强的$\cos^2\theta$定律仅近似被满足——正是为了描述这类结果，才发展起了几率与统计的数学．只有在计数时间变得很长，或者把多次短暂的测定平均起来，图6-4(b)的经典结果$\cos^2\theta$才得到准确的验证[①]：

究竟哪种实验，是强光强的还是弱光强的，更能清楚地显示出光子的“真实”本性？当然是对单个光子的实验，最能显示出单个光子的特性．而低光强的实验，可作为单个光子的行为是统计性的这个事实的例证．那么，透过两相继的线偏振起偏振镜之光强定律$\cos^2\theta$，又是什么意思呢？这只是一条统计平均的定律．人们熟知的一条几率理论结论是，如果对某无规过程重复计数的平均结果（例如，一小块铀试样每分钟的放射性蜕变数）为N，那么，单次测量对此平均值的典型偏差，就具有$\sqrt{N}$的量级．这样，倘$N=100$，则记录到低如90或高如110的值，就是不足为怪的了．而这些结果的相对散布便是$\sqrt{N}/N=1/\sqrt{N}$，因而在小N时变得很大．反之，如果实验中的N很大，比如是10^6，尽管此时的绝

① 完全按照这个实验所拍摄的影片，已由Stephan Berko制成．*Polarization of Single Photons* 已由麻省牛顿城教育发展中心供应．

对涨落远比小N时大得多（$\sqrt{10^6}=1000$），可相对散布的量级$1/\sqrt{N}(=1/1000)$却变得很小，并在任意大N的极限情形下趋于零．正是由于采用了这些术语，我们才能比照着图6-4(b)中强光强下测得的非常圆滑之曲线，来理解图6-6中弱光强下哪些凹凸不齐的偏振数据的．由此可见，欲建立起圆滑的结果（对应于每一角度下都有确定的统计平均值），唯一的办法，就是要汇集非常大量的总计数才行．在采用弱光强的情形下，实验进行的时间要长，以便录下大量的事件（这个过程，通俗的术语就叫做“建立起统计”），这样才能准确地定出统计平均值．而由于光子具有一种值得庆幸的性质，从而使我们可用另一种办法来建立起统计学．光束中光子的行为与光强无关；也就是说，光子的行为在方式上（非常自在！）互不相干．这个性质使得实验手段大为简化了．我们可以采用可见光进行实验，而光强则达到便于使用肉眼进行探测的地步．可以担保，就取得同样的总计数而言，这种实验的结果完全与弱光强实验等价，并且所费时间也要短得多．

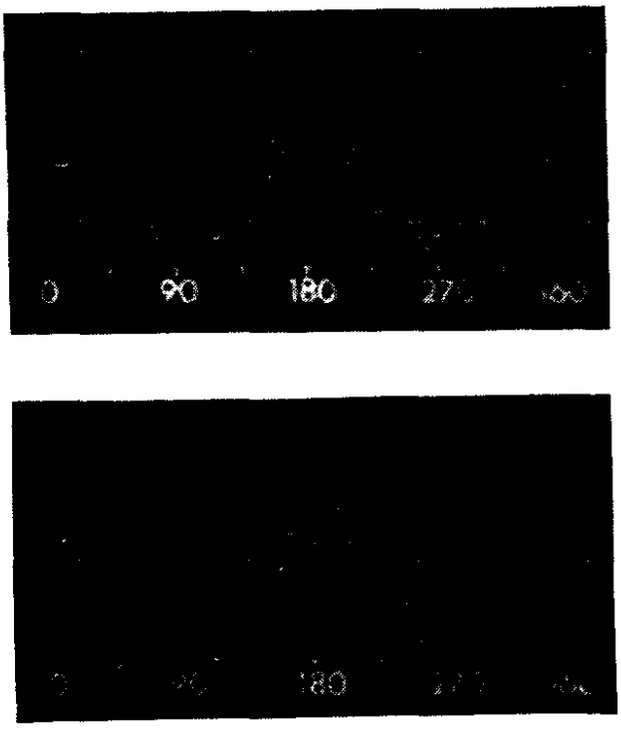


图 6-6　这两幅“散布图”，乃是图6-4(a)的实验在采用低光强时，进行多次实验的结果．理论关系 $\cos^2\theta$ 的统计性是明显的．（S. Berko 制作，取自影片 *Single Photon Polarization*）

正如在第三章中说过的，几率之所以对量子物理如此重要，其理由就在于量子系统都如此之小，以致对它们进行观测的过程也就改变了它们．由于一个系统只能被观测一次，所以，研究它们的唯一办法，就得按连续生产线那样来准备诸个系统（目前就

是光子)，并尽量使它们是全同的．然后对这些“全同”系统进行各种的观测，而在观测中不可避免地改变或破坏了它们．这样，我们就只能对比不同观测的结果，以此来描述这些系统了．在本章所述的每一实验中，每验核一个几率，就得对两个不同光束的强度进行对比．而这两次观测，乃是对两群不同的光子进行的．因此，谈论某一特定的光子发生了什么样的变化，那是没有意义的．倒不如说，我们总是以不同实验情况下的相对平均计数，来表述各种预言和结果的．

§6-5 圆偏振态

对量子态概念的重要推广，就是除线偏振态外，还考虑到光子的其它偏振态．光还可以是圆偏振或椭圆偏振的．本节只讨论圆偏振光．在章末的附录中，有对圆偏振的经典描述，以及两种产生圆偏振光的方法．按照经典的图象，圆偏振波乃是这样的一种波，其电矢量的大小恒定，并在任一固定点处，以匀角速度描绘出一个圆．电矢量旋转的方向，就决定着圆偏振是所谓右旋的还是左旋的，

在附录中介绍了右旋-左旋分析器(图6-7)．这种器件具有一个输入通道以及两个输出通道L（左）和R（右），从而

(1) 一束左旋或右旋圆偏振入射光，从相应的输出通道射出时强度不减，

(2) 在任意光束入射的情形下，两输出光束强度之和等于入射光束的强度．

这些都和 xy 分析器的性质类似．当按照光子图象来解释时，这器件就可用来规定圆偏振的量子态了，正象方解石分析器能用以规定线偏振态一样．只有当强度为 I_0 的光束通过一个理想的 RL 分析器后，在 R 通道中的光强仍为 I_0，且在 L 通道中的光强为零

时，该光束中的光子才是处于R量子态的．仿此，不难验核出处于L态的光束来．

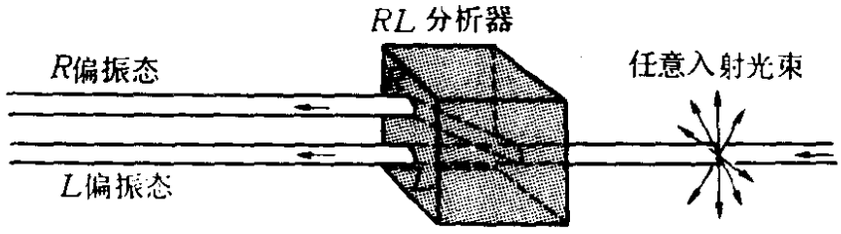


图 6-7　RL分析器示意图．它把任意的入射光束分解成一束右旋圆偏振光和一束左旋圆偏振光．这种器件（此处只简单地画了一个带有窗口的匣子）的一种可能结构，已在本章的附录中给出．

若以入射光方向为轴转动RL分析器，则其效应不变；出射光束仍是右旋和左旋的圆偏振光．在此，并没有不同于R和L的R'或L'态．就这方面来说，圆偏振和线偏振是不同的．

显然，若挡住某一输出通道，那么RL分析器就变成了R投影器或L投影器．请注意，“投影器”一词之用于圆偏振，纯粹只具有量子力学的意义；在这里，象线偏振投影器之类比于矢量对某个轴的那种经典投影，是没有的．但R和L投影器也都是起偏振镜，可用来产生圆偏振光．

我们在前面曾定义过从一种量子态到另一种量子态的投影几率，并讨论过不同线偏振态之间的投影几率．现在则来考查一下，线偏振态和圆偏振态之间的投影几率问题．测量这些几率的实验并不复杂：例如，欲确定从R态到y态的投影几率，只需将R-偏振的光子送入一个y投影器（图6-8），然后测出输入和输出光束的相对强度就行了．所有这类实验的结果，都可根据经典波的图象作出预言．就象附录中所讲的，一个经典的圆偏振波，可以看作是由振幅相同（位相差为90°）的x和y线偏振波叠加而成的．因此从经典的观点来看，xy分析器就会把R-偏振光的x和y分量分开来了，因而可望在分析器的x和y输出通道中找到两束等强度的

光．这样，经典的分析便认为，从R态到y态的投影几率为$\frac{1}{2}$；而类似的经典推理也就会认为，八种可能的投影几率（x到R，x

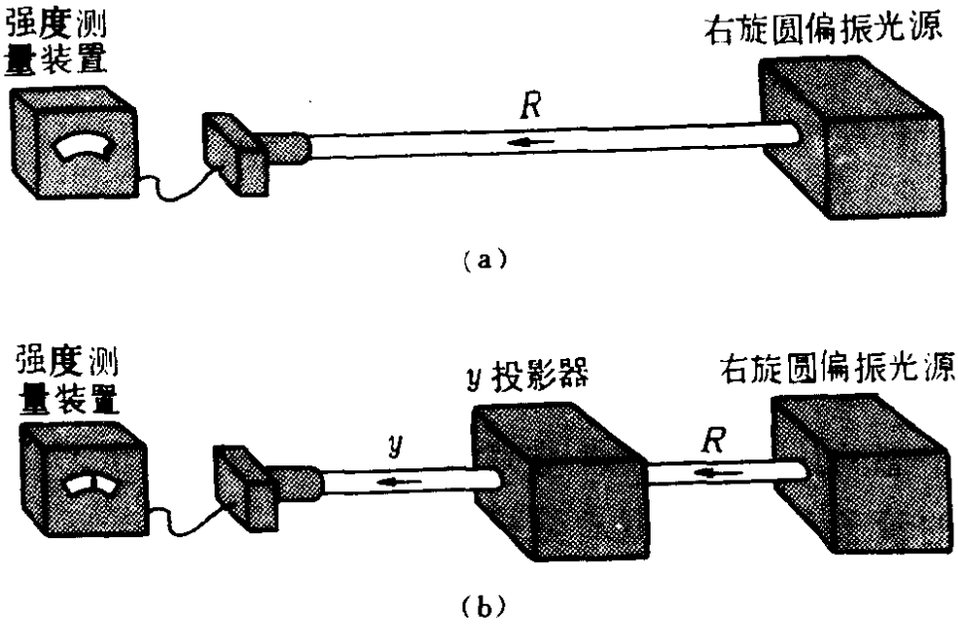
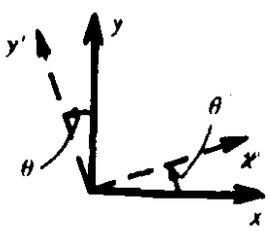


图 6-8　为了确定从R偏振态到y偏振态的投影几率，可将R-偏振的光子束送入一个y投影器，并比较输出与输入光束的强度．从R到y的投影几率，就是（b）中所测的光强与（a）中所测光强之比值．

表 6-1　偏振投影几率

		从 x	y	x'	y'	R	L
到偏振态	x	1	0	$\cos^2\theta$	$\sin^2\theta$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	y	0	1	$\sin^2\theta$	$\cos^2\theta$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	x'	$\cos^2\theta$	$\sin^2\theta$	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	y'	$\sin^2\theta$	$\cos^2\theta$	0	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	R	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	0
	L	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	1

角度约定：光束指向读者时



到L，R到x，L到x，等等），也都各为$\frac{1}{2}$．这些预言，都为实验所证实．在对光子偏振的分析中，所有这种根据经典波图象得出的预言，都被实验证实了．表6-1总结了这些结果，包括不同线偏振态之间，以及线偏振和圆偏振态之间的投影几率．往后，当所研究的现象不再存在经典的图象时，就不能依仗这个办法，而需发展一种纯粹的量子理论，来预言投影几率了．

§6-6 正交性与完全性

光子的偏振态呈现着几个形式上的特性，很便于简化和总结我们对于态的认识．正交性与完全性便是其中的两个．其它粒子和系统的量子态，也都具有这样的特性．

正交性　如果某量子态j对另一量子态k的投影几率为零，我们就说k态是正交于j态的．按照这个定义，线偏振态x显然正交于y态，亦即，x偏振光束中的光子是不会透过y投影器的．而y态也就正交于x态了．同样，R态是正交于L态的，反之亦然．这些例子说明了一条普遍的法利，即正交性乃是一种回复性的特性：如果（1）k态正交于j态，则（2）j态就正交于k态．因而可以说，两态是相互正交的．尽管不是在所有的情况下，陈述（1）都明显地暗示着陈述（2），因为这两条陈述所涉及的完全是两个不同的实验，但事实上，这条规则在所有有关的实验中都被满足了．

在欧几里德几何学中，正交是垂直的同义语．的确，在线偏振的情形下，如果对应的两经典波之偏振轴相互垂直，那么这两个量子态便是正交的．事实上，这正是正交一词的来源．然而对于R态和L态的正交，就不存在这样的经典类比了．所以，量子力学的正交概念，就靠用分析器和投影器所做的实验（图6-9）

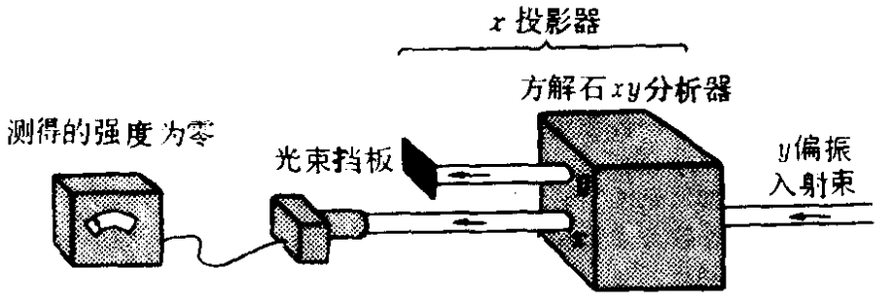


图 6-9　x 和y 偏振态正交性的实验验证.(也能以类似的方式检验R态和L态的正交性，此时用的是圆偏振入射光束以及圆偏振分析器.)量子力学的正交概念，就是以这类用分析器和投影器所进行的实验来定义的．如果从一态到另一态的投影几率为零，则此两态相互正交.

来定义．倘若粒子(光子)确乎处于某一态，那么任何测量都会表明，它处于正交态的几率为零．就光子的偏振态这一特殊情形来说，任一既定态就仅有一个正交态．

完全性　在具有任意偏振的光子束进入xy分析器后，所有出射的光子要么是x 偏振的，要么就是y 偏振的，而没有光子被吸收掉．从这个意义上来看（后面还要细谈)，用x 和y 两个态，就足以描述任意光束的偏振态了．以数学的语言来说，从初始态到x 态和y 态的投影几率之和为 1，因而可以讲，x 态和y 态构成了光子偏振态的全集．反过来说，x 态和y 态给光子偏振的表象提供了基础．当然，还有许多别的全集．事实上，任一分析器都规定着一个全集．例如，L态和R态，还有x'态和y'态，都构成了全集．可是,所有的全集都有一共同点：对于光子的偏振而言，每一全集都正好由两个组成.每个分析器正好有两个输出通道；第三或第四个通道是不需要的．这个事实，反映着光子的一个基本性质．正交的光子偏振态有许多对，而你却不能找出三个相互正交的光子偏振态来．此点可作一几何学的类比:在n 维空间里，最多只有n 个矢量能够相互正交(即“垂直”).往后我们要研究一些系统，其态的全集是由更多（甚至是无限多）的态组成的，而

每一态均可选取与集内的其它各态相正交.

表 6-2 量子力学的一些概念和定义

概念	一般意义	偏振光子的例子
分析器	一个既定物理系统中的分析器，是一种有着一个输入通道和两个或更多输出通道的器件，从而： 1. 当无论什么样的射束进入输入通道后，诸输出射束强度之和，跟输入射束的强度相等. 2. 若让分析器某一特定输出通道(比如j 通道）中的射束，进到在各方面全同于此分析器的第二个分析器中，则第二个分析器的输出将全部出现在同样的j 通道中.	用方解石制成的xy分析器，有着一个输入通道和两个输出即x 和y 通道.其性质极其近乎于： 1. 当任一束光子进入输入通道后，两输出光束的强度之和，跟输入光束的强度相等. 2. 若让分析器y 通道中的输出光束，进入第二个xy分析器，则第二个分析器的输出全都在y 通道中.
投影器	一个特定物理系统中的投影器，可用分析器制得，只要挡住所有其他输出通道，而只留下一个通道，比如j 通道就行. 这个器件便叫做j 投影器.	y 投影器可用xy分析器制得，只要挡住x 输出通道就行.
系统态的确定	如果j 投影器的输出强度等于输入强度，则输入系统便是处于j 态的.	如果y 投影器的输出强度等于输入强度，则输入光子便是处于y 偏振态的.
投影几率	假定已知输入射束是处于k 态的.(例如，它可能来自一个k 投影器.)现让此射束通过一个j 投影器. 则相对强度（输出强度)/（输入强度)，就叫做从k 态到j 态的投影几率. 实验结果：从k 态（输入）到j 态(j 投影器的输出)的投影几率值，跟从j 态（输入)到k 态(k投影器的输出)的投影几率值一样.	实验结果：从y 态到y'态的投影几率是$\cos^2\theta$.此θ乃是使y 投影器成为y'投影器时所应转过的角度. 作为一般表式的$\cos^2\theta$,意味着从y'态到y 态的“反向”投影几率值，也是$\cos^2\theta$.[$y\to y'$意味着$\theta\leftrightarrow-\theta$以及$\cos^2(-\theta)=\cos^2\theta$.]
正交态	按定义，若从一态到另一态的投影几率为零，则两态是正交的.	偏振态x 和y 是正交的，因为已知入射光子处于x 态，故y 投影器的输出为零，反之亦然.
态的全集	如果从分析器各个输出通道射出的粒子总数，等于进入输入通道的粒子数，则由此分析器所定出的态集是完全的.	x 和y 偏振态集是完全的，因为从xy分析器两输出通道射出的光子数，跟进入输入通道的光子数相等.

表6-2列出了本章所介绍主要量子概念的简明定义，并用光子偏振的具体例子予以说明.

§6-7 量子态

现在我们能够以光子的偏振态为例，对量子态的含义下一个稍许精确些的定义了. 这个定义，深深根源于原子、亚原子和“基本”粒子的性质，也根源于我们研究这些粒子的经验. 有两个特别重要的性质，是大多数这种系统所共有的：(1) 分立性（能把某一类粒子跟其它各类粒子区分开来），(2) 全同性（某类中的所有粒子相互之间是根本等同的）. 对量子态的定义，主要根据的就是这两个性质.

假定我们建立起一个“工厂”(一条生产线)来产生x-偏振的光子. 利用这个工厂，我们才得以对这种偏振光子进行实验. 如果仅能提供单个光子，那么无论是这工厂还是随后进行的实验，都将无从起作用了；我们绝对需要的，就是从工厂取得全同的光子流.

用“工厂”来产生许多全同的系统，这种说法似乎太人为化了，但确是量子物理真实实验的典型写照. 大多数在原子尺度上进行的实验，都含有大量的粒子. 譬如研究电子-质子散射，我们就不会只投射一个电子到一个质子上（即使这是可行的），去观察电子是如何偏折的. 还有，我们也不可能一次又一次地拣起这同一个电子，并把它掷到同一个质子上，如象人们用宏观物体进行类似实验时所能做到的那样. 相反地，我们是准备了一束电子，把它射向含有许多质子的靶上，而来观察有多少电子偏过了各种角度. 这样的实验，何以能告诉我们单个电子-质子相碰撞时的种种表现呢？回答是，就我们所知，每个电子跟所有其它电子都是根本全同的；在最精密的实验精度内，任一电子都和其它电子一

样，有着完全相同的质量、电荷、等等①. 质子也是互相全同的. 这样，如果电子束是经过仔细准备的，于是就有，比如说10^{10}个具有一定能量的电子投掷到靶上，并对其中的10^{6}个作了探测，那么，这个实验就给我们带来了一个电子和一个质子相互作用的信息.

由此可见，量子态的概念是直接建筑在：一给定种类的根本全同的粒子，其存在并可供利用的粒子数，几乎是无限的.然而，要具体规定一个量子态，却还需要有别的信息. 当两个自由的电子具有不同的动能时，它们就处在不同的量子态了. 不难设计一个实验，把比如各由十亿个电子构成的两种样品区别开来，一种样品的每个电子动能为1MeV，另一种样品的每个电子动能为10MeV.而只有当我们对一批电子的状况，能明确到这是唯一的、且能与其他所有状况相区别的地步，才能说这些电子处于一个确定的量子态.

大致说来，能量是表征量子态的一个重要参数，但难说是充分的. 例如具有相同动能的电子，如果运动方向不同，就要属于可予区别的不同状态了. 那么，能量和运动方向一起使用了，是否就充分了呢？否！电子还有一种叫做自旋的性质，即内禀角动量，而对于物理上特定的轴来说，自旋具有两种不同的取向. 自旋取向不同的电子，在物理上是可以分离开来的. 然而就人们所知，却没有什么办法能够把能量、运动方向、自旋取向三者都一样的电子区别开来. 所以对电子而言，至少用这三个参数才能定出一类处于同一量子态的电子. 如此说，这些特征量，跟我们能够定出光子的一个量子态而使用的三个参数，即光子能量、方向和偏振，倒是近乎一样的.

① 不少人会说这是无谓的重复，本来诸如“电子”一词，按定义，指的就是一类互相等同的粒子嘛. 这里的关键在于，定义要对应于客观实际：自然界是展现着各类全同粒子的.

在我们定义量子态的时候，几率解释是很关重要的．作为一个例子，再来回顾一下光子偏振态的情形．尽管人们可以说，由给定光源产生的光子，全部处于某一偏振态，但却无法确定单个光子的偏振态．因为，比如任一个光子投向x-起偏振镜，且于另一侧的光电倍增管中记录到了一个记数，但由此却不能得出光子原来已是x-偏振了的结论．事实上，它可能来自一个产生圆偏振或椭圆偏振光子的工厂，甚或来自一个产生沿任何轴（只要不是y轴）线偏振的光子工厂．仅当从x-起偏振镜射出的全部光子束的强度，恰好是入射强度的时候，我们才能作出入射光子原是x-偏振了的结论．而对强度的测量，势必涉及对许多光子的检测．这样，一般说，人们就确定出了大量同等经历的粒子集合中，每一个成员的量子态．这种确定，意味着对此集合中的许多成员，进行了同样的测量．这就是为什么原子性粒子的全同性，会在量子物理中起着那么重要作用的原因．对各个粒子的测量，是集中在一次中完成的．在强光子束的情形下，我们无需使用光电倍增管，并且也不会明确地意识到我们是在测量各个光子的性质．然而，此种测量与长时间测量一束很弱光子的结果相同，这就表明，测量中所涉及的基本现象，就在于对各个光子的检测．

全同性和量子态的概念，对于哪怕是小如沙粒那样的宏观物体来说，一般就远不是那么清晰或者明锐的了．一颗小的沙粒，大约含有10^{20}个原子；这样的两颗沙粒，不管看起来如何相似，实际上含有完全相等的原子数，但此相似性是完全可以不予计较的；这里用不着严格的量子力学意义上的全同性．然而宏观尺寸本身，并不一定保证对系统的描述该是经典的．超导性和晶体管，就是只能用量子物理来解释的两个宏观现象的例子．

§6-8 光的统计性质与经典性质

由麦克斯韦总结出来的经典电磁理论，把光看作为振荡电场和磁场在空间传播所形成的电磁波．大家知道，这个理论对于光所产生的那些可以观察并可以测量的效应，作出了很好的说明．如果考虑的不是光，而是频率较低的电磁波，例如无线电波，电场的实在性也是无可否认的．这个振荡着的电场，能够操纵比如收音机天线中可运动的电子，迫使它们按着自己的频率来回振荡而造成一个小的电流信号，再经过放大，就使我们听到了广播节目了．

然而，本章的讨论清楚地表明，如果改用一个个的光子来描述事物，情形就变成另一个样子了.大家记得，从偏振现象开始，我们就以单个光子的偏振态这个说法，取代了在某个方向上的振荡电场．对处于某一偏振态的单个光子，来议论其电场矢量是无意义的；代之而起的，我们只是从作为单个粒子的光子，在穿过各种分析器时的透射情况，取得了偏振的操作上的定义．我们并不能确定出经典电场及其方向的性质，除非和我们打交道的光子数目十分巨大．这种情况，从前面介绍线偏振光穿过一片线偏振起偏振镜以考察$\cos^2\theta$透射定律的那些实验中，大家已经明显地看到了．

我们所以选用偏振来讨论经典性质和光子性质之间的这种关系，是因为这现象十分简单，它只有两种基本的偏振态．然而，若要问及一般电磁波（在此以光为例）的其它经典性质，同样也会看到，这些性质也只在涉及大量光子的情形下，才有意义，并且是可以测量出来的．这一点，对于任何波动都具有的最基本性质(频率和波长)来说，尤其是这样．单个光子是谈不上颜色的．所谓“单色”光，乃是有着几乎同样量子能量的一束光子，而一个

测量此单色光波长的实验，就意味着让数目达到天文数字的大量光子，去通过一个衍射光栅或别的分光器件，而在探测器的表面上散布成为光谱．这个探测器，可选用一块照相底板，以累集实验的结果．测量底板上的曝光密度，就会得出一条圆滑的密度曲线，其轮廓便表征着该光的光谱．而定出此密度轮廓上最大值的位置，便可测得“此光的波长”了．倘若不用光子流，我们也能从逐个光子的计数中，慢慢地得出这个轮廓来，即随着所计次数的增加，轮廓便慢慢地显现出来了．由这类实验即可断言，光谱的明确轮廓事实上乃是大量光子的产物，而单个光子的行为却是无规的，因此，从这个意义上我们只能说，光子的行为是统计性的．

至于别的粒子，波长同样是它的一个明确性质，但也只能以大量的统计试样来说明才行．而且对这类粒子的波来说，甚至还无从赋予什么具体的宏观性质，如同光束之电场或磁场那样．于是可以得出结论说，波性乃是大量全同粒子的几率性或统计性品质的表现，只此而已矣！这便是我们理解物质之波性的关键要点所在．

§6-9 小结

在结束本章之前，不妨回顾一下我们对量子态的一般认识：量子态是就单个粒子而言的．因此，倘若说一束光处在x偏振的量子态，那就不是严格正确的了．另一方面，要想断言“一个光子是处于x偏振态的”，那就应该事先验明，同一光束中的许多光子都是如此偏振的，而我们所说的那个特定光子，即取自其中．

可提出一种反对几率解释的意见．试再回到图6-4(a)中用两个顺次排列的线偏振起偏振镜，进行$\cos^2\theta$透射定律的实验上来．为具体起见，假定第一个起偏振镜A的透射轴是平行于x轴的，第

二个起偏振镜B的透射轴处于另一方位，但并不与x轴相垂直．那么，入射到B上的光束，该说是由同样办法制备的全同粒子，即x-偏振的光子组成的了．然而大家知道，并不是所有的入射粒子都是从B射出去的；在一些粒子透过起偏振镜B的同时，其它粒子就都被吸收掉了．那么，这些粒子在经受同等处理时的表现并不等同．又何以能称之为“全同”粒子呢？

全同一词用在下述意义上是合适的，即在一些实验中，粒子的行为确实等同．我们正是用这类实验来定义量子态的．当把某一量子态的粒子用来测试该量子态时，就会以它们的等同行为证明这一点．但在其它许多实验中，处于某一量子态的粒子，其行为却并不是等同的．在这些实验中，我们简直不能对各个粒子作出预言．可是，只要知道了量子态，那就能够对一个实验的各种可能结果的几率，作出肯定的陈述了．

现在，让我们回到量子态的一般定义这个问题上来．人们怎么会知道，对于毫不含糊地规定出某系统量子态而作的描述，到什么时候就足够了？我们怎能肯定，某个尚未被实验检测出来的决定性特征，并没有被遗漏在该描述之外？当然不能肯定．一些新的类别，有时是有根据的推测和验证性实验相结合的结果．电子“自旋”角动量的发现，就是这种过程的一个例子．历史上，在量子力学的发展中，大部分工作就是要找出那些能够定义量子态的物理量（有时称之为可观测量），以及这些可观测量对特定量子态所取的值．往后大家就会看到，角动量就是能定出原子状态的一个重要量．束缚态的角动量，像能量那样也是量子化的，即限于取规定的分立值；角动量的诸特定值，是由“角动量量子数”来指定的．有些用来定义量子态的可观测量，是和熟知的经典量相对应的，诸如角动量；而其它的一些则要涉及全新的、纯量子力学的概念．偶尔也有这样的情况，某些性质原以为是属于描述量子态的，后来才明白是无关的或无意义的．有时，量子态的一

个或几个性质并不是分立的，而是能在连续的范围内取任意的值，例如自由粒子的动能，便是这样.

总之，人们并不能肯定，在一个足以毫不含糊地确定出量子态的描述中，还要进一步包含哪些性质，还要排除掉哪些性质. 对某个系统来说，这些新的分类办法，来自推测、直觉和灵感，也来自数学上的论证、理论上的论证以及对称性的论证. 然而，不管这些分类法的来源如何，它们最终都要在经验范围内接受考验.

附录：偏振光及其产生方法

§6A-1 产生线偏振光的方法①

怎样产生处于某种线偏振状态的光子呢？此处采用光之经典描述的电场和磁场矢量，来处理这个问题. 在正文中，我们应用偏振光的产生方法和检测方法，对几个简单实验进行过经典分析(场)和量子分析（光子）的对比.

线偏振波的经典描述 依照经典描述，电磁波是由电场和磁场构成. 在空气或真空中，在远离波源的地方，电场矢量及磁场矢量是和波的传播方向垂直的. 一些特殊的情形是："波阵面"(例如最大电场矢量在某一瞬时所组成的曲面)为平面的平面波. 而电矢量处处平行于空间某一固定直线的平面波，则是线偏振平面波. 图6A-1所画的便是线偏振平面波的一部份. 在空间的每一点，磁矢量都是与电矢量相垂直的. 往后，我们只用电矢量来描述线偏振，而不再提及始终跟它在一起的磁矢量了. 在空间每一定点处，

① 对偏振光的经典理论及其实际应用，下述参考书作了精要的介绍：W.A.Shurcliff和S.S.Ballard: *Polarized Light*（1964年新泽西州普林士顿城D.Van Nostrand出版的 Momentum Book*7）.

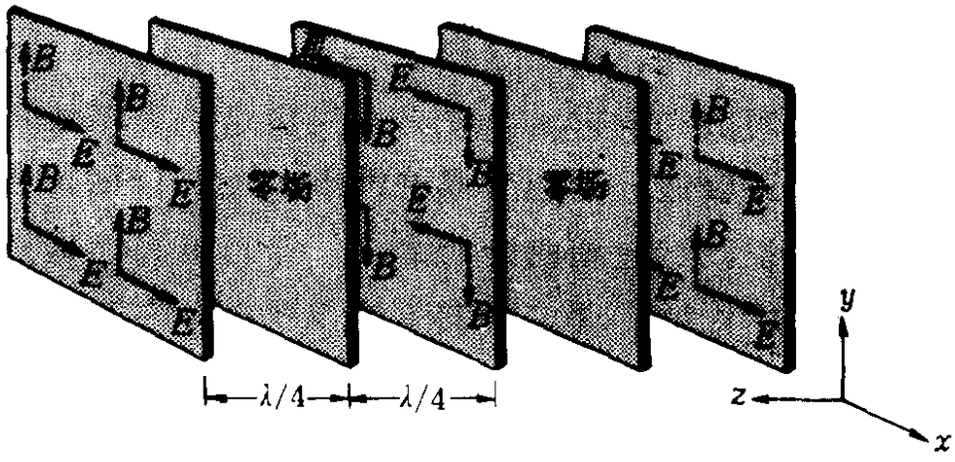


图 6A-1　线偏振波在某一瞬时的一部分图形，示出了几个等相面上的电场（实线箭头）和磁场（虚线箭头）.这整个图形沿着正 z 方向传播.

线偏振平面波的电矢量随时间进行着往复振荡，而振荡所沿直线的取向，就叫做偏振轴. 关于线偏振波的经典描述，就说这些.

反射产生线偏振　有一种简单而实用的方法，能够产生出沿着特定偏振轴的线偏振光来，其根据在于，不同的偏振波在诸如玻璃这种电介质表面上，有着不同的反射特性. 非偏振的入射光从玻璃表面反射以后，就成了部分偏振的光束（图6A-2）. 在反射光束中，平行于玻璃表面的电场占有优势. 有一个特殊的入射角，能使反射线与折射线相垂直，在此情形下，反射光束成为完全偏振的了，其偏振轴平行于玻璃表面. 这个使反射光束成为全偏振的特定入射角，叫做布儒斯特角（图6A-3）.不同成份的玻璃（折

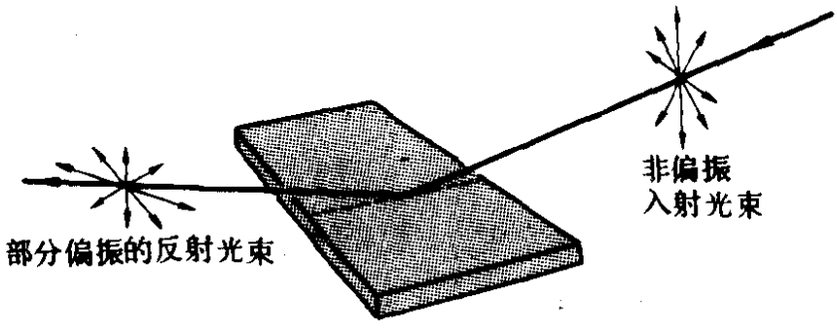


图 6A-2　在电介质表面的反射，产生部份线偏振.

射率从1.49至1.90)，其布儒斯特角均近于60°.把经典电磁理论应用于空气和玻璃交界面处的边界条件，就能对此偏振现象作出说明．从这个意义上说，由反射产生的偏振，尽管还有点不方便，却是此处所举的各种方法中，理解得最为透彻的一种．

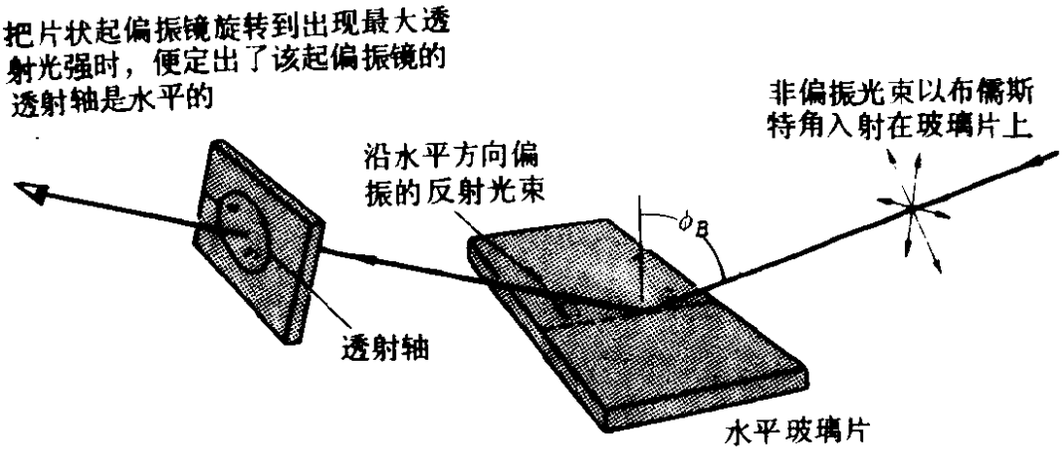


图 6A 3　在布儒斯特角反射下的完全线偏振．片状线偏振起偏振镜透射轴的确定．

用片状起偏振镜产生线偏振　市面上出售的一种标有偏振片的塑料片，它只让沿某一特定偏振轴的偏振光透过．当非偏振光入射到这种片状起偏振镜后，透射光便是线偏振的了，其电矢量所沿的方向，就叫做该起偏振镜的透射轴．现让线偏振光入射到这个偏振片上．那么，当透射轴平行于入射光的偏振轴时，透射的光强便最大了（图6A-3)．在此情形下，市面出售的片状起偏振镜一般可以透过入射光强的70～85%．如果透射轴垂直于入射光的偏振轴，则透过的光强为最小．此时所透过的，一般要少于1%.当偏振轴与透射轴的夹角处于这两者之间时，所透过的光强占入射光强的比率，也居于上述两极值之间(参阅正文的图6-4b)．在市面出售的片状起偏振镜上，透射轴的位置已经标好了．如果这个标志刻线看不见了，你可用已知偏振轴(例如由反射产生)的偏振光，来定出它的透射轴（图6A-3)．

对于线偏振光的定性实验来说，片状起偏振镜是最简单又最

方便的器件了．一英寸见方的一片，只值几分钱．然而对于定量实验来说，市面出售的片状起偏振镜，却有几个缺点：它对平行于起偏振镜透射轴的入射线偏振光强，要吸收掉可观的比例（15～30％）．而且，即使在理想的使用情况下，片状起偏振镜对垂直于透射轴的偏振分量，也是吸收而不是将它分离出来．若使用较昂贵的方解石晶体，就会大大克服掉这些缺点．

用方解石晶体产生线偏振　一种叫做方解石的透明晶体，其折透率对于两个垂直的偏振分量来说，是不相同的．这个性质，叫做线偏振双折射．可以把一块方解石晶体进行这样的切割和抛光，使得一束任意偏振的入射光，被分开（“分解”）成两束光，它们的偏振方向相互垂直，且在晶体内按不同的方向传播（图6A-4）．它们的偏振轴，可用晶体的晶轴来确定．当使用细的入射光束时，就可以区分开这两个分量了．这种把入射光束，分解成偏

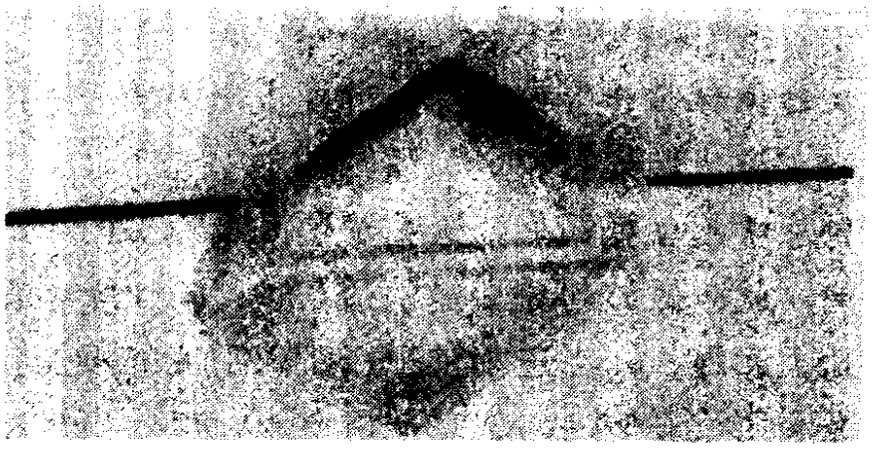


图 6A-4　天然方解石因双折射而产生的双重像照片

振方向相互垂直的两光束的器件，就叫做线偏振分析器（图6A-5至6A-7）．把一隔板置于分析器的两透射光束之一中，则分析器就成为一个线偏振起偏振镜了（图6A-8及6A-9）．如果入射的线偏振光，其偏振轴与两透射光之一的偏振轴一致，那么入射光就能完全由这个通道透射出来了．

通过对晶体表面进行光学研磨、抛光和敷层，能使方解石分析器透过的两束出射光强，占入射光强的比率近乎为100％．这种

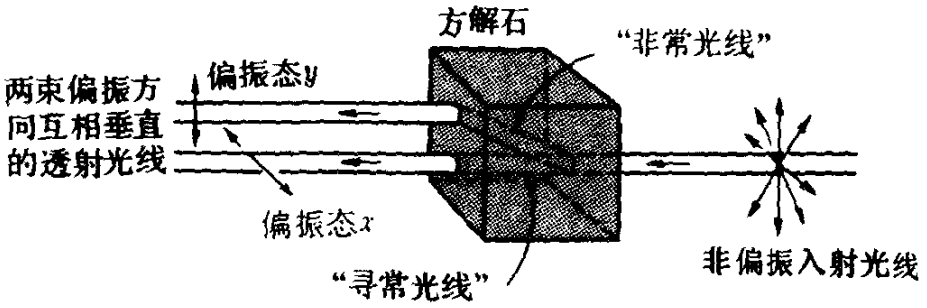


图 6A-5　方解石分析器的示意图，器件处于此方位时，就叫做xy分析器.

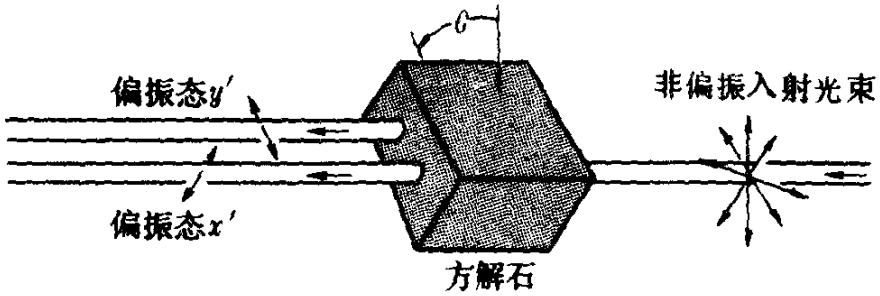


图 6A-6　一个$x'y'$分析器

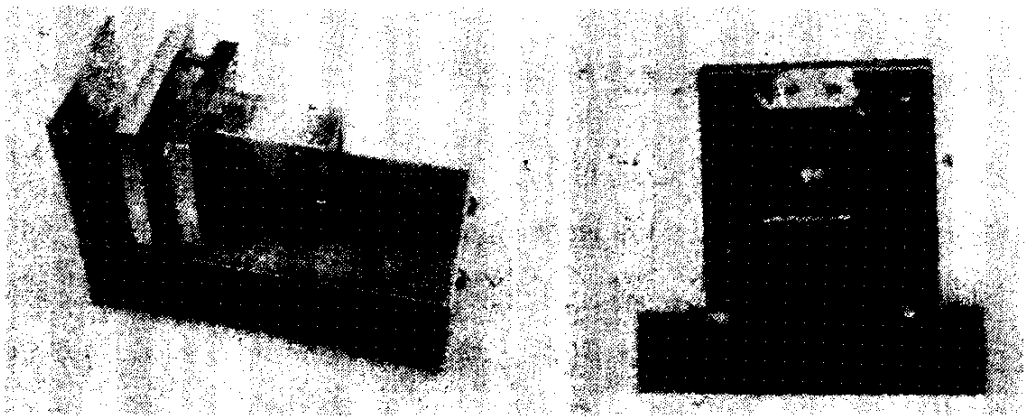


图 6A-7　方解石分析器的照片．右边的照片示出了两个分开的光束（在此特定的分析器中，是水平地分开的）.

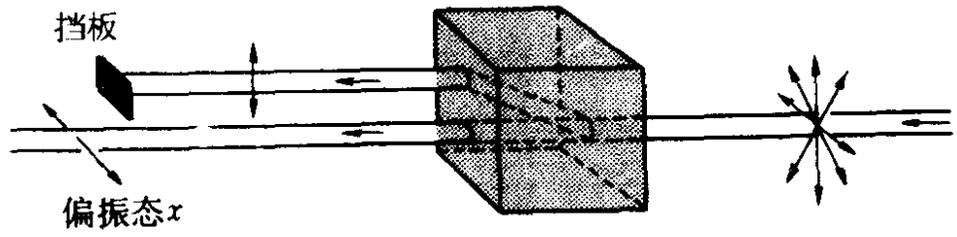


图 6A-8　方解石 x 分析器（正文中也叫 x 投影器）的示意图.

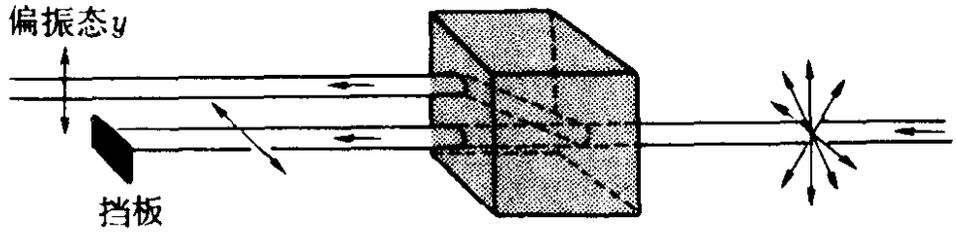


图 6A-9　方解石 y 分析器（正文中也叫 y 投影器）的示意图.

分析器的价格，可与一块高质量的手表相比.(而用于定性实验的一小块具有解理面的偏菱形方解石，价格就大不一样了，它不足一元钱.)高质量的分析器，能把全部入射光都提供在两个输出通道上；方解石本身只分开（分解）光，而不加以任何损害.

§6A-2　产生圆偏振光的方法

经典的圆偏振波乃是这样的一种波，在空间任一点处，其电矢量的大小恒定，并以匀角速度描绘出一个圆.(磁场矢量与此一样).圆偏振有两种形式，对应于两种可能的旋转方向，分别称为右旋圆偏振和左旋圆偏振. 然而，究竟何种旋转方向称为左旋，何种称为右旋，并没有统一的叫法. 此处采用的是：如果我们面对着光源看，在任一点处凡电矢量作顺时针旋转的波，就叫做右旋圆偏振波（图6A-10).反之，作逆时针旋转的，便叫做左旋圆

偏振波，按照此种规定，右旋圆偏振光所带有的角动量分量，与传播方向相反，而左旋圆偏振光所带的，则与传播方向相同[1].

按经典的考虑，圆偏振光可视为两个沿相互垂直轴（例如 x 及 y 轴）线偏振的光叠加而成的（图6 A-11），且两振动间的位相差为90°.根据这个性质，用一个线偏振起偏振镜和一种叫做四分之一波片的器件，就能形成一种产生圆偏振光的简单方法了.

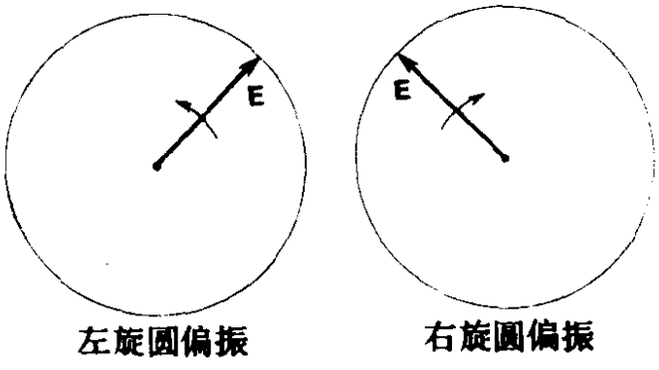


图 6A-10　用经典电矢量来说明圆偏振. 此图所画的两种情形，其电场是观察者面对着光源时确定出来的（光束的传播方向，垂直穿出纸外而指向读者）.

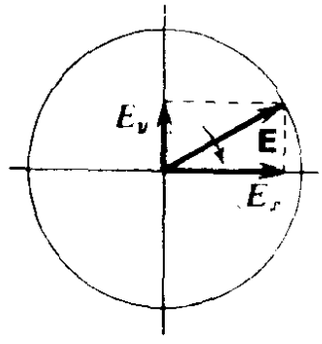


图 6A-11　圆偏振可视为两个在时间位相上相差90°的线偏振电矢量叠加的结果.

四分之一波片　在本附录的第一段中，我们介绍了双折射方解石晶体的某些性质，并介绍了一种切割该晶体的方法，使之成为一个线偏振分析器. 对同一材料的不同晶体学切割方法，将导致不同的透射性质，适于作各种不同的用途. 有一种特定的切割方法，使得在垂直入射的情形下，能使两光线都不发生折射，但却具有不同的传播速度. 这两光线的偏振是相互垂直的，这在前面已经应用过了. 其中，一条光线传播得快些. 它的偏振轴便叫

① 这种规定，与经典光学原有的规定一致，例如在Shurcliff及Ballard书中（见前注）所用的，就是这种规定. 在粒子物理的研究中，最常用的规定与此相反，也为《费因曼讲义》第三卷中所采用. 但我们主要关心的，只在于存在着两种基本的偏振态. 我们固然应注意两种规定的区别，但这不是目前所要讨论的重点.

做晶体的快轴，而另一条光线的偏振轴，就叫做慢轴．依照这种样子切割的晶体，能够制成极为有用的器件，即四分之一波片和半波片．我们将用完全经典的语言，来介绍这些器件．

试考虑一条线偏振光，垂直入射到按上述样子切割的晶体上．此光从晶体射出时，其在“慢”轴上的电场分量比“快”轴上的分量，要推迟一段时间，至于时间推迟了多少，则由晶片的厚度所决定．而此时间上的推迟，就相当于在两出射光线间有位相上的差别．于是，方解石的净效应，就在于改变了两垂直偏振分量间的相对位相．只要恰当地选定方解石晶片的厚度，我们就能使某频率的光获得所需要的位相移动值．最常用的有两种厚度，一是产生180°位相角移动的所谓“半波片”，另一是产生90°位相角移动的所谓四分之一波片．当然，光的频率不同，位相移动值也各异．四分之一波片所适应的频率范围，较之片状起偏振镜和方解石分析器要狭窄得多．但这并不算是严重的缺点，因为如果需要的话，我们可以用近乎单色的光束来做实验．

现让一个四分之一波片处于这样的方位，使其快轴和慢轴分别指着 y 方向和 x 方向，而让入射光具有45°的线偏振方向（图6A-12）．在光穿过四分之一波片之后，“快”光由于在晶体中的速度不等于 c，而获得了某个额外的位相 ϕ．但慢光却有一个附加

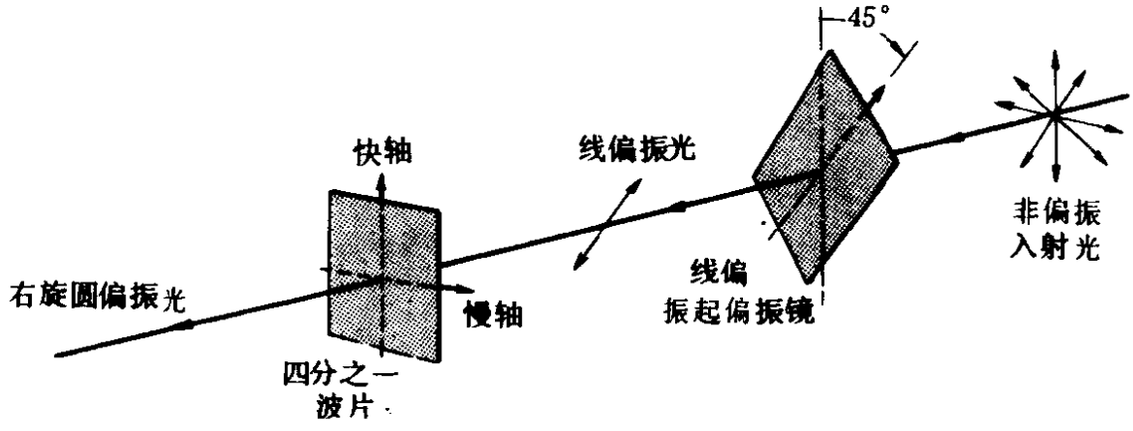


图 6A-12　用一个线偏振起偏振镜和一个四分之一波片来产生右旋圆偏振光．

的位相．于是出射波便成为右旋圆偏振的了（图6A-13）.这样，四分之一波片就能把一个特定的线偏振波，转变为圆偏振波．若配合使用一个线偏振起偏振镜，那就能把非偏振光转变为圆偏振光了．一种在市面上供应的圆偏振起偏振镜，就是由一片四分之一波片，和一片恰当安置其透射轴的线偏振起偏振镜，结合而成的．

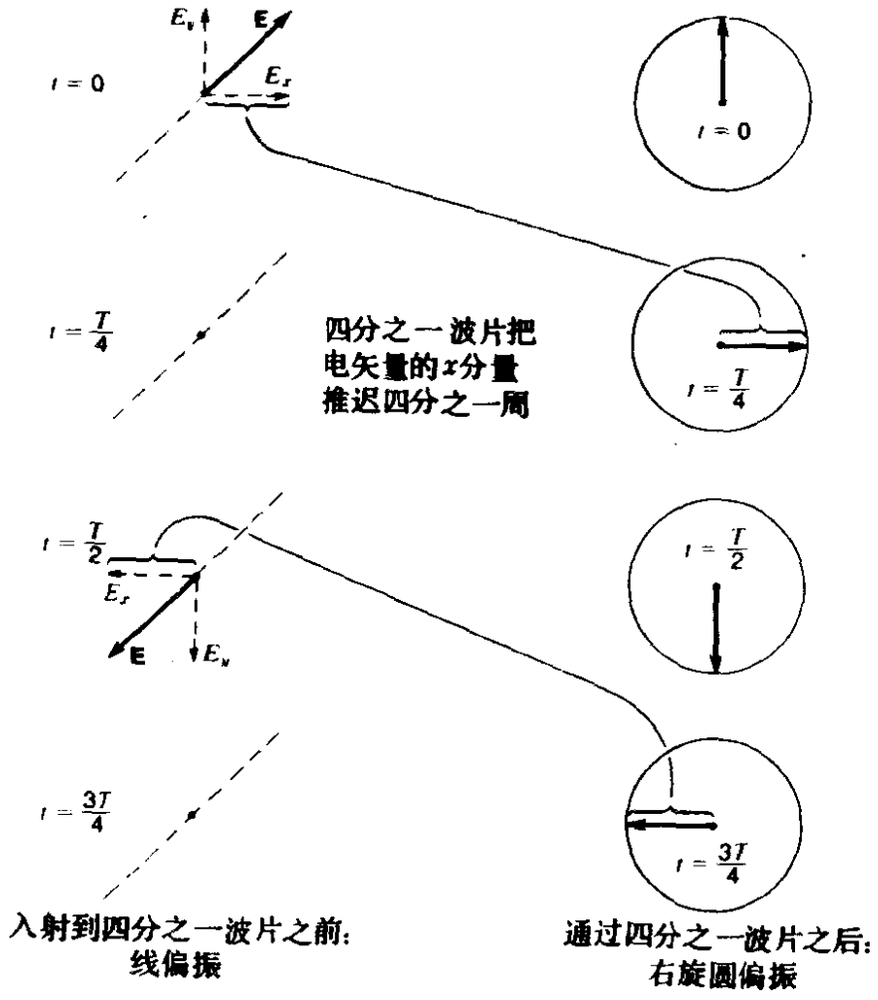


图 6A-13　用四分之一波片来产生右旋圆偏振．按波的每四分之一周期，画出了电矢量在进入四分之一波片以前和以后的情形．电场的x分量(相对于y分量）滞后了四分之一周期，从而产生了圆偏振光．（光线是朝着读者射出的；T＝波的周期.）

圆偏振分析器　四分之一波片还能把圆偏振光转变成线偏振光．当圆偏振光入射于四分之一波片后，射出的乃是线偏振光，

主偏振轴的方位依入射光为右旋或左旋圆偏振而有90°的差别.这个在线偏振和圆偏振之间易于变换的方法，就使我们能以设计出圆偏振分析器来了（图6A-14）.此分析器中的第一个四分之一波片，将把R光转变成y光，把L光转变成x光．而方解石xy分析器，又把这两束光在实际上分开来了．最后，第二个四分之一波片则把y光重又变回到R光，把x光变回到L光．这总的效果．便是把任一入射光分离成它的R分量和L分量了．读者不难自行验明，入射到RL分析器上的x偏振光子，平均说来，将被均等地分入到两个输出通道之中去了．

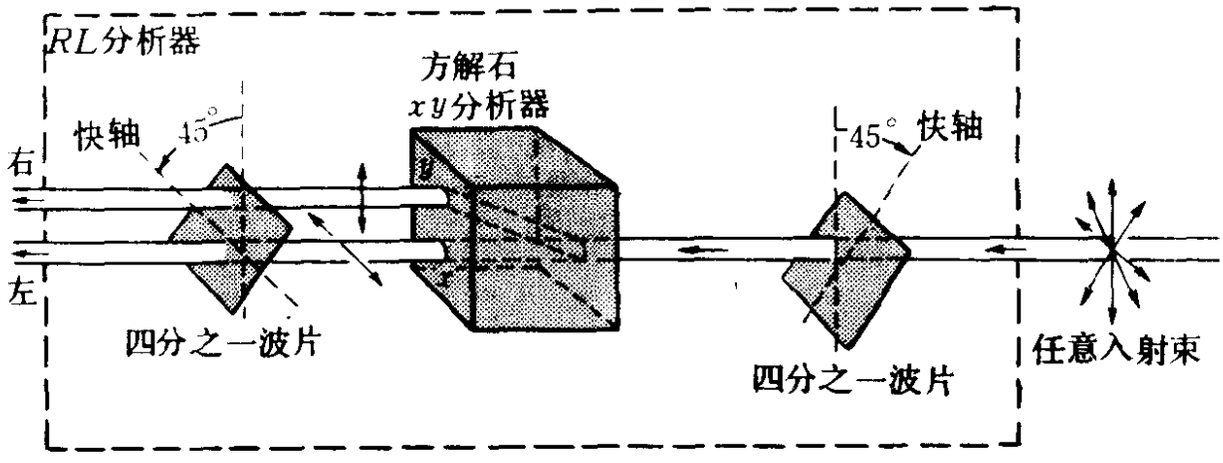


图 6A-14　圆偏振分析器的一种可能设计方案．

上面是应用方解石的线偏振双折射，来制成的分析器．还有一些晶体具有圆偏振双折射的性质；这类晶体能把入射光分离为两束，其一是左旋圆偏振光，另一是右旋圆偏振光．石英便是这类材料的一个常见例子．恰当地切割出石英片，并相对入射光而置于恰当的方位，那么，右旋和左旋的圆偏振光便从不同的路径穿出来了．这样的一片石英，也能制成“RL分析器”.但实际上，右旋和左旋的圆偏振光，在石英内分开的角度很小．所以，只能在光束方向上用较长的一块石英，才能使两束光足够地分开来．

因此，用四分之一波片和方解石来制作RL分析器，费用就便宜些了.

以上完全是经典的叙述. 虽然如此，若依光子图象来转述时，则RL分析器就可用来规定圆偏振的量子态，正如用xy分析器去规定线偏振态一样.对于强度为I_0的某光束中的光子，若要说它们是处于量子态R的，则只有当此光束通过RL分析器后，在R通道里的强度为I_0，而在L通道里的强度等于零时才行. 验明光束处于L态的手续，与此类似.

建议做几个线偏振光的实验

要对光子的偏振态作出简明的描述，只要配以一些易于对偏振光子束进行观察，并易于操作的实验就行了. 这里所需的设备简单、便宜，而所做的实验又令人感到有趣. 当你做了下面建议中的某些实验，以及你随之而想到的其它一些实验，那就会增进你对本章内容的理解了. 多数实验需用到三个线偏振片，每片2cm大小，不超过几分钱. 最后的两个建议实验，需用到一或两块天然方解石；一块1cm大小的“解理菱体”，不超过一元钱. 此处所建议的实验，是William A. Shurcliff与E.F.Taylor（本书著者之一）共同编写的.

1. 眩光的减弱

透过一片线偏振起偏振镜，去看从一个相当平的表面射来的斜反射光，比如45°的斜反射光. 试在起偏振镜自身的平面内，慢慢地旋转此镜，则

反射光有何变化？

如何将此效应用于眼镜，以减弱在日光下驾驶汽车时，路面射入眼内的眩光？

用实验来确定一下，这样的眼镜是否能减弱来自汽车的油漆表面、来自玻璃表面、来自无漆金属表面的眩光？

2. 水不见了

在桌面上倒一点水，并找到从这个小水坑反射来的亮光．试透过一片线偏振起偏振镜，来观察此水坑．

旋转此镜，能使你看不见此水坑吗？

试问，最不易看见水坑的情形，是直接往下看的时候？或是几乎水平地沿着桌边看的时候？或是在某一中间角度看的时候？

3. 偏振的天光

透过一片线偏振起偏振镜，去看明亮的兰天．试在此镜的平面内，慢慢地旋转它．

在旋转此镜时，是否看到天空的亮度也随之而变？

你的答案，是否取决于所观察的是哪部分天空？如果这样，则何以一部分天空，会在这方面不同于另一部分天空呢？

能否用线偏振起偏振镜，来改善对云的摄影？

4. 透射轴

你当记得，线偏振光的电矢量，是沿着一根垂直于光束方向的固定直线振荡的．在一片线偏振起偏振镜上，画一根与透射光电矢量平行的线，它就叫做此镜的透射轴．

怎样才能定出一片线偏振起偏振镜的透射轴？［提示：运用你在眩光减弱实验中的结果．忆及水平电介质表面的斜反射光，乃是电振动水平分量占优势的部分偏振光．］

从兰天来的光是在什么方向上偏振的？

5. “海丁格的掠笔画”

透过线偏振起偏振镜去看明亮的天空（最好是明亮的兰天）．拿住此镜不动，并透过它盯着看上10秒钟．然

后在它的平面内，非常突然地将此镜旋转90°.在旋转之后的最初半秒钟内，是否在你观察的方向上看见了一个微弱的淡黄色“蝴蝶结”?如果没看见，可请另一人来试试；不是每个人都能看见这个叫做海丁格掠笔画的效应的.

把起偏振镜再转过一个90°，掠笔画的方位是否不同了？

你能运用海丁格的掠笔画，直接由眼睛定出线偏振起偏振镜的透射轴吗？

6．透明度可变的窗

把两个线偏振起偏振镜迭放在一起．慢慢地在镜的平面内旋转一个起偏振镜．试用两镜的透射轴以及光的电振动方向，来解释透光的变化．

7．一个佯谬

把两个线偏振起偏振镜叠放在一起，使它们的透射轴成90°交角，也就是很少或没有光能穿过来．在这两者中间，插入透射轴处于45°的第三个起偏振镜，就象三明治中间的一片火腿似的.

何以在加入一个吸光的起偏振镜后，反而能透过较多的光？

当保持外面两片（面包）的方位不变，而在镜的平面内转动中间那片（火腿）时，你能对透射光的变化作出解释吗？

8．偏振光作为一种诊断工具

试将某些透明物，插在两个线偏振起偏振镜的中间，两镜是正交的(即透射轴成90°交角)，或不正交的．建议选用的透明物有：塑料尺，三角板，分度规，Scotch牌胶带，钱夹上的透明片，眼镜架.

当转动夹在两正交起偏振镜中间的这类塑料片时，你会看到什么情况?(其中一些效应只能用圆偏振光去解释。)

如果把夹在两正交起偏振镜中的厚塑料片弄弯，你会看到什么情况？（玻璃工人就是运用两正交的起偏振镜，来检测玻璃器皿中尚未解除掉的应力的.）

9．方解石

在一张白纸上弄个小黑点，或者，在黑纸上弄个小白点就更好．把方解石晶体放在纸上盖住小点．通过一片线偏振起偏振镜来观察透射光，并分析你所看到的情况．

方解石对于入射的非偏振光有何效应？

10．两块方解石晶体

试将两块方解石迭在一起(即串联起来),置于纸上，并观察纸上的小点．你预计会看到多少个小点?

史密斯说:“第二块方解石将把第一块方解石分开了的两束光，进一步分得再开些．因此，通过两块方解石将仍然看到两个小点.”

布朗说:“史密斯大致是对的．来自第一块方解石的两束光将透过第二块方解石．但这只是两块方解石按同样方位串联的情形．否则，将没有任何光束透过第二块方解石．这即是说，当第二块方解石处于某一方位时，你将看到两个小点；而在所有其它方位时，就看不到小点.”

琼斯说:“不对．第二块方解石要把第一块方解石所透过的每一光束，都一分为二．所以通过两块方解石，将总共看到四个小点.”

格林说:“你们全都错了．第二块方解石只是把第一

块方解石所分开了的两光束，再行合并起来而已．通过两块方解石，你就只会看见一个小点．”

你在没有取得第二块方解石来进行试验的情形下，就能断定通过两块方解石会看到多少（零、一、二或四！）个小点吗？对你所论证的某些中间阶段，试用一块方解石以及一个或两个线偏振起偏振镜，来作出验证．

习　题

6-1 *鉴定光子的量子态*　从一台复杂的光学仪器中，发出了一束可见光。把一片理想的线偏振起偏振镜置于该光束中，你发现当镜处于某一方位时，透出的光是兰光．若将此镜从此方位绕光束转过90°，则透射光就是红光．用光电倍增管已经验明，兰光强度加上红光强度，与原入射光强相等．

(a) 此光束中的光子处于单一的量子态吗？

(b) 对光束中的光子，作出符合上述结果的最简单描述是怎样的？

(c) 采用哪些附加实验，就能验核出你为(b) 所作的描述是否是正确的了？

(d) 假定你为(b)所作的描述是正确的．试对产生这种光束的“复杂光学仪器”草拟出一种可能的方案．用你所精心指定的某种附加设备，你能否把输出光束分离成两束或更多束的光，而每束所包含的光子又是处于单一量子态的？

6-2 *运用xy分析器进行诊断*　把方解石xy分析器置于不同的单色光子束（即所有光子能量都一样的光束）中．分析器可绕光束旋转．

(a) 对于光束A，分析器处于某方位时，y通道输出的强度为I_0，而x通道的输出为零．当分析器绕光束旋转时，试指出两通道输出的强度各如何．

(b) 对于光束B，分析器处于任何方位时，两输出光束的强度都相等．对于射入分析器的光束，你能作出什么（或哪些）结论？

(c) 对于光束C，从x和y通道输出的每一光束强度，都随分析器的方位而变，并且没有一个方位能使任一通道的输出为零．对于射入分析器的光束，你能作出什么（或哪些）结论？

6-3 *射在一些检测器上的光子通量* 从远处点光源射来的可见光，可以粗略地用“光子通量”来量度它；而光子通量，乃是在垂直于观测点至光源连线的单位面积上，单位时间内所穿过的光谱可见区内之光子数．光子通量的cgs单位，是每平方厘米每秒的光子数．人眼对光的响应，大抵呈对数的关系，所以，如果光子通量的比值一样，那就会认为表观亮度的差值也一样．这是天文表观星等标度的基本内容，而在此种标度中，每减少一个星等，相当于光子通量增加为$10^{0.4}$倍．（所以，若相差五个星等，就对应于光子通量的倍数为100．）尽管制定这种标度，是为了应用于肉眼观察和描述点光源（即恒星和行星）的，但它已经非常之精确，且已推广到对眼睛很感吃力的那些物体，也已推广到被肉眼看成是扩展光源的月亮及太阳了（亦即它们并不是不可分辨的“点”光源）．若两个物体可见光的光子通量为J_1和J_2，目视的表观星等为m_1和m_2，则它们满足的方程为$m_1-m_2=-2.5\log(J_1/J_2)$，或者$J_1/J_2=10^{-0.4(m_1-m_2)}$．这种表观星等标度是很合宜的，因为巨额的光子通量可以调节成比较适度的星等差了，这在下面的习题中即可看到．

(a) 太阳的表观星等m是-27，月亮的为-11．试问，来自月亮的可见光光子通量与来自太阳的可见光光子通量之比值为何？

(b) 可以利用太阳来为星等标度定标．在可见光区域，太阳给地球每平方厘米表面大约投送1cal/mim．（这大约是$4.4\times10^{17}\,\mathrm{eV\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}}$．）试将它转算成可见光光子通量．在光谱的可见光区域内，可用5000Å作为平均波长．试利用(a) 中的比值，求来自满月的光子通量．

(c) 在第一批使用星等标度的物体中，金星（在最明亮时）的$m=-4$；典型的亮星具有$m=+1$，而肉眼所能看到的最暗星之$m=+6$．试求对应于这每种星等的光子通量．如果人眼在夜间看东西时，瞳孔所张的直径为6mm ($\simeq 1/4$英寸)，则一颗刚能被看见的星，每秒将有多少光子射入眼内？如果人眼在处理光信号以前，需有0.05 s 的“累计时间”以积聚光子，则用于“检测”该星的光子有多少？

(d) 巴洛马山的200英寸望远镜，能够检测的最暗物体之$m=+24$．这类物体每秒有多少光子达于200英寸的主反射镜上？如果此望远镜所配用的探测器，积聚光子的累计时间为10^3 s (约15min)，利用于检测光信号的光子有多少？

6-4 *偏振光的经典描述* 此题将考察单色偏振光经典描述的某些特

性.[注：做本题时，最好参阅本章的附录.]

(a) 已知角频率为ω、沿+z方向传播的平面x-偏振波的电场为：

$$\mathbf{E}(z,t)=\hat{x}E_{xo}\cos(kz-\omega t+\delta_x)$$

式中$\omega=ck$. 根据经典电磁理论，平面波的强度是与电场矢量平方的时间平均值$\overline{E^2}$成正比的. 试证，x-偏振的平面波之瞬时值$E^2(z,t)$取决于z，但$\overline{E^2}$则与z无关. 证明$\overline{E^2}=E_{xo}^2/2$.

(b) 波的电场可用沿x'及y'方向的分量E'_x及E'_y来写出。试用x'及y'分量写出(a)中x-偏振波的电场. 计算$\overline{E_x^2}$及$\overline{E_y^2}$，并证明$\overline{E_x^2}+\overline{E_y^2}=E_{xo}^2/2$.

(c) 你大概已经认识到，(a)和(b)的结果乃是普遍规则的简单例子. 沿+z方向传播的、最普遍的单色平面波之电场为：

$$\mathbf{E}(z,t)=\hat{x}E_{xo}\cos(kz-\omega t+\delta_x)+\hat{y}E_{yo}\cos(kz-\omega t+\delta_y)$$

式中E_{xo}及E_{yo}为正值（或零）. 试就这个普遍的平面波，证明(i) $E^2(z,t)=E_x^2(z,t)+E_y^2(z,t)$，以及(ii)$\overline{E^2}=(E_{xo}^2+E_{yo}^2)/2$.因此，任何波动的强度，只取决于电场沿两正交方向分量振幅平方之和. 波的强度既不取决于两正交振动场分量的相对位相，也不取决于振幅E_{xo}及E_{yo}的比值.

(d) 但偏振态本身，却取决于$E_x(z,t)$及$E_y(z,t)$之间的具体关系如何. 试对上述$\mathbf{E}(z,t)$式中的下述各情况所对应之偏振态，作出尽可能圆满的描述. 这些情况，全都对应于线偏振态或者圆偏振态.(普遍的情形，则将对应于椭圆偏振态.)

(i) $E_{xo}\neq 0;E_{yo}=0$

(ii) $E_{xo}=0;E_{yo}\neq 0$

(iii) $E_{xo}=E_{yo};\delta_y=\delta_x$

(iv) $E_{xo}=E_{yo};\ \delta_y=\delta_x+\pi$

(v) $E_{xo}\neq E_{yo};\ \delta_y=\delta_x$

(vi) $E_{xo}=E_{yo};\ \delta_y=\delta_x+\pi/2$

(vii) $E_{xo}=E_{yo};\ \delta_y=\delta_x-\pi/2$

6-5 *序列投影* 一束y-偏振的光子，入射到两个顺序排列的理想线偏振起偏振镜上，如图所示。第一个起偏振镜的透射轴，与y轴成θ_1的角度，而第二个起偏振镜则成θ_2的角度.

(a) 在$\theta_1=0$时，穿过第一个起偏振镜的透射几率是多少？$\theta_1=\pi/2$

明何时）：

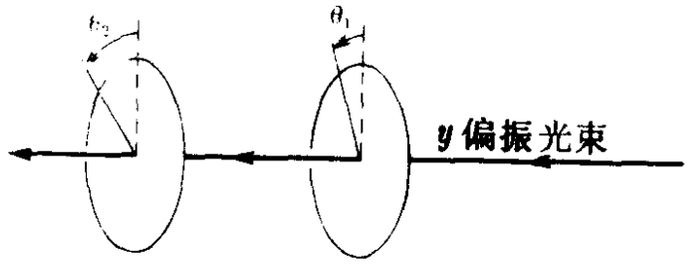
(b) 在下列情况下，穿过此两个起偏振镜系统的净透射几率是多少：

当 $\theta_1 = 0$ 及 $\theta_2 \neq 0$ 时？

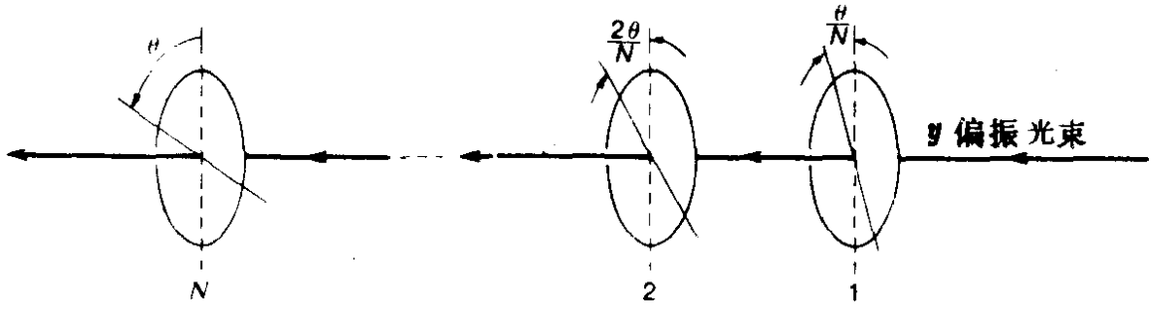
当 $\theta_1 = \theta_2$ 时？

当 $\theta_1 = \theta_2/2$ 时？

(c) 在 θ_2 固定为某值的情形下，试求出穿过此系统的净透射几率与 θ_1 的函数表达式。当 θ_1 为何值时，透射为最大？



6-6 线偏振转子　试考虑 N 个顺序排列的理想线偏振起偏振镜组成的系统，如图所示．第一个起偏振镜与 y 轴成 θ/N 的交角．其它每个起偏



振镜的透射轴，均与前一镜的透射轴成 θ/N 的交角．于是，最后一个起偏振镜的透射轴，就与 y 轴成 θ 的交角．一束 y-偏振的光子，入射在第一个起偏振镜上．

(a) 从最后一个起偏振镜射出的光子，其偏振态如何？

(b) 入射光子透过此阵列的几率为何？

(c) 当 θ 一定时，试求在大 N 极限情形下的透射几率．（记住，假定它们都是理想的起偏振镜．）

(d) 假定 $\theta = 90°$．那么（c）的结果，是否违背了我们关于 x-偏振态乃是与 y-偏振态相正交的这种理解，亦即是否违背了“当 y-偏振光束投射到 x 中时，其输出为零”的这一论述？

(e) 更实际一点说，假定此阵列中的每个起偏振镜，只在沿其透射轴偏振的光中通过了占 f 比率的光.(此时，仍然假定所有与该轴垂直的光，都被吸收了.)这将使(b)与(c)的结果有何变化？f 的典型值为0.5至0.9，取决于波长如何.(垂直方向上所透过的比率，典型值为10^{-2}至10^{-6}，也是取决于波长的.)

(f) (选作) 若 $\theta = \pi/4$ 及 $f = 0.8$，试求透射几率为最大时的 N 值.

6-7 *"建立统计学"* 一个进行计数的实验，其结果的百分比精确度，一般是随着计数的增多而增高的.(参阅§6-4.)某实验者，想用两个顺序排列的线偏振起偏振镜，通过在弱光强下对单个光子的计数实验，来验证 $\cos^2\theta$ 的透射定律.在给定光源强度的情况下，对 $\theta = 75°$ 的实验所用之时间，应比 $\theta = 15°$ 时要长久多少，才能使两种情形下的百分比精确度一样？

6-8 *验证偏振态* 在弱光强的计数实验中，进入到 xy 分析器中的，是一束微弱的右旋圆偏振光. 在某轮实验中，x-输出通道的计数是54个光子，而 y-输出通道则是46个. 于是实验者得出结论说，入射光束不可能是 R 偏振的，因为 R-偏振的光束，应在 x 和 y 通道中产生相等的强度.

(a) 试进行简要的（如果可能，则进行定量的）论证，实验结果与入射光束处于 R-偏振态，并不是不一致的.

(b) 你能提出别的什么样检测100个光子的实验，从而更加有说服力地证明入射光束是 R 偏振的吗？对你提出的实验，你所期望的结果是什么？这样的结果，能够肯定入射光束是 R 偏振的吗？

6-9 *从 R-偏振的光束得到 L-偏振的光束* 一位实验者，想从 R-偏振的光束得到 L-偏振的光束.

(a) 当把 RL 分析器插入光束时，则原始 R-偏振的光子，从 L 通道中射出的比率是多少？

(b) 若把一个线偏振起偏振镜插入 R-偏振的光束中，而由它所产生的光束来穿过 RL 分析器，则平均说来，原始光子从 L 通道射出的比率是多少？

(c) 把一个片状 L 起偏振镜（类似于图6A-12的装置，只是将45°改换为 $-45°$）插入 R 光束中，且让线偏振起偏振镜处在输入方向. 则入射光子透过此装置的比率为多少？

(d) 如果你并没有这样做过，试用经典电磁波理论描述(b)和(c)的结果.

(c)（选作题） 如果你明瞭片状圆偏振起偏振镜的工作原理，你就能想出一种方法，用一个片状R-起偏振镜和一个片状L起偏振镜，并把它们置于适当的方位，从而在原则上，就能使所有原始的R-偏振光子，射出时成为L偏振的．试如此做一遍．这乃是普遍结果的一个例子，即只要用的是理想器件，则任何偏振态，均能无强度损失地转换成为任何别的偏振态。

6-10 *偏振态y和R是否形成了态的全集*

(a) 把四分之一波片置于x-偏振的光子束中．参照本章附录的图6A-12，试确定四分之一波片的方位，使得由它射出的光是R偏振的．并画出相对方位的图形．若四分之一波片是理想的，则透射出来的光子数，是否与射入它的相同？

(b) 现假定把处在（a）所确定的方位上的四分之一波片，置于xy分析器的x-输出通道中．而y-输出的光束则并未受到干扰．将xy分析器与四分之一波片看作一个单独的器件，那么，由此器件射出的光子数，是否与入射的数目相等？

(c) 露茜声称，y和R这一对态乃是(b)中所述器件的两个输出部份，它们形成了光子偏振态的全集．露茜说的对吗？试跟其它人一起讨论一下：y和R两个态是相互正交的吗？这关乎紧要吗？当(b)中所述器件的任一输出光束，进入另一同样器件时，情况将如何？其结果关乎对全集的议论吗？

6-11 *是哪个？* 根据下述的实验结果，试将光束1至光束5逐个归于下列名目之一：

非偏振光

部分偏振光

线偏振光

圆偏振光

椭圆偏振光

倘若所给实验结果，不足以确定可归于以上名目之一，试将符合所给实验结果的其它偏振态列出来，并描述一些能以区分这些偏振态的实验．

光束1：把一个线偏振起偏振镜置于光束1中，当它的透射轴与x轴成$\theta = 45°$角时，透过的光强最大，而在$\theta = -45°$（注意负号）时，透过的强度实际为零．x轴与光束方向垂直．

光束 2：把一个线偏振起偏振镜置于光束 2 中，当它绕光束转动至所有方位时，都透过了同样的光强.

光束 3：把一个线偏振起偏振镜置于光束 3 中，当它绕光束转动至某一方位时，透过的光强最大，而由此再转过90°时，光强最小，但任何方位都不能使光束消失.

光束 4：将一块具有天然解理面的方解石的一个面，垂直对着光束 4 并绕着光轴旋转，在大多数方位时都射出两条分离的光束，但在相隔90°的两方位时，却只有一束光射出.

光束 5：将一个四分之一波片置于光束 5 中，有线偏振光透射出来.（对四分之一波片的描述，请参阅本章的附录.）当将此四分之一波片绕光束旋转时，透射光的线偏振轴亦旋转，但透射的光强却并无变化.

如果我们想要描述原子事件中所发生的事情，那就必须承认“发生”这个词只适用于观察，而不能用于两次观察之间的事态.

海森伯（W. Heisenberg）：
Physics and Philosophy
（1958年）

第七章　量子振幅与态矢量

§7-1　引言

上一章，我们定义了量子态，并且研究了光子量子态的某些性质. 从光子态研究得出的一条普遍结论是，量子物理的种种预言，都应该用几率来表述. 特别是，我们把处于第一态的入射粒子，在投影器输出束中以第二态出现时的百分数，定义为从一个态到另一个态的投影几率.

在本章中，我们要用光子态来进一步明确量子物理的特征，它是我们早在第二章中就已十分熟悉了的，即：仅用几率来描述粒子的干涉实验是不够的. 而为了描述干涉实验的结果，曾使我们定义了一个新的物理量，即量子振幅. 本章的讨论将表明，量子振幅一般说来是个复数，这在第三章开始介绍波函数Ψ时就强调过了. 大家将会看到，在任何干涉实验中，一些复振幅是怎样组合成为合量子振幅的，而此合振幅大小的平方就是几率。尽管是几率体现着实验上所能测定的结果，但量子振幅对于干涉实验的分析来说，却是必不可少的.

在这一章的末尾，我们将放过给定态的量子振幅，而来介绍对于态的一种甚至更为抽象也更为有力的描述. 这就是态矢量，它在描述量子态时所能具有的自由度，就如牛顿力学在考虑粒子

的经典轨道时，普通的速度和加速度矢量所具有的自由度一样.

我们将用比较简单的光子偏振态的情形来说明上述所有这些概念，但其基本结论则完全是普适的.

§7-2 分析器回路

本章将讨论的实验涉及一种称为分析器回路的装置. 这是一个由两部分组成的器件，其第一部分正是第六章所介绍过的分析器. 而分析器回路的第二部分，则是一个同样型式的“逆”分析器，它把第一个分析器所分开的光束，按原样重又组合成为原来的光束（见图7-1）.

在一般的实验室里，是找不到分析器回路这种器件的，而且事实上，在文献中也未提到过这样的名字[①]. 但图7-2的示意图表明，这样的器件已被结合在商品型的干涉显微镜之中了. 现在我们只是象图7-1所示的那样，着眼于运用分析器回路的概念，来弄清量子态的某些基本性质. 而一台尽可能与图7-1相对应的实

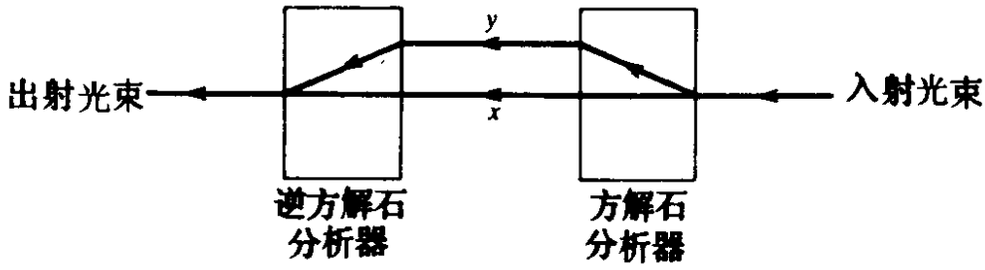


图 7-1 由两块方解石组成xy分析器回路的示意图.

① 然而可参阅*The Feynman Lectures on Physics*《费因曼物理学讲义》第三卷第5章，麻省里丁城Addison-Wesley 1965年版.

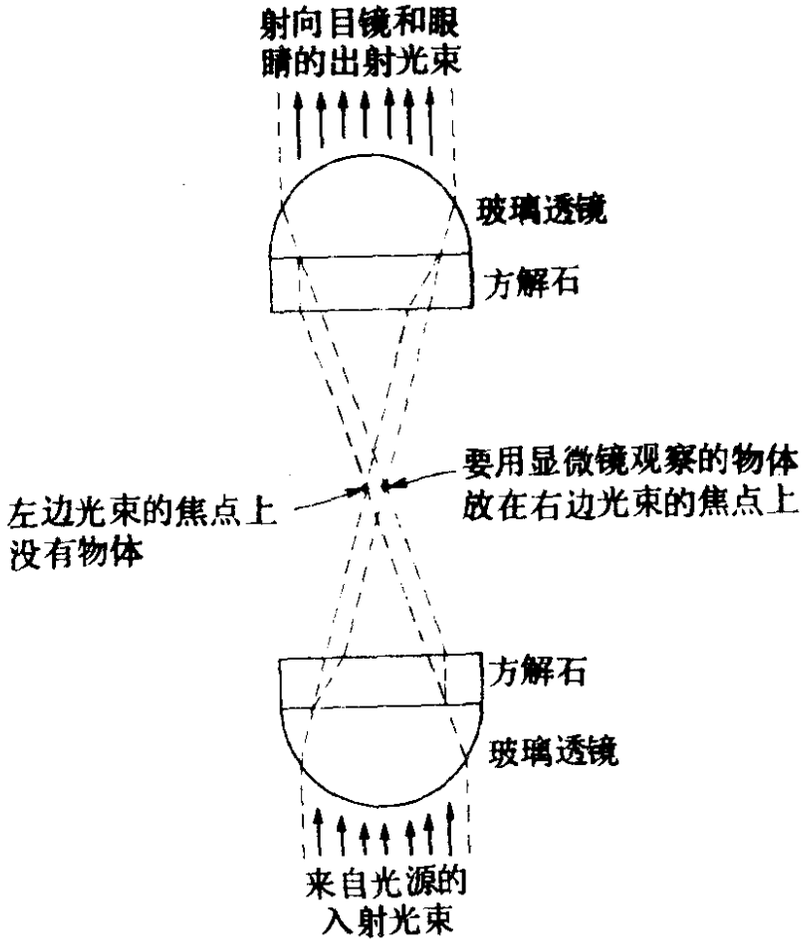


图 7-2　作为某种干涉显微镜的一个部件而可由市场供应的分析器回路简图．此回路用于显微镜中时，被观察的试样放在两分开光束之一中．由组合光束中的干涉效应，可以测定试样的厚度和一些光学性质．在首次发表这种我们称之为分析器回路结构的报告中，所描述的器件与此处所画的相类似．[A．A．Lebedev, Revue d′Optique, 9, 385(1930)．也可参阅John Strong: *Concepts of Classical Optics* 《经典光学概念》，第388页(旧金山Freeman 1958年版)．]

际工作器件，业已制作出来，示于图7-3中①．

我们沿用上一章里的名称，用构成此器件之分析器所具有的

① 要构成一个分析器回路，仅把分开的光束本身叠加起来是不够的．还必须使原光束横截面的每一部分，都回复到原先相对于其它部分的位置去，并且两分开光束所传播的光程，也应该相等或者至多相差整数个波长．正如我们即将证明的，分析器回路事实上乃是一种干涉仪，因而它的构成是需要有典型的干涉计量学精度的．

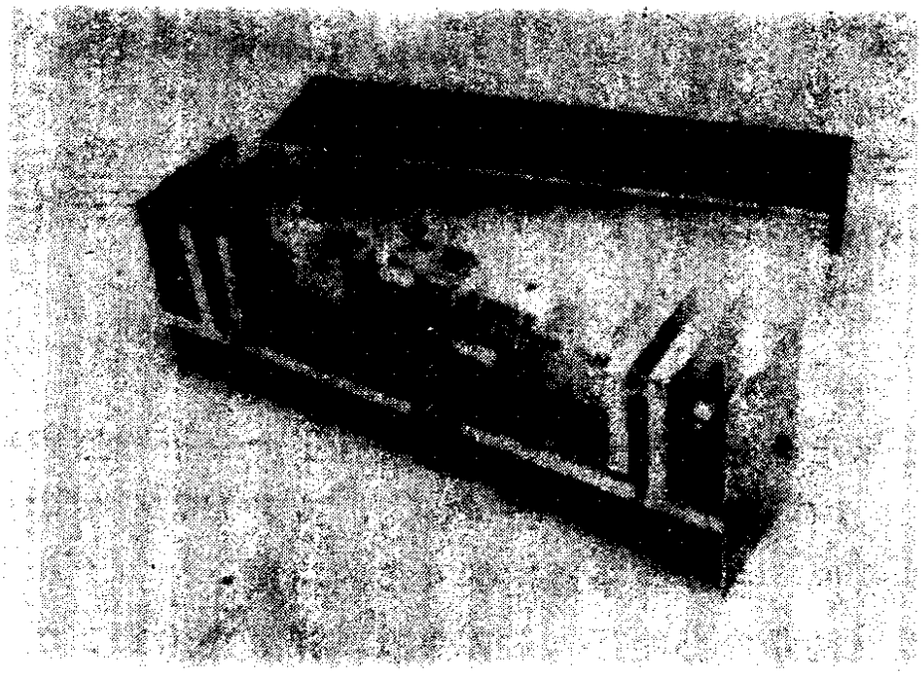
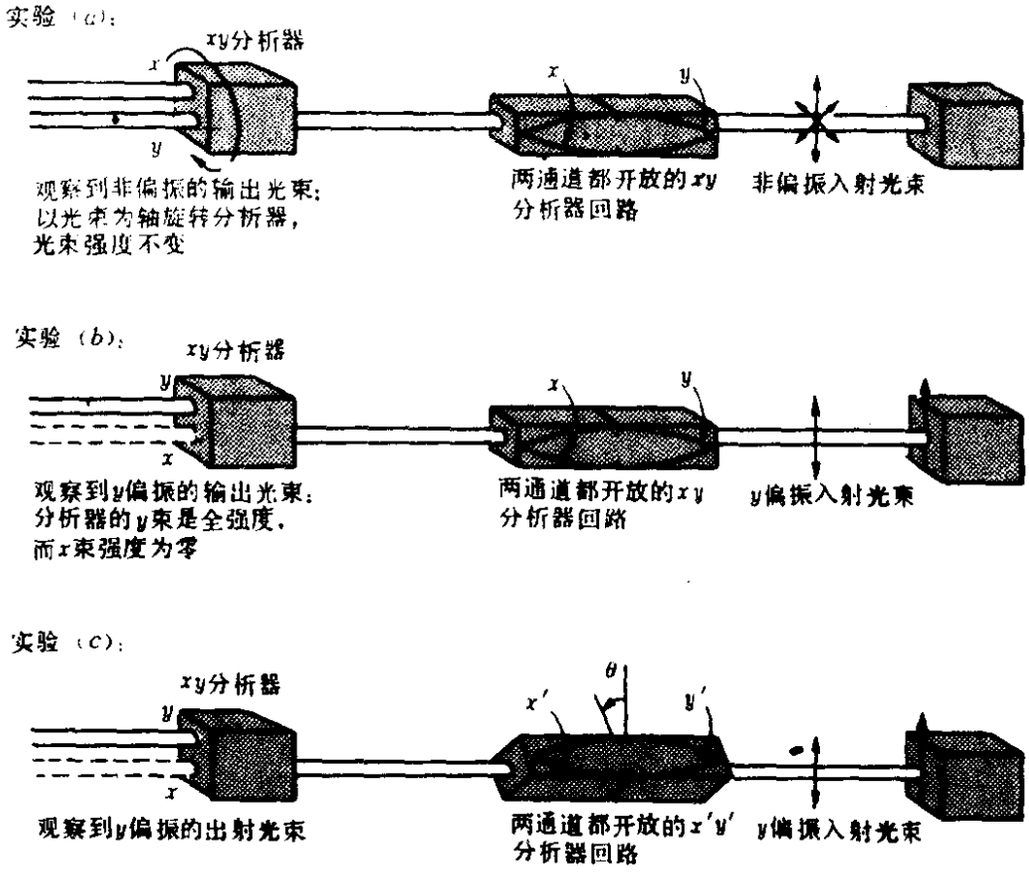


图 7-3　根据图 7-1 的设计而制成的线偏振分析器回路照片．方解石晶体安放在两端的金属盒内．由旋纽所控制的叶片(照片中未示出)，可按需要隔住两分开光束中的任一束．此器件系 J. L. Burkhardt 所制作．



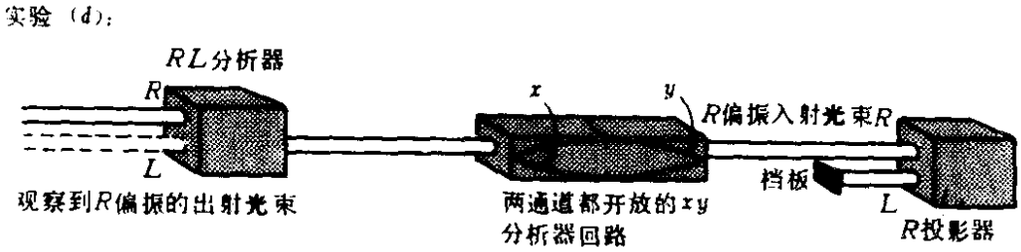


图 7-4　四个简单的实验，表明了分析器回路的基本性质：不加改变地透过了任何入射光束.

态集，来标示该分析器回路．于是就有了xy分析器回路或x' y'分析器回路(具有不同方位的同一器件)，或者R L分析器回路．所有这三种器件，在其两条通道都开放的情形下，具有相同的总效果，即每一种器件都能把入射光束按原样重建出来．图 7-4 所示的几个简单实验表明，对于不同的输入，分析器回路的功用果真都是如此的．请注意，xy分析器回路能不加改变地透过任何线偏振态或圆偏振态的入射光束，或者说，它是能够透过无论哪一种偏振态的入射光束的！参看图7-4(d).

§7-3　复合光束的佯谬

对图7-4(c)的实验稍作延伸即可看出，仅用投影几率来描述所有的光子偏振实验是不够的，从而导致了量子振幅的概念．如图7-5所示，完整的实验是由三个部分组成的．一束y'偏振光穿过了x' y'分析器回路A．为具体起见，设x轴与x'轴间的夹角θ为$30°$.现在，A的输出光束进入了x投影器B，并且测量了从B射出的光束强度①.

在该实验的第一部分中，分析器回路的x'通道是被挡住了的(图7-5a)．当任何分析器回路内部的一个通道被挡住时，那么，

① 在一部名为*Interference in Photon Polarization*《偏振光子的干涉》的短片中，演示了类似的实验；该影片可由麻省牛顿城的教育发展中心提供.

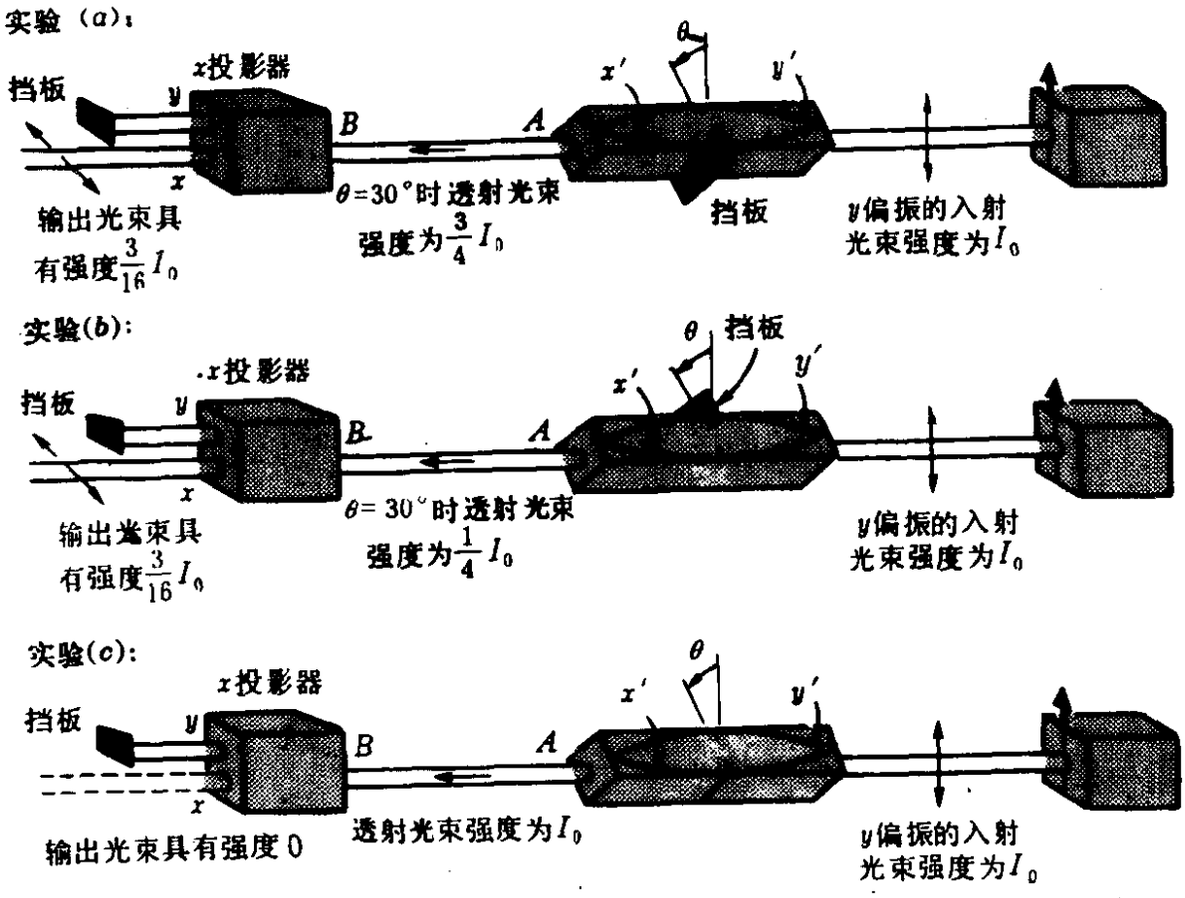


图 7-5　分析器回路A的通道，不只是开放一条，而是开放了两条，结果使得投影器B射出的光子束强度减小了.

穿过另一开放通道的光束就不为回路的第二段所影响，亦即，没有任何东西来和这个光束进行复合. 因此，这器件从整体来看，仅仅起着一个投影器的作用，其状态由开放通道所标示. 于是就能根据第六章的结论,对图7-5(a)实验的结果作出预言. A的输出光束是y'偏振的，其光强为输入光强I_0乘以从状态y到状态y'的投影几率，而此几率的值为$\cos^2 30° = \frac{3}{4}$. 当光束穿过投影器B后,其光强又进一步被从y'态到x态的投影几率减弱为$\cos^2 60° = \frac{1}{4}$倍. 因此，从B射出的最终光强,就应是$I_0\left(\frac{3}{4}\right)\left(\frac{1}{4}\right) = \frac{3}{16}I_0$. 而实验中观察到的结果也确实如此.

倘若将分析器回路A中x'通道上的隔板，改置于y'通道中(图7-5 b)，则此实验完全可按上述同样的方法作出分析：第一段的投影几率现在是$\frac{1}{4}$，第二段的则是$\frac{3}{4}$，故最终的光强仍是$\frac{3}{16}I_0$.

在实验的第三部分(图7-5 c)中，两条通道都开放了．在分析这个实验时，我们可能作出如下的(不正确)论证．从B射出的光子，必是沿着两条可能途径之一通过回路的，要么经由x'通道，要么是由y'通道.图7-5(a)和(b)的两个实验表明，光子由两条通道之一穿过去的几率都是$\frac{3}{16}$．因此，在两条通道都开放的情形下，光子穿过去的几率应是该两种几率之和，即$\frac{3}{8}$．也就是说，出射光束的强度应为$\frac{3}{8}I_0$．但实际的实验结果是，当两通道都开放时，并没有任何光子射出来．在可供光子穿过的路径数增加了的情况下，光子的透射几率却减小了！怎样才能使一个个的光子概念与这个实验结果相符呢？

对此实验改用另一种分析，就可非常简捷地导出正确的结果．大家知道，分析器回路是由下述性质来定义的，即在两条通道都开放的时候，输出光束完全与输入光束相同．在图7-5(c)中，输入分析器回路的是y-偏振光，因此输出的也是y-偏振光．接着，这束y-偏振光便射到了x投影器上．而由于从y态到x态的投影几率是零，所以就没有光子从这个最后的x投影器透射出来了．于是就得出了正确的预言，即光强为零，而不是前一种论述思路所给出的错误预言$\frac{3}{8}I_0$．那么，第一种论述思路有什么毛病呢？问题在于，它是基于如下的假定的，即两条路径都开放时的合几率，为穿过每条路径的几率之和．这个明显的矛盾，跟企图以两条独立的路径，去分析光学的杨氏双缝干涉实验以及第二章中相应的粒子干涉实验时所遇到的矛盾，正好是一模一样的．下面，就把这些问题结合起来讨论吧．

§7-4 普遍的干涉效应

光的干涉实验，可以根据经典电磁波理论，作出直接了当的解释．事实上，对干涉实验的解释成功，在十九世纪内曾促进了人们对波动理论的接受．根据经典的波动理论，如果光由两条或两条以上的路径到达某一点时，那么该点的总电场，即为各个有关波的电场之矢量和．总的光强则与合电场矢量大小的平方成正比，而此合矢量可以短于任何一个分波的电场矢量，以致在完全“相消干涉”的情形下为零．这种相消之所以可能，乃在于首先是把这些矢量相加起来，然后才取此合矢量大小的平方的．例如，在杨氏双缝干涉实验(图 7-6)中，开放了狭缝 2，就使其到达 A 点的场，与来自狭缝 1 的波的场，进行相消干涉（即两场的指向总是相反的）.于是总的电场相消了，从而导致光强为零．类似的论证,亦可解释图7-5(c)中“复合光束”实验的零光强结果.图7-7示出了对该实验的经典波动分析.

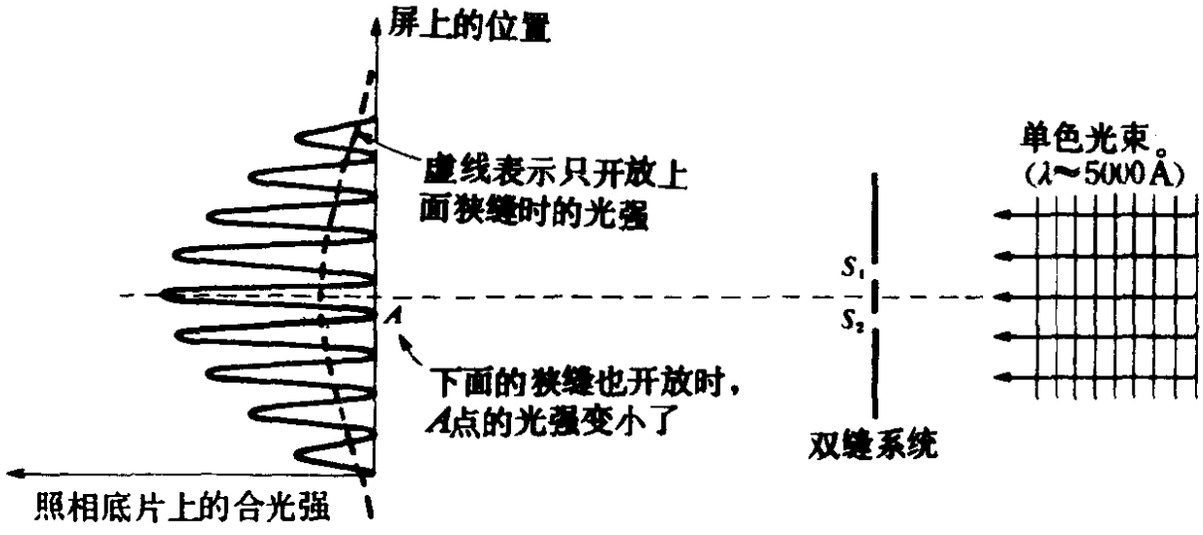
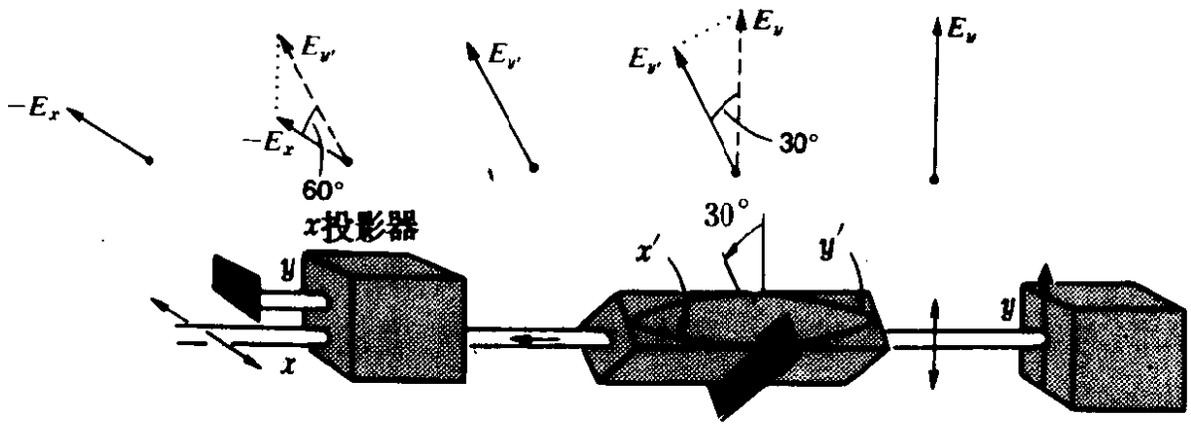
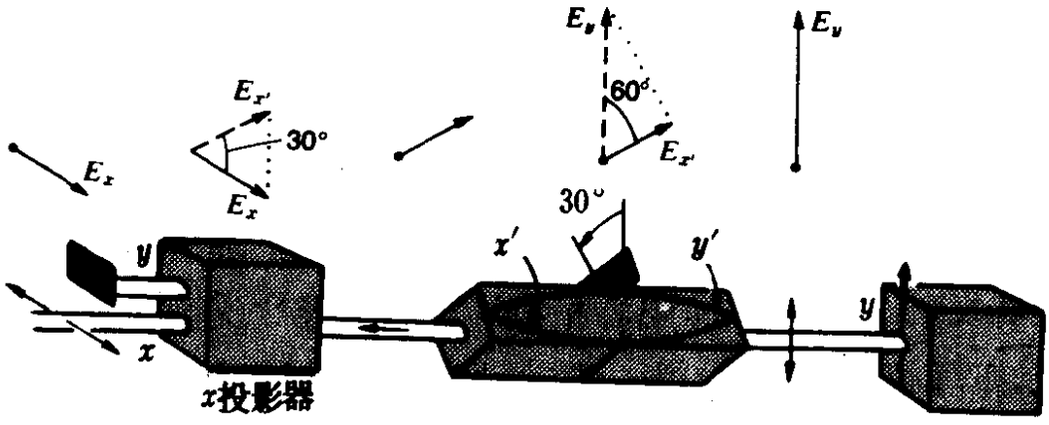


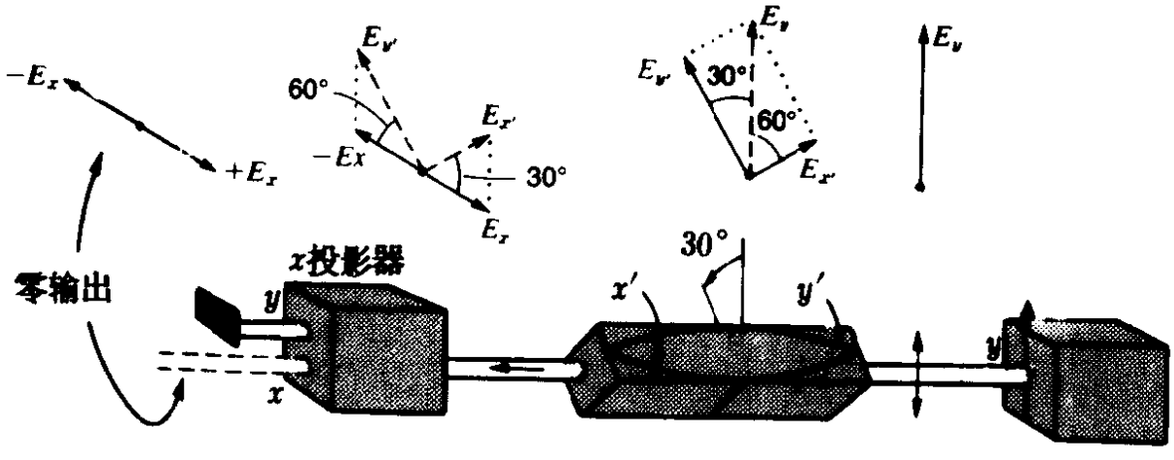
图 7-6　光的杨氏双缝实验示意图.



实验(a)：分析器回路的y'通道是开放的



实验(b)：分析器回路的x'通道是开放的



实验(c)：分析器回路的两条通道都开放了

图 7-7　图 7-5实验结果的波动光学解释．在实验(c)中，两光路的电场振幅发生干涉，使合场强为零．

我们知道，第二章中确凿的事例表明，当电子、中子、甚至普通的原子被晶体散射后，也会发生完全可与光相比拟的干涉效应．此时，来自同一射束源的各个射束，经晶体各个原子或原子核的散射之后，而抵于屏或探测器．图 7-6 也可用来表示一种较便于分析的例子，即电子穿过一对狭缝的情形．在所产生的干涉图样中，那些“暗”纹的性质，和杨氏光学干涉实验（图7-6）以及图7-5(c)实验的情况一样；例如，A点在两束光叠加时的亮度，就比任一束单独照射时要弱些．因此，正如我们在第二章所总结的那样，要获得解释诸如杨氏实验（或者目前所讨论的图 7-5 干涉实验）中相消干涉所必需的抵消作用，就得作出如下的两条假设：

1．在图7-5的每个实验中，所要计及的入射光子之几率，乃是该实验中量子振幅的平方值．这振幅，一般说来（见第三章§3-6），乃是一个复数，可写成$Ae^{i\phi}$的形式，此处A为正实数，而$e^{i\phi}$则是量值为 1 的位相因子．这样，平方值$|Ae^{i\phi}|^2$便简单地等于A^2．

2．图7-5(c)实验的合量子振幅，乃是图7-5(a)和(b)两实验的振幅之和．

这就是说，当光子可由两条或更多条光路通过时，我们只是将各条光路的振幅相加，并不是将几率相加起来．而几率则是此合振幅的平方值．若图7-5(a)和(b)实验中的振幅，大小相等但符号相反（对应于位相差为π），那么，这种假设便能解释所观察到的结果了．下一节，我们将详细地说明这一点．

上述的两条假设，乃是如下两条法则的特殊情形，而这两条法则对整个量子物理都是成立的．

法则 1　任何实验结果中的几率，乃是该结果中称为量子振幅的那个数之平方值．

法则 2　干涉实验中的合量子振幅，乃是与每条通路相对应

的诸振幅之和.

§7-5 投影振幅的形式论

若要进一步分析图 7-5 的实验，不给量子振幅写出某些方程是不行的.为此，我们需要引用一些符号，使得这些方程简洁些.在图 7-5 的实验中，“基本的事件”是投影:图7-5(a)和(b)的实验都分别由两个相继的投影所组成；而有关的量子振幅，即是投影振幅.我们采用比较方便的狄喇克(P. A. M. Dirac)[①] “括号记法”来写投影振幅.倘若用 i 标示初态，用 f 标示末态，则从初态到末态的投影振幅就写为

$$\langle f \mid i \rangle$$

(当心不要把这种表述方式，与§5-7中表示各个量的期待值，诸如 $\langle x \rangle$ 的表达方式相混淆了).但要注意，按此规则，初态是写在括号的右边的，而末态则写在左边.因此，为方便计，我们在作图时，也就让光束从右边射向左边，而我们从第六章一开始，事实上就一直是这样作的.

图7-5(a)实验中的两个投影振幅,按这种括号记法，便可写为 $\langle y' \mid y \rangle$ 和 $\langle x \mid y' \rangle$.根据法则 1，单次投影的投影几率，乃是相应投影振幅的平方值.例如

$$|\langle y' \mid y \rangle|^2 = \cos^2 \theta \qquad (7\text{-}1)$$

我们还说不出振幅 $\langle y' \mid y \rangle$ 的正负号（或者可能的话，其位相）如何，目下只知道其大小为 $|\cos\theta|$.

有了这种新的记法，我们再来分析图7-5的实验.实验(a)和

---

① 狄喇克是1926年前后近代量子论的创始人之一，他当时24岁.在1933年,他(和薛定谔一起)获得了诺贝尔奖金.他所著*The Principles of Quantum Mechanics*《量子力学原理》(牛津Clarendon版)中的第一章，为本章的主要内容提供了完全值得一读的、非常贴切的概述.

实验(b)的振幅各是什么？实验(a)包含着相继的两次投影：先是从 y 投影到 y'，然后再从 y' 投影到 x．图 7-8 示出了用投影器进行的等价实验．这里，每次投影的几率我们是知道的．并且，我们在前面正确地计算了总的几率，它是各次投影几率的乘积．若要使这个结果与法则 1 相符，那就得让相应的振幅为各次投影振幅之乘积．这便是第三条假设了：

3．对于一系列的投影来说，其量子振幅乃是该系列中各次投影的诸量子振幅之乘积．

这条假设，乃是普遍结论的一种特殊情形，该普遍结论就叫做法则 3：

法则 3　对某一给定路径来说，其量子振幅乃是此路径中各个阶段的诸振幅之乘积．

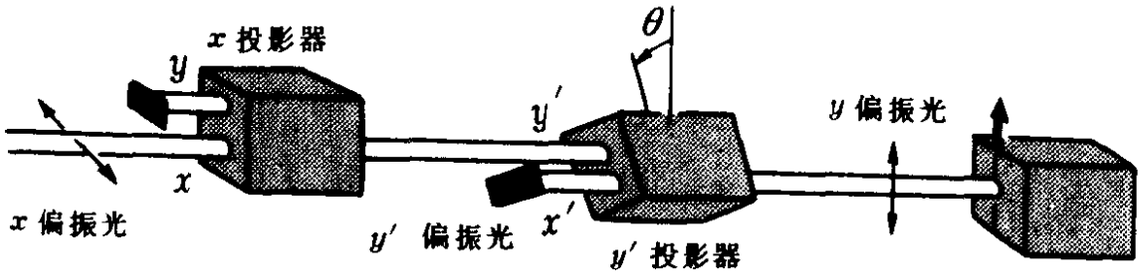


图 7-8　用投影器进行的实验，它与图7-5(a)的实验等价．
两次相继投影的总振幅 $=\langle x|y'\rangle\langle y'|y\rangle$．

图7-5(a)实验中两次投影的振幅，分别记为$\langle y'|y\rangle$和$\langle x|y'\rangle$．而合振幅便是这两个振幅的乘积，即$\langle x|y'\rangle\langle y'|y\rangle$．在此，我们书写振幅的次序，是和图中投影器出现的次序一样的(从右到左)．总的几率（仍按法则 1）即是此乘积的平方值：

$$|\langle x|y'\rangle\langle y'|y\rangle|^2=|\langle x|y'\rangle|^2|\langle y'|y\rangle|^2 \qquad (7-2)$$

而乘积的平方值，就等于诸平方值的乘积（复数的情形和实数一样）.于是等式的右边便给出了诸几率之乘积，这首先就再一次正确地预言了图7-5(a)实验的结果．

图7-5(b)的实验可用同样的方法来分析,即两次投影的振幅依次为$\langle x'|y\rangle$和$\langle x|x'\rangle$.而总的振幅便是它们的乘积$\langle x|x'\rangle\langle x'|y\rangle$.

§7-6 投影振幅的性质

对于各个投影振幅$\langle x|y'\rangle$、$\langle y'|y\rangle$、$\langle x|x'\rangle$、$\langle x'|y\rangle$，我们知道了多少情况呢？我们知道的是它们的平方值，因为我们知道了相应的投影几率．可是我们并不知道这些振幅的正负号，是正的还是负的,或者甚至是否是实数．对于线偏振的光子实验来说，我们会发现，确定投影振幅为正或负的实数是可能的．然而，正如早已申明了的那样，量子振幅一般乃是复数．的确，对于下面将要介绍的圆偏振的光子实验来说，投影振幅将不可避免地是个复数．图7-5(a)和(b)的实验,涉及的是实数振幅，任何投影序列，都是不能给出有关投影振幅正负号的信息的,因为在取平方值时，就把所有这种信息给丢掉了．有关符号的信息，只能来自那些使振幅发生干涉，亦即进行代数相加的实验之中．仅仅在这种相加的情形下，在没有取绝对值的平方之前，振幅才可能彼此抵消，从而给出有关它们之间相对符号的信息来．而导致我们引入振幅概念的那个实验，即图7-5(c)的实验,就正是这样的一种实验．运用法则2和法则3来分析这种实验以及类似的实验，我们就会得到有关投影振幅之间相对符号(或者更一般地讲，得到形式为$e^{i\phi}$的复数相对位相因子）的信息了．这样确定出来的，只是相对的符号，并不能得出每种符号或位相的唯一值．不过，这种相对符号或位相的信息，已经足以对所说的所有实验结果，作出正确的预言了．

图7-5(c)的实验有着两条路径,每一路径又有着两个阶段．而每一阶段就是一次投影，因此，运用法则2和3，即可写出合量子振幅为：

量子振幅$=\langle x|y'\rangle\langle y'|y\rangle+\langle x|x'\rangle\langle x'|y\rangle$ (7-3)

对实验观察的结果（两条通道都开放时的计数率为零）表明，式(7-3)合量子振幅的平方值为零，而这就意味着振幅自身为零，即

$$\langle x|y'\rangle\langle y'|y\rangle+\langle x|x'\rangle\langle x'|y\rangle=0 \quad (7\text{-}4)$$

在式(7-4)中，每一投影振幅大小的平方，就是该两状态间的投影几率．根据第六章的结论，投影几率乃是定义了该两状态的两个轴之间所夹角度余弦的平方．如图7-9所示，我们可以把所有振幅的大小，都用y和y'轴之间的夹角θ表示出来．

$$\begin{aligned}
&|\langle x|x'\rangle|=|\langle y'|y\rangle|=|\cos\theta| \\
&|\langle x'|y\rangle|=\left|\cos\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right)\right| \\
&|\langle x|y'\rangle|=\left|\cos\left(\frac{\pi}{2}+\theta\right)\right|
\end{aligned} \quad (7\text{-}5)$$

作为最方便的情形，假定振幅都是实数．这就相当于说，因子$e^{i\phi}$中的位相ϕ此时要么都为零，要么就是π①．把式(7-5)的振幅代入式(7-4)，而符号则有待选择：

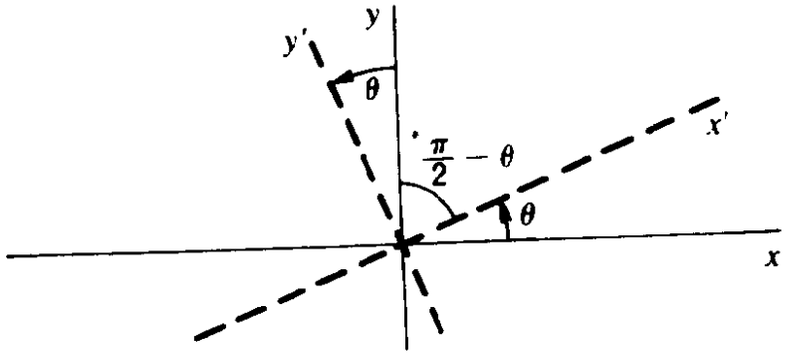


图 7-9　写出某一线偏振态对另一线偏振态的投影振幅所用的角度.(光束射向读者.)

① 如果一个或更多个振幅必需为非实数的复数，则式(7-6)就会无解了，这就证明我们关于实振幅的假设乃是错误的．后面（式7-10）在谈到线偏振态和圆偏振态之间的投影振幅时，就会碰到这样的情况．

$$\left[\pm\cos\left(\frac{\pi}{2}+\theta\right)\right]\left[\pm\cos\theta\right]+\left[\pm\cos\theta\right]\left[\pm\cos\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right)\right]=0 \tag{7-6}$$

现在，所研究的实验只对四个振幅提供了一个关系式，即式(7-6)；凡是满足式（7-6）的任一组符号，都能对此实验的结果作出正确的说明．这样，我们就无从唯一地确定出所有的符号．然而，实验已不能对这些符号提供出更多的信息了．用线偏振光子所做的全部实验结果，都与满足式（7-6)的任一组符号相吻合．这乃是量子振幅研究中普遍结论的一个例子，而此普遍结论便是：关于符号(更普遍的是复数位相因子)，从实验中只能得到有限的信息．并且这信息也总是关于两振幅之间的相对符号(或位相)，而不是任一振幅的绝对符号(位相)．然而这种信息，对于具有相同振幅的其它实验来说，一般已足以预言其结果了．

就目前的问题而言，符号的选择可以特别简单，即在式(7-6)中都取正号．而由于$\cos(\pi/2-\theta)=\sin\theta$以及$\cos(\pi/2+\theta)=-\sin\theta$，则按这种选择可得

$$-\sin\theta\cos\theta+\cos\theta\sin\theta=0$$

显然，此式对一切θ角都是成立的．

总起来说，由符号规则可知

$$\begin{aligned}&\langle x|x'\rangle=\langle y'|y\rangle=\cos\theta\\&\langle x'|y\rangle=\cos\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right)=\sin\theta\\&\langle x|y'\rangle=\cos\left(\frac{\pi}{2}+\theta\right)=-\sin\theta\end{aligned} \tag{7-7}$$

有一种简单的方法，可以扼要说明实验和此规则相结合，就能定出线偏振光子态的投影振幅来.实验只定出了某一光束的偏振轴，却没有定出是沿此轴的哪一个方向．而符号规则就等于加上

了一个箭头，说明是沿着该轴的某一特定方向的.如果愿意的话，也可将这种坐标式的箭头，固定地标刻在产生该状态的分析器上（图7-10a）. 这样，根据所采用的符号规定，线偏振态投影振幅，就可用一条简单的法则来求得. 对处于特定方位的分析器来说，其特定通道所规定的状态之投影振幅，恰是相应两箭头间夹角的余弦.图7-10(b)示出了一个例子. 在投影时，我们规定，从初态到末态的逆时针旋转为正角度（逆时针是指面对光源观察而言的）. 不难直接验明，式（7-7）给出的振幅，都与此简单法则相符. 这条法则还意味着，按照我们的位相规则，下述关系对任

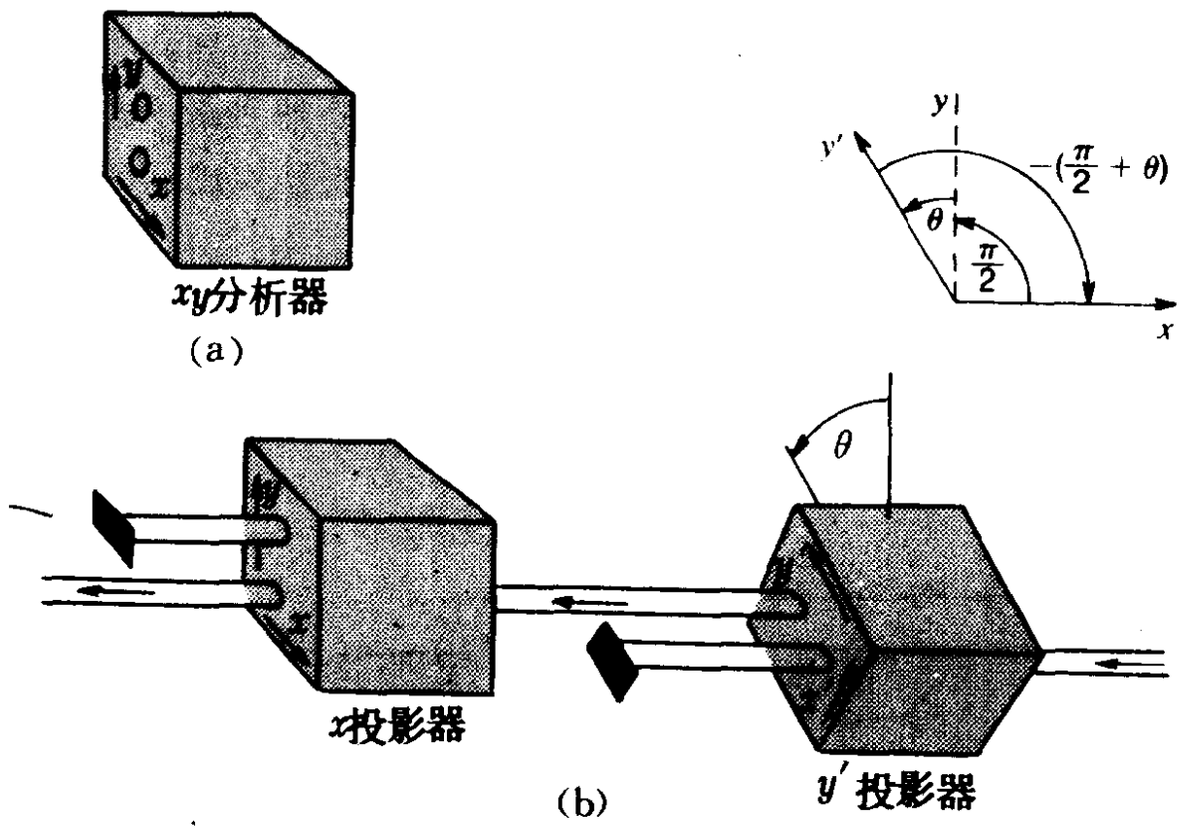


图 7-10 (a)标刻着坐标箭头的xy分析器示意图. (b)两个线偏振态之间的投影振幅，可以用相应投影器上坐标箭头之间夹角的余弦简便地计算出来. 在投影时，把从初态到末态的逆时针旋转规定为正角度.这样的做法便导致了课文中所采用的位相规则. 就所示的例子来说，便会得到

$$<x\mid y'>=\cos\{-(\pi/2+\theta)\}=-\sin\theta\ .$$

意两个线偏振态j 和k都是成立的：

$$<j\mid k>=<k\mid j>\quad(\text{线偏振态})\tag{7-8}$$

这是从下述事实中得来的：交换初态与末态，就相当于使上述定出两偏振态的箭头间之夹角，变换了一下符号，而余弦函数又是个偶函数.

我们已经对线偏振光子的干涉实验，进行了量子力学的描述.而引入量子振幅，乃是这种描述的精髓所在.

§7-7 圆偏振态的投影振幅

在这一节，我们研究从线偏振态到圆偏振态的投影振幅，以及相反的情形.由此，就会得出某些量子振幅必须是复数的重要结论来.而确定上述振幅，则要借助于RL分析器回路，这种器件是由两个RL分析器构成的，跟由两个xy分析器构成xy分析器回路的办法一样.图7-11便是RL分析器回路的示意图.倘若在图7-5中，改用RL回路来代替xy回路重作实验，其结果仍然是：当遮住分析器回路的任一条通道时，后面的投影器就有光射出，而当两条通道都开放时，却没有光子射出.这跟原来实验所说明的恰

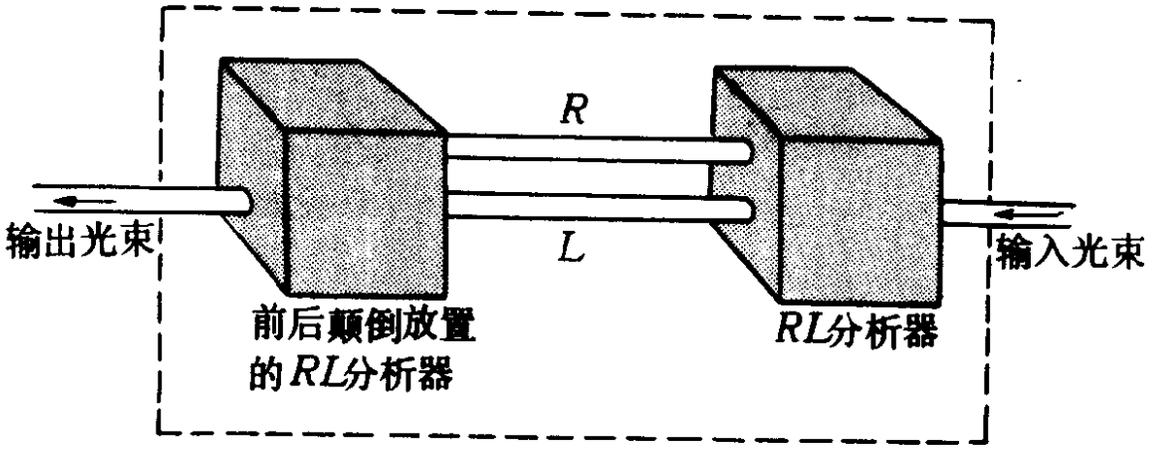


图 7-11 由两个RL分析器构成RL分析器回路的示意图.

好一样，即在两条通道都开放的情形下，探测到光子的几率并不是该两条个别通道所具有的几率之和；从而又一次为我们澄清了引用振幅的客观原因．

现在来考虑图7-12的实验．根据前几节阐明的振幅组合法则，可得出此实验的总量子振幅如下：

$$\text{量子振幅}=\langle y'|R\rangle\langle R|y\rangle+\langle y'|L\rangle\langle L|y\rangle \quad (7\text{-}9)$$

而按定义，开放的分析器回路对光束是没有影响的，所以此实验的总振幅就应当只是$\langle y'|y\rangle$，其值由上一节的位相规则可知为$\cos\theta$：

$$|\langle y'|R\rangle|\,|\langle R|y\rangle|+|\langle y'|L\rangle|\,|\langle L|y\rangle|=\cos\theta \quad (7\text{-}10)$$

此式左端四个投影振幅的平方值大家是知道的，即线偏振态和圆偏振态之间的投影几率都为$\frac{1}{2}$(见表6-1)．这样，诸投影振幅本身的绝对值便是：

$$|\langle y'|R\rangle|=|\langle R|y\rangle|=|\langle y'|L\rangle|=|\langle L|y\rangle|=\frac{1}{\sqrt{2}} \quad (7\text{-}11)$$

式(7-10)和(7-11)合起来表明，式(7-10)中至少有某些振幅必须为复数．这是因为，既然角度θ并未出现在式(7-11)之中，那就无法把全部振幅选为简单的正或负的实数，而又使式(7-10)得到满足．只有在$\cos\theta$等于零或±1的特殊情况下，实振幅才会行

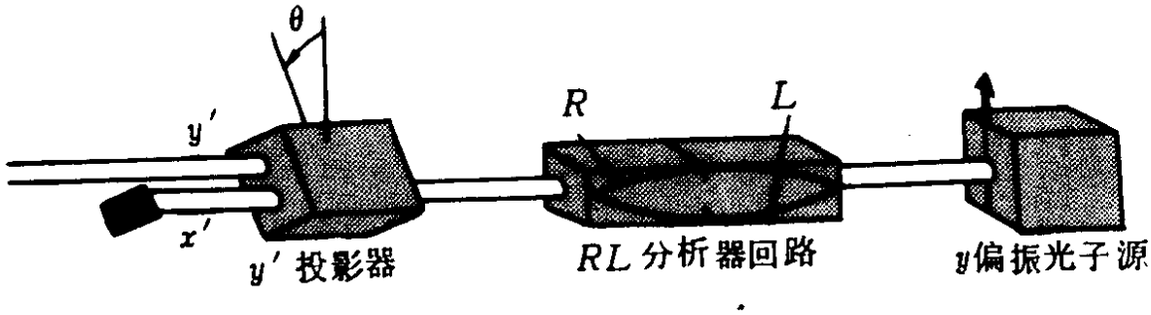


图 7-12　能以说明线偏振态与圆偏振态之间投影振幅的实验．

得通．而对于θ的所有其它值，就必须使用复振幅．由式(7-11)可以得知这些复数的大小，而式(7-10)则含有诸位相的信息．为了取得这些信息，不妨让每个振幅有一个$e^{i\phi}$形式的复位相因子．设式（7-10)和(7-11）中的各投影振幅的位相分别为：

$$\begin{aligned}
&\langle y' \mid R\rangle \frac{e^{i\alpha}}{\sqrt{2}} \\
&\langle R \mid y\rangle = \frac{e^{i\beta}}{\sqrt{2}} \\
&\langle y' \mid L\rangle = \frac{e^{i\gamma}}{\sqrt{2}} \\
&\langle L \mid y\rangle = \frac{e^{i\delta}}{\sqrt{2}}
\end{aligned} \tag{7-12}$$

此处的α、β、γ及δ均为实数．代入式（7-10）得：

$$\frac{1}{2}(e^{i\alpha}e^{i\beta}+e^{i\gamma}e^{i\delta}) = \cos\theta = \frac{1}{2}(e^{i\theta}+e^{-i\theta}) \tag{7-13}$$

式中右端的表达式为余弦函数的指数形式．式(7-13)乃是我们能唯一得到的联系着四个位相因子的关系式．正如前一节对类似情况讨论的那样，此式可有许多种解，每一种解就规定了一种位相规则．然而，除$\theta = 0$或$\theta = \pi/2$的特殊情况外，再也不可能找到一种解使得所有的位相因子都为实数了，这就是说，某些联系着线偏振态与圆偏振态的投影振幅，必须是复数！这样，趁着在适应式(7-13)时有自由选择之便，我们取$\alpha = \theta$，$\beta = \delta = 0$，$\gamma = -\theta$，从而给出简单的位相规则如下：

$$\langle y' \mid R\rangle = \frac{e^{i\theta}}{\sqrt{2}} \tag{7-14a}$$

$$\langle y' \mid L\rangle = \frac{e^{-i\theta}}{\sqrt{2}} \tag{7-14b}$$

$$<R\ |y>=<L\ |y>=\frac{1}{\sqrt{2}} \qquad (7\text{-}14c)$$

一旦定下了这几个振幅，则其它振幅也就都唯一地被确定了．但要特别注意，既然y'标示的是任意方向，那么式(7-14a)和(7-14b)就具体表明，所有的投影振幅都有着$<\psi\ |R>$和$<\psi\ |L>$的形式，而ψ即表示着任一线偏振态．例如，取$\theta=0$，便立即有

$$<y\ |R>=\frac{1}{\sqrt{2}} \qquad (7\text{-}15)$$

$$<y\ |L>=\frac{1}{\sqrt{2}}$$

而要是取$\theta=\frac{3\pi}{2}$，则有

$$<x\ |R>=\frac{-i}{\sqrt{2}}$$

$$<x\ |L>=\frac{+i}{\sqrt{2}} \qquad (7\text{-}16)$$

剩下有待确定的就只有形式为$<R\ |\psi>$和$<L\ |\psi>$这样的振幅了，这里ψ仍然表示着任一线偏振态．它们可从普遍的关系求得，即

$$<\psi\ |\phi>=<\phi\ |\psi>^{*} \qquad (7\text{-}17)$$

而这个关系对于任何一对状态都是成立的①．对式(7-17)的证明，只要引用$<\psi\ |\psi>=1$的事实就可以了．其论证进行如下：若有一束处于任一偏振态ψ的光子进入RL分析器，则由R通道射出的光子数加上从L通道射出的光子数，就等于进入分析器的光子数，即：

$$|<R\ |\ \psi>|^{2}+|<L\ |\ \psi>|^{2}=1$$

① 提示：若z为复数，$z=a+ib=Ae^{ia}$，则其共轭复数为$z^{*}=a-ib=Ae^{-ia}$．

此式可改写成

$$<R|\psi>^{*}<R|\psi>+<L|\psi>^{*}<L|\psi>=1$$

这里复述一下RL分析器回路的性质：一束处于任何状态ψ的光，将会毫无变化地穿过去！所以，输出光束对ψ态的投影必定是1，即：

$$<\psi|R><R|\psi>+<\psi|L><L|\psi>=<\psi|\psi>=1$$

对比上述两式左边的第一项即得式(7-17)，而对比两式的第二项亦可得出相应的结论来．这结论之所以是普遍的，不仅因为ψ是个任意的偏振态，而且还在于能够用任何两偏振态之全集来代替R和L进行论证[①]。

请注意，适用于两个线偏振态之间(实数)投影振幅的式(7-8)，乃是式（7-17）的一种特殊情形．

表7-1乃是本章关于投影振幅所有各种结论的小结．试将此表与相似的但更为简单的表6-1作一比较，该表列出的是相应的投影几率．

§7-8 态矢量

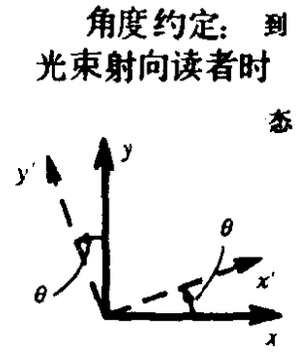
引入态矢量 对于量子态的研究来说，态矢量提供了一个强有力的概念．由于它和具有单位长度的几何矢量即单位矢量，在性质上非常类似，故而取名为态矢量．普通单位矢量的诸分量，就等于其在某一组相互垂直坐标轴上的投影．而态矢量的诸分量则是其在某一组相互正交的基态（如xy或RL）上的投影振幅．普通的单位矢量，为有方向的量提供了一种抽象的描述，而与量度其分量的诸特定坐标轴无关．态矢量则为量子态提供了抽象的描述，而与所取投影振幅的诸基态无关．

① 我们能够做成这样的分析器回路，使其两通道与光子偏振态的某一全集相对应．

表7-1　光子偏振态的投影振幅

到 \ 从	$\|x>$	$\|y>$	$\|x'>$	$\|y'>$	$\|R>$	$\|L>$
$<x\|$	1	0	$\cos\theta$	$-\sin\theta$	$\frac{-i}{\sqrt{2}}$	$\frac{i}{\sqrt{2}}$
$<y\|$	0	1	$\sin\theta$	$\cos\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
$<x'\|$	$\cos\theta$	$\sin\theta$	1	0	$\frac{-i}{\sqrt{2}}e^{i\theta}$	$\frac{i}{\sqrt{2}}e^{-i\theta}$
$<y'\|$	$-\sin\theta$	$\cos\theta$	0	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\theta}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\theta}$
$<R\|$	$\frac{i}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\theta}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\theta}$	1	0
$<L\|$	$\frac{-i}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{-i}{\sqrt{2}}e^{i\theta}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\theta}$	0	1

注意，依照本书的位相规则，所有振幅都满足$<j\ |k>=$ $=<k\ |\ j>^*$ 的条件.



在引入态矢量的时候，我们不妨利用一个熟悉的假想实验，如图7-13所示．设ψ表示任一光子偏振态（即ψ可以是y或y'或

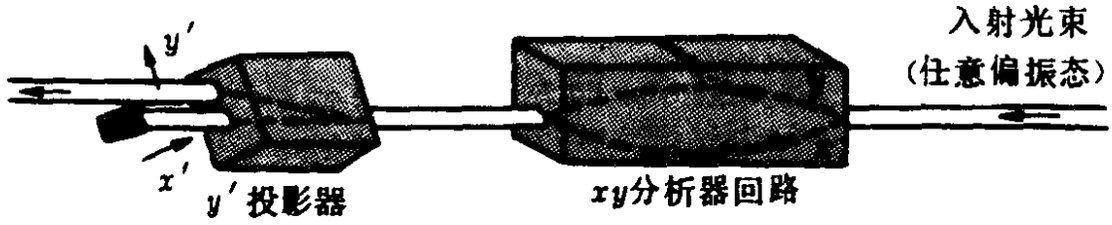


图 7-13　提出引入态矢量的一组实验之一.

R，等等）.由于用了开放的分析器回路，所以从状态ψ到线偏振态y'的投影振幅就可写为

$$<y'|\psi>=<y'|y><y|\psi>+<y'|x><x|\psi> \quad (7\text{-}18)$$

只要把后头的y'投影器，改换成诸如R投影器或x投影器或任何别的投影器，就能把这个实验变成另一个实验了．所有这类实验，可以概括成一个未具体指明终态的简单方程式

$$<\text{终态}|\psi>=<\text{终态}|y><y|\psi>+ \\ +<\text{终态}|x><x|\psi> \quad (7\text{-}19)$$

或者，可以干脆让括号的左方空着而写成

$$<|\psi>=<|y><y|\psi>+<|x><x|\psi> \quad (7\text{-}20)$$

就任一已知实验来说，观察者可将末态的符号填入括号左方的空白里，亦即只要把同样的符号写进三个空白里就是了．

最后一步的省写，就导致了我们所探求的态矢量表达式．去掉式（7-20）中封闭着空白的尖括号，得

$$|\psi>=|y><y|\psi>+|x><x|\psi> \quad (7\text{-}21)$$

符号$|\psi>$就叫做状态ψ的态矢量.由于$|\ >$乃是狄喇克括号$<|\ >$的右半部，所以有时就称它为刃或刃矢①.

当然，人们会认为式(7-21)只是式(7-19)的一种速记形式，而式(7-19)则挨个描述着一系列可能的实验，比如图7-13所画的那个实验．然而，式(7-21)却可赋予更深刻的含义．此式是和图7-13的右半部分相对应的：一束处于ψ态的光，以及一个分析器回路．分析器回路对光束并没有净效应，只不过是把该光束分解为x、y基态，然后再把它们复合起来而已．因此，式(7-21)在某种意义上乃是对状态ψ自身的描述．我们不妨把态矢量$|\psi>$，看作是状态ψ的一种抽象符号．而式(7-21)的右方，则用标示着基态x和y的态矢量$|x>$和$|y>$，表述了这个状态．

① 狄喇克把括号（bracket）一词拆开成两个字，分别用来称呼他的括号的左右两部分：$<|$称为bra（刁），$|>$称为ket（刃）．ket也可意译为“态矢”．——译者注．

例如，若ψ代表状态R，那么式(7-21)便成了（参看表7-1）：

$$|R>=|x><x|R>+|y><y|R>$$

$$=|x>\left(\frac{-i}{\sqrt{2}}\right)+|y>\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \tag{7-22}$$

或者，如果ψ表示状态y'，则该式就成为

$$|y'>=|x><x|y'>+|y><y|y'>$$

$$=|x>(-\sin\theta)+|y>(\cos\theta) \tag{7-23}$$

这是，θ乃是y和y'两参考方向之间的夹角.

我们当然也可以在图7-13中使用某种别的分析器回路；例如$x'y'$分析器回路，或RL分析器回路. 这时，便可用$|x'>$和$|y'>$的态矢量集，或者$|R>$和$|L>$的态矢量集，来表述态矢量$|\psi>$.在这两种情况下，重复一下导得式(7-21)的论证，便有：

$$|\psi>=|x'><x'|\psi>+|y'><y'|\psi>$$

$$|\psi>=|R><R|\psi>+|L><L|\psi> \tag{7-24}$$

这种用来表述态矢量的正交态集，就叫做基态集或表象. 因此，人们常说及“xy表象”或“基态RL”这样的语词.

态矢量与普通单位矢量的对比　将$|\psi>$展开成各种表象，就跟用沿互相垂直坐标轴指向的诸单位矢量，来展开普通矢量相类似.倘若只考虑平面内的单位矢量，那就百分之百地完全类似了. 现在我们给普通的单位矢量标上一个“帽子”，如$\hat{A}$. 于是这单位矢量，便可用它对于x和y正交轴集的分量A_x和A_y来写成：

$$\hat{A}=\hat{x}A_x+\hat{y}A_y \tag{7-25}$$

此处，$\hat{x}$和$\hat{y}$分别表示x和y方向上的单位矢量. 分量A_x和A_y可用标积写成类似于投影振幅的形式：

$$A_x=(\hat{x}\cdot\hat{A})=\sin\theta$$

$$A_y=(\hat{y}\cdot\hat{A})=\cos\theta \tag{7-26}$$

其中θ为单位矢量$\hat{A}$与y轴的夹角. 这么一来，矢量$\hat{A}$在xy坐标系中的展开式，便和态矢量ψ用基态x和y写出的展式相类似

了：

$$\hat{A}=\hat{x}(\hat{x}\cdot\hat{A})+\hat{y}(\hat{y}\cdot\hat{A}) \tag{7-27}$$

而同一个单位矢量 $\hat{A}$，也可用另外一对正交的单位矢量 $\hat{x}'$ 和 $\hat{y}'$ 来展开，类似于用 x' y' 基态去展开状态 ψ：

$$\hat{A}=\hat{x}'(\hat{x}'\cdot\hat{A})+\hat{y}'(\hat{y}'\cdot\hat{A}) \tag{7-28}$$

表7-2详细列出了态矢量与单位矢量之间的相似性．特别要留意正交性与完全性这两个主要性质，它们在两种图象中都有体现．普通矢量与态矢量的主要区别在于：普通矢量的分量总是实数，而态矢量的“分量”（投影振幅）则有时不免为复数．

态矢量在量子力学中的用处 态矢量在量子力学中所起的重大作用，与普通矢量在经典力学中的情形一样．态矢量所标示的系统状态，与选择表述它的基态或表象无关，这正如用矢量 **a**（比

表 7-2 单位矢量与态矢量之间的类比

单位矢量 $\hat{A}$ （处于二维 xy 平面内）	态矢量 $\|\psi\rangle$ （两态的情形：光子偏振）
表象 把 $\hat{A}$ 按 xy 坐标展开 $\hat{A}=\hat{x}(\hat{x}\cdot\hat{A})+\hat{y}(\hat{y}\cdot\hat{A})$ 或者把 $\hat{A}$ 按 x' y' 坐标展开 $\hat{A}=\hat{x}'(\hat{x}'\cdot\hat{A})+\hat{y}'(\hat{y}'\cdot\hat{A})$ 普遍地说，按任一正交坐标的全集（如 x''，y''）展开 $\hat{A}=\sum_{\text{两}i}\hat{i}(\hat{i}\cdot\hat{A})$ 分量 $(\hat{i}\cdot\hat{A})$ 总是实数	表象 把 $\|\psi\rangle$ 按 x y 表象展开 $\|\psi\rangle=\|x\rangle\langle x\|\psi\rangle+\|y\rangle\langle y\|\psi\rangle$ 或者把 $\|\psi\rangle$ 按 x' y' 表象展开 $\|\psi\rangle=\|x'\rangle\langle x'\|\psi\rangle+\|y'\rangle\langle y'\|\psi\rangle$ 普遍地说，按任一正交态的全集（如 x'' y''，R L，等）展开 $\|\psi\rangle\sum_{\text{两}i}\|i\rangle\langle i\|\psi\rangle$ “分量” $\langle i\|\psi\rangle$ 可以是复数
正交性 每一坐标集的单位矢量都是正交的。 例如 $(\hat{x}\cdot\hat{y})=0$　$(\hat{x}'\cdot\hat{y}')=0$	正交性 每一表象的基态都是正交的。 例如 $\langle x\|y\rangle=0$　$\langle R\|L\rangle=0$
完全性 在任何坐标系中之诸分量的平方和为 1。 例如 $(\hat{x}\cdot\hat{A})^2+(\hat{y}\cdot\hat{A})^2=\sin^2\theta+\cos^2\theta=1$	完全性 $\|\psi\rangle$ 在任何态的全集中之投影振幅大小的平方和为 1。例如 $\|\langle x\|\psi\rangle\|^2+\|\langle y\|\psi\rangle\|^2=1$

方说）来标示粒子的加速度时，并无需指明量度加速度所依赖之坐标系方位如何．在这两种情形中，人们可以放开思想去考虑实质问题，较之不用矢量记号时所能考虑的要更加普遍些．

至于在刃内所写的那个代表系统状态的东西，则常常取决于我们对该系统的了解程度，或者是对该系统的分析已达到的阶段如何．从这个意义上说，刃乃是为了我们自己的方便而使用的一种记事簿．例如，我们可以用$|\psi>$标示尚未确定的氢原子状态，这就类似于代数里的未知数x．随着分析的进程，我们终将认识到，确定氢原子的状态需要三个整数，n、l、及m．于是我们就能在该状态$|n, l, m>$的刃内写上三个数，来指明一个特定的状态了．同样，处在定向束流中的自由电子，其动量状态便可记作刃$|\mathbf{p}>$．这些例子，将在后面的几章中进行充分的讨论．

§7-9 态矢量和束缚态的薛定谔波函数

我们在第三章讨论薛定谔方程及其对束缚态的应用时，业已介绍过这样的概念，即归一化波函数$\psi(x)$在任一给定x处的值，乃是在该x处找到粒子的量子振幅．藉助本章的讨论，大家将会看到，这个概念与更广阔的量子力学图象是多么协调．有了这种联系，对于给出我们所研究的形式论之实际意义，也必有所帮助．

能量乃是束缚粒子状态的一个表象　将与时间无关的薛定谔方程，应用于处在给定势场中的粒子之束缚态，就会得到两项结果，即一组能量本征值以及一组相应的波函数．当我们只关注某一特定的容许能量比如E_1时，这至少对于一维的系统来说，就是选定了该系统的唯一量子态．若使用本章的语言，那就可把此状态记为ψ_1，并说它具有一个由$|\psi_1>$所标示的态矢量．于是可以探讨一下，这个态矢量对于各种基态集的可能表象如何．大家立

即可以想到，最简单的表象就是能量状态集合本身！这意味着，对E的所有容许值即本征值来说，所形成的投影振幅为$\langle E|\psi_1\rangle$. 然而，在我们所选定的这种纯是能量状态的情形下，就只有一个非零的投影振幅.亦即，找到具有这特定能量比如E_1的粒子，其几率为单位几率.这样,按形式论的语言就可以说,态矢量$|\psi_1\rangle$是完全处于基矢$|E_1\rangle$的“方向”上的,并与所有其它n值的基矢$|E_n\rangle$相正交.投影振幅$\langle E_1|\psi_1\rangle$的大小为1,因而可以写为$e^{i\phi}$;并且由于再没有其它相反的理由，所以可取$\phi=0$而使$\langle E_1\psi\rangle$恰好等于1.的确，$|\psi_1\rangle=|E_1\rangle\langle E_1|\psi_1\rangle=|E_1\rangle$. 当然,这个特例虽是用略嫌累赘的方式来描述一个极简单的情况，但它确实表明了态矢量形式论的用途. 而且，也为后面(第八章)要详细讨论的某些问题（粒子处于不同能态的组合这种完全非经典的情况),指明了道路. 然而目前还是暂不探讨这个引人入胜的问题吧.

位置乃是束缚粒子状态的一个表象 让我们回到特定能量E_1时的纯本征态ψ_1,并考虑用位置状态来描述它. 所谓位置状态，在一维情况下，就是指粒子处于x的某个单值如x_i时的状态. 我们把这个特殊的状态记作矢量$|x_i\rangle$.这样的位置状态有无穷多个,因为在x连续变化的范围内，任一值都表示着粒子的一个可能位置. 由于位置态矢量具有正交性和完全性这两种性质，它们便构成了态ψ_1表象的合适基态.其所以说它们是正交的,因为当粒子确实处在位置x_i时，则它处于任何其它位置x_j的几率为零，亦即所有的投影振幅$\langle x_j|x_i\rangle$为零. 说它们构成了一个全集，是因为在一维世界内，它们囊括了确定粒子位置的一切可能性.这样，我们就能规定出投影振幅的形式为$\langle x_i|\psi_1\rangle$，它代表着在$x$的每一可能值处找到粒子的量子振幅. 而这个恰好对应着薛定谔波函数$\psi_1(x)$所表述的信息，即在某个x值处，$\psi_1(x)$的值也是在该x处找到粒子的量子振幅.原来这乃是穿着不同衣服的同一人

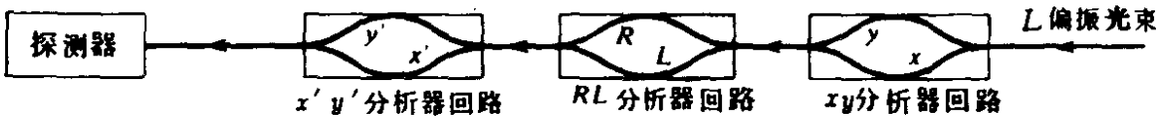
物，因而可以写下恒等式：

$$\psi_1(x_i)\equiv<x_i|\psi_1> \tag{7-29}$$

因此，薛定谔的空间波函数，乃是态矢量$|\psi>$对诸位置态$|x_i>$投影所得之各个量子振幅的整个集合．看来，薛定谔的表述可能比态矢量更为自然些，因为它以更加直捷了当的方式，把几率振幅(量子振幅)描述成位置的连续函数了.而用态矢量来描述时，则要设想一个抽象的“超空间”,它是以许多（在目前情况下为无限多个）不同的单位矢量为基础而构成的，每个单位矢量则与一给定位置相关联，并与所有的其它单位矢量相正交．然而，虽说最后的信息完全一模一样,但用态矢量来描述却要广泛而有力得多大家已经看到,用位置（即薛定谔表象)来描述某个态矢量$|\psi>$，仅是描述量子态ψ的各种方式之一而已.

习　　题

7-1　系列分析器回路效应　一束L偏振光子射入由三个开放的分析器回路组成的序列，如图所示．输出光强由一探测器来监察。假定所有的器件都是理想的.



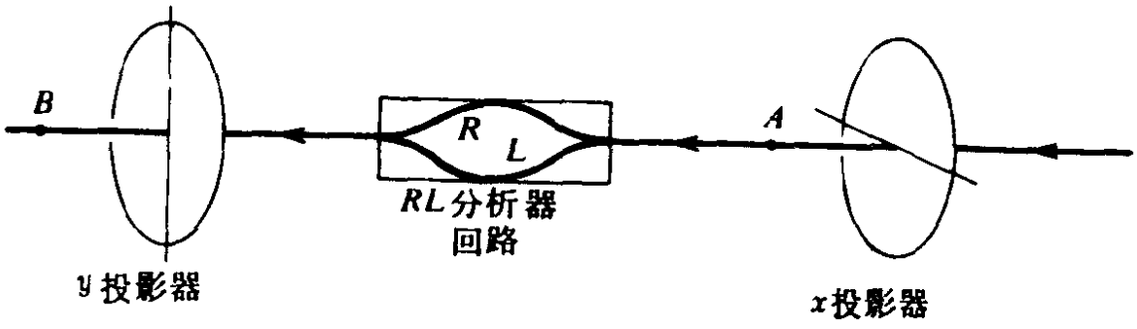
(a) 射向探测器的光占入射光束的比率如何?

(b) 进入探测器的光子其偏振态如何?

(c) 在此分析器回路系列中，是否有些通道可以遮挡起来而不致减弱抵达探测器的光强?

7-2 量子振幅的组合　图示的实验在下述各种情况下,透射光束B平均占入射光束A的比率如何？在回答此问题时，先不要用形式论；而后才

根据表7-1,将投影振幅进行适当的组合.



(a) 挡掉K通道.

(b) 挡掉L通道.

(c) 两个通道全部开放.

(d) 这情况似乎较复杂些,即分别用x'和y'投影器来代替x和y投影器,试重复步骤(a)—(c).

7-3 复合光束的佯谬(Ⅰ) 试就两交叉放置的线偏振起偏镜中间置有一分析器回路的情形,进行类似于§7-3的一般分析,给出人们可能料想的(错误的)透射光强,假定两分离了的光束是相互独立的.设第一个起偏振镜的y轴与分析器回路的y'轴成一任意的θ角.概略写出这种不正确分析所预言的透射光强与θ的函数系统.

7-4 复合光束的佯谬(Ⅱ) 两个线偏振起偏振镜的透射轴成θ角,而在它们之间有一分析器回路,它的一条轴与第一个起偏振镜的轴成α角,现在来考虑穿过此系统的透射光.

(a) 试计算(不正确的)透射光强,分析器回路中两分离的光束可作为是独立的.

(b) 试证明,如果把两条光路的系列投影振幅正确加以组合,就可得到透射光强的正确表达式$I(\theta)=I_0\cos^2\theta$.

(c) 如果挡住分析器回路的一条通道,则透射光强将变为什么?对某一θ值而言,在什么条件下透射光强最大?它与根本没有分析器回路时的透射光强相比,情况若何?

7-5 偏振态的实验证认 设已知给定光束中的所有光子,都处于单一的态,或是线偏振态或是圆偏振态.称此态为未定态ψ.如果对不同的投

影几率只进行两次测量，则对ψ可有多少了解？例如，假定人们测量下面（a）中所列之两个投影几率的值．如果其中之一为零，那么光束中的光子就必定处于另一状态.（此时，你能预言出这另一个投影几率的值吗？）其次，若两个投影几率不相等，则（由于已知光子要么是圆偏振的，要么就是线偏振的）光束必定是线偏振的，而与y轴间的夹角既不为零，也不等于90°.（能否比这更为精确地定出此角度？）最后，若两投影几率相等，那么光束将或是呈45°的线偏振，或是圆偏振，而如果是圆偏振，那就不可能由这两次测定来辨别它究竟是R偏振还是L偏振．试进行类似的分析，假定你只知道下面（b）到（d）每一种情形所列出的一对投影几率．如果除线偏振或圆偏振外，光束也可以是非偏振的，试重新分析之.在什么样的情形下，用单个投影几率就足以确定ψ态了？

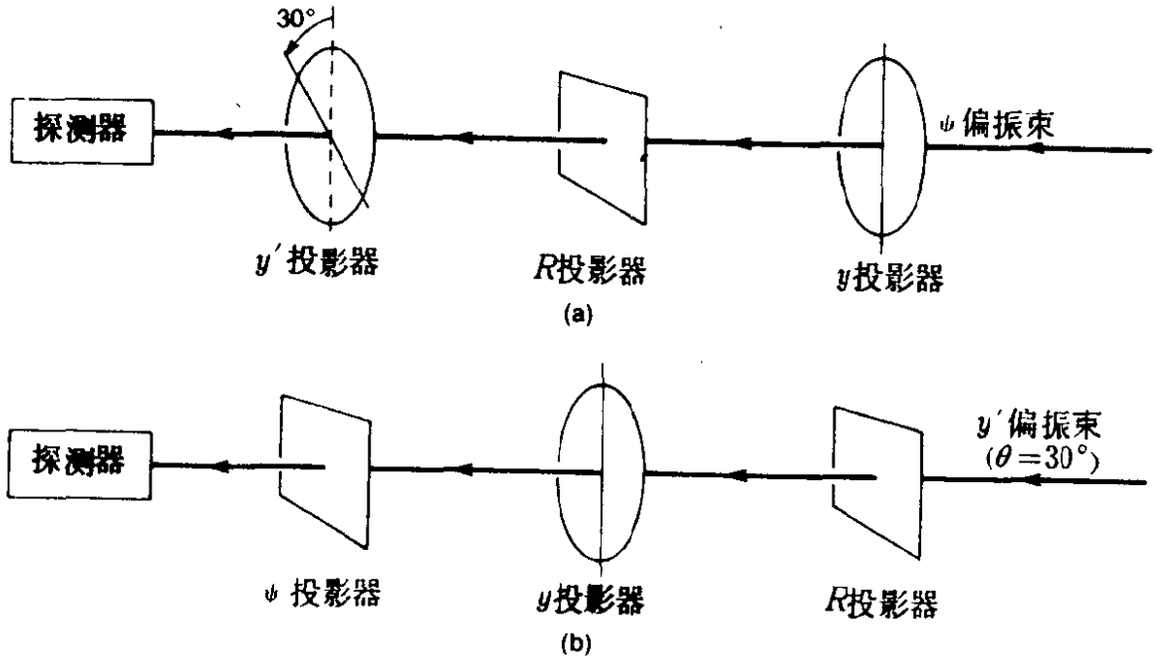
(a) $|\langle x|\psi\rangle|^2$和$|\langle y|\psi\rangle|^2$

(b) $|\langle R|\psi\rangle|^2$和$|\langle L|\psi\rangle|^2$

(c) $|\langle y'|\psi\rangle|^2$和$|\langle y|\psi\rangle|^2$

(d) $|\langle L|\psi\rangle|^2$和$|\langle y|\psi\rangle|^2$

7-6 颠倒投影的次序



(a) 试写出初态为$|\psi\rangle$的光子，穿过图（a）所示三个投影器的总量子振幅．若已知$|\langle y|\psi\rangle| = 1/\sqrt{5}$，则总透射几率为多少？

(b) 试写出图(b)实验的总振幅(以及透射几率)和(a)中所得结果之间的关系.

(c) 如果用一个开放的 RL 分析器回路代替 R 投影器，则(a)和(b)的结果将如何改变?

7-7 证认偏振态 试考虑以下的态矢量:

$$|\psi\rangle=|R\rangle(1-i)/2+|L\rangle(1+i)/2$$

(a) 这是圆偏振状态吗? 若是，则为 R 还是 L 偏振?

(b) 这个状态是线偏振的吗? 若是，则求出偏振轴的方位来.

讨论: 回答(a)和(b)的一种办法是，使方程中的系数成为某种标准的形式，并与表 7-1 所列的项目进行比较. 另一种方法是，对起偏振镜实验作出数学模拟; 例如，把这个态矢量投影到 y' 态，看是否存在一个 θ 角致使投影几率等于 1.

(c) 就下面的两个态矢量，再回答(a)和(b)的问题. 它们至少有一个是椭圆偏振; 此时，仅示明它既不是线偏振，也不是圆偏振就行了:

$$|\psi\rangle=|x\rangle e^{-i\pi/2}/\sqrt{2}+|y\rangle e^{i\pi/2}/\sqrt{2}$$
$$|\psi\rangle=|x\rangle(1-i)/2+|y\rangle(1/\sqrt{2})$$

7-8 偏振态矢量的形式论性质 在本题中，符号 $|\psi\rangle$ 代表着光子某一种偏振态 $|x\rangle$、$|y\rangle$、$|x'\rangle$、$|y'\rangle$、$|R\rangle$ 或 $|L\rangle$. 试就下列所拟 $|\psi\rangle$ 态之每一项形式论性质，确定其是否属于上述的所有状态，或只属于某些态，或者不属于任何态. 对于只属于某些态或者不属于任何态的情况，试举出一个或更多的反例.

(a) $|\langle x|\psi\rangle|^2+|\langle y|\psi\rangle|^2=1$.

(b) $\langle x|\psi\rangle$ 是实数.

(c) $\langle y|\psi\rangle$ 是实数.

(d) $\langle x|\psi\rangle$ 和 $\langle x'|\psi\rangle$ 是实数 (x 和 x' 轴之间的夹角为 θ).

(e) $\langle x|\psi\rangle$ 和 $\langle R|\psi\rangle$ 是实数.

(f) 集内尚有另一态 $|\phi\rangle$，且 $\langle\phi|\psi\rangle=0$.

(g) $|\langle x|\psi\rangle|^2+|\langle R|\psi\rangle|^2=1$.

(h) 如果 $|\langle x|\psi\rangle|^2=|\langle y|\psi\rangle|^2$，则对所有 θ，$|\langle x'|\psi\rangle|^2=\frac{1}{2}$.

7-9 某已知光子偏振态之性质 某光子之偏振态可表述为态矢量

$$|\psi\rangle=|x\rangle\frac{3}{5}-|y\rangle\frac{4}{5}i$$

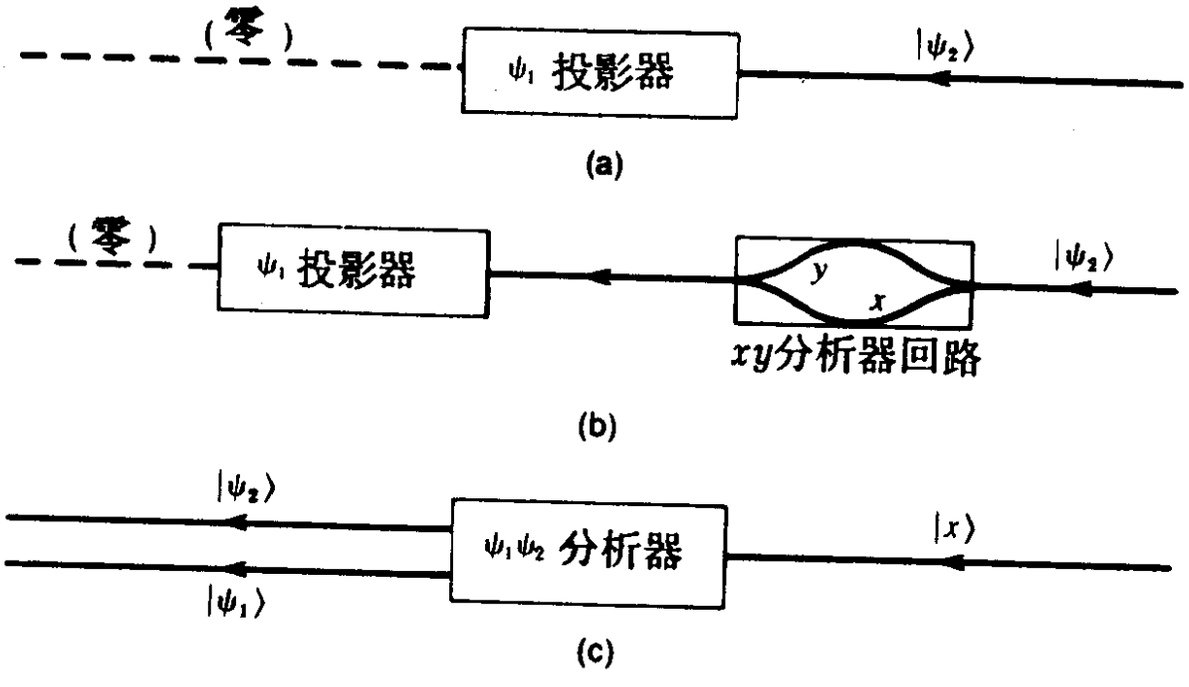
现有一光束，每秒传输N个这种状态的光子．关于这束光，试回答下列问题：

(a) 这种光子穿过一个y投影器的平均比率为何？

(b) 这种光子穿过一个x'投影器（注意有撇号!）的平均比率为何？x'轴的方向与x轴的方向成θ角．

(c) 一个L偏振的光子在沿其运动方向上有一角动量$\hbar$，而R-偏振的光子则具有同样大小的角动量，但其指向却与运动方向相反.[注：对此问题的讨论见§ 14-8．此处使用的是经典光学中的名称．而按现代的叫法，就得把L和R字母交换一下.]如果具有上述特定偏振态ψ的光束，完全被表面所吸收，那么，平均每秒加于该表面的角动量为何？

7-10 推导态的正交全集 已知光子的一个偏振态$|\psi_1\rangle$，就能建立起第二个态$|\psi_2\rangle$，使之与$|\psi_1\rangle$一起形成一个态的正交全集．在下述诸例中，试按此步骤进行推导．



(a) 假定已知$|\psi_1\rangle$态可按xy基态表述如下：

$$|\psi_1\rangle=|x\rangle(i/\sqrt{2})+|y\rangle(1/\sqrt{2})$$

这是$i/\sqrt{2}=\langle x|\psi_1\rangle$,$(1/\sqrt{2})=\langle y|\psi_1\rangle$.[注：这实际是偏振态$|L\rangle$，但就推导正交态(下面即将求得为$|R\rangle$)而言，我们并不需要知道它.]首先，我们所探求的乃是与$|\psi_1\rangle$正交的态．令

$$|\psi_2\rangle=|x\rangle a+|y\rangle b$$

并探求常数$a=\langle x|\psi_2\rangle$以及$b=\langle y|\psi_2\rangle$之值．如果$|\psi_1\rangle$与$|\psi_2\rangle$正交，即若$\langle\psi_1|\psi_2\rangle=0$，那么在图(a)所示的实验中，其输出将是零．为了用含有x和y的投影振幅来表述这个零结果，可在入射光束中引入一个开放的xy分析器迴路（它对这束光没有净效应)，如图(b)所示．试证，若用穿过此系统的两条光路来表述$\langle\psi_1|\psi_2\rangle$，便有：

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle=\langle\psi_1|x\rangle\langle x|\psi_2\rangle+\langle\psi_1|y\rangle\langle y|\psi_2\rangle$$

(b) 现在根据正交性，并将$|\psi_1\rangle$和$|\psi_2\rangle$定义式中的系数代入．需要时，得运用关系式$\langle j|i\rangle=\langle i|j\rangle^*$．试证常数$a$和$b$之间的关系为：

$$0=(-i/\sqrt{2})a+(1/\sqrt{2})b$$

或

$$b=ia$$

(c) 状态$|\psi_1\rangle$与$|\psi_2\rangle$不仅应是正交的，而且也应是完全的．从实验上说，一个$\psi_1|\psi_2$分析器(图c)，应使每个入射光子能从它的两条输出光束中通过．具体说，一束x偏振的入射光，投影到$|\psi_1\rangle$光束或$|\psi_2\rangle$光束中的总几率为1．试证，由完全性可导致如下的条件：

$$a^2=\frac{1}{2}$$

试设计并分析一个相似的实验以证明：

$$b^2=\frac{1}{2}$$

(d) 现在，把(b)和(c)导出之两个常数所满足的条件结合起来，以便求出它们的值．整个位相是任意的；选定b为正实数，从而$b=\langle y|\psi_2\rangle=1/\sqrt{2}$．由此试求出$a=\langle x|\psi_2\rangle$的值．将这些投影振幅与表7-1进行比较，从而肯定果然$|\psi_2\rangle=|R\rangle$．倘若选定常数a为实数，则此结果还会是正确的吗？

(e) 运用上述步骤，试建立一个状态$|\psi_2\rangle$，使它与下式定义的椭圆偏振态$|\psi_1\rangle$形成正交的全集：

$$|\psi_1\rangle=|x\rangle(i\sqrt{3}/2)+|y\rangle(1/2)$$

7-11 偏振态全集的形式论性质 人们把两个光子态$|\psi_1>$和$|\psi_2>$说成是偏振态的正交全集(有时称为正交归一的基态).它们是这样的吗?(它们可以是前两章研究过的任一类状态，或者是椭圆偏振态.)假定这个态集依次具有下列的每一项性质．试将这每项性质归入以下某一类中去：

此性质本身已能充分使它们成为正交归一的基态．

此性质对于正交归一的基态是必要的，但不是充分的．

此性质与正交归一的基态问题无关．

此性质对于正交归一的基态是不可能的．

(a) $<\psi_2|\psi_1>=0$

(b) $|<\psi_1|x>|^2+|<\psi_2|x>|^2=1$

(c) $|<\psi_1|\phi>|^2+|<\psi_2|\phi>|^2=1$，适用于一切偏振态$|\phi>$．

(d) 存在着状态$|\phi>$，致使$<\psi_1|\phi>=0$以及$<\psi_2|\phi>=0$．

(e) 存在着状态$|\phi>$，致使$|\phi>=|\psi_1>a+|\psi_2>b$，且$|a|^2+|b|^2=3$．

(f) 对每一个状态$|\phi>$都可求得常数a和b，致使$|\phi>=|\psi_1>a+|\psi_2>b$．

(g) $<\psi_1|R>$和$<\psi_2|R>$都是复数．

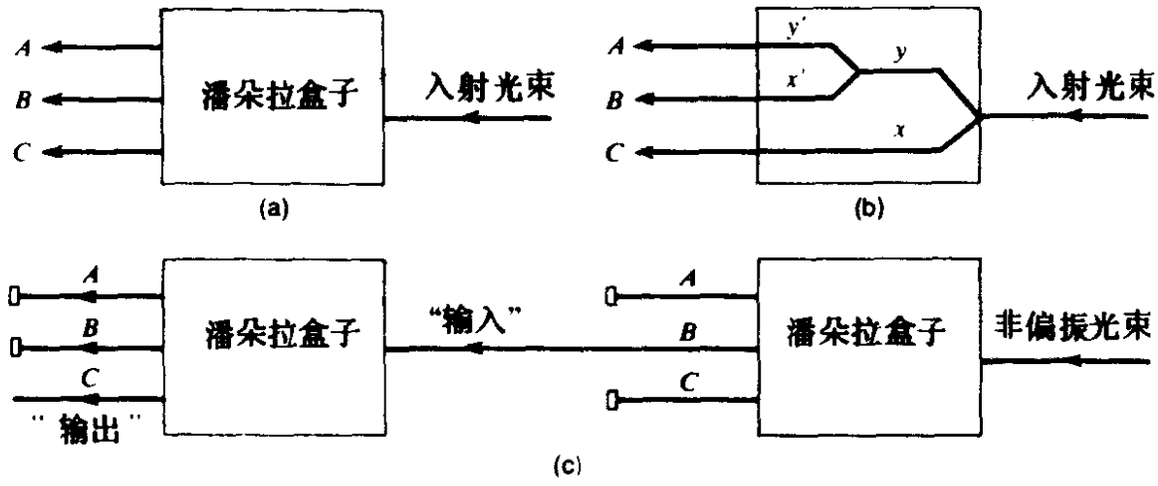
7-12 光子是三态系统吗 潘朵拉(Pandora)①声言光子确实是个三态系统：她能够找出三个偏振态来，它们互相正交，并构成一个全集．为了证实她的主张，潘朵拉出示了一种叫做潘朵拉盒子的装置，它有以A、B、C标示的三个输出通道（图a)．实际上，潘朵拉盒子是由一个普通的$x\,y$分析器，以及一个插入y光束中的$x'\,y'$分析器所组成的，如图(b) 所示．试运用下面的提纲或其它某种方法，来对潘朵拉的主张作一分析．

(a) 如果入射光束为：(i)x偏振的，(ii)y偏振的，(iii)x'偏振的，则在哪一个或哪几个通道中出现非零的输出?

(b) 试证，潘朵拉盒子并不满足表6-2对分析器所规定的全部性质．

(c) 假定振幅$\langle A|A\rangle$、$\langle A|B\rangle$、$\langle C|B\rangle$等的平方，是用两个相继放置的潘朵拉盒子按常规办法测得的．例如$|<C|B>|^2$的大小，就可从图(c)所示实验的（输出)/（输入）的测量中得到．试问，在下列正

① 潘朵拉是希腊神话中，宙斯神为惩罚普罗米修斯偷取天上火种，而命令下凡的第一个女人．宙斯在她下凡时送给她一个盒子，打开一看，一切灾害罪恶都从里面跑出来散布到世上．只有希望还留在盒内．——译者注．



交全集的诸基本性质中，有哪些是能在A、B、C诸态之间被满足的？有哪些是不会被满足的？对于不能被满足的每项性质，试举出一个违反此性质的特例来.(符号i和j分别取A、B、C诸值.)

(i) 归一化：$|<i\mid i>|^2=1$,适用于所有的i.

(ii) 正交性：$|<j\mid i>|^2=0$,当$i\neq j$时.

(iii) "倒易性":$|<j\mid i>|^2=|<i\mid j>|^2$

(iv) 遍及诸末态的完全性 $\sum_{\text{全部}\,j}|<j\mid i>|^2=1$,适用于所有的$i$.

“越是这样的变化，就越是一回事。”

Alphonse Karr: *Les Guepes*; *Les Femmes* 《胡蜂；女人》（1849年）

第八章　与时间有关的量子态

§8-1　引言

前一章的结果为研究运动粒子铺平了道路，这里指的是粒子能够自由地从一个位置运动到另一个位置，而不是约束在某种势阱中束缚态上的运动．经典的牛顿力学，几乎总是以相反的方式进行研究的：它首先把运动的数学描述，应用于粒子受各种力作用时在空间内的运动．然后，人们才去解决粒子受到某种有心力的约束，而作振动或轨道运动这些更为复杂的问题．相比之下，量子力学从实验观测到的束缚粒子之分立能态入手，则是非常方便的．自由粒子可以具有任何能量，这就使得自由粒子的量子描述较之束缚粒子的量子描述，在概念上和数学上都要棘手得多．我们自己对这个问题的研究过程就说明了这一点，因为我们得凭藉束缚态，来作出对自由粒子运动的分析．

我们在第三章说过，具有某一能量E的粒子只沿x轴运动时，其完整波函数的一般形式可写为：

$$\Psi(x,t)=\psi(x)e^{-i\omega t} \tag{8-1}$$

此处

$$\omega=\frac{E}{\hbar}$$

式(8-1)所给出的量子振幅$\Psi(x,t)$，始终为复数并与时间有关．然而第三章也已讨论过，对于纯定态的波函数（无论束缚

态，还是自由粒子的纯动量态）来说，时间因子$\exp(-iEt/\hbar)$并不对空间几率或其它任何可观测量，造成时间上的任何变化；以ψ的模的平方来表示的几率是与时间无关的，因为$|e^{iEt/\hbar}|^2=1$．由这样一个纯能量的状态，是不可能得出一个处处与粒子运动相对应的、运动着的集中几率来的．只有当不同的能态叠加了，几率才会发生运动．我们将在§8-3中分析一种简单的情形．但在这之前，还得简要地讨论一下，这种态的叠加究竟是什么意思．

§8-2 态的叠加

我们在早先的讨论中，已经习惯于谈论处于单一能量量子态的束缚粒子了．但是，要形成运动的量子空间几率，就得把不同能量的定态波函数予以叠加才行．那么，这种叠加意味着什么呢？一个粒子能够同时处于一个以上的能态吗？在如下所述的意义上来说，回答是“可以的”．

首先，应该承认，态的叠加并不是个新问题，而是早就隐含在对前面各种系统的分析之中了．在讨论光子时（第六和第七章），我们已经处理过某些态的叠加，不过那不是不同的能态，而是不同的偏振态．大家记得，光子偏振态$|x>$按$|R>$和$|L>$全集的展开式为

$$|x>=|R><R|x>+|L><L|x>$$

$$=|R>\left(\frac{i}{\sqrt{2}}\right)+|L>\left(\frac{-i}{\sqrt{2}}\right) \tag{8-2}$$

而态矢量$|x>$在此描述的是，一个处于纯偏振态x的单一光子．如果一束这样的光子射到xy分析器上，那就会全部从x通道射出了．但式(8-2)的右端告诉我们，这个x态也可说成是R和L态的某种叠加．如果把这束光射到RL分析器上，那么平均地说，将有一半光子从R通道射出，另一半则从L通道射出．这个预言来

自该式中各系数大小的平方，即$|<R|x>|^2=|<L|x>|^2=\frac{1}{2}$．而且，这些系数还告诉我们：正是它们的相对位相决定着叠加的性质．倘若把$|L>$的系数$(-i/\sqrt{2})$改换为$(+i/\sqrt{2})$，则此叠加所描述的就不是x偏振态，而是y偏振态了.(在此情形下，合成的态矢量实际是$|y>i$,但它和$|y>$在实验上却是无法区分的.)可见式(8-2)描述的，乃是具有固定相对位相的相干叠加．或者反过来说，光子偏振态$|R>$和$|L>$的任何一种相干叠加，都定义着光子的一种可能偏振态．

与此类似，粒子能量本征态的任何一种相干叠加，也都代表着该粒子的一种可能的量子态．从这个意义上讲，一个粒子是能够同时处于一个以上的能态的．当然，测量能量的实验，就会象测量光子的偏振那样，只能得出一个特定的值．可是，如若不进行这种测量，那么对于态的描述，就得由不同的能量本征函数，按一定的位相关系构成的波函数来担当了．

§8-3 匣中的运动举例

在开始探讨与时间有关的量子态时，让我们考虑一种最简单的能够与时间有关的叠加，即只有两个能态的情形．这就是无限深方阱的两个最低态(图8-1a).为简便计，可令两个分量的系数相等．于是，叠加式为

$$\Psi(x,t)=A\sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)e^{-i\omega_1 t}+A\sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right)e^{-i\omega_2 t} \tag{8-3}$$

在$t=0$时，叠加的情形如图8-1(b)所示．按照第三章,无限深方阱的能量值，是和能级数n的平方成正比的(取阱底处的$E=0$)：

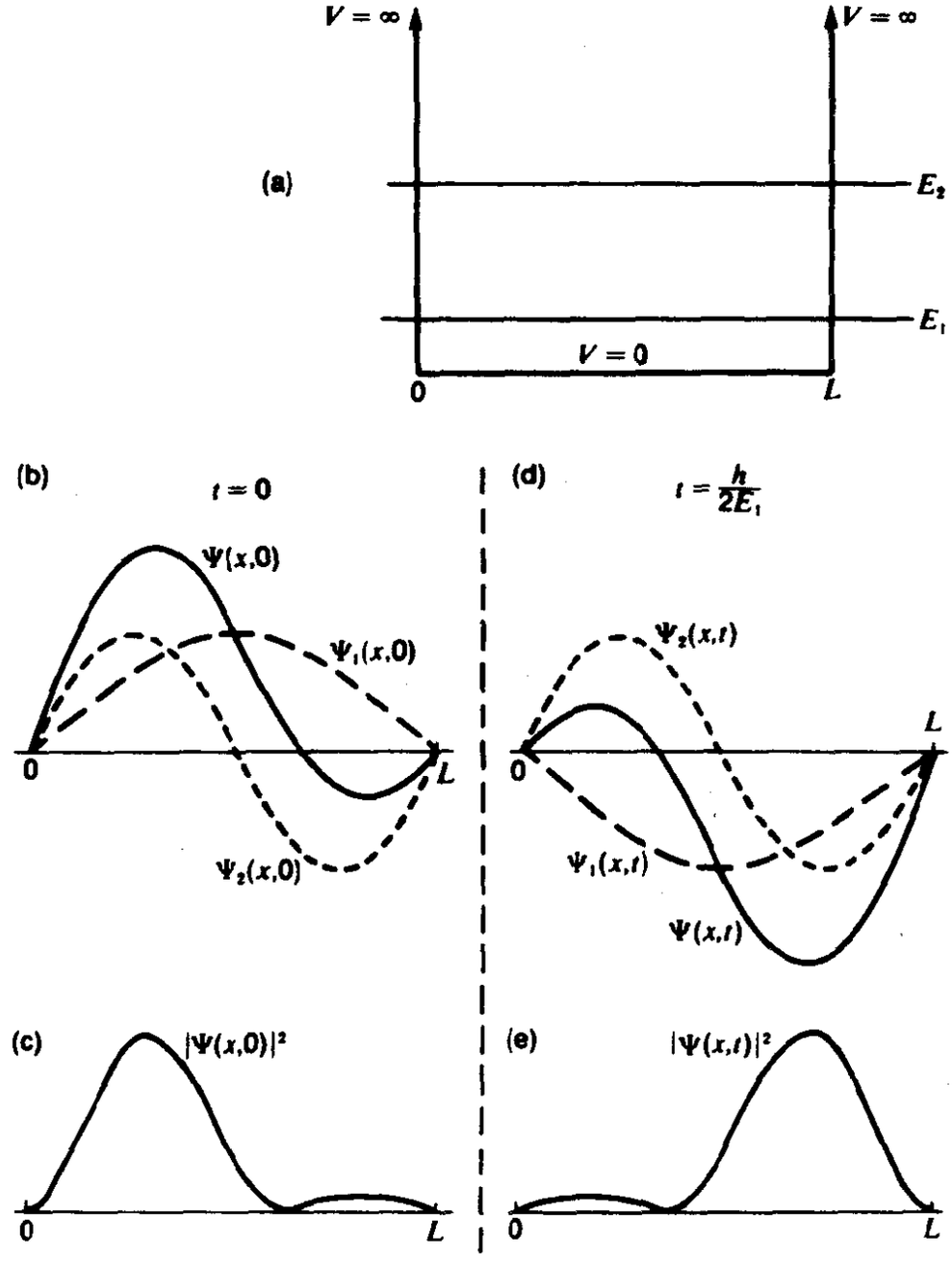


图 8-1　无限深方阱中两最低定态的叠加.(a)势阱的势能函数，并且示出了两个最低的能量本征值.(b)t = 0 时,两最低能态的本征函数（虚线）以及这两个函数的叠加（实线）.(c)图(b)所示的叠加在 $t = 0$ 时的几率密度函数.（d）和(e)在后一时刻 $t = h/(2E_1)$ 时，对应于(b)和(c)的标绘图.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

于是，

$$\omega_2 = \frac{E_2}{\hbar} = 4\frac{E_1}{\hbar} = 4\omega_1$$

因此，ω_1的半周与ω_2的两个全周，占有同样的时间．这就意味着在$t=0$至$t=h/2E_1$的期间内，两分量的相对符号反转了，如图8-1(b)和(d)所示．这种反转，使得几率分布的最大值从匣的左半部移到了右半部，如图8-1(c)和(e)所示．在尔后的时间内，原来的分布将周期性地得到回复．换句话说，这就造成了一种在势阱内“来回晃动”的几率分布．

你大概已经注意到了，上述的讨论还有待推敲，因为它使用的是各个分量的频率，而这些频率却又为任意选定的能量零点所左右．然则上面所预言的物理结论还是正确的，但为了使计算能站住脚，让我们运用式(8-3) 按时间之显函数来计算一下几率函数$|\Psi|^2$．为此，可将空间因子简写为f_1和f_2，于是有

$$\Psi(x, t) = f_1 e^{-i\omega_1 t} + f_2 e^{-i\omega_2 t}$$

因此

$$|\Psi(x, t)|^2 = (f_1 e^{-i\omega_1 t} + f_2 e^{-i\omega_2 t})(f_1 e^{i\omega_1 t} + f_2 e^{i\omega_2 t})$$

即，

$$= f_1^2 + f_2^2 + f_1 f_2 [e^{i(\omega_2 - \omega_1)t} + e^{-i(\omega_2 - \omega_1)t}]$$

$$|\Psi(x, t)|^2 = f_1^2 + f_2^2 + 2f_1 f_2 \cos\left(\frac{E_2 - E_1}{\hbar} t\right) \quad (8\text{-}4)$$

这表明，对时间的依赖为两能量之间的差值$E_2 - E_1$所左右，而不是由它们各自的值来决定的．因此，可观测到的后果并不取决于能量零点的选取．由于余弦因子在＋1和－1之间作周期地变化，而f_1和f_2又都是实数，所以$|\Psi|^2$的两个极值为$(f_1 + f_2)^2$和$(f_2 - f_2)^2$．它们和图8-1(c)及8-1(e)所示的两种几率分布相对应．然

而大家看到，从一个极值到另一个极值的时间，乃是式(8-4)中那个含有能量差的余弦因子之半周期．由于(仍取阱底处的$E=0$)我们有$E_2-E_1=3E_1$，故而给出$(f_1-f_2)^2$这种分布的诸时刻t就由下式来定出，即：

$$\frac{3E_1}{\hbar}t=\pi,\ 3\pi,\ 5\pi,\ \text{等等}$$

因此,在图8-1(d)和8-1(e)中所标出的时刻$t=h/2E_1$，给出的并不是$t=0$之后第一次发生的反转分布，而是第二次的反转分布．

在这个例子中，几率的运动来自两个能量本征态的叠加．那么，说粒子具有不止一个能量的含意是什么呢？我们在上一节已经提到，这得通过一个可能的实验来考察．假如对这个系统进行测定能量的实验，其结果将如何呢？这结果要么是最低的能量E_1，要么就是第二个能量E_2，而决不会是别的值．从这个意义上讲，粒子即便处于叠加态，其能量仍是量子化的．式(8-3)的显明形式是

$$\Psi(x,t)=\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)e^{-i\omega_1 t}+\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right)e^{-i\omega_2 t}\quad(8\text{-}5)$$

在此，每个归一化的分量本征函数，都乘有$1/\sqrt{2}$的因子．这就使得$|\Psi|^2$对一切x的积分等于1，而且相当于说，找到能态E_1和E_2粒子的几率是相等的,即各为50%．也就是说，倘若对很多个按式(8-5)所述状态制备起来的系统，各进行一次能量测量，则其结果(在统计性涨落允许的范围内)，就会是测得E_1与E_2的次数相等．在这个意义上，人们不妨认为该状态偕有平均能量$(E_1+E_2)/2$，但就每个个别的能量测量而言，则决不会测得这个平均值的；所观测到的，只是各个纯分量状态的锐值E_1和E_2而已．

假如不是测量能量，而是要研究粒子在某时刻的空间位置，那么，此种测量多次的统计结果，就应接近于该时刻的几率函数$|\Psi(x,t)|^2$.但在说明这个函数时，还须倍加小心．第一，在系统制备好以后的任一给定时刻t，几率函数就预言着多次测量粒子位置的统计结果．第二，验证这个预言，要求有大量的全按给定量子态制备起来的粒子，并让每个粒子演化相同的时间t，而且对每个粒子测量了一次以后，就弃之不要了．这种处置和定态时的要求一样，只是这里还要求每个制备好了的系统再经历一段相等的预备时间t[①]．

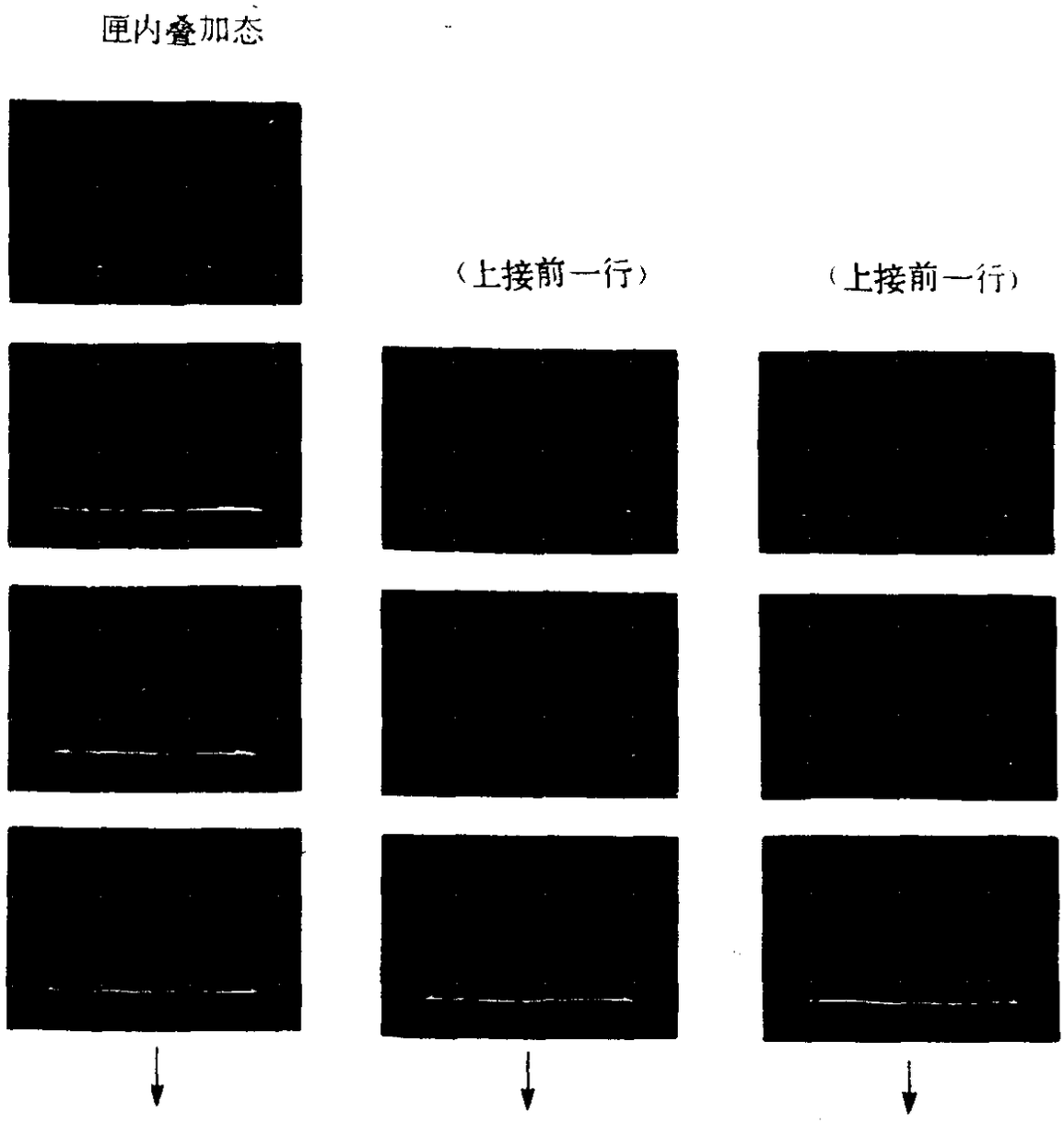
假如对位置分布的多次取样是在制备好以后的随意时刻，而不是在相同（或等量的）时刻，那么这些结果就会导致$|\Psi(x,t)|^2$的时间平均．对此，乐于指出的是，在这时间平均的过程中，那个涉及两分量态干涉的项（它体现着几率分布的运动部份）将会丢失掉，而只剩下诸分量态各自提供的几率分布之和了．这从式(8-4)来看，是很显然的．

叠加能态之空间几率函数$|\Psi(x,t)|^2$最重要的性质，就在于它是随时间而变化的．不妨设想制作了一系列几率函数的静片，每一张代表着制备后的一个不同时刻，而且每张都要有上述那样的一整套实验对该时刻所作的验证．将这些画面按时间先后串起来，就会得到一幅粒子的空间几率函数随时间作预期演变的动画了．图8-2就是这样的画列，示出了匣内一个粒子的大量本征函数之叠加．由于不同分量的频率可以通约，所以经过一定的反复时期之后，便又重新组合成Ψ的初始形式了（试比较画列的第一张与最后一张）．

① 参看影片*Individual Events in One-Dimensional Scattering*《一维散射中的个体事件》，麻省牛顿城教育发展中心供应．

§ 8-4 方形势阱中的波包态

本章目的之一，在于学习如何建立描述自由粒子的波函数，而这粒子定域于空间的某个有限范围，并沿着 x 轴运动．为此目的，可研究处于很大的但不是无限宽的刚性匣内的粒子．这只要把§8-3的分析推广到两个以上的能态叠加，就会明白怎样来建立



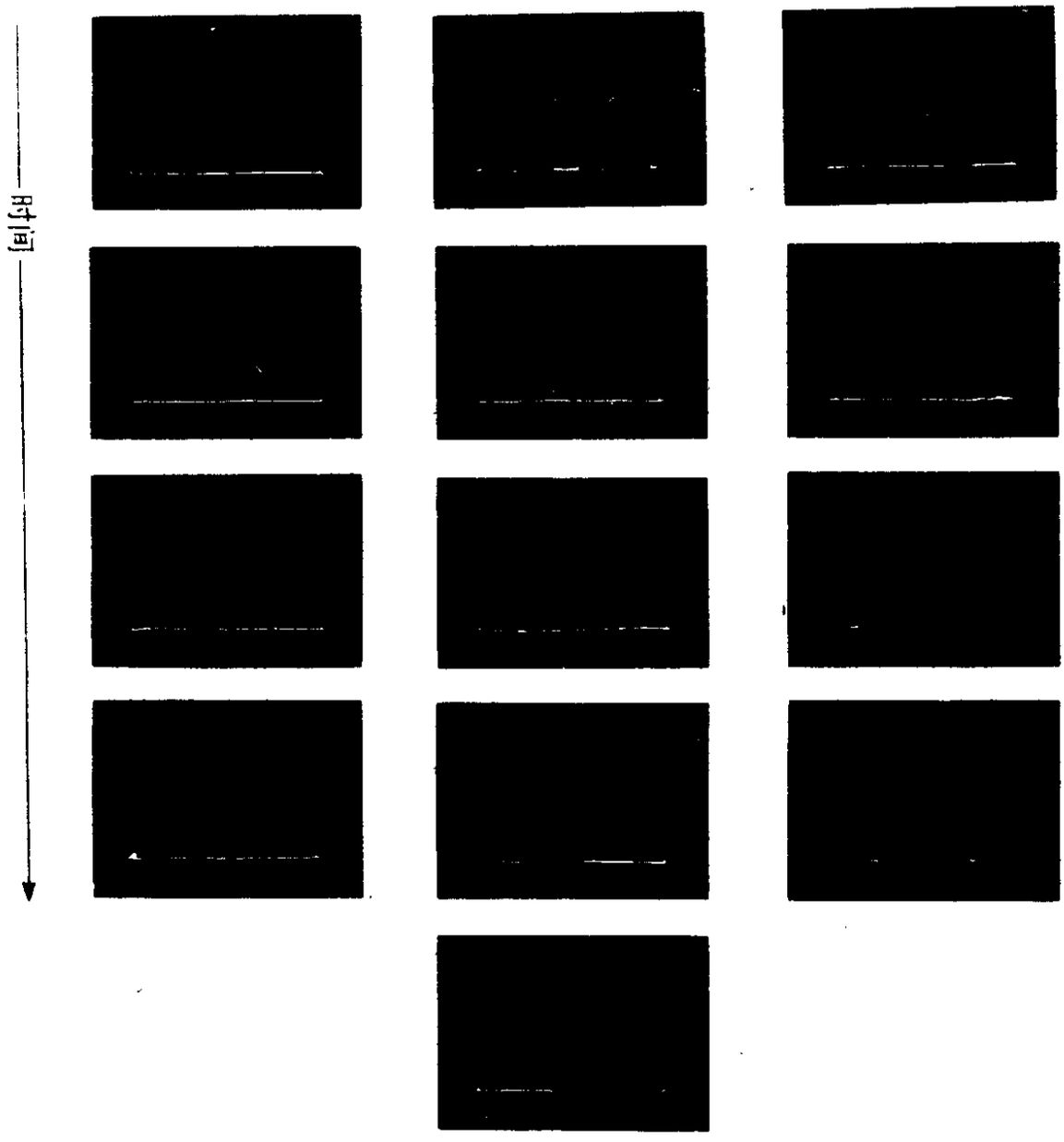


图 8-2　取自影片*Particle in a Box*《匣中的粒子》的一些静片，表明位置几率分布从某种位形开始随时间而演变的情形.

一个波函数，以描述原已被限制在匣中任意小范围内的粒子，以及该粒子的几率函数随之发生的运动了．一个局限在空间很小范围内的运动几率，称为波包，而相应的量子力学描述，就称为波包态．

在宽为L的刚性方阱情况下，对所有能量本征函数的叠加式为：

$$\Psi(x,\ t)=\sum_{n=1}^{\infty}B_n\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)e^{-iE_nt/\hbar} \tag{8-6}$$

在$t=0$时，则简化为

$$\psi(x,\ t=0)=\psi(x)=\sum_{n=1}^{\infty}B_n\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \tag{8-7a}$$

我们需要求出诸系数B_n的值，才能得出这个初始的波函数来．

人们碰到过和式(8-7a)具有等同数学表达形式的情形，即对一根拨动了的琴弦初始轮廓的经典描述．小提琴家用手指在靠近弦的一端处，将弦拉向一侧(图8-3)．被拉开了的琴弦形状，并不对应于任何一种简正模的轮廓，但却能够写作诸简正模的叠加：

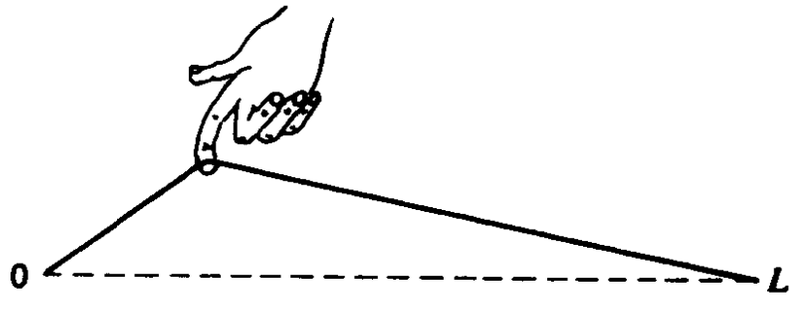


图 8-3　在一点处被拨开的琴弦轮廓．(横向的偏折被大为夸大了．)

$$f(x)=\sum_{n=1}^{\infty}B_n\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \tag{8-7b}$$

拨弄琴弦有许多种方法，使得弦在某一部位产生初始的位移．采用诸简正模来描述这些轮廓的数学方法，称为傅里叶分析①．而傅里叶分析的辉煌成就即在于：任何一种物理上可能的弦线轮廓，都能用无限个正弦函数之和来描述(式8-7 b)，并依靠选定诸正弦函数的正负号和系数来建立初始的脉冲．在大多数应用中，取有限项的叠加，使其在一定的精度内与该函数相符也就够了．在这种有限个模式的情况下，诸系数B_n可以用尝试法来选 定，以给出合理的结果．然而，假如人们愿意使用无穷极数的话，傅里叶分析确也提供了一种求出诸系数B_n的解析法．这种方法的依据是，不同n 的$\sin(n\pi x/L)$ 函数具有如下的数学性质：

$$\int_0^L \sin\left(\frac{n_2\pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{n_1\pi x}{L}\right)dx=0 \qquad (n_1\neq n_2) \qquad (8\text{-}8)$$

这个性质称为正交性．尽管它似乎跟简单矢量或偏振态(第六章和第七章介绍过)的正交性相去甚远，但大家马上就会看到(§8-7)，这儿是有着非常之根本的等效性的②．

为了求出某种形式的$f(x)$函数诸系数B_n 的值，可拣出一个特殊的n 值比如说$n=j$ 来，用$\sin(j\pi x/L)$ 乘式(8-7b)的两端，并进行从$x=0$ 到$x=L$的积分．运用式(8-8)，于是有

$$\int_0^L f(x)\sin\left(\frac{j\pi x}{L}\right)dx=\sum_{n=1}^{\infty}B_n\int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{j\pi x}{L}\right)dx$$

$$=B_j\int_0^L \sin^2\left(\frac{j\pi x}{L}\right)dx$$

---

① 例如，可参阅本丛书《振动与波》卷本的第六章．

② 请参阅本丛书《振动与波》卷本第195～196页．(中译本第199～200页.)——译者注．

因为对于n 的任何积分值有

$$\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \frac{L}{2}$$

因而得到

$$B_n = \frac{2}{L}\int_0^2 f(x)\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \qquad (8\text{-}9)$$

此式为建立任何可能的弦轮廓$f(x)$之傅里叶级数式(8-7b)，提供了全部资料.

与此相对应的量子力学分析，完全可以如法炮制，只要把初始的弦轮廓$f(x)$，改换成初始的波函数$\psi(x)$就行了. 结果将得出$t = 0$ 时初始函数所需要的各个系数B_n.

倘若现在要问，随着时间的推移，这两者(琴弦与匣中粒子)的情况将如何，那么，数字分析与物理解释就都不一样了. 对于琴弦，傅里叶级数中的每一项，都乘有时间因子$\cos\omega_n t$，此ω_n乃是弦的第n 种简正模之特征角频率. 求和的结果，就直接给出了弦在以后任意时刻的轮廓. 在量子情形中，每项的时间因子具有$e^{-i\omega_n t}$ 的形式，这里$\omega_n = E_n/\hbar$是由状态n 的能量所决定的. 其结果便给出了以后任意时刻的波函数(式 8-6). 而某个以后的时刻在匣内任一处找到粒子的几率密度，则要通过对波函数的大小取平方，并求它在该处的值来确定.

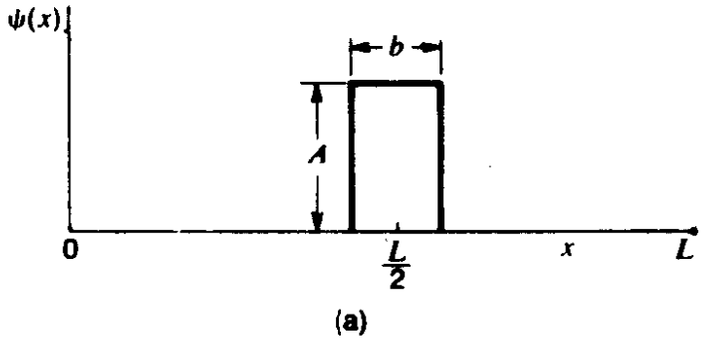
为了给出如何确定系数B_n的简单例子，试考虑这样一个初始波函数$\psi(x)$，它在以$\frac{L}{2}$为中心的小范围b 内为常数A，而在其它地方均是零，如图8-4(a)所示. 于是，式(8-9) 成为

$$B_n = \frac{2A}{L}\int_{(L-b)/2}^{(L+b)/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx$$

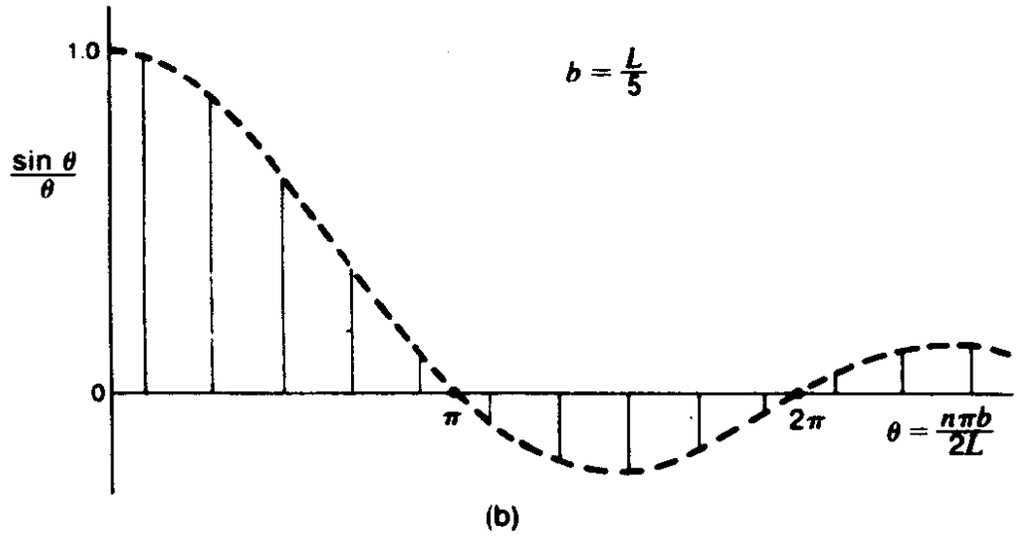
这就给出

$$B_n=\frac{2A}{n\pi}\left[\cos\frac{n\pi}{2L}(L-b)-\cos\frac{n\pi}{2L}(L+b)\right]$$

$$=\frac{4A}{n\pi}\sin\left(\frac{n\pi b}{2L}\right)\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)$$



(a)



(b)

图 8-4 (a)在宽为L的一维匣内之定域矩形波函数. (b)$\sin\theta/\theta$的标绘图，此处$\theta=n\pi b/2L$. 在相应于$n=1, 3, 5, \cdots\cdots$等点处示出了诸纵标，设$b=L/5$. 根据式(8-10)，将这些纵标乘以$\pm 2Ab/L=\pm 2A/5$，就得到诸B_n值了.

对n的全部偶数值来说，因子$\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)$使得$B_n=0$. 〔这也是$f(x)$的对称性所期望的. 为什么?〕对于$n$的诸依次奇数值，系数$B_n$将交替改变正负号，它们可写成下面的形式:

$$B_n=(-1)^{(n-1)/2}\frac{2Ab}{L}\frac{\sin(n\pi b/2L)}{(n\pi b/2L)}\quad(n\text{为奇数})(8\text{-}10)$$

在图8-4(b)中用虚线标绘了函数$(\sin\theta)/\theta$,此处$\theta=n\pi b/2L$. B_n的值取决于b和L的相对大小. 图中的垂直线是按比值$b/L=\frac{1}{5}$画出的.

§8-5 位置-动量的测不准关系

我们在§3-6曾提到过，约束在空间某一区域的粒子不可能具有唯一的单值动量. 这个结论与经典波的结论严格类似，即约束在空间某一区域内的波不可能具有唯一的单值波长. 这两者之间的联系在于粒子的波性，就如把动量与波长联系起来的德布罗意表达式所表示的那样. 运用本章的背景，就能使这些概念更为精确，并可把它们写成熟知的公式形式,称为海森伯位置-动量测不准关系，它是1927年首先由海森伯发表的①.

我们先来研究一种简单的情形，即仍如图8-4所示的矩形轮廓，它被约束在宽为L之无限方阱中心处的b宽度范围里. 这种图形，既可以代表施加在弦线上的初始轮廓，也同样可以代表匣内粒子在$t=0$时的定域波函数. 此种轮廓的傅里叶分析，正如大家刚才已经看到的那样，乃是诸正弦式$B_n\sin k_n x$的组合，此处的$k_n=n\pi/L$.而诸B_n值的分布,如图8-4(b)所示,有着$(\sin\theta)/\theta$的函数作为其包络，此处之$\theta=n\pi b/2L$，并且在$\theta=\pi$处有着它的第一个零值. 我们可以把$\theta=\pi$这个值规定为该函数的特征宽度,虽说在更大的θ时,此函数仍有非零的值. 把这个宽度应用到式(8-10)，就定出了一些n值的范围，而在此范围内的诸系

① W·Heisenberg, Z. Phys. **43**, 172 (1927).

数B_n，都对傅里叶级数做出了自己的重大贡献．具体说，该范围内的诸n值是从零一直扩展到由下述条件所规定的n_{max}的：

$$\frac{\pi b}{2L} n_{max} = \pi$$

这个结论，如果引用波数$k_n(=n\pi/L)$，就可表成更具启发性的形式，而波数的范围Δk(从$n=0$直到n_{max})，根据上述关系可知为：

$$\Delta k = \frac{2\pi}{b}$$

此b乃是含有原始轮廓的距离范围Δx，这样，我们得到的结论便是①：

$$\Delta x \cdot \Delta k = 2\pi \qquad (8\text{-}11)$$

我们将此式写成近似相等，原因有二．第一，很清楚，此例中的Δk值，是以对k谱宽度的任意判据为基础的．第二，更重要的是，式(8-11)所代表的关系，表述着在主要约束于某一距离Δx内的任一空间分布，和对其傅里叶分析作出重要贡献的诸分量波数之展宽Δk，这两者之间的普遍的近似联系．

现在，让我们把这个讨论转换成波动力学的语言．假如图8-4(a)代表着粒子的初始波函数，那么在$t=0$时，我们就会在宽度为b的区域内的某处，而不是在别的什么地方，找到该粒子．对于按此状态制备起来的许多全同系统所进行的观测，将得出诸位置的范围$\Delta x = b$．如果现在另取一组按此状态制备的系统，来测量其动量p的值，那么就会发现，大多数的值都落在Δp等于$\hbar\Delta k$的范围之内，而这Δk是通过式(8-11)而与Δx相联系的．(此项结果当然要涉及基本的德布罗意关系式$p=\hbar k$).这样，所得到的条件便是：

① 式(8-11)的结论，是跟关于乘积$\Delta x \cdot \Delta k$为一不等式的更普遍的陈述相一致的．参看下面的式(8-14)．

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geqslant h \tag{8-12}$$

我们在此给动量添加了脚标x，为的是提醒一下它的方向.

与前面所说的意思一样，式(8-12)所表达的结论，要比这里讨论的特定情况普遍得多.

请注意，如果使$b = \Delta x$愈来愈小，从而对粒子的约束益发厉害起来,那么根据式(8-12)，动量的范围必然变得愈来愈宽了. 反过来说，若让动量的展宽愈来愈小，则粒子所受的约束也就越来越小了. 具有单一动量p的均匀射束，就是这第二种情况的极限情况. 此时，如第三章中所说的那样，波函数是正比于$e^{ikx} = e^{ipx/h}$的. 而此波函数大小的平方就与位置无关了，亦即在x轴的任何地方都能同样地找到粒子. 所以，如果Δp趋近于零，则Δx必定趋于无限大. 式(8-12)为各种中间情形的展宽，提供了具体的量度.

然而式(8-12)所描述的，仅是粒子位置与动量这两个展宽之最小乘积. 我们所能做的总是比这差些. 例如，假定我们让时间从零开始增长，那么式(8-6) 中的每一个能量本征函数，就要以不同于其它本征函数的特征速率来改变其位相，而位置几率分布将扩大到填满整个匣子. 由于动量不会发生变化，所以动量的范围也不会改变. 然而，Δx现在却是等于L而不是较小的b值了. 因此，乘积$\Delta x \cdot \Delta p$就要比h大些. 如果计及这些考虑，则式(8-12)就要采取不等式的形式了:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \gtrsim h$$

这个式子是在下述情况下才能成立的，即对位置和动量的绝大多数测量，要分别落在Δx和Δp的范围之内. 然而，对统计分布宽度的惯常量度(诸如标准偏差)，要比这狭窄些，并且在它们的边界以内不包括如此大份量的观测. 当把对这些宽度的标准统计量度，用到大范围的位置-动量测不准情形时，式(8-12) 中的最小乘积就要比上面给出的小些,实际是小一个2π的因子.这就得把

上式右端的h换为$\hbar$，从而得到如下的关系：

$$\Delta x\cdot\Delta p_x\gtrsim\hbar \tag{8-13}$$

这就是海森伯位置-动量测不准关系(或原理).通常，也把那相应说明位置测不准与波数展宽的经典波动表达式，写成为不等式，且使最小乘积比式(8-11)给出的小一个2π因子，即：

$$\Delta x\cdot\Delta k_x\gtrsim 1 \tag{8-14}$$

§8-6 测不准原理与基态能量

位置-动量测不准关系，为至少从数量级上估计给定势场中最低束缚态的能量，提供了一种简捷而有力的方法.

计算是基于这样一个假定，即Δp的值有着和动量本身相同的数量级，因为任一点处p的大小是由该点的E和势能V来决定的，但并不确定其方向（向左或向右).

作为本方法最简单的一种可能示例，试考虑一个质量为m且处在宽为L的一维方阱中的粒子．在本题中，我们把Δx的值取为L本身．这样，根据式(8-13)，Δp的最小可能值就近似地由下式给出：

$$\Delta p=\frac{\hbar}{L}$$

我们推断，p的大小也约是这么大．于是，若令阱底处的$V=0$，则粒子的能量就等于其动能而由下式给出：

$$E=\frac{p^2}{2m}\approx\frac{\hbar^2}{2mL^2}=\frac{h^2}{8\pi^2mL^2}$$

这已能和无限深方阱的确切答案$E=h^2/(8mL^2)$相比了．大家看到，我们的估算低了π^2(约为10)倍，但这并不太坏，尤其是有限深阱，如果大家还记得的话，其基态能量实际上可能比无限深阱的要小些.

倘将此近似结果用于一个约束在典型的原子尺度（$L\approx 1\text{Å}$）内的电子，则有（$\hbar\approx 10^{-27}\,\text{erg}\cdot\text{s}$，$m\approx 10^{-27}\,\text{g}$）：

$$E\approx\frac{10^{-54}}{10^{-27}\times 10^{-16}}=10^{-11}\ \text{erg}\approx 10\,\text{eV}$$

大家知道，处于氢原子基态的电子动能，大概就是这样的.

另外，要是考虑约束在直径为$L\approx 10^{-12}\,\text{cm}$的核内之中子或质子（$m\approx 10^{-24}\,\text{g}$），那就有

$$E\approx\frac{10^{-54}}{10^{-24}\times 10^{-24}}\approx 10^{-6}\ \text{erg}\approx 1\,\text{MeV}$$

这种数量级的动能，确实是中重核内各个核子在最低态时的典型动能.

你可能感到奇怪，既然测不准原理为估算基态能提供了如此直接而简便的方法，那么，何不在第三章第一次讨论这些内容的时候，就介绍它呢？理由是，测不准关系的理论基础很不简单，它需要对波-粒二象性以及量子振幅的统计解释，有一个清楚的理解才行. 然而一旦有了它，那么测不准原理就成了有力的工具，在结合势的形式使得薛定谔方程难于或不可能给出精确的解析解的情况下，尤其如此（参看习题）.

§8-7 自由粒子的波包态

现在，当我们回过来研究由波包态所描述的定域几率时，可将任何匣子边界所施加的条件去掉，而只描述在某时刻定域在有限空间区域内的自由粒子. 这样的状态，可由和一切可能动量值相对应的本征态之全集来构成. 单动量的粒子（其几率函数值在x轴上处处一样）所具有的空间波函数为

$$\psi_k(x)\sim e^{ikx} \tag{8-15}$$

式中$p_x=\hbar k$.（这种由$\pm k$偶组合起来的动量本征函数，会给出诸

如我们曾用以构成匣中波色态那样的正弦函数来的.)

为了获得定域波包态，就得把不同的动量态叠加起来．对于自由粒子，波数k乃是连续变量，因而，类似于式(8-7a)的量子求和就变成积分了：

$$\psi(x)=\int B_k\ e^{ikx}\,dk \tag{8-16a}$$

诸系数B_k将由傅里叶分析过程给出，与§8-4中推导式(8-9)类似．结果是

$$B_k=\int \psi(x)\,e^{-ikx}\,dx \tag{8-17a}$$

这与式(8-9)类似．

从数学上说，式(8-16a)与(8-16a)一起，乃是应用傅里叶积分分析的一个例子，它是普通傅里叶分析对下述情况的推广，此时，x的特征间隔从某个有限长L，扩展到了x在$-\infty$与$+\infty$之间的整个范围①．用傅里叶分析的语言来说，$\psi(x)$和B_k互为对方的傅里叶变换，(有着$1/2\pi$或$1/\sqrt{2\pi}$因子上的差别，此处可不予考虑)．从物理上说，在量子力学的内容中，我们可以把式(8-16a)和(8-17a)看作是，用动量或位置之本征态来表述某$|\psi>$态的解析式，这是交替表象的一个例子，类似于(虽说复杂些)用不同的基本偏振态集xy、$x'y'$、或RL来表述任意偏振态的解析式[见第七章，特别是式(7-21)和(7-24)]．

在目前的情况里，我们用态矢量$|\psi>$表示某个态，并把它展成位置态$|x.>$或动量态$|k>$的全集：

$$|\psi>=\sum_{全k}|k><k|\psi>\equiv\sum_{全x}|x><x|\psi> \tag{8-18}$$

诸量$<k|\psi>$和$<x|\psi>$都是投影振幅：$<k|\psi>$为与某波数k相应的振幅B_k，而$<x|\psi>$乃是与某个x值相应的薛定谔振幅$\psi(x)$．

倘若把式(8-18)那样的态矢量$|\psi>$，对特定的x或特定的k进行投影，便有

① 有关这种推广之数学基础的陈述，譬如可参阅F.B. Hidebrand:*Advanced Calculus for Applications*《高等微积分应用》(新泽西州 Englewood Cliffs城 Prentice-Hall 1976年第二版.)

$$<x|\psi>=\sum_{全k}<x|k><k|\psi>$$

以及

$$<k|\psi>=\sum_{全x}<k|x><x|\psi>$$

但由于

$$<x|\psi>\equiv\psi(x)\quad 且\quad <k|\psi>\equiv B_k$$

故上面诸式可重写为

$$\psi(x)=\sum_{全k}<x|k>B_k \tag{8-16b}$$

$$B_k=\sum_{全x}<k|x>\psi(x) \tag{8-17b}$$

若将此二式与式(8-16a)(8-17a)作一对比，且应考虑到在x和k为连续变量时需用积分来代替求和，那就可知，式(8-16a)与(8-17a)被积函数中的两个指数因子，是分别等同于投影振幅$<x|k>$及$<k|x>$的，其中前者是由特定的动量态到任一位置态，而后者则是以特定的位置态到任一动量态的投影振幅，即：

$$\langle x|k\rangle=e^{+ikx}$$

$$\langle k|x\rangle=e^{-ikx}$$

同时也可看出下述关系

$$\langle k|x\rangle=\langle x|k\rangle^*$$

是与式(7-17)所表达的普遍结论相符的.

这样的形式论，还可用来解释两方阱本征函数间的正交性条件式(8-8). 运用式(8-18)，可将$|\psi_1\rangle$写为

$$|\psi_1\rangle=\sum_{全x}|x\rangle\langle x|\psi_1\rangle$$

则式(8-8)左端的积分就可改换成求和：

$$\int_0^L \sin\left(\frac{n_2\pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{n_1\pi x}{L}\right)dx\rightarrow\sum_{全x}\langle\psi_2|x\rangle\langle x|\psi_1\rangle$$

由于x是连续变量，故此求和包含着无限项，但在形式上，它只对应于两个态矢量$|\psi_1\rangle$与$|\psi_2\rangle$的标积，而这两个态矢量均可用基本的位置态矢量$|x\rangle$来表述：

$$|\psi_1\rangle = \sum_{\text{全}x_i} |x_i\rangle\langle x_i|\psi_1\rangle$$

$$|\psi_2\rangle = \sum_{\text{全}x_j} |x_j\rangle\langle x_j|\psi_2\rangle$$

由于两基矢$|x_i\rangle$与$|x_j\rangle$正交，即在$x_i \neq x_j$时$\langle x_i|x_j\rangle = 0$，所以，结果便成了同一$x$处两振幅$\langle\psi_2|x\rangle$与$\langle x|\psi_1\rangle$的乘积之和了，而这就相当于乘积$\psi_1(x)\psi_2(x)$对$x$的积分.这样,式(8-8)所表述的性质，即此积分恒等于0，就可视为相当于陈述了，在诸可能态矢量$|x\rangle$之全集所定义的无限多维的超空间中，两个态矢量之正交性.

举例来说，现假定$\psi(x)$(图8-5a)就跟图8-4(a)一样,是个从$x=-b/2$展延到$x=+b/2$的矩形函数，而具有宽度$\Delta x=b$.于是，由式(8-17a)可有

$$B_k = \langle k|\psi\rangle \sim \int_{-b/2}^{b/2} e^{-ikx}dx$$

$$= \frac{1}{ik}\left(e^{ikb/2} - e^{-ikb/2}\right) \tag{8-19a}$$

$$= \frac{\sin(kb/2)}{k/2} \tag{8-19b}$$

图8-5(b)示出了B_k值的分布①.

请注意表述系数B_k的式(8-19b),与表述匣中波包态系数B_n的式(8-10)，在形式上是相似的.但式(8-19a)表明，正k与负k对于波函数有着同样大小的贡献.所以,粒子的平均动量为零，波包的平均位置既不向右也不向左运动.

要得到非零的平均动量并不难，只要将矩形波包修改一下就行了.大家知道，波函数$\psi(x)\sim e^{ikx}$对应于动量为$\hbar k$的粒子，这就不难设想,如果把适于零平均动量的波函数乘以e^{ik_0x}的因子，即就会得到一个适于动量$\hbar k_0$的新波函数了.因此，不妨来看一

① 原文误为b_k值的分布.——译者注.

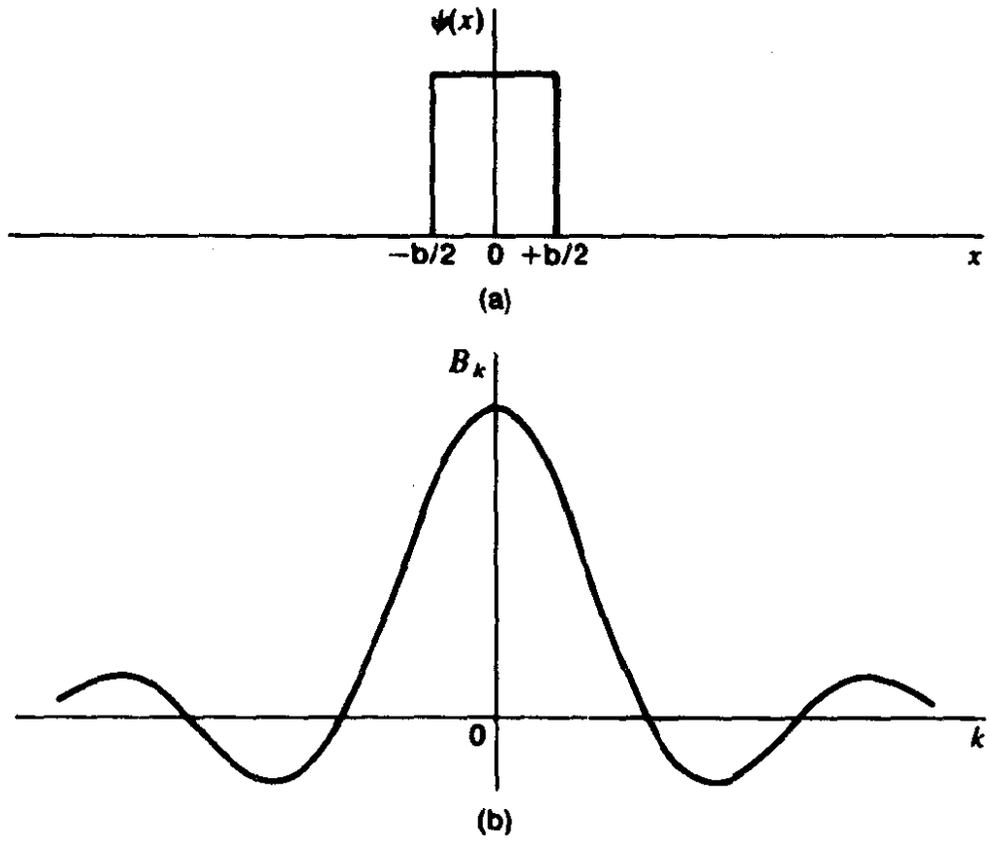


图 8-5 (a)自由粒子的矩形定域波函数（各处的V = 0）.(b)对应于(a)中波函数不同波数 k 之振幅连续谱.

下波函数

$$\psi(x)=0 \quad x<-\frac{b}{2} \quad 和 \quad x>+\frac{b}{2} \tag{8-20}$$

$$\psi(x)=e^{ik_0x} \qquad -\frac{b}{2}\leqslant x\leqslant+\frac{b}{2}$$

这仍然是矩形的几率分布，在 $x=-\frac{b}{2}$ 和 $x=+\frac{b}{2}$ 之间的 $|\psi(x)|^2$ =常数，但是，这复数的位相因子却造成了决定性的差别．把这新形式的 $\psi(x)$ 代入式(8-17a)，就会得到（试验明之！）：

$$B_k\sim\frac{\sin[(k-k_0)b/2]}{(k-k_0)b/2}$$

这条曲线的形状与图8-5(b)的完全一样,只是中心在$k=k_0$处，因而此波包果如所料，是有着非零的平均动量的，亦即$p=\hbar k$.

上述例子所描述的自由粒子波包态,也满足着位置-动量测不准关系．式（8-19b）的动量分布之宽度,可由$kb/2=\pi$来表征．而位置的展宽Δx等于b．因此有

$$\Delta k=\frac{2\pi}{b}=\frac{2\pi}{\Delta x}$$

或

$$\Delta k\cdot\Delta x=2\pi$$

由于$p=\hbar k$，上式就相应于

$$\Delta p\cdot\Delta x=2\pi\hbar=h$$

这比式(8-13)的测不准关系所给之最小展宽要大些．读者试自行验明，此式也同样描述着具有非零平均动量的状态．

§8-8 运动粒子的波包态

式（8-16a）的波函数，描述的是定域粒子．该式右端乃是诸不同动量态的叠加，而它们的相对贡献，则是由初始函数通过式(8-17a)所导出的诸因子B_k（$=<k|\psi>$)来确定的．

现在，我们能够描述此波函数是如何随时间而变化了，这是因为每个分动量态的位相，都是按复位相因子$e^{-i\omega t}$而随时间作线性增加的，致使式(8-16a)变为

$$\Psi(x,t)\sim\int e^{i(kx-\omega t)}B_k\,dk \qquad (8-21)$$

在大多数情形下，求出此积分并不容易,不仅因为B_k是依赖于k的，而且因为自由粒子的角频率ω，根据下述关系可知，乃是k的连续函数：

$$\omega=\frac{E}{\hbar}=\frac{p^2}{2m\hbar}=\frac{\hbar k^2}{2m} \qquad (8-22)$$

倘若函数 B_k，对处于某平均 k 值(比如说 k_0)附近的峰值呈对称形，那么空间几率分布的最大值，就是以第二章中式(2-8) 给出的相应群速度而运动的：

$$v_{群}=\frac{d\omega}{dk}\Big|_{k=k_0}=\frac{\hbar k}{m}\Big|_{k_0}=\frac{p_0}{m} \tag{8-23}$$

式(8-23)给出的，正是具有给定动量的自由粒子速度之经典(牛顿力学)表达式．但是，这式子还有进一步的含义．事实上，式(8-21)所描述的几率波包，在运动中随时都在扩展着．产生这种扩展的原因，就在于 $\omega(=E/\hbar)$ 与 $k(=p/\hbar)$ 是有关系的．大家看到，式(8-23)中的群速与 k 成正比．于是，在诸 k 值的整体分布中，较高 k 分量所具有的群速，要比较低 k 分量的大些；因而空间波包随时间而增宽的结论，便隐含在式(8-22)给出的 ω 与 k 的联系之中了．扩展的速率，取决于波包在“动量空间”中的宽度如何．从原则上说，只要我们能在位置空间内构成具有足够小宽度 Δx 的波包，那么，动量空间的最小宽度 Δp，就是由海森伯测不准关系的限值 $\Delta p=\hbar/\Delta x$ 来定出的．波包的位置空间越窄，动量的展宽就越大，因而波包随时间的增宽也就越快.[①] 迄今尚无人能在空间和动量上，把自由波包约束到足以接近海森伯关系所给的极限．事实上，大多数粒子的实际脉冲是如此之宽，以致其位置-动量的测不准乘积，大大超过了海森伯关系所定出的极小值．特别是位置空间的延展如此之大，竟使波包的基本扩展也无法观察到．既然如此，那又为什么要谈论这种不现实的情形呢？原因有二：(1)它作为一种极限的情形，隐含在对自由粒子波包态的任何分析之中．(2)它乃是从德布罗意波长模糊不清的半经典概念中，提炼出来的正确的量子力学概念．

---

① 参看影片 *Free Wave Packets* 《自由波包》(No．QP-5)．此片由麻省牛顿城教育发展中心提供．

在上面的分析中，全然没有顾及如下的事实，即自由粒子的单动量波函数e^{ikx}是不能归一化的，因为它在整个空间内的大小都是1.但这主要是数学上的而不是实际的困难．实际的射束不会在两个方向上都延展到无穷远，因而任何有限射束的波函数，就都是能够归一化的．

§8-9 运动波包态举例

在§8-7我们描述了，如何把表达某时刻量子振幅空间分布的波函数$\psi(x)$分解为诸动量分量，如式(8-16a)和(8-17a)所写的那样．自由粒子态的诸振幅B_k都是常数，亦即与时间无关，所以整个波函数随时间的变化由式(8-21)给出，其中，只有复数位相因子是随时间t变化的．

这样，要构成运动的波包态，就不必从波函数$\psi(x,0)$（视为$t=0$时的x函数）的动量分解入手了．如果愿意的话，就可以直接采用式(8-21)，把任何具体的B_k值分布代进去，并进行积分．当然，如果初始的空间几率分布已预先给定，那就不能随意了，但若不是这样，我们就能采用某种特别简单或方便的B_k值分布，并由此而开始我们的工作．

为了说明这种方法，假定有如图8-6(a)所示的动量谱，这是一种矩形的分布，在k处于$k_0-\Delta k$到$k_0+\Delta k$之间的所有值时，B_k为常数，而对于k的所有其它值来说，B_k均为零．运用式(8-21)并令$t=0$，便不难求出该动量谱所对应之几率的初始空间分布是什么样的了，即：

$$\Psi(x,0)\sim\int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k}e^{ikx}dk=\frac{1}{ix}\left[e^{ikx}\right]_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k}$$

$$=\frac{e^{ik_0x}}{ix}\left(e^{ix\Delta k}-e^{-ix\Delta k}\right)$$

$$= 2e^{ik_0 x}\frac{\sin(x\Delta k)}{x\Delta k}\Delta k$$

因此

$$|\Psi(x,0)|^2 \sim \left[\frac{\sin(x\Delta k)}{(x\Delta k)}\right]^2$$

这个分布示于图8-6(b)[①].它的最大值在$x = 0$处，且其大部分都

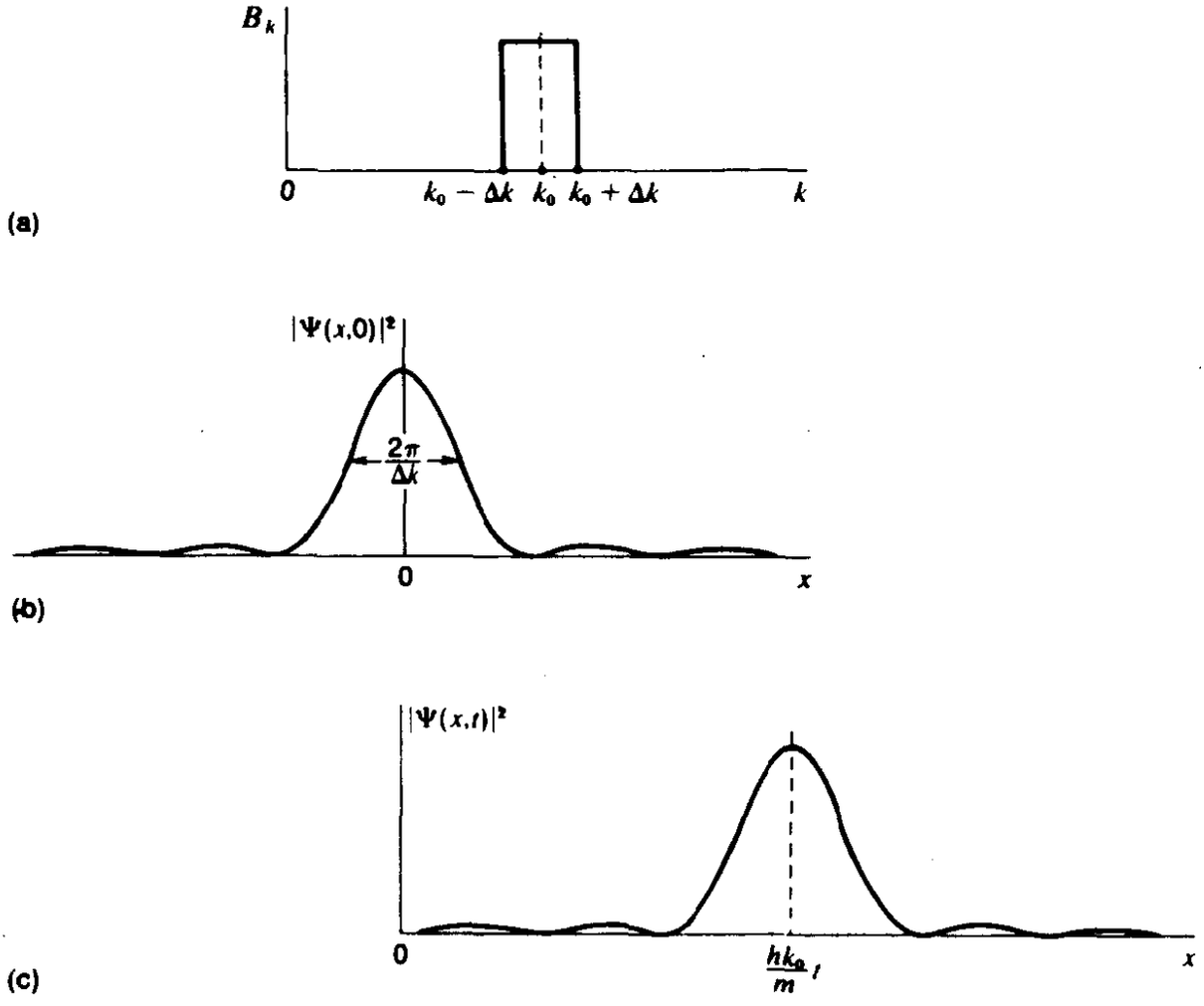


图 8-6 (a)组成波包的波数为狭窄矩形分布时之振幅的连续谱.(b)由(a)导得的波包在$t = 0$时的空间几率分布.(c)同一波包在后一时刻的空间几率分布.

① 这$\psi(x)$和B_k分布的形状，正好与图 8-5所示的相反，那时，我们是从矩形的$\psi(x)$入手的.

包含在$x\Delta k=\pm\pi$的两个第一零值之间,亦即处于Δx等于$2\pi/\Delta k$的范围之内，这是测不准原理成立的又一个例子

然而，我们还是来研究较为困难的一个问题吧，这就是要算出某后一时刻的几率分布来．现在则要用

$$\Psi(x,t)\sim\int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k}e^{i(kx-\omega t)}\,dk$$

其中　$\omega=\hbar k^2/2m$.

为使问题尽量简单，可设$\Delta k\ll k_0$，并令

$$k=k_0+k' \qquad (-\Delta k\leqslant k'\leqslant\Delta k)$$

则

$$\omega=\frac{\hbar}{2m}(k_0+k')^2=\frac{\hbar}{2m}(k_0^2+2k_0k')$$

于是Ψ的表式就变为（近似地）

$$\Psi(x,t)\sim\int_{k'=-\Delta k}^{\Delta k}\exp i[(k_0+k')x-\frac{\hbar}{2m}(k_0^2+2k_0k')t]\,dk'$$

$$=\exp i\left(k_0x-\frac{\hbar k_0^2}{2m}t\right)\int_{-\Delta k}^{\Delta k}\exp\left[i\left(x-\frac{\hbar k_0}{m}t\right)k'\right]dk'$$

此积分可以直接算出，得

$$\Psi(x,t)\sim\exp i\left(k_0x-\frac{\hbar k_0^2}{2m}t\right)\frac{\sin\left(x-\frac{\hbar k_0}{m}t\right)\Delta k}{\left(x-\frac{\hbar k_0}{m}t\right)\Delta k}$$

因此

$$|\Psi(x,t)|^2 \sim \left[\frac{\sin\left(x-\frac{\hbar k_0}{m}t\right)\Delta k}{\left(x-\frac{\hbar k_0}{m}t\right)\Delta k}\right]^2$$

这个几率分布恰与 $t=0$ 时的一样，只是在正 x 方向上移过了一段距离 $(\hbar k_0/m)t$，而它果如所期待的那样，是与群速 $\hbar k_0/m$ 相对应着的（图8-6c）.（按照德布罗意关系，由于 $p_0=\hbar k_0$，所以相应的经典结果为 $p_0 m/v_0$）.

遗憾的是，我们为了简单而在此所使用的近似，抑制了位置几率分布还要增宽的事实．对这个问题的严格数学处理是相当麻烦的，我们就不进行了，而迳直引述另一种遵从严格分析的特殊情形的结果．这就是所谓的高斯波包，它由如下的动量振幅分布（对所有的 t）所定义：

$$B_k \sim \exp\left[\frac{(k-k_0)^2}{2(\Delta k)^2}\right] \tag{8-24}$$

这样的动量谱示于图8-7(a)它所对应的平均动量是 $\hbar k_0$，而其特征宽度（即两拐点间的宽度）为 $2\Delta k$.

这种波包的空间波函数也是高斯型的，但它随时间而演变的方程是复杂的：

$$|\Psi(x,t)|^2 = \frac{a^{1/2}}{(2\pi)^{1/2}\left[\alpha^2+\left(\frac{\hbar t}{2m}\right)^2\right]^{1/2}} \exp\left[\frac{-\frac{a}{2}\left(x\frac{\hbar k_0}{m}t\right)^2}{\alpha^2+\left(\frac{\hbar t}{2m}\right)^2}\right]$$

其中 $\alpha=[2(\Delta k)^2]^{-1}$.

这个结果，是将式(8-24)的 B_k 直接进行式（8-21）的积分而得到的，但只要注意一下它的结构，它也就变得不怎么可怕了．在 $t=0$

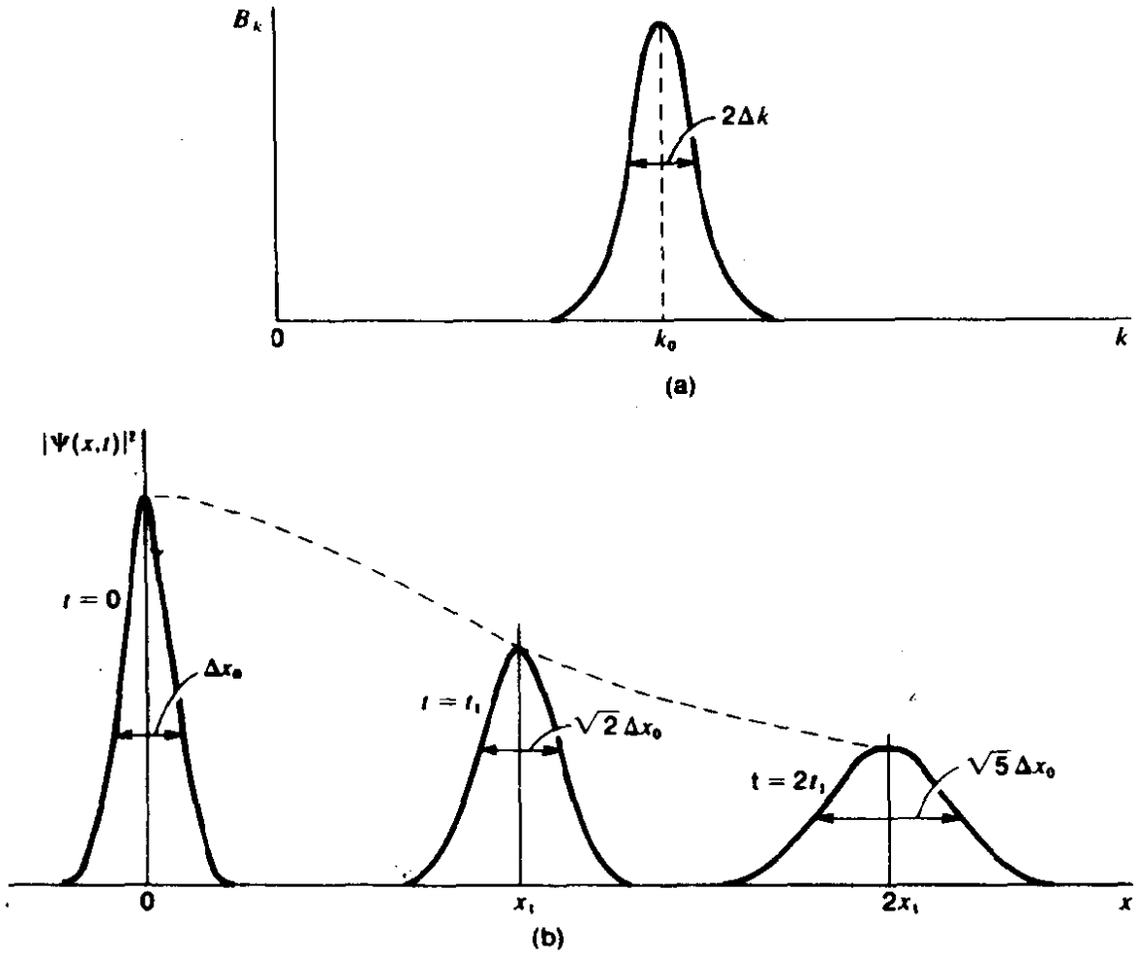


图 8-7 (a)平均波数为k_0的高斯波包之动量谱．(b)由(a)导得的波包之空间几率分布，这是$t=0$以及以后两时刻所观察到的情形．请注意，空间分布在逐渐扩展着．

时，它简化为

$$|\Psi(x,0)|^2=\frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha}}e^{-x^2/2\alpha}$$

这描述的是高斯几率分布，其中心在$x=0$处，而两拐点之间的特征宽度为：

$$\Delta x_0=2\alpha^{1/2}=\frac{\sqrt{2}}{\Delta k}$$

对任何大于零的t来说，将发生三件事：

1．正如所料，波包中心运动到了$x=(\hbar k_0/m)t$处．

2．此分布的特征宽度值增加成

$$\Delta x(t)=\Delta x_0(1+\beta^2t^2)^{1/2}$$

其中

$$\beta' = \frac{\hbar}{2m\alpha} = \frac{\hbar(\Delta k)^2}{m}$$

β的倒数，乃是波包的特征扩展时间．Δk的值越大，空间几率分布的增宽就越快，这也是不出所料的．

3．$|\Psi|^2$的峰值由指数前面的因子给出，它随着 t 的增加而减小的方式，是使得 $|\Psi|^2 \sim x$曲线下的总面积保持不变，亦即波函数自动地保持着正确的归一化．

大家知道，此例中的结论 1 在前一例中也是适用的．至于扩展和峰值的减小，只要我们不从ω的表式中略去$(k')^2$项就能求解该例的话，那也是会同样得到的．

图8-7(b)示明了高斯波包在坐标空间内运动并改变形状的情况，而在动量空间内，则始终是由图8-7(a)的分布来描述的．

在结束本节之前，让我们再强调一下，如何从物理上来解释运动波包的图象．在任一给定时刻t_1，$|\Psi|^2$的空间分布所描述的，乃是对大量同等制备的粒子进行位置测量的结果如何，而这些测量是在状态制备好以后的t_1时刻进行的．同样，$|\Psi|^2$的分布在以后某个时刻t_2所描述的，乃是对另一批完全一样的粒子进行位置测量的结果，而这批粒子虽也是在 $t = 0$ 时制备的，但直到t_2时刻才受到打扰．因此，波包的运动，只不过是对粒子所遵从的几率分布随时间而变化的一种描写而已．

图 8-8说明了这一点．这是计算机根据无规次数输入所得出的一种模拟结果，显示了在两个不同时刻对某个波包态所观察到的几率分布．对这种波包态的实际观测，本应以粒子之带有统计涨落的有限记数为基础，但在任意多次数的极限情形下，其结果就会适合一条光滑的轮廓，并随着其中心的稳定运动而扩展，就象图8-7(b)所展示的那样．

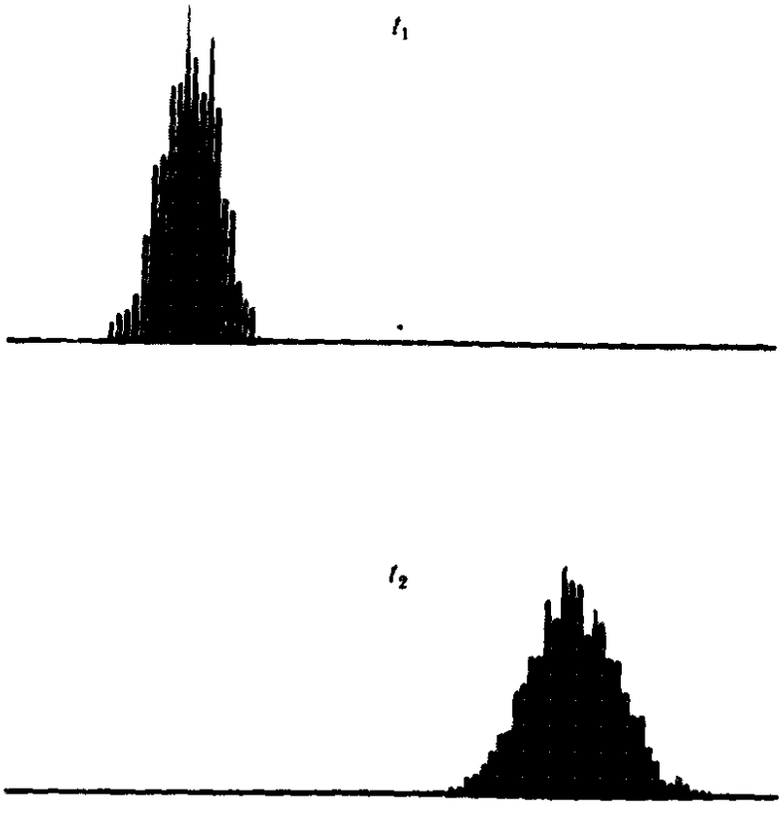


图 8-8　这是计算机制作的两张直方图，示出了在两个不同时刻，对在$t=0$时制备成某种波包态的有限个粒子试样，所作位置测量的假想结果.[复制自麻省牛顿城教育发展中心所摄制的影片 QP-10 *Individual Events in One-Dimensional Scattering*《一维散射中的诸个体事件》.]

§ 8-10　能量-时间的测不准关系

我们在§3-6曾经指出，如何把振动弦线的经典简正模，看成是有着十分确定的频率的，尽管我们并不能说它具有单一的波长．我们也扼要地提及如下的事实，即发生这种性质上的差异，是因为简正模虽被约束在有限的空间区域内，但却被设想（或在数学上被描述）得好似在时间上是无限延展的．而空间上延展的限制，必使波数按照经典波的测不准关系[见式(8-14)]而扩展：

$$\Delta x \cdot \Delta k \gtrsim 1 \qquad (8\text{-}25)$$

在本章的§8-4和8-5，我们详细论述了量子力学中的类似结论，并表述为海森伯测不准关系即式（8-13），而它可直接以 h 遍乘式(8-25)，且代入 $p=\hbar k$ 来得到

$$\Delta x \cdot \Delta p \gtrsim h$$

本节的目的就是要指出，由于波或量子态所持续的时间事实上决不是无限的，并且确实是极为短暂的，所以经典波的频率或量子力学中的粒子能量，都要受到同一种的限制．为了介绍这个论点，让我们来研究一个经典波的例子，在这个例子中，位置与时间的测量是密切相连的．

假若把一个无线电发报机打开一段短暂的时间 Δt，然后再把它关掉，那么所产生的无线电波便处于从波源算起的 $\Delta x=c\Delta t$ 的距离范围内．这种空间上的分布，在接收器处又会被转换回来成为时间上的序列．凡波源发射前进波时，都有着这样的转换效应，即把波源中的某种时间序列，转换成为波动中相应的空间序列．因此，一列有限行波的形成，就既可描述成诸纯正弦的位置函数之叠加(对应于其在空间的延展)，也可描述成诸纯正弦的时间函数之叠加（对应于其持续时间）.对于自由空间里的无线电波来说，由于一切频率的相速度有着同样的值 c，因此，连系着波列空间延展与其波数扩展的测不准关系式(8-25)，就立即可以转换成连系着(波源或接收器处)信号持续时间与其频率扩展的另一种测不准关系了．令 $k=\omega/c$，此处 ω 是对应于该 k 的角频率；因而 $\Delta k=\Delta\omega/c$．于是，乘积 $\Delta x \cdot \Delta k$ 就等于 $(c\Delta t)\cdot(\Delta\omega/c)$，将它代入式（8-25）便得到

$$\Delta\omega \cdot \Delta t \gtrsim 1 \qquad (8\text{-}26)$$

尽管我们采取了一种简单而特殊的方法，运用前进波的频率及波数间的直接连系而得到了上述关系，可是大家看到，波速 c 却并没有出现在这个结果之中．事实上，对任何与时间有关的信号或函数来说，式(8-26)表述了对于 $\Delta\omega$ 与 Δt 这两个有关联的值的一

种普遍的限制．而这只不过是把傅里叶积分分析，应用于有关联的变量为时间和频率(而不是位置和波数)这样的函数时，所得到的结果而已．(请注意，这种分析一定要含有成对的变量，而它们的量纲又是互为倒数的．)

利用基本关系$\omega=E/\hbar$，由式(8-26)立即可以得到量子力学的能量-时间测不准关系

$$\Delta E\cdot\Delta t\gtrsim\hbar \tag{8-27}$$

在任何特定的情形中，态$|\Psi>$均可投影或经傅里叶变换而成为时间或频率(能量)的谱．而这些谱则又是另一种傅里叶变换，它们在数学上是由一对完全类似于(8-16a)和(8-17a)的方程来定义的：

$$\Psi(t)=\int A\omega e^{-i\omega t}d\omega=\int A_E e^{-iEt/\hbar}dE \tag{8-28}$$

其中

$$A_\omega=\int\Psi(t)e^{i\omega t}dt \tag{8-29a}$$

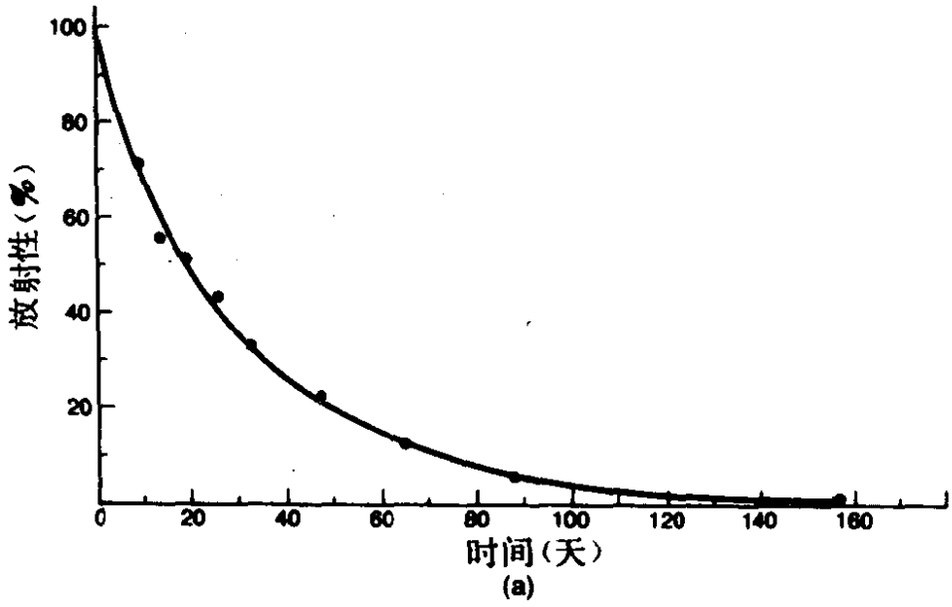
或

$$A_E=\int\Psi(t)e^{iEt/\hbar}dt \tag{8-29b}$$

§ 8-11 能量-时间测不准关系举例

能量-时间测不准关系的最重要应用，大概就是关于原子和原子核的受激态寿命问题了．假设在$t=0$时，有大量的全同原子占据着某受激态．按照经典图象，每个受激原子都象一个小型电台那样发射信号(特别在电磁波谱的可见范围内)，其强度是按照某个特征衰落时间τ朝着零减弱的．而该辐射之相应的角频率扩展$\Delta\omega$，依据式(8-26)，则是$\Delta\omega\gtrsim 1/\tau$．

至于量子分析，比这略为精细一些．在这种图象中(此图象是与实验相符的)，处于受激态的各个原子要降回到基态去，这已从光子的发射中得到了证明．然而，不论哪个原子发生这种跃迁，其时间却是无法预言的．人们所能说的只是，在t时刻还处于受激态的原子中，将会有某一部分原子在t到$t+\Delta t$的时间内落到



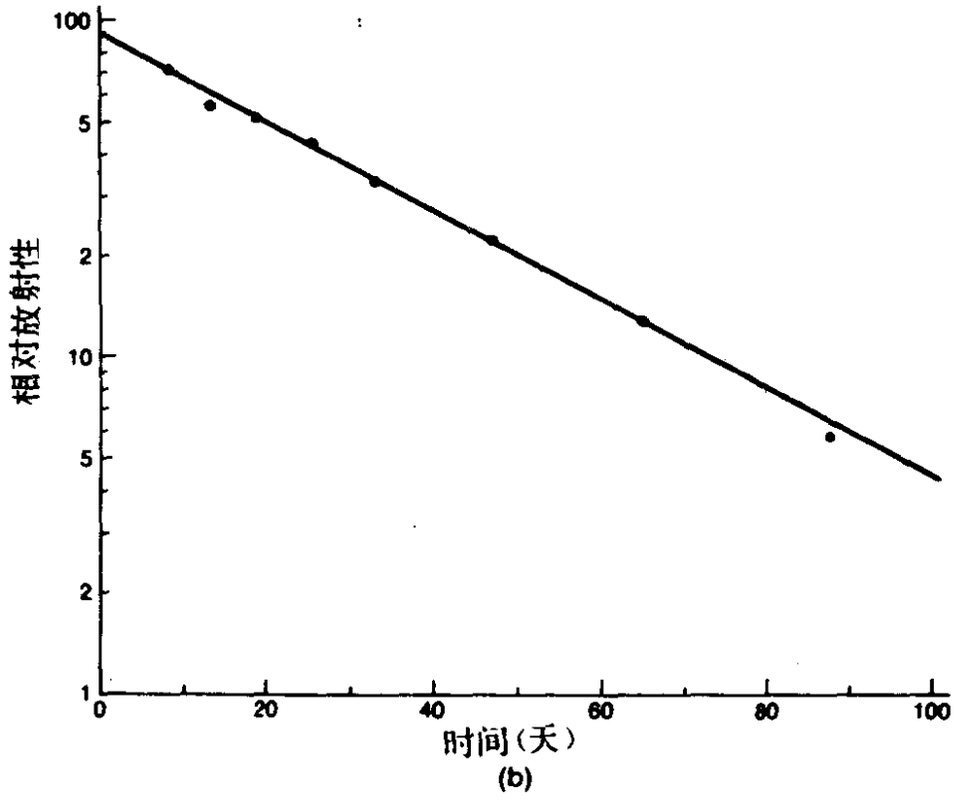


图 8-9 不稳定原子核的指数衰变.(a)卢瑟福在早期放射性研究中观察到的铀X_1(钍的一种同位素)的衰变.[仿自卢瑟福著作: *Radio- Activity*《放射性》1904年 Cambridge University Press版.](b)同一数据的半对数标绘图.图线的直线性,表明了衰变的指数性质,并指出半衰期约为22天.

基态去.[①] 倘若Δt很短，在Δt期间衰变的原子数就与Δt成正比，于是可使

$$\Delta N = -\gamma N(t)\Delta t$$

其中常数γ，表示使任一受激原子发生衰变之单位时间的几率．将上式积分，结果便得

$$N(t) = N_0 e^{-\gamma t} \tag{8-30}$$

这乃是大家熟悉的描述各种无规衰变过程的指数衰变定律，特别是不稳定原子核的放射性衰变规律．图8-9示出了一个典型的例子．

我们可以由式(8-30)说出，在时刻t找到处于受激态的原子或原子核之相对几率$|\Psi(t)|^2$．[对$t<0$来说，$|\Psi(t)|^2=0$．]图8-10(a)就显示了这种几率，这是整个原子系综在$t=0$时上升到受激态的情形（比如受到电子的轰击或者光的辐照）．而$|\Psi|^2\Delta t$的值，便是在t到$t+\Delta t$之间找到处于受激态原子的几率了．考虑到归一化，这就要求

$$|\Psi(t)|^2 = \gamma e^{-\gamma t} \quad (t \geqslant 0)^{②} \tag{8-31}$$

以使

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(t)|^2 dt = 1$$

这与在dx的位置范围内找到粒子的几率$|\Psi|^2 dx$，以及在某处找到粒子的几率为1即$\int |\Psi|^2 dx = 1$，是完全类似的．

[欲弄清式(8-30)和(8-31)之间的确切关系，就得明白式(8-30)中的原子数$N(t)$，乃是原始数N_0的一部分，而这些原子直到t时刻为止尚未发生衰变，因此在大于t的时刻还会在受激态找到它们．这就意味着如下的关系：

---

① 实际上，既然这是一种无规过程，那就要有统计涨落．假如某次衰变的平均原子数为n，则其涨落的数量级便是$\pm\sqrt{n}$．

② 原文误为($t\leqslant 0$)．——译者注．

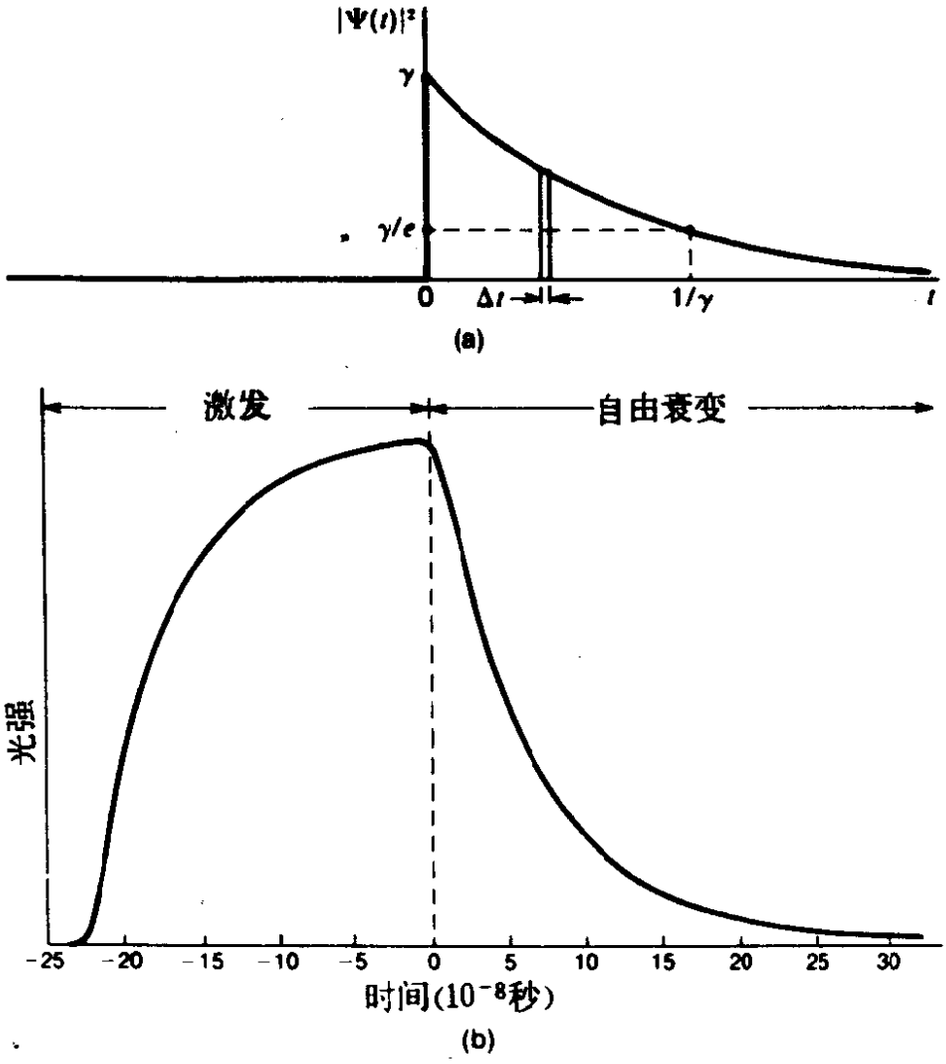


图 8-10 (a)在 $t=0$ 时从基态受激后的原子，其 $|\Psi|^2$ 作为 t 的函数之理论曲线.(b)由放电管激发的 N_2^+ 离子的3941Å之辐射强度. $t>0$ 的曲线是与 (a)相对应的，但是可以看出，激发过程在 $t=0$ 以前延续了一段相当长的时间.[数据取自R. G. Bennett, F. W. Dalby的论文，载于J. Chem. Phys. 31, 434 (1959).]

$$\frac{N(t)}{N_0}=\int_t^{\infty}|\Psi(t)|^2dt \qquad (t\geqslant 0)$$

利用式(8-31)的 $|\Psi(t)|^2$ 表达式，便不难证明此式将立即导致式(8-30).]

对式(8-31)分布中的时间宽度 Δt，有一种方便的度量，这就

是$1/\gamma$值（见图8-10a）．事实上，等于$1/\gamma$的时间τ，就是原子处于受激态的平均寿命，其定义为

$$\tau=\int_{-\infty}^{\infty}t\ |\Psi(t)|^2dt=\gamma\int_{0}^{\infty}te^{-\gamma t}dt$$

换句话说，τ乃是原子处于受激态的t之期待值．

有了这种合适的Δt值，我们就可利用能量-时间测不准关系的式（8-27），来推出该受激态所偕有的能量扩展了．我们有

$$\Delta E\eqsim\frac{\hbar}{\tau}=\hbar\gamma$$

在可见波长范围内，原子跃迁的典型寿命具有$10^{-8}\sim10^{-7}$秒的量级．这种寿命，可以直接通过在放电管中突然激发一团原子，并观测其发射光强的指数衰减（图8-10b）来测得．然后，由测不准关系便可得到受激态的能量扩展ΔE了：

$$\Delta E\gtrsim\hbar/10^{-7}\,\mathrm{s}\eqsim10^{-20}\,\mathrm{erg}\eqsim10^{-8}\,\mathrm{eV}$$

由于可见光量子的能量E_0为2eV的量级，故比率$\Delta E/E_0$的典型值约为10^{-8}.这就意味着，一条光谱线（比如说5000Å）的所谓固有宽度，大约只有0.0001Å．通常，这种固有宽度被一种宽得多的扩展所掩盖，它来自作为光源的运动气体原子之多普勒效应，但是，只要采取了适当的预防措施，便能直接观测到这种固有宽度了．

相形之下，在原子核物理中，谱线的固有宽度则常是十分明显的．例如人们发现，用加速质子轰击原子核来产生γ辐射，在许多情形下都呈现出特征宽度为几个keV的共振，如图8-11所示．这就意味着，由这种轰击所形成的原子核受激态，一般具有的$\Delta E\eqsim10^{-8}\mathrm{erg}$（$1\mathrm{keV}=1.6\times10^{-9}\mathrm{erg}$）.而相应的寿命则为$10^{-19}$秒的量级．对于这类情形来说，寿命太短以致无从直接测得，但是，只要知道了ΔE，就可放心地依靠测不准关系去推算出寿命来．

更进一步来看，许多在轰击能为几个GeV（1GeV＝10^9eV）的剧烈核碰撞中产生的所谓基本粒子，其寿命如此之短，使得这类粒子的质量具有很大的、可以测出的扩展．这种质量上的扩展，反映出粒子的静能量E（$=mc^2$）也有相应的测不准性．例如图8-12所示的，乃是从实验上测得的叫做ρ^-介子这类粒子之质谱．它们的平均质量（用能量单位来量度）约为770MeV，而其测不准性（半高度处的质谱宽度）大约等于170MeV．由此ΔE值（$=2.4\times10^{-4}$erg），即可推得平均寿命为

$$\tau\fallingdotseq\frac{\hbar}{\Delta E}\fallingdotseq 4\times10^{-24}\,\mathrm{s}$$

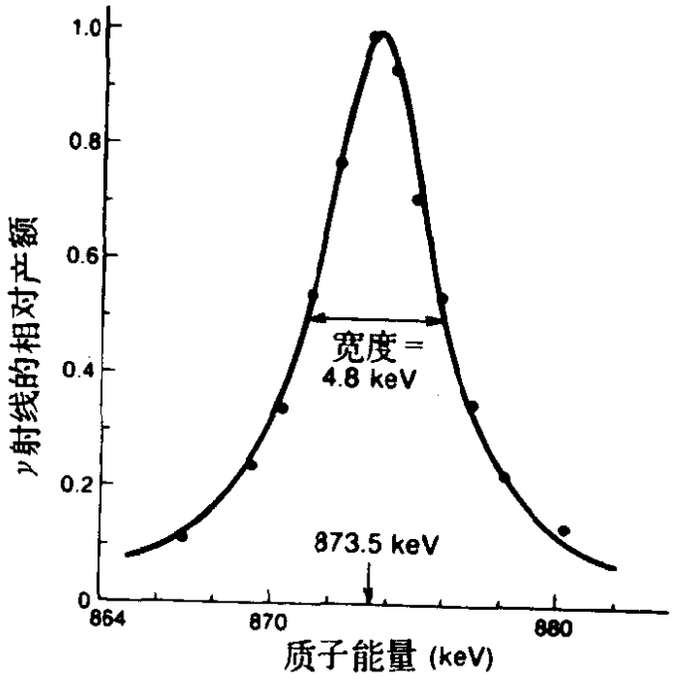


图 8-11　由质子激发的原子核能态之谱线宽度．从加速器出来的质子入射到氟$^{19}_{9}F$的试样上（上角标为原子量A；左下角标是原子序数Z）．这就产生了氖$^{19}_{9}Ne^{*}$的受激态（星号意为受激态）．这种受激核落到基态时就发射出γ射线来．整个反应可写为$^{1}_{1}H+^{19}_{9}F\rightarrow^{19}_{9}Ne^{*}\rightarrow^{19}_{9}Ne+\gamma$．所发出的$\gamma$射线数目，严格地取决于入射质子的能量，这从图中可以看出来．根据这条“核共振曲线”，运用能量-时间测不准关系，就可算得受激氖原子核的寿命了（参看习题）．这寿命太短，无从直接测出．［数据取自R．G．Herb，S．C．Snowden，O.Sala的论文，载于Phys．Rev．75，246（1949）．］

这大约跟光信号走过一个核子直径的距离所需之时间一样的长(或短!).这样的寿命，应该近乎是任何能有存在意义的粒子之下限了.

能量-时间测不准关系，乃是量子物理中重大的“固定点”之一，对理论家和实验家都同样具有基本的适用性.和量子物理中的一切陈述一样，必须注意要按恰当的统计形式来使用这个关系.然而，它对单个事件中测量能量或时间所能达到的精度，决不加以任何限制.可是，能量-时间测不准关系所说的，乃是大量的原子或原子核系统试样之能量和衰变时间的最小统计扩展，而这些系统都是经“工厂”统一制备成处于某初始受激态的.

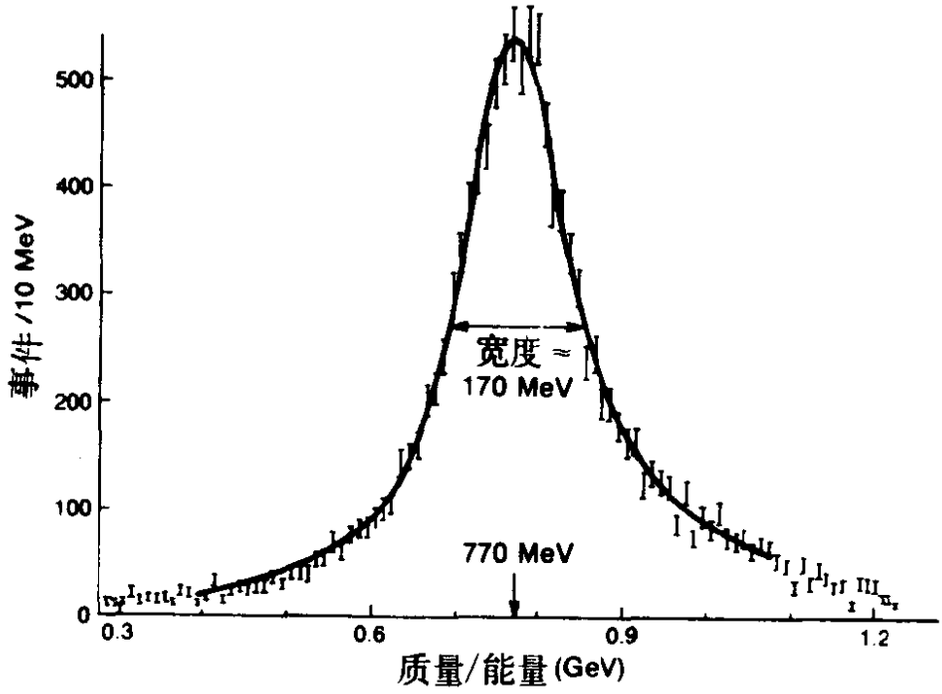


图 8-12 ρ^-介子的质能谱.[仿自J. Pišút, M. Roos的论文，载Nuc. Phys. **B6**, 325 (1968).]

§ 8-12 能级的形状与宽度

这一节我们要说明，怎样从适于原子或原子核衰变的受激态

波函数，来算出以能量表示的谱线形状．假定所说的受激态，处在取作$E=0$的稳定基态之上的某能级E_0(图8-13)．§8-11中的论述指出，受激态的波函数$\Psi(t)$乃是这样一个函数，其模的平方（式8-31）可写为

$$|\Psi(t)|^2 \sim e^{-\gamma t}$$

由此推得

$$|\Psi(t)| \sim e^{-\gamma t/2}$$

然而，只要这个“准稳”态具有高于基态的能量E_0，那就能赋予$\Psi(t)$本身以$e^{-iE_0 t/\hbar}$的复数位相因子．因此可使

$$\Psi(t) \sim e^{-\gamma t/2} e^{-iE_0 t/\hbar} \qquad (t \geqslant 0) \qquad (8\text{-}32)$$

现在来用式(8-29b)计算一下，当系统从这个态衰变到基态$E=0$时，所放出的光子或粒子之能谱．于是有

$$A_E = \int \Psi(t) e^{iEt/\hbar} dt$$

$$\sim \int_0^\infty e^{-\gamma t/2} e^{-iE_0 t/\hbar} e^{iEt/\hbar} dt$$

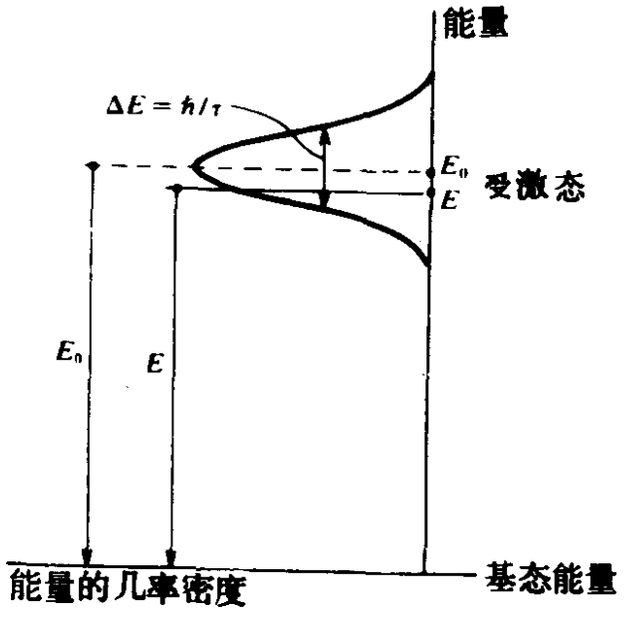


图 8-13　受激态能量的测不准性与向基态跃迁时能量的扩展之间的关系．

即

$$A_E \sim \int_0^\infty \exp\left\{\left[\frac{i(E-E_0)}{\hbar}-\frac{\gamma}{2}\right]t\right\}dt$$

$$A_E \sim \frac{1}{\frac{i(E-E_0)}{\hbar}-\frac{\gamma}{2}}\exp\left\{\left[\frac{i(E-E_0)}{\hbar}-\frac{\gamma}{2}\right]t\right\}\Bigg|_{t=0}^{\infty}$$

而这就给出了非常简单的结果

$$A_E \sim \frac{1}{\frac{i(E-E_0)}{\hbar}-\frac{\gamma}{2}} \tag{8-33}$$

大家看到，A_E为复振幅，但通过作乘积$A_E A_E^*(=A_E^2)$，就可对找出由此态发射的光子或粒子能量E之相对几率，获得一种量度了．事实上，我们有

$$|A_E|^2 \sim \frac{1}{\left(\frac{E-E_0}{\hbar}\right)^2+\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

$$\sim \frac{1}{(E-E_0)^2+(\hbar\gamma/2)^2} \tag{8-34}$$

这个能谱（见图8-13）在$E=E_0$处有一峰值，而降为半高度的两个E值则由下式给出：

$$E-E_0=\pm\frac{\hbar\gamma}{2}=\pm\frac{\hbar}{2\tau}$$

因此，这能谱的特征宽度ΔE为

$$\Delta E=\frac{\hbar}{\tau}$$

这里，τ为该态的平均寿命．于是，就此情形而言，我们有

$$\Delta E \cdot \Delta t = \hbar \tag{8-35}$$

而根据海森伯关系式（8-27），这即是最小的测不准性乘积．

式(8-34)所表述的能谱形式，与观测到的原子核之实际能级形状，例如已在图8-11示出的Ne^{20}原子核之受激能级，符合得非常之好.

习　题

8-1 *粒子在无限深方阱势场中最简单的“晃动”态*(Ⅰ) 式(8-3)给出了无限深方阱中两个最低能态的叠加.

(a) 试证，在 $t=0$ 时，倘若如式(8-5)那样令 $A=1/\sqrt{L}$，则此叠加就正好被归一化了.

(b) 进一步证明，这归一化对以后的一切时刻都是成立的.

(c) 试计算在 $t=\pi\hbar/[2(E_2-E_1)]$，即在该叠加之重复周期的四分之一圈以后，$|\Psi|^2$ (式8-4)所给出的几率分布，并作出其草图.

(d) 试求粒子被定域在左半个阱中($0\leqslant x\leqslant L/2$)时的（与时间有关的）几率.

(e) 试求处于此态的粒子之位置期待值 $\langle x(t)\rangle$：

$$\langle x(t)\rangle=\int_{全x}\Psi^*(x,t)\,x\Psi(x,t)\,dx$$

8-2 *粒子在无限深方阱势场中最简单的“晃动”态*(Ⅱ) 仍考虑式(8-3)所描述的叠加态.

(a) 证明 $x=L/2$ 处的几率密度与时间无关.

(b) 学生A和B对这种晃动态提出了下面的“佯谬”.尽可能完满地回答这每一个问题.

(i) 学生A问：“当阱中心的几率密度不随时间变化时，几率何以能在阱的左右两半部份之间来回晃动呢?”

(ii) 学生B问：“当叠加中的各个态都是由等量的正负动量分量混合起来的，何以 $\langle x(t)\rangle$ 能随时间而变化呢?”

8-3 *叠加态的能量*　处在从 $x=0$ 延展到 $x=L$ 之间无限方阱中的粒子有波函数

$$\Psi(x,t)=A\left(2\sin\frac{\pi x}{L}e^{-iE_1t/\hbar}+\sin\frac{2\pi x}{L}e^{-iE_2t/\hbar}\right)$$

式中 $E_n=n^2h^2/8mL^2$.

(a) 为简单起见，令 $t=0$，试求归一化因子 A 的值.

(b) 若是进行能量测量，则可能的测量结果有哪些？每一结果的几率为何？

(c) 运用(b)的结果，试导出平均能量，并把它表述成最低本征态能量 E_1 的倍数.

(d) 由(c)所得的结果，等同于此态 E 的期待值(用 $\langle E\rangle$ 标记之).计算这期待值的步骤，一般是依据如下的事实，即由于纯能量本征态的波函数形式为 $\Psi(x,t)=\Psi(x)e^{-iEt/\hbar}$，故而有恒等式

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=E\Psi$$

显然，在此情况下，$\int\Psi^*(i\hbar\partial/\partial t)\Psi\,dx=E\int\Psi^*\Psi\,dx=E$. 将此推广到诸能量的任意叠加态，便有以下计算 E 之期待值的公式：

$$\langle E\rangle=\int_{全x}\Psi^*(i\hbar\partial/\partial t)\Psi\,dx$$

这个步骤当然是正确的. 试将它用于本题的特定波函数，证明 $\langle E\rangle$ 的值等同于 (c)中所求得的平均能量.

8-4 *叠加态中的线动量* 习题8-3指出了如何去计算混合能态的能量期待（平均）值. 本题则是关于线动量的类似步骤. 大家知道，纯动量态的空间因子是由式（8-15）的 $\psi(x)\sim e^{ikx}$ 给出的. 由此有

$$\frac{d\psi}{dx}=ik\psi=\frac{ip_x}{\hbar}\psi$$

从而得到恒等式

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial x}=p_x\Psi$$

于是可用下述公式来计算任意态之 p_x 期待值

$$\langle p_x\rangle=\int_{全x}\Psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi\,dx$$

(a) 将此用于无限深方阱中粒子的纯本征态，并证明 $\langle p_x\rangle=0$.

(b) 试证，习题8-3中叠加态的 $\langle p_x\rangle$ 值，是以 $\omega=(E_2-E_1)/\hbar$ 的角频率作正弦式振荡的. 此结果有助于澄清习题8-2中提出的问题，并能对几率分布在阱中来回运动的概念给出一些要领.

8-5 *方阱型波包态* 在某一时刻，粒子的波函数在方阱的中间那个三分之一范围内为常数，而在其它地方为零．即当 $L/3 \leqslant x \leqslant 2L/3$ 时，$\psi(x)=\sqrt{3/L}$，而其它地方的 $\psi(x)=0$．

(a) 试利用§8-4的结果，求出在波函数展为方阱的能量本征函数时，诸系数 B_n 的表达式．(不必太费事；答案不难从改动该节的例子中得到．)为什么所有偶数 n 的 $B_n=0$？

(b) 试用式(8-10)粗略估计一下叠加中最重要的诸 n 值．其中含有多少个非零项？

(c) 试计算 B_1、B_3 和 B_5．

(d) 试作 $B_1\sin(\pi x/L)+B_3\sin(3\pi x/L)+B_5\sin(5\pi x/L)$ 之和对 x 的函数关系曲线．(如果有条件的话，可使用计算机)．并将此曲线与 $\psi(x)$ 本身作一比较．请注意，仅用叠加中的前三个非零项，即可获得多么好的“相符”了．

8-6 *另一个方阱型波包态* 有一个粒子，最初处于从 $x=0$ 延展到 $x=L/2$ 的一维无限深方阱中最低本征态．其归一化的空间波函数为

$$\psi(x)=\frac{2}{\sqrt{L}}\sin\frac{2\pi x}{L} \qquad 0\leqslant x\leqslant\frac{L}{2}$$

(检视一下此式．)突然，阱的右壁移到 $x=L$ 处了．

(a) 试用式(8-9)算出粒子处于宽阱第二($n=2$)态的几率．(注意，阱内的波长以及能量，对这个态和窄阱中的初始态都是一样的．)

(b) 在宽阱的基态上找到粒子的几率为何？

(c) 你预计在此膨胀过程中，能量会守恒吗？试讨论之．

8-7 *简谐振子(SHO)的与时间有关的态* 在 $t=0$ 时，处于SHO势场 $V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$ 中的粒子，由如下的波函数来描述：

$$\Psi(x,0)=A\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^n\psi_n(x)$$

$\psi_n(x)$ 乃是归一化的SHO能量本征函数，而 $E_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$．在不求助于 $\psi(x)$ 之显函数形式的情况下，试

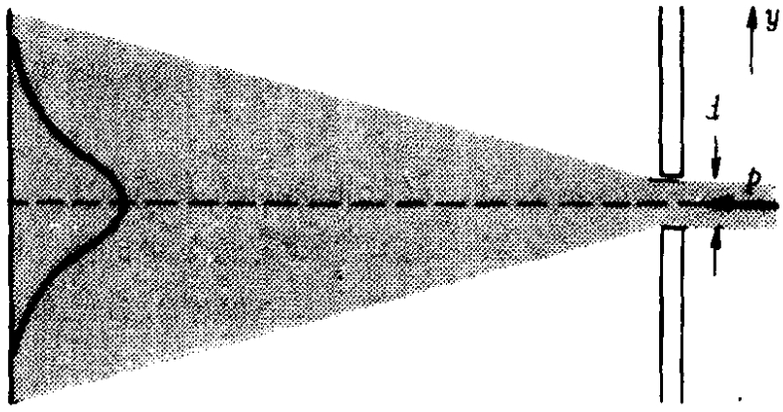
(a) 求归一化常数 A．

(b) 写出 $t>0$ 时的 $\Psi(x,\ t)$ 表达式.

(c) 证明 $|\Psi(x,t)|^2$ 乃是时间的周期性函数，并求出（最短的）周期 T.

(d) 求粒子能量的期待值 $\langle E\rangle$.

8-8 *测不准原理与粒子衍射* 现有动量严格为 p 的绝对准直的粒子束，射向一个刻有宽度为 d 之狭缝的屏幕. 在缝的另一侧，粒子的飞行在方向上有微小的扩展，可按它们的德布罗意波的衍射来描述. 试证，此衍射过程可用测不准性乘积 $\Delta y\cdot\Delta p_y$ 来描述，而方向 y 则是与粒子束的初始方向垂直的.



8-9 *测不准原理与基态能* 现考虑V形势场中质量为 m 的粒子，而势场的解析式为

$$V(x)=-bx \qquad (x\leqslant 0)$$

$$V(x)=+bx \qquad (x\geqslant 0)$$

这对于测不准原理的应用，提供了一个远比课文(§8-6)所讨论的方阱要好得多的示例，因为在那种情形里，薛定谔方程的严格解析解是很容易得到的，而现在却不是了. 试证，最低态的能量具有 $(\hbar^2b^2/m)^{1/3}$ 的数量级. (不妨验核一下，这个看来有些奇特的结果在量纲上是正确的.)

8-10 *地球引力场中的氢原子*

(a) 试依测不准原理估计一下，“静止”在地球引力场中一水平面上的氢原子之最低能态. (你应能利用前一题的结果.)

(b) 按照你的答案，处于此基态的原子在该表面之上的典型高度为何?

(c) 在什么温度下，kT才等于(a)所求出的零点能？

8-11 *实验室中有测不准关系吗*

(a) 一植物孢子的直径为1 μm($=10^{-1}$cm)，密度为1g/cm^3．其质量为多少？[它是多少u(原子质量单位)？]

(b) 假设用显微镜来观察该孢子，可把它的水平位置定域在大约一个光波波长(5×10^{-5}cm)以内．实验人员打算以它通过相距1 mm的两个标志之间的时间，来测量其水平速率．如果初位置与末位置各有0.5 μm的测不准性，那么由此算出的速率(设为匀速)其部分误差为何？(将孢子作为经典粒子来处理．假定两标志间距的精度大大优于0.5 μm，并且计算机构本身的误差可略而不计．)

(c) 倘若孢子以大约10^{-1}cm/s的速率运动，则$\Delta p\cdot\Delta x$的实验值是多少？若以h为单位，此值等于多少？你的结果是否证明此实验仍可用经典的分析？

(d) 假如你不曾这样做过，那就把你的结果普遍化：当质量为m的粒子以速率v穿过长为L的区域，且其定域具有Δx的测不准性时，则$\Delta p\cdot\Delta x$的实验值为何？引用德布罗意波长$\lambda=h/mv$，并把你的结果写成一个无量纲的量乘以h．

8-12 *自由粒子的波包态* 下面是关于一维自由粒子波包态的七条论断，此态的几率密度，只在一个有限的位置范围Δx以内，才与零有重大的差别．试判定每条论断的正误．若是错误的，试解释为什么是错的，然后，只调换加黑点的部份而作出正确的陈述．

(1) 波包态能够描述成位置态的叠加．

(2) 波包态能够描述成动量态的叠加．

(3) 处于此态的粒子之平均位置，可随时间而变化．从解析上来说，这是由于每个分量动量态偕有的几率分布发生位置变化的结果．

(4) 波包在传播时还要随时间而扩展．这是由于这个态是由不同的动量态所组成的．

(5) 波包平均位置所具有的速度等于c^2/v，其中v乃是经典粒子的速度，而此粒子的动量等于波包的平均动量．

(6) 为了建立一个定域在坐标范围Δx中的波包态，所应使用的动量范围Δp要小于或等于（近似地）$\hbar/\Delta x$．

(7) 某种自由粒子波包态的空间几率分布，随着时间的流逝而扩展．

相应的动量几率分布，随着时间的流逝而变得更狭窄了.

8-13 相对位相在叠加中的重要性 考虑一个粒子波包，其波函数在以位置x_0为中心的一个区域内是常数，而在其它地方皆为零：

$$\psi(x)=\sqrt{1/b} \qquad x_0-b/2<x<x_0+b/2$$

$$\psi(x)=0 \qquad \text{其它地方}$$

(a) 试证，此波包态所具有的诸动量分量之表达式为：

$$B_k\equiv\langle k|\psi\rangle\sim e^{-ikx_0}\frac{\sin(kb/2)}{kb/2}$$

并与类似的以$x=0$为中心的波包所对应之式 (8-19b)，作一比较.

(b) 该波包的平均动量如何？[提示：无需进行计算.]

(c) 在§8-7我们看到，倘若波函数$\psi(x)$描述了平均动量为零的波包，那么，$e^{ik_0x}\psi(x)$便描述了位于同一地点而平均动量为$\hbar k_0$的波包.试就移动波包位置但不改变其平均动量的情形，求得一条类似法则.

8-14 一维自由波包态(Ⅰ) 在$t=0$时，质量为m的自由粒子之波函数为

$$\Psi(x,0)=\frac{1}{\sqrt{x_2-x_1}}e^{ik_1x} \qquad x_1\leqslant x\leqslant x_2$$

$$=0 \qquad x<x_1\text{以及}x>x_2$$

(a) 试计算$t=0$时粒子位置的期待值$\langle x\rangle$.(常识会事先告诉你答案应是什么.)

(b) 试用$\langle p\rangle=\int\Psi^*(-i\hbar\partial/\partial x)\Psi dx$计算此波包的线动量期待值$\langle p\rangle$.

(c) 根据假设可使

$$(K)_{符}=\frac{1}{2m}(p^2)_{符}=\left[\frac{1}{2m}(p)_{符}\right](p)_{符}$$

试由此计算动能的期待值$\langle K\rangle$.

8-15 一维自由波包态(Ⅱ) 现考虑质量为m的自由粒子之一维波包态$|\psi\rangle$，其动量振幅$\langle k|\psi\rangle$(也可标示为B_k，见§8-7)为

$$\langle k|\psi\rangle=\frac{1}{\sqrt{k_2-k_1}}e^{i\beta k} \qquad k_1\leqslant k\leqslant k_2$$

$$=0 \qquad k<k_1\text{以及}k>k_2$$

(a) 试作动量几率分布的草图.

(b) 试求出诸位置振幅 $\langle x|\psi\rangle$ [它们组合成 $t=0$ 时的空间波函数 $\psi(x)$]. 归一化常数可略而不计. [运用式 (8-16a).]

(c) 试作此波包态在 $t=0$ 时的位置几率分布草图.

(d) 已知 $p=\hbar k$, 试直接运用(a) 中得到的几率分布, 计算线动量的期待值 $\langle p\rangle$.

(e) 试计算粒子能量(=动能)的期待值 $\langle E\rangle$. [提示: 如果 g 是 k 的函数, 那么

$$\langle g\rangle=\int_{\text{全}k} g(k)\,|\langle k|\psi\rangle|^2\,dk.]$$

8-16 一维自由粒子波包态(Ⅲ) $t=0$ 时, 质量为 m 的自由粒子之波函数为 $\Psi(x,0)=\sqrt{\alpha}\,e^{-\alpha|x|}$, 其中常数 α 为正实数.

(a) 试作此波包态在 $t=0$ 时的位置几率分布草图.

(b) 试用(8-17a)求出诸相对动量振幅 B_k, 并将它们归一化. [由于粒子是自由的 (即任何地方的 $V(x)=0$), 这些动量振幅并不随时间而变化.]

(c) 试作动量几率分布的草图.

(d) 利用(b)和(c)的结果, 试计算此波包之动量期待值. [要注意, $\Psi(x,0)$ 在 $x=0$ 处的斜率不连续, 所以不能明显地通过对空间波函数使用算符 $-i\hbar\partial/\partial t$ 来计算 $\langle p\rangle$.]

(e) 试计算粒子能量的期待值 $\langle E\rangle$.

8-17 ·对波包扩展的判据 大家知道, 具有平均波数 k_0 的波包, 其群速 v_g 等于 $\hbar k_0/m$. 然而正如课文(§8-8)指出的那样, 波包波数的有限扩展 Δk, 意味着群速有着相应的扩展, 实际上为 $\hbar\Delta k/m$. 正是由于群速的这种扩展 Δv_g, 才导致了波包空间范围的逐渐增宽. 经过一段时间后, 扩展量 $t\Delta v_g$ 就可与波包的初始宽度 Δx 相比拟了.

(a) 试证, 出现上述判据所规定之有意义的扩展, 是在波包走过了 x 的距离之后, 而其数量级由下述条件所给出, 即

$$x\approx\frac{k_0}{\Delta k}\Delta x\approx\left(\frac{\Delta x}{\lambda_0}\right)\Delta x$$

其中 λ_0 乃是对应于 k_0 的德布罗意波长. 意思也就是说, 扩展距离可以表述为, 波包的初始宽度乘以在该宽度内所含有之德布罗意波长的个数.

(b) 试证, 高斯波包(§8-9)的 $|\Psi|^2$ 数学表达式, 就含有符合此判据的

扩展因子在内.

8-18 *描述热发射电子的波包* 电子以大约0.1eV的典型动能从热阴极发射出来，接着在x方向上经10,000V的电势差加速．略去y和z方向的运动，并假定发射时的0.1eV热能，乃是在加速终了时产生x动量测不准性的唯一的根源．

(a) 试计算平均波数k_0，并求出相应的德布罗意波长λ_0为多少Å．

(b) 波数的扩展Δk为多少？因而，描述着一个加速电子的波包其长度近似为多少？(运用海森伯关系进行估算.)

(c) 假设经过加速区域后，允许电子自由滑行，试问在多长时间后，量子力学的扩展将使波包散成1mm($=10^7$Å)的长度？(注意，当有意义的扩展发生以后，则算出k_0值时的下述量

$$\Delta k\frac{d(\text{群速})}{dk}=\Delta k\frac{d^2\omega(k)}{dk^2}$$

便是近似的扩展率了.) 此时，波包已传播了多远？

8-19 *量子物理与经典物理之间的联系*

(a) 在经典力学中，根据动量的定义，可使$dx/dt=p_x/m$．在量子力学中，这是用期待值之间的相应关系来代替的：

$$\frac{d}{dt}\langle x\rangle=\frac{\langle p_x\rangle}{m}$$

试依如下的提纲证明此项结果：

(i) 取基本定义，

$$\langle x\rangle=\int_{\text{全}x}\Psi^*(x,t)\,x\,\Psi(x,t)\,dx$$

(Ψ就是运动波包的波函数，但我们无需明确它的确切形式.)

(ii) 取时间导数，得

$$\frac{d}{dt}\langle x\rangle=\int_{\text{全}x}\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}x\Psi\,dx+\int_{\text{全}x}\Psi^*x\frac{\partial\Psi}{\partial t}dx$$

(右端的x，只是积分变量，不作d/dt的运算.)

(iii) 用与时间有关的薛定谔方程(式3-11)以及对于Ψ^*的相当方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2}+V(x)\Psi^*=-i\hbar\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}$$

来把$\partial\Psi/\partial t$及$\partial\Psi^*/\partial t$代换掉.

(iv) 利用$x \to \pm \infty$时Ψ为零的事实，进行对全部x的积分．(需用分部积分．)

(v) 运用关系式$(p_x)_{符} \Psi = -i\hbar(\partial\Psi/\partial x)$．

(b) 采用类似的思路，看你是否能得到与牛顿第二定律相当的量子力学方程：

$$\frac{d}{dt}\langle p_x \rangle = \langle F_x \rangle = \left(-\frac{\partial V}{\partial x}\right)$$

8-20 *谱线宽度和原子衰变率* 放电管中的原子，在$t = 0$时为电子极短暂的猝发所激发．随后，原子返回基态，发射出具有5500Å单一谱线的可见光。此光的强度按照$I(t) = I_0 e^{-\beta t}$的规律随时间而衰减，其中$\beta = 5 \times 10^7 s^{-1}$．假设“固有”线宽是谱线增宽的唯一根源，试推求该谱线波长的扩展量．

8-21 *运用能量-时间测不准关系* 试对图8-10(b)所示的N_2^+发射3914Å辐射的衰变，作$\log I$对$t(t>0)$的曲线．并推算受激态的平均寿命，从而求出受激能态的宽度（以eV为单位）以及谱线的固有宽度（以Å为单位）．

8-22 *能量-时间测不准原理和引力场中的红移实验* 相对论预言，当重物体发射出的光子向外运动时，这些光子的量子能量将逐渐减弱，这是由于(粗略地讲)它们的一部分动能，应当转换成引力势能的缘故．这在来自恒星的谱线中，就表现为引力场中的红移，它是跟用实验室光源来观察同一种谱线相比较而言的．在测量引力场中红移的著名实验中，R．V．Pound和G．A．Rebka [Phys. Rev. Letters, **4**, 337 (1960)] 对在地球引力场中上升或下降的距离l仅约20m之14keV的γ射线光子，测定了其能量的漂移．理论上的频率相对变化为$\Delta E/E_0 = gl/c^2$．(看你能否用简单的论证来判明此公式是正确的．)

(a) Pound和Rebka声言，他们对能量的测量精度约可达到10^{16}分之一．这与$\Delta E/E_0$的理论值相比，情况如何?

(b) 辐射此14keV γ射线的原子受激态之寿命，约为10^{-7}s．试问，此原子核γ射线的固有谱线宽度为何?

(c) 你能否提出，Pound和Rebka的实验精度应达到如何地步，才能与你对(b)的答案相一致?

8-23 *α衰变中的固有宽度* 从放射性原子核发射出来的α粒子之能量，全都具有5～10MeV的数量级，但是，发射出它们来的诸原子核之平

均寿命，却差异甚大．下一章的表9－1对此列出了许多例子．该表中寿命最长的原子核是钍的同位素(Th^{232})，发射4.05MeV的α粒子，而它自己的半衰期为1.39×10^{10}y(年)．寿命最短的是钋的同位素(Po^{212})，发出8.95MeV的α粒子，而它自己的半衰期只有3.0×10^{-7}s．

(a) 试计算与每一种核之限定寿命相对应的固有宽度ΔE，各为多少eV．

(b) 试导出$\Delta E/E$的值，并考虑哪一种能量的相对弥散可在磁谱计中探测出来，而在此磁谱计中，由0.1mm宽的狭缝中辐散出来的α粒子，在飞过半径为0.5m的半圆形路程后，聚焦成了宽度也是0.1mm的锐谱线像．

在波动力学中没有不可贯穿的势垒，正象我在伦敦皇家学会作了关于这个问题的讲演之后，英国物理学家否勒（R．H．Fowler）所说的那样，……“现在在这个房间中的任何人，都有有限的机会离开这里而无需开启门户，当然也不是从窗户里出去的。”

伽莫夫（George Gamow）：
My World Line（1970年）

第九章　粒子散射和势垒贯穿

§9-1　用波包描述散射过程

我们关于原子和原子核结构以及关于粒子间相互作用的许多知识，都是从散射实验结果推得的．例如，让来自加速器或放射源的粒子去轰击含有待研究的原子核的靶．于是，从散射粒子数目随角度的分布以及从它们的能量分布，便可推得入射粒子与靶中粒子间的相互作用．这样的实验也经常用来对所设势阱的形式进行检验，即是把量子力学根据假设的势阱所算得的结果同实验结果进行比较．量子力学的分析，同光学中反射、折射和衍射等等过程的经典波动分析，有很多共同之处．

当然，一般说来，粒子的散射过程总伴有方向的改变．卢瑟福（远在波动力学出现之前）就是通过对这种方向改变的统计研究，而推断出原子内的核库仑场性质的．最一般的散射乃是三维现象，这对本书而言，略嫌复杂了些．然而，通过假想的一维散射过程，却可以把散射的某些主要概念更简明地呈示出来．这时，倘使不计散射区吸收的可能性，那末对相互作用完成之后的情况描述，就只能用沿入射波包方向行进的诸波包，不然便是用速

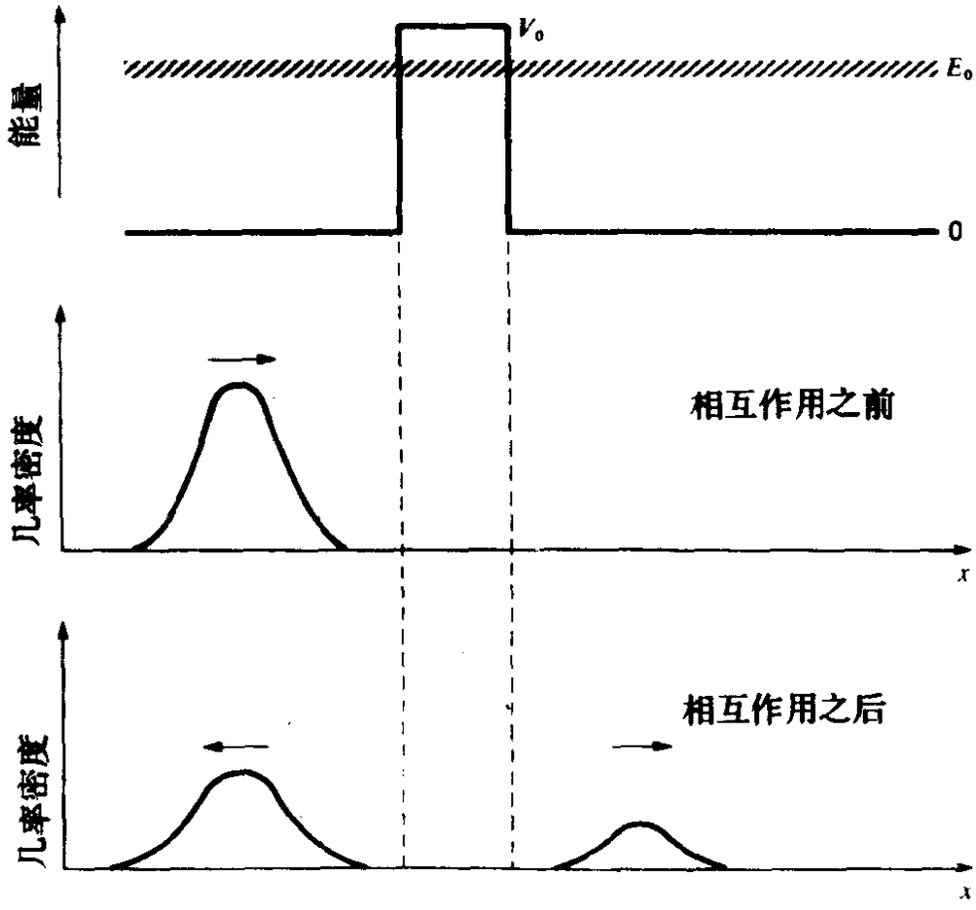


图 9-1 平均能量为E_0的几率波包，跟一个具有稍高势能V_0的势垒相互作用的结果．假若此实验是用许多粒子来做的，那末有一些粒子将贯穿势垒，其余的将被反射．而贯穿和被反射粒子的相对数目，则与“相互作用后”各自的几率密度曲线下面积成比例．跟势垒的相互作用，改变了状态的平均动量，由正变为负了．

度反向的诸波包了．

一个例如由矩形势垒所表示的散射区，按经典的概念来说，乃是入射粒子受力作用的地方，而明确这一点是很重要的[①]．由此可以预料，波包态的平均动量会因散射而有明显的改变．试考虑图9-1所示的情况，一个几率波包入射到方垒上．波包的能量，实际是一个比势垒V_0稍小些的某平均值E_0附近的能量范围．开始时，那些最有意义的动量分量，都是接近$\sqrt{2mE_0}$的正值．但是

① 我们把散射中心当作是很重的，所以它不发生反冲．若使用质心坐标系，就可把目前的分析普遍化了．

在与势垒完成了相互作用之后，最终的状态，则如图所示是用两个波包来表示的了．右边的波包有着等于入射波包的平均动量．这就相应于§ 9-5 所要讨论的贯穿势垒这一有趣现象．左边的波包则对应于弹性反射；这在经典的粒子力学中，当然是唯一可能的结果了．这两个分立波包之几率密度曲线下的面积，则量度出透过势垒和被势垒反射的相对几率．而从图中所示的相对波包大小来看，最终状态的平均动量显然应是负的．

§9-2 把散射解说为与时间无关的现象

对于散射问题的完满分析，原则上必须体现出对一个定域的自由粒子走向力心而被散射（偏转）的描述．在量子力学上，这就意味着运用波包状态进行理论分析，以清楚说明波包的位置随时间而变的情形．第八章中的讨论（尤其是§ 8-8和§ 8-9）已指出，这乃是一项困难而艰巨的工作．然而，有可能纯粹运用动量状态，借助于与时间无关的处理方法，来求得这类散射问题的许多结果．这种方法的基本点，可以比照着易于在波槽中演示出来的水波散射过程而领略到．

假若如图9-2(a)所示，具有平直波阵面的一小群水波朝着一个小障碍物射去．波的部分散射发生了，过一会儿，就可看出一组圆形的散射波阵面，以及原来的平直波延续至障碍物他侧的残余部分（图9-2b)．

现在如果象图9-2(c)所示，使入射波的输入持续不断，那么，圆形散射波也就照样持续不断地产生出来．对这种稳态的情形来说，在障碍物表面处必有的边界条件，就可认为是与时间无关的了．这样，我们便能算得离散射物任一给定方向和距离处，外传散射波的振幅．尽管在这情形下，该任一给定点处水面的位移有周期性的变化，但变化的振幅却是个常数，且可表述成入射波振

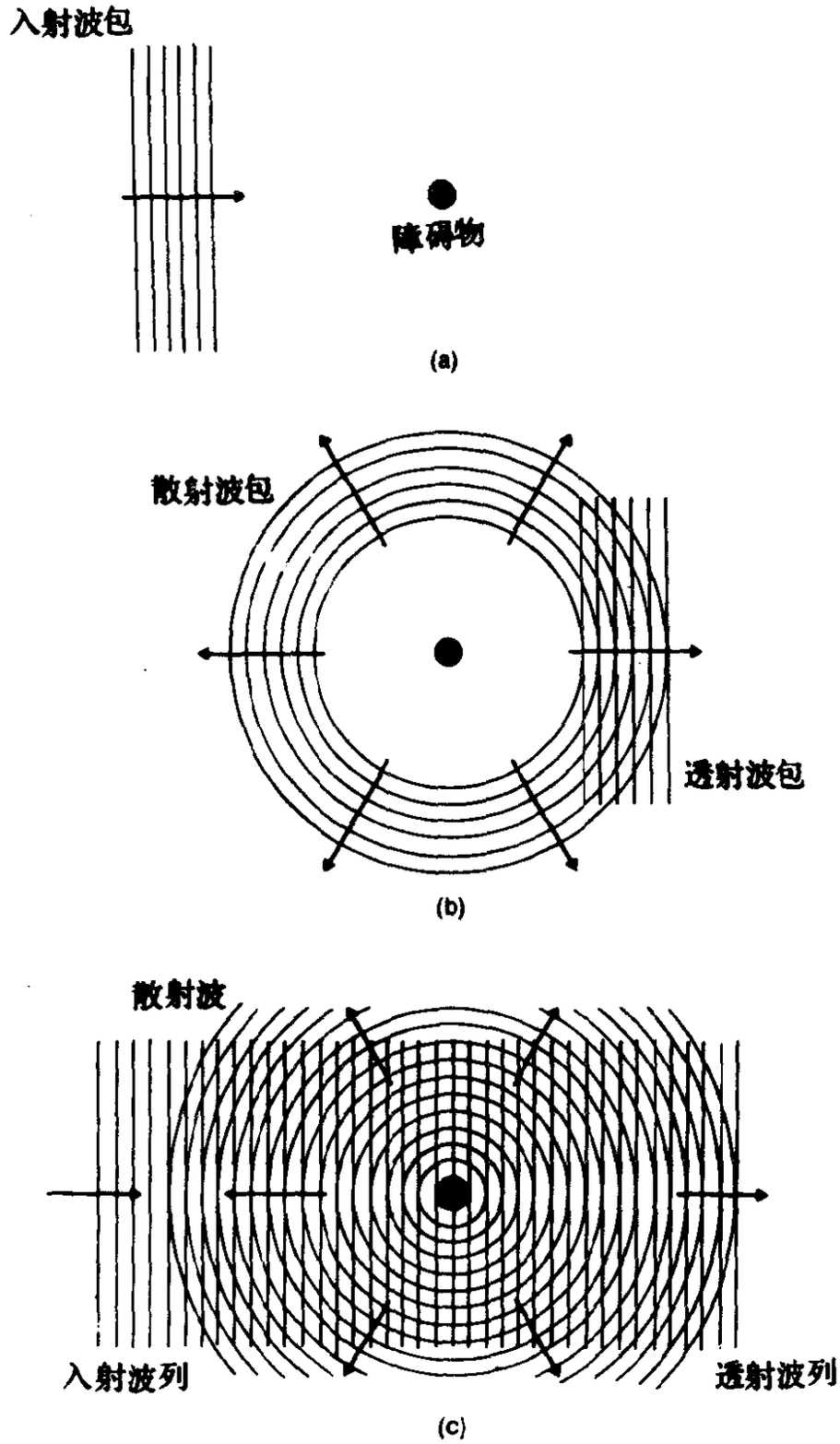


图 9-2　水波波阵面遇到障碍物的示意图．(a) 一小群波或波包射向障碍物．(b) 波包与障碍物相遇后所形成的波的图样．(c) 一列很长的波与障碍物相遇后所产生的稳态水波的图样．稳态情况的理论分析，通常总比孤立波群散射的理论分析要容易．类似地，量子力学中对散射问题的稳态处理（用长的德布罗意波列），可以避开对德布罗意波包散射中明显的与时间有关的分析．

幅的分数．对这样的稳态分析，就无需明显地考虑时间这个量了．类似的思路，也用于光在两种媒质分界面处的部分反射和折射的标准分析中．

同样，采用稳态分析这个策略，就会使量子力学的散射理论大大简化，因为描述有限波群是需要波数的全谱的，而在稳态分析中，由于假定是无限扩展的波列，便可以用任何单一的波长值来进行计算．而在波动力学中，这就意味着我们只需留意具有确切动量和能量的入射粒子就行了．于是，写波函数可以根本不提及时间；对一维问题来说，即可简单地使 $\psi(x)\sim e^{ikx}$，而藉助于边界条件便可求出稳态的解来，正像求解真正与时间无关的束缚态能量之本征函数时一样．倘若有人仍欲采用运动的波包来重新描述散射过程，那他只要把某一能量范围内的稳态解叠加起来就是了（见§ 9-11）．

为了最简捷地说明稳态方法是怎样进行运算的，试考虑图 9-3(a) 中的一维势阶所造成的散射问题．这势阶与上述的散射中心并不一样，但却很容易进行分析，而且以后仍会导致散射中心的模型的．例如，电子从金属内部垂直射向它的表面时，就会遇到这样的势能跃变．对这种一维情形来说，“散射”只是入射束被分割成反射和透射部分而已．可以认为，正像传播着的经典波只在媒质突变处散射一样，德布罗意物质波也只在势能突变处散射．

选定坐标系时，可使阶跃处为 $x=0$，且以 V_0 表示阶高．设从负 x 区射来的入射粒子能量为 E（$E>V_0$），并已建立起了稳态的情形．(后面§ 9-5中再考虑 $E<V_0$ 的情况)．现把 x 轴划分成两个区域：

$$\text{区域 I：}\quad x\leqslant 0$$

$$\text{区域 II：}\quad x>0$$

在物理上我们不妨假定，区域 II 中只有一个沿正 x 方向行进的

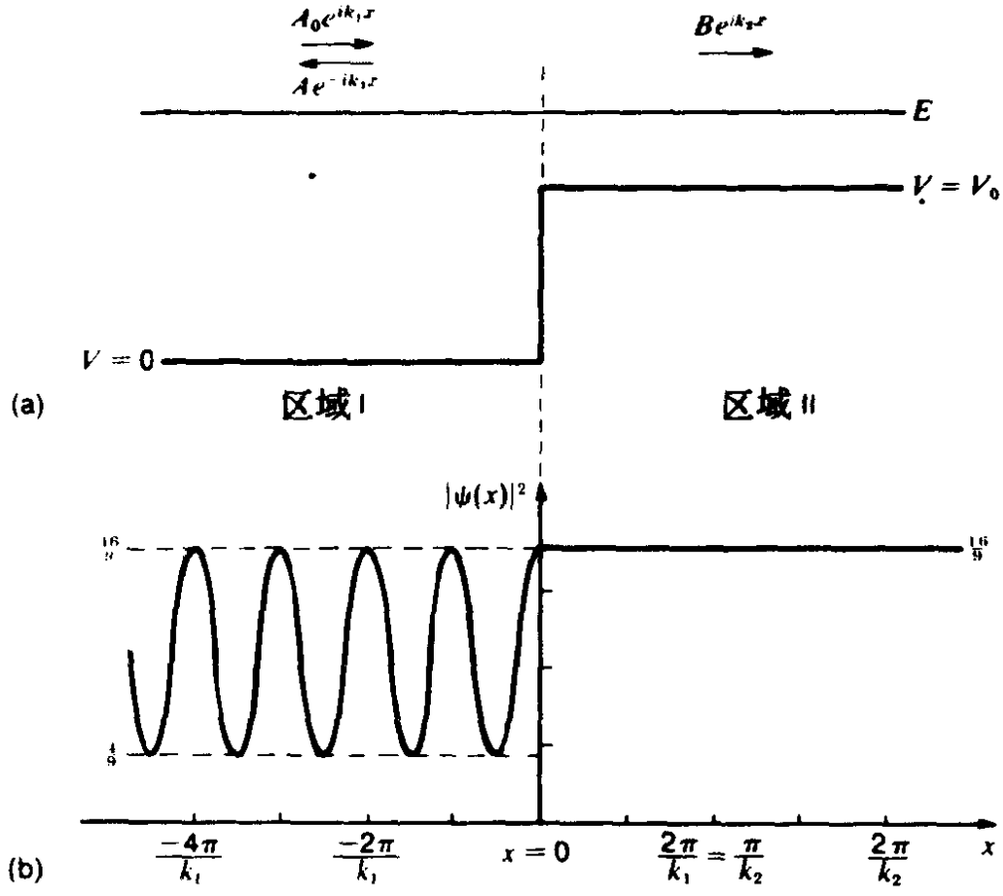


图 9-3 (a) 一束粒子(每个粒子的能量为E)从左边射向高为$V_0<E$的势阶. (b) 在$A_0=1$, $k_2=\frac{k_1}{2}$的特殊情况下, 稳态的几率密度$|\psi(x)|^2$. 入射束和反射束之间的干涉形成了驻波.

波，但在区域 I 中，则是入射波和反射波的叠加. 我们的目的，是要算出被阶跃反射以及透过阶跃的粒子，各占入射粒子的百分数如何. 这就意味着要求出反射束和透射束对入射束的比值；绝对的归一化计算并不需要. 于是便可用波函数$A_0e^{ik_1x}$来表述入射束，而$|A_0|^2$即是入射粒子强度的量度，其具体数值则无关紧要. 在此基础上，区域 I 和 II 中波函数的形式便可写成如下的表达式:

$$\begin{aligned}\psi_{\mathrm{I}}(x)&=A_0e^{ik_1x}+Ae^{-ik_1x}\\ \psi_{\mathrm{II}}(x)&=Be^{ik_2x}\end{aligned}\tag{9-1}$$

其中 $k_1(=\sqrt{2mE}/\hbar)$ 规定了区域 I 中的动量大小，而 k_2

$(=\sqrt{2m(E-V_0)}/\hbar)$ 则可给出区域Ⅱ中的动量大小．区域Ⅰ中的入射波（$+k_1$）和反射波（$-k_1$）都使用了k_1值，因为它们都行进在势能为零的区域里．

常数A和B的值跟A_0值的关系，是用通常的边界条件求出的，而这边界条件，即是波函数ψ以及它对空间的导数$d\psi/dx$，在通过势阶时都是连续的①．式(9-1)中诸表达式的导数是

$$\frac{d\psi_{\mathrm{I}}}{dx}=ik_1A_0e^{ik_1x}-ik_1Ae^{-ik_1x}$$
$$\frac{d\psi_{\mathrm{II}}}{dx}=ik_2Be^{ik_2x} \tag{9-2}$$

应用$x=0$处的边界条件以及式(9-1)和(9-2)，得出

$$A_0+A=B$$
$$ik_1A_0-ik_1A=ik_2B$$

从这二式，不难得出用A_0表示的系数A和B之值：

$$A=\frac{k_1-k_2}{k_1+k_2}A_0$$
$$B=\frac{2k_1}{k_1+k_2}A_0 \tag{9-3}$$

入射粒子被反射的百分数，即所谓的反射系数R，乃是区域Ⅰ中反射束与入射束几率密度的比值：

$$R=\frac{|A|^2}{|A_0|^2}=\left(\frac{k_1-k_2}{k_1+k_2}\right)^2 \tag{9-4}$$

而透射的百分数，即透射系数T，即是未被反射掉的百分数，它可以从式(9-4)和(9-3)导出：

$$T=1-R=\frac{4k_1k_2}{(k_1+k_2)^2}=\frac{k_2|B|^2}{k_1|A_0|^2} \tag{9-5}$$

① 对于经典的波脉冲在两弦线联接处部分反射所作的类似分析，请参阅本丛书中《振动与波》卷本内有关部分．

至此，我们就能用$k_1=\sqrt{2mE}/\hbar$和$k_2=\sqrt{2m(E-V_0)}/\hbar$，对给定能量为$E$的入射粒子，在势阶$V_0$处被反射和透射的百分数作出预言了.

要注意，这些结果与经典粒子走向势阶时的情形是截然不同的. 在经典情况下，倘若粒子的能量（与上述情况相同）是大于阶跃高度的，在区域Ⅱ中便有正的动能，那就会是百分之百的透射. 反之，倘若$E<V_0$，则会是百分之百的反射了. 然而，式(9-3)所表述的结果，在形式上却与声波或光波垂直入射到两种媒质交界处，发生部分反射和透射时所得的结果等同.

§9-3 几率密度和几率流

重要的是要看到，式(9-5)中入射粒子透过阶跃的百分比，并不等于透射粒子对入射粒子几率密度的比值$|B|^2/|A_0|^2$.这是因为透射（以及反射）束的百分比要涉及几率流，而不单单涉及几率密度. 粗略地说，几率流就是几率密度与特征速度的乘积. 在上节讨论的问题中，反射束行进在和入射束相同的势能下，它的特征速度与入射束的一样，因而在反射系数中就消掉了. 可是在区域Ⅱ中的透射束，却有着较低的动能（$K=E-V_0$），所以比区域Ⅰ中入射束的特征速度要小些，以致在透射系数表达式中，就有了与速度有关的因子$k_2/k_1=p_2/p_1=v_2/v_1$.为了更清楚地说明这一点，下面再用电荷的流动来作个类比.

假定在单一回路中通有稳恒电流（图9-4）.因为是稳恒流动，所以在任何给定的时间间隔内，通过回路每一点的电荷量总得相等. 然而，这并不意味着在每一点处，载流子（例如传导电子）的浓度必须相同. 慢速运动的高密度电荷流，能够和快速运动的低密度电荷流一样，在既定的时间间隔内，把相同的总电量传过截面去. 让我们用符号来表述这一点，请参看图9-4，并设在点x_1

附近的电荷线密度(即沿运动方向单位长度上的电荷)为λ_1，该处的漂移速度为v_1．经过时间间隔Δt后，便有电量$\Delta q=\lambda_1\Delta x$通过了$x_1$点，此处$\Delta x=v_1\Delta t$．这就相当于有电流$\Delta q/\Delta t=\lambda_1 v_1$进入了$x_1$右边的区域．倘若在另一点$x_2$处的电荷线密度为$\lambda_2$，飘移速度为$v_2$，则由于回路中是稳恒的电流，故需使$\lambda_2 v_2=\lambda_1 v_1$．这样才保证在$x_1$与$x_2$之间的区域内，没有获得或丢失的净电荷．总之，电路中既定的稳恒电流，在一点处可由慢速运动的高密度电荷来维持，而在另一点处也可由快速运动的低密度电荷来维持的．

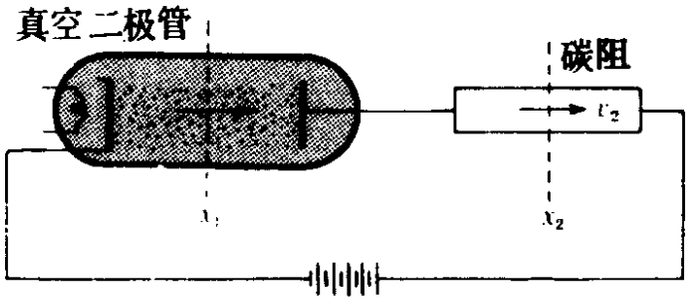


图 9-4 通有稳恒电流的电路．在任何既定的时间间隔Δt内，通过电路每一点的电荷总量Δq必须相等．这个等电量的流动，可由低密度而快速运动的电荷（如在x_1处），或者高密度而慢速运动的电荷（如在x_2处）来维持．在电路中，必须逐点维持不变的量乃是乘积λv，其中λ为电荷线密度，而v则是该处的飘移速度．

当把经典的电流类比于量子力学的散射时，只要把电荷密度函数λ改换成相当的几率密度，并确认不同势能区域的特征速度之比即这些区域中的波数之比就行了：

$$\frac{v_2}{v_1}=\frac{(p_2/m)}{(p_1/m)}=\frac{(\hbar k_2/m)}{(\hbar k_1/m)}=\frac{k_1}{k_1}$$

运用这些置换，于是便可把几率密度和特征速度的乘积称之为几率流了．但在应用这个概念时，要把给定空间区域中沿着不止一个方向流动的诸几率流，加以区分开．例如，前节中讨论的势阶散射，在区域Ⅰ中就既有入射束(几率密度$|A_0e^{+ik_1x}|^2=|A_0|^2$)

又有反射束（几率密度$|Ae^{-ik_1x}|^2=|A|^2$）.因为特征速度$v_1\sim k_1$在此区域中的两个方向上是一样的，所以在反射系数式子中，速度因子便消掉了：

$$R=\frac{k_1|A|^2}{k_1|A_0|^2}=\frac{|A|^2}{|A_0|^2}$$

可是在区域Ⅱ中，只有一个向右运动的粒子束，其速度为$v_2\sim k_2$，不同于区域Ⅰ里的速度，故几率流乃由$v_2|B|^2$值所确定.而由几率流之比所规定的透射系数即可写为：

$$T=\frac{v_2|B|^2}{v_1|A_0|^2}=\frac{k_2|B|^2}{k_1|A_0|^2}$$

显然，此T值与式（9-4）和（9-5）中的$1-R$值相符.这样，运用几率流就自动地保证了总几率守恒.

很明显，上述讨论并不是很严格的.更普遍和更有说服力的论证（下面就给出），可以直接从与时间有关的薛定谔方程推得.此项计算首先是由玻恩（Max Born）在1926年做出的；这对于发展和促使人们接受薛定谔波函数之几率解释，起了主要的作用.普遍的结果是，$\Psi\Psi^*$或者$|\Psi|^2$遵守着一个象电荷那样的区域性的守恒条件.于是在给定区域中，净几率的任何增减，都可用穿过该区域边界的几率流确切地计算出来.

为了推出有关结果，就得运用Ψ及其共轭复数Ψ^*所遵从的与时间有关的薛定谔方程.这些方程如下（仅是一维的）：

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}&=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+V(x)\Psi\\-i\hbar\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}&=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2}+V(x)\Psi^*\end{aligned}\qquad(9\text{-}6)$$

[注：Ψ^*与Ψ一样，也可用来描述量子态，只是在薛定谔方程的$\partial/\partial t$一项中改用相反的符号.需要反号的原因很简单，譬如，试看自由粒子的波函数$\Psi\sim e^{i(kx-Et/\hbar)}$以及$\Psi^*\sim e^{-i(kx-Et/\hbar)}$.

其二阶导数$\partial^2/\partial x^2$将使两者都有系数$-k^2$，但是一阶导数$\partial/\partial t$却使两者具有不同的系数$\pm iE/\hbar$].

现在我们要问，在某个一维区域，譬如两边界x_1及x_2之间的区域内，总几率随时间而变的情况如何．在此区域中找到一个粒子的总几率，由下列积分给出：

$$\int_{x_1}^{x_2} |\Psi(x,t)|^2 dx=\int_{x_1}^{x_2}\Psi^*(x,t)\cdot\Psi(x,t)dx$$

它的时间变化率是

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_{x_1}^{x_2}|\Psi(x,t)|^2dx=\int_{x_1}^{x_2}\left[\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\cdot\Psi+\Psi^*\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right]dx$$

运用式（9-6)中薛定谔方程的两变式，可以把上式右边改写成

$$\frac{i}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\left\{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2}+V(x)\Psi^*\right]\cdot\Psi\right.$$

$$\left.-\Psi^*\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+V(x)\Psi\right]\right\}dx$$

消去势能项，则有

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\int_{x_1}^{x_2}|\Psi|^2dx\right]=\frac{i\hbar}{2m}\int_{x_1}^{x_2}\left(\Psi^*\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}-\Psi\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2}\right)dx$$

而右边的被积函数可以写成一个全微分：

$$\left(\Psi^*\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}-\Psi\cdot\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2}\right)=\frac{\partial}{\partial x}\left(\Psi^*\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\Psi\cdot\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\right)$$

所以积分可立即求出：

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\int_{x_1}^{x_2}|\Psi|^2dx\right]=\frac{i\hbar}{2m}\left(\Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\right)\Bigg|_{x_1}^{x_2}\quad(9\text{-}7)$$

式（9-7）告诉我们，在x_1和x_2之间的区域内，总几率的时间变化率，等于单一表达式在此区域边界处的两值之差．假若我们把这个表达式理解为几率流，那就能得到首尾一致的解释了．于是可把式（9-7）写成：

$$\left[\begin{array}{l}\text{在}x_1\text{和}x_2\text{区间内}\\ \text{的总几率变化率}\end{array}\right]=J(x_1,t)-J(x_2,t)$$

此处的几率流$J(x,t)$由下式给出：

$$J(x,t)=-\frac{i\hbar}{2m}\left(\Psi^*\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial x}-\Psi\cdot\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\right)\qquad(9\text{-}8a)$$

正负号这样安排，是为了使在x_1处进入此区域的几率流是正的．在一维问题中，几率流的量纲为时间的倒数（即单位时间的几率，而几率是没有单位的）．

任何具有单一能量$\hbar\omega$的状态，其波函数的形式如下：

$$\Psi(x,t)=\psi(x)e^{-i\omega t}$$

对此特殊情形来说，式(9-8a) 里Ψ和Ψ^*的时间因子消掉了，从而可使

$$J=-\frac{i\hbar}{2m}\left(\Psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x}-\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\right)\qquad(\text{单一}E)\qquad(9\text{-}8b)$$

对于波函数为$\Psi=Ae^{i(kx-\omega t)}$的单能自由粒子，其一维几率流有着特别简单的形式，亦即几率流为

$$J=-\frac{i\hbar}{2m}(ik+ik)(\Psi^*\cdot\Psi)=\frac{\hbar k}{m}(A^*A)$$

$$=v|A|^2\qquad(9\text{-}9)$$

这里的v乃是动量为$p=\hbar k$的粒子所具有的经典速度．这样，一维几率流的普遍表达式（9-8a）证实了我们的设想：在散射问题的稳态分析中，可以用各区域的$v|\Psi|^2$之比值，来计算透射系数等值．

倘把式（9-8）推广到三维空间，$|\Psi|^2$就变为单位体积的几率，且对全部空间积分而归于一．量J则变为矢性几率流密度，它的单位例如是$\mathrm{cm^{-2}\cdot s^{-1}}$（即每平方厘米每秒的几率，而几率仍然没有单位．）

§9-4 一维势阱的散射

作为散射的第二个例子，试考虑如图9-5(a)所示的情景.总能量为E（相对于区域Ⅰ所代表的零势能级）的粒子，遇到了深为V_0且宽为L的势能“洞”.应当认为,在势阱的两边都要产生部分反射和部分透射.在区域Ⅰ和Ⅲ,有着相同的波数值$k_1=\sqrt{2mE}/\hbar$；而在区域Ⅱ则有一个较大的波数$k_2=\sqrt{2m(E+V_0)}/\hbar$.

适当地推广§9-2中的分析，便可写下

$$\begin{aligned}\psi_{Ⅰ}(x)&=A_0e^{ik_1x}+Ae^{-ik_1x}\\ \psi_{Ⅱ}(x)&=Be^{ik_2x}+Ce^{-ik_2x}\\ \psi_{Ⅲ}(x)&=De^{ik_1x}\end{aligned}\tag{9-10}$$

不难验证，运用$x=0$和$x=L$处ψ和$d\psi/dx$的连续条件所得到的结果，即是下列的一组方程：

$$\begin{aligned}&A_0+A=B+C\\ &ik_1A_0-ik_1A=ik_2B-ik_2C\\ &ik_2Be^{ik_2L}-ik_2Ce^{-ik_2L}=ik_1De^{ik_1L}\\ &Be^{ik_2L}+Ce^{-ik_2L}=De^{ik_1L}\end{aligned}\tag{9-11}$$

这里是四个等式联系着五个未定系数，足以解得A，B，C和D各占A_0多少分数了.要计算势阱的透射系数T,便是需要求出D/A_0的值．这种运算并不难．从式（9-11）的第一、二式，很容易求出

$$2k_1A_0=(k_2+k_1)B-(k_2-k_1)C$$

从式（9-11）的第三、四式，又能求出用D表示的B和C：

$$B=\frac{k_2+k_1}{2k_2}De^{ik_1L}e^{-ik_2L}$$

$$C=\frac{k_2-k_1}{2k_2}De^{ik_1L}e^{ik_2L}$$

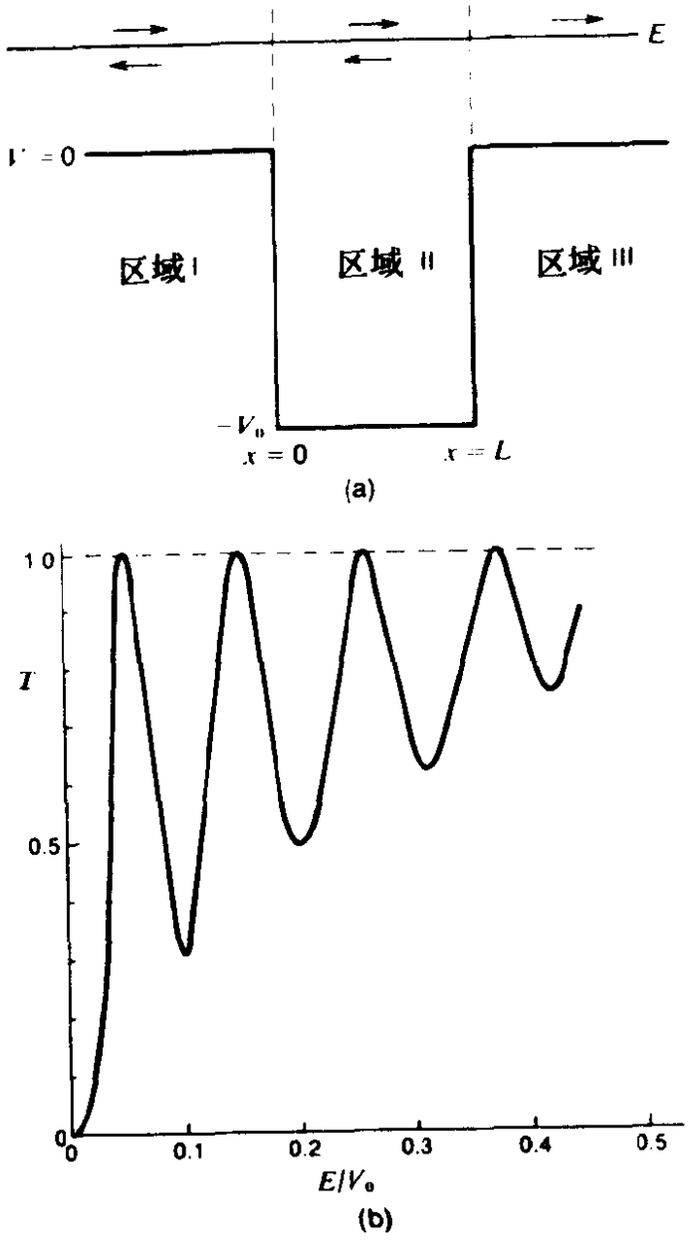


图 9-5 (a)方阱对具有单一能量E的粒子作一维散射时的稳态情景. (b)方阱的透射系数T与入射粒子能量的函数关系，是以无量纲参数$L\sqrt{2mV_0}/\hbar$等于20.5π进行计算的. 注意，在某些能量值时，有透射为100%的共振现象.

将B和C的这些表达式代入前一式，就可得出

$$4k_1k_2A_0=[(k_2+k_1)^2e^{-ik_2L}-(k_2-k_1)^2e^{ik_2L}]De^{ik_1L} \qquad (9\text{-}12)$$

量值$\left|\frac{D}{A_0}\right|^2\left(=\frac{|D|^2}{|A_0|^2}\right)$乃是透射束与射到势阱的入射束几率密度之比值. 然而，因为势阱两边的势能是一样的（因而

k有相同的值)，所以式(9-12)所给出的 $\left|\frac{D}{A_0}\right|^2$ 也就是透射流对入射流的比值．因此，透射系数T就等于 $\left|\frac{D}{A_0}\right|^2$；它随入射粒子能量而变的情形如图9-5(b)所示．

现在勿需求出一般解（在习题9-11中再做)，便能验明这个散射系统的某些性质如下：

1．若$k_1 \ll k_2$（入射粒子能量E比势阱深度小很多)，则有

$$4k_1 k_2 A_0 = k_2^2 (e^{-ik_2 L} - e^{ik_2 L}) D e^{ik_1 L}$$
$$= -(2ik_2^2 \sin k_2 L) D e^{ik_1 L}$$

因而
$$T = \frac{4k_1^2}{k_2^2 \sin^2 k_2 L}$$

这里，当E改变时，k_1正比于$\sqrt{E}$，而k_2 $(=\sqrt{2m(E+V_0)}/\hbar)$则几乎是常数．因此$T \propto E$，亦即势阱透射率随入射粒子能量而线性增加．①

2．若$E \gg V_0$，则$k_2 = k_1$，在此情况下

$$4k_1^2 A = [(2k_1)^2 e^{-ik_1 L}] D e^{ik_1 L} = 4k_1^2 D$$

因而

$$T = 1$$

也就是说，当入射粒子能量大大超过势阱深度时，透射率就接近百分之百了．

3．当$k_2 L = n\pi$时便可得到一个非常有趣的共振条件．对于满足这个条件的k_2值来说（n为整数时)，我们有

$$e^{ik_2 L} = e^{-ik_2 L} = +1 \qquad (n \text{ 为偶数})$$
$$= -1 \qquad (n \text{ 为奇数})$$

在这些条件下，式（9-12)（确切地）给出

① 假若当$E \to 0$时，$k_2 L \to n\pi$，这个结果就不成立了．在那种情况下，$E \to 0$则$T \to 1$，即性质3中所说的情形．

$$4k_1k_2A_0 = \pm[k_2+k_1)^2-(k_2-k_1)^2]De^{ik_1L}$$

因而

$$A_0 = \pm De^{ik_1L}$$

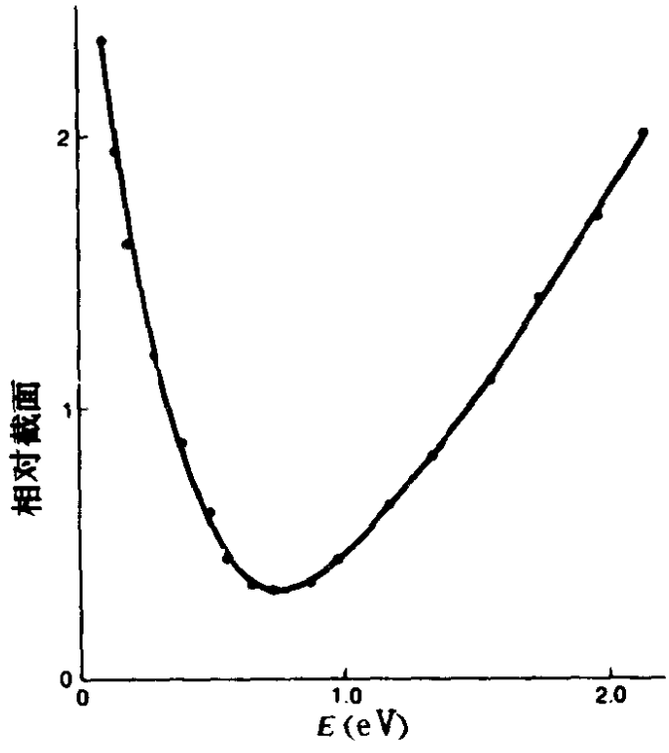
以及

$$T = 1$$

因此，对于具有使$k_2L = n\pi$的各种能量的入射粒子来说，势阱是完全透明的．发生这种情况的条件$\left(k_2 = \frac{n\pi}{L}\right)$，相当于势阱宽度$L$等于势阱内波函数$\psi_{II}$的$\lambda_2$波长之半的整数倍．这是因为$k_2 = \frac{2\pi}{\lambda_2}$，所以

$$2L = n\lambda_2$$

这个品性，非常类似于薄层玻璃或电介质选择透射特定波长的光的情况——这效应用于制成光学干涉滤光片，通过细心地选定薄层厚度，就使得透射光的波长范围很窄，其衰减程度，远比通常按选择吸收进行滤色的滤色片要小得多．



(图 9-6　冉邵尔效应．氩原子散射电子时的截面，大约在1eV电子能量时最小．[仿自S．G．Kukolich, Am．J．Phys．36, 701(1968).]

势阱具有波动力学的透明性，已在电子被稀有气体原子散射中观察到了，通常称之为冉邵尔效应①．

① 更确切地说，是冉邵尔-汤森德效应，是分别由冉邵尔(C．W．Ramsauer)[Ann．64,513Phys.(1921)]和汤森德(J.S.Townsend)[Phil.Mag.43, 593,(1922)]独立发现的．

它表明对于具有一定能量的入射电子来说，原子呈现出最小的截面（靶面积）.假若把一个半径为R的原子看作是宽为 $L=2R$的简单矩形势阱，那么上述分析就会告诉我们，当 $\lambda_2=4R$时便有最小的截面，这对应于势阱内的电子动能等于$h^2/2m\lambda_2^2$，或者$h^2/32mR^2$．若$R=1$ Å，则此动能约为10eV．实际的实验示出(图9-6)，最小截面所对应的入射电子能量仅约1eV，表明势阱的有效深度在10eV的量级．

§9-5 势垒贯穿：隧道效应

量子力学描述的最惊人的效应之一，便是入射粒子能够穿过高度大于粒子能量的势垒．按经典概念来说，这些粒子缺乏足够的能量越过势垒，可是在量子力学系统中，却有某些入射粒子透射过去了．由于按能量的观点（当然是用空间来说的），粒子可说是穿过了势垒而不是越过了它，所以叫做隧道效应．出现隧道效应是没有疑问的；这个效应在固体器件中已是惯常使用的了，且在原子核的放射性衰变理论中起着显著的作用．这里我们介绍一个简单的隧道效应理论，并在本章的后面（§ 9-9和§ 9-10），用它来求得某些放射性原子核的既粗糙而又惊人准确的α衰变模型．

隧道效应的基本概念，已经隐含在前面对一维有限方阱的处理之中了（§ 3-8）．大家知道，在“势阱的外边”[亦即在$E<V$的经典禁区内——见图9-7(a)]，能量的本征函数具有实指数的形式，且随着远离势阱而减小（图 9-7b）．这样，量子力学一开始就告诉我们，粒子也能在阱外存在．这只要把势阱的一边修改成一个势垒就可予以证实了（图 9-7c）.此时，原来在阱内的粒子就会有某些几率出现在势垒的外边，也就是说逃出去了（图 9-7d）．而通常，几率应有一个统计解释：在原来处于该束缚态的

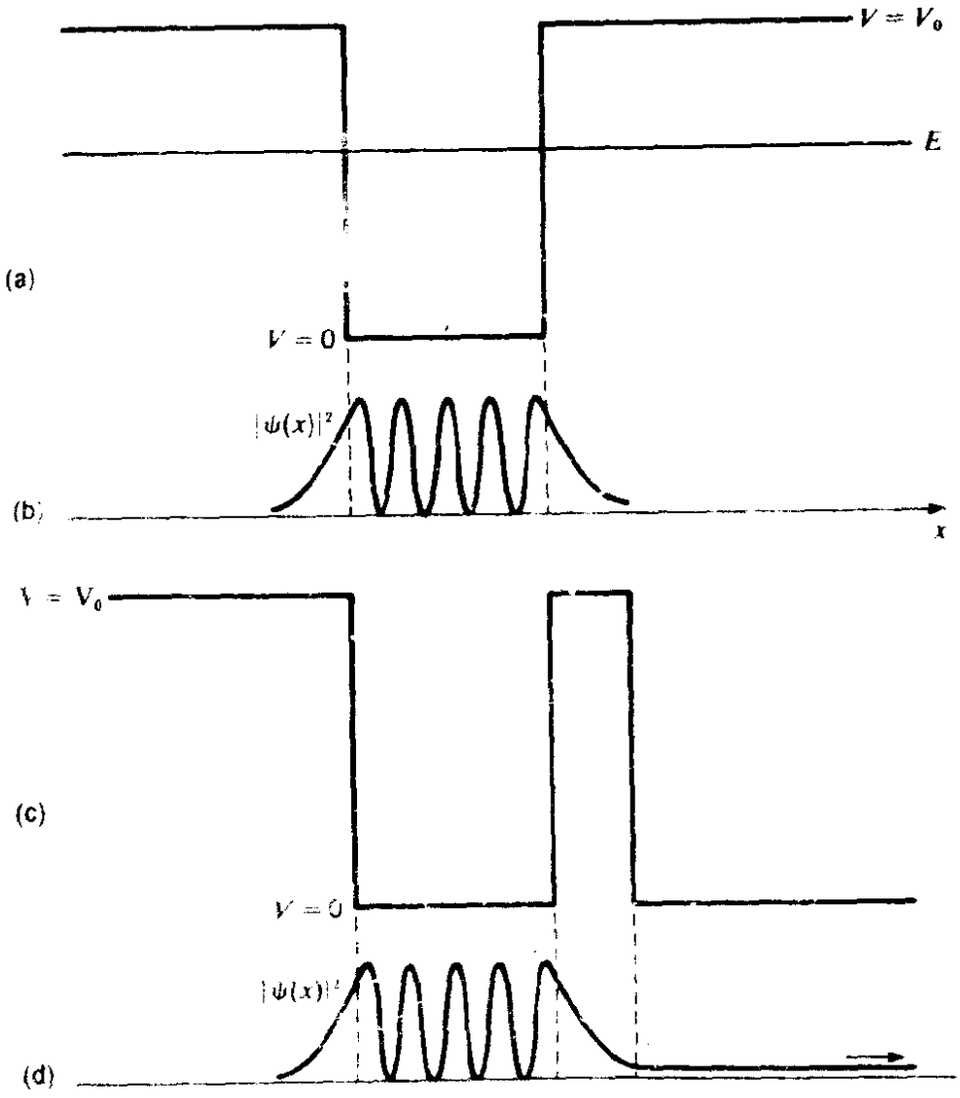


图 9-7 （a）一维的有限方阱，能量的本征值已标明．（b）对应于（a）中能量值的量子力学几率密度 $|\Psi(x)|^2$．注意，在经典禁区（$E<V$）中，$|\psi(x)|^2$ 并不恒等于零．（c）修改过的方阱，由改变势阱而产生一个势垒．（d）图（c）中的势阱并没有束缚本征态，因而可以预料，原来限于阱内的粒子，将在势垒的右边呈现出非零的几率密度．从物理学来说，我们可以指望势垒右边的波函数，完全是由正的动量分量组成的，如图中箭头所示．

许多等同系统中，每单位时间内都有一部分要衰变掉，两每一衰变便是粒子从束缚情况下解脱出去．这种模型，就颇像后面(§9-4)用来分析 α 衰变的那种模型了．然而，我们还是先来考虑隧道过程的某些细节吧．

为了从尽可能最简单的例子开始分析，试考虑一束稳定的单

能粒子，入射到像§ 9- 2中研究过的那种势阶上，不过现在是让入射束的能量低于阶跃的高度而已（图9-8a）. 按以前那样来标出区域 I 和 II . 在区域 I 中应有入射束和反射束，它们的波函数有着通常的复指数形式. 然而在区域 II 中，波函数则应是指数衰减的：

$$\psi_{\mathrm{I}} = A_0 e^{ikx} + Ae^{-ikx}$$

$$\psi_{\mathrm{II}} = Be^{-\alpha x}$$

其中k_1的下脚码已经去掉了. 在区域 II 中，数学上可以采用的增长指数$e^{\alpha x}$已被舍掉，因为它使得在深入阶跃内侧（x很大）处找到粒子的相对几率，大得不可思议，而这个结果在物理上却是无法接受的. 象在讨论有限方阱时那样，正的实衰减常数α由下式给出：

$$\alpha = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \qquad (E < V_0)$$

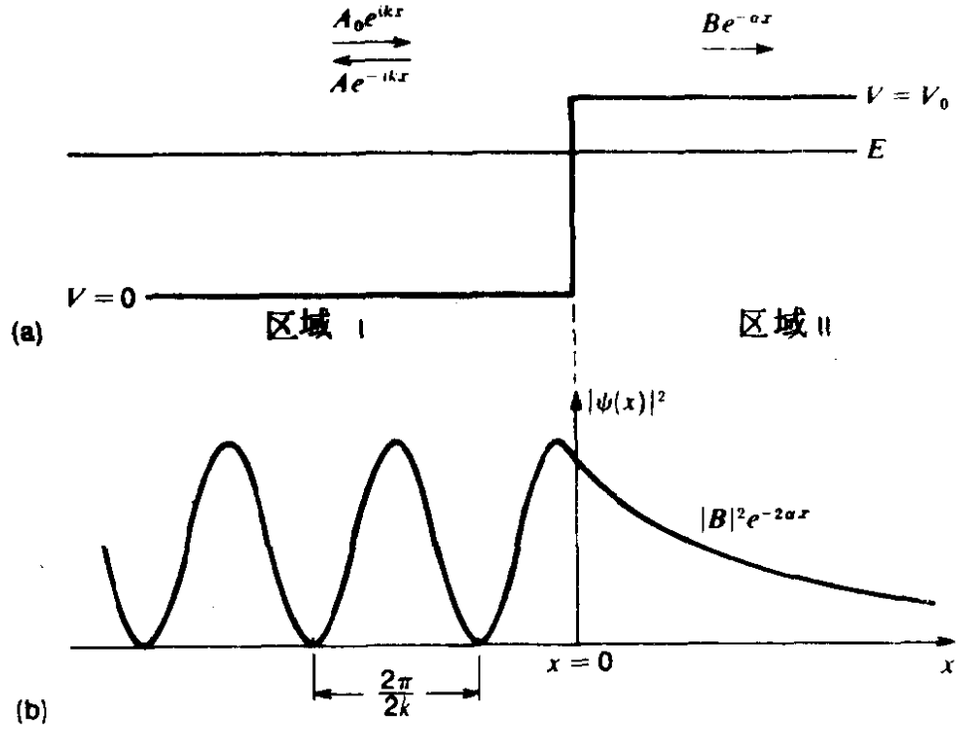


图 9-8 （a）一束粒子（每个粒子的能量为E）从左边入射到高为$V_0 > E$的势阶上.（b）稳态时的几率密度$|\psi(x)|^2$.

而边界条件也和以前一样，乃是ψ和$d\psi/dx$在$x=0$处通过阶跃时是连续的．这就导致了两个方程：

$$A_0+A=B$$

$$ikA_0-ikA=-\alpha B$$

由此解得用A_0表示的A和B之值为

$$A=\frac{ik+\alpha}{ik-\alpha}A_0$$

$$B=\frac{2ik}{ik-\alpha}A_0$$

不难看出，$\left|\frac{A}{A_0}\right|$的量值为1．在区域Ⅰ中，入射波和反射波的叠加产生了几率驻波（图 9-8b）．这跟发生在有限方阱右壁处的情形非常相像．此时尽管粒子可以透入阶跃，但却无法透过它．所以这时的反射系数等于1也就不足为奇了：

$$R=\left|\frac{A}{A_0}\right|^2=\left|\frac{ik+\alpha}{ik-\alpha}\right|^2=\frac{k^2+\alpha^2}{k^2+\alpha^2}=1$$

这就再次说明几率是守恒的，透入阶跃的粒子被反射了，并没有被吸收．[1]

为了能够透射，必须是有限宽度的势垒才行．这种最简单的情况叫做方垒，如图 9-9所示．令势垒的宽度为L．现在x轴分成了三个区域，区域Ⅲ在势垒的右边（$x>L$）．跟前面一样，仍假设粒子从图的左方入射，于是可

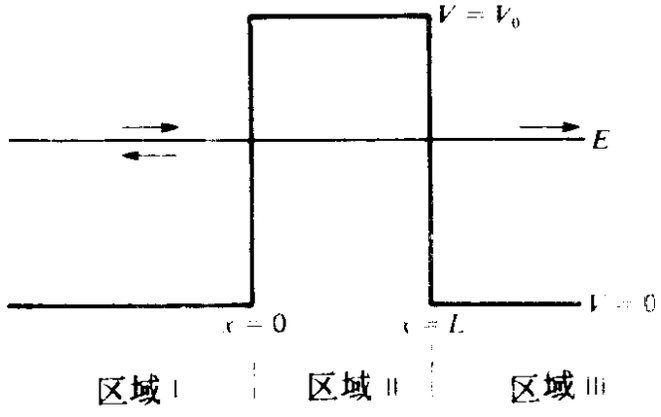


图 9-9 高度为V_0宽为L的矩形势垒之稳态散射．

1 在稳态时，确有在区域Ⅲ中找到粒子的非零几率，而且稳态一旦建立，这个几率就不再随时间而变了．

以认为，在区域Ⅲ中只有一个波函数形式为e^{ikx}的透射束．其波数k，与区域Ⅰ中的值相同，因为这两个区域都是零势能．区域Ⅰ中的波函数形式，仍是由波数$+k$和$-k$分别表征的入射分量和反射分量之叠加．

至于区域Ⅱ中的波函数形式，则需要稍加考虑．衰减指数$e^{-\alpha x}$当然是需要的．对入射到势阶上的粒子（$E<V_0$）来说，在阶跃里我们不附加上升指数$e^{+\alpha x}$这一项，是因为它在x很大时会使相对几率不受限制．但对有限宽的势垒来说，这个论点就不成立了，因为在$x\leqslant L$区域内，$e^{+\alpha x}$局限为有限值．此外，在区域Ⅱ和区域Ⅲ交界处，即势垒的右壁处，还有势能变化的物理效应．这种不连续性使得有一些粒子要反射回区域Ⅱ中来，导致指数项从右到左而减小，或者说是从左到右而增加．这是对区域Ⅱ中波函数须含有$e^{+\alpha x}$项的附加理由．最后，不难证明，假设在区域Ⅱ中没有上升的指数项，则在形式上也不可能满足全部的边界条件．由于这些原因，我们在区域Ⅱ中就同时采用了增和减的两个指数项．于是，在三个不同区域中的$\psi(x)$的形式，可以认为是

$$\begin{aligned}\psi_{\mathrm{I}}(x)&=A_0e^{ikx}+Ae^{-ikx}\\ \psi_{\mathrm{II}}(x)&=Be^{-\alpha x}+Ce^{+\alpha x}\\ \psi_{\mathrm{III}}(x)&=De^{ikx}\end{aligned}\tag{9-13}$$

此处$k=\dfrac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$，$\alpha=\dfrac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$．对$\psi$和$\dfrac{d\psi}{dx}$使用边界条件，就得到下列两对方程式：

在$x=0$处

$$\begin{aligned}A_0+A&=B+C\\ ikA_0-ikA&=-\alpha B+\alpha C\end{aligned}\tag{9-14}$$

在$x=L$处

$$\begin{aligned}De^{ikL}&=Be^{-\alpha L}+Ce^{\alpha L}\\ ikDe^{ikL}&=-\alpha Be^{-\alpha L}+\alpha Ce^{\alpha L}\end{aligned}$$

确切算出上述诸式中的各系数，是件冗长乏味而简单的事．它不过是在§9-4中处理方阱散射时所使用的那种办法．现在我们需要的只是系数D，它由类似于式（9-12）的式子给出．

$$4ik\alpha A_0=[(\alpha+ik)^2e^{-\alpha L}-(\alpha-ik)^2e^{\alpha L}]De^{ikL} \quad (9-15)$$

势垒的透射系数T，就跟两侧边势能相等的散射势阱一样（见§9-4），也等于$\left|\frac{D}{A_0}\right|^2$．因为$E<V_0$这一情况勾画出一幅粒子穿过势垒的图象，所以这时的透射系数叫做贯穿本领．

对于"厚"的势垒，也就是势垒宽度L较指数上的特征长度$\frac{1}{\alpha}$大很多致使$\alpha L\gg1$时，式（9-15）便可以改写成简单的近似形式．在此情况下，式（9-15）因方括号内第一项要比第二项小很多，去掉式变为

$$D=-\frac{4ik\alpha e^{ikL}}{(\alpha-ik)^2}e^{-\alpha L} \quad (当\alpha L\gg1时) \quad (9-16)$$

而透射系数（贯穿本领）$T=\left|\frac{D}{A_0}\right|^2$．为求出$\frac{D}{A_0}$与它的共轭复数相乘来计算的．大家记得，含有复数的代数式之共轭复数并不难写出，只要把该代数式中每一复数改用共轭复数就是了．结果是：

$$T=\left|\frac{D}{A_0}\right|^2=\frac{16\alpha^2k^2e^{-2\alpha L}}{(\alpha^2+k^2)^2} \quad (当\alpha L\gg1时)$$

或者是

$$T=16\left(\frac{E}{V_0}\right)\left(1-\frac{E}{V_0}\right)e^{-2\alpha L} \quad (当\alpha L\gg1时) \quad (9-17)$$

当$\alpha L\gg1$时，对E/V_0的许多值来说，由式（9-17）得到$\left|\frac{D}{A_0}\right|^2$值之数量级，只取决于指数因子．因此，便得到下述非常简化的贯穿本领表达式

$$T = e^{-2\alpha L} = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}[2m(V_0 - E)^{1/2}L]\right\}$$

（当 $\alpha L \gg 1$ 时）　　(9-18)

作为一个数字的例子，试考虑把具有3eV动能的电子，入射到10eV高、4Å宽的矩形势垒上（当两片同样的金属由一两个原子层的氧化物隔开时，便会出现这样的势垒）。那么，约有多少百分比的电子仍会成功地贯穿势垒呢？按式（9-18）我们有

$$\alpha = \frac{[2m(V_0 - E)]^{1/2}}{\hbar} = \frac{[2\times 9.1\times 10^{-31}\times 7\times 1.6\times 10^{-19}]^{1/2}}{1.05\times 10^{-34}}$$

$$= 1.35\times 10^{10}\ \mathrm{m}^{-1}$$

从而

$$2\alpha L = 10.8$$

$$T = e^{-2\alpha L} = 2\times 10^{-5}$$

[需要指出，若用更加准确的近似式（9-17），则所得的贯穿本领值，要比刚才算得的大约大三倍]。

§9-6　几率流和势垒贯穿问题

引用了几率流，就能进一步弄清势垒贯穿问题，而这类问题是当作与时间无关的情形来处理的。例如，考虑如下的一维问题：波函数所描述的粒子，从左边入射到如图9-10(a)所示的矩形势垒上。这与§9-5的情形不同，这里的势垒代表了矩形势垒的一般类型，它两侧（区域Ⅰ和Ⅲ）的势能是不同的。

在区域Ⅰ，与空间有关的因子 ψ_1 为

$$\psi_1(x) = A_0 e^{ik_0 x} + A e^{-ik_0 x}$$

因而

$$\psi_1^*(x) = A_0^* e^{-ik_0 x} + A^* e^{ik_0 x}$$

求导后得

$$\frac{d\psi_{\mathrm{I}}}{dx}=ik_0A_0e^{ik_0x}-ik_0Ae^{-ik_0x}$$

$$\frac{d\psi_{\mathrm{I}}^*}{dx}=-ik_0A_0^*e^{-ik_0x}+ik_0A^*e^{ik_0x}$$

于是，区域 I 内任一点的几率流 J_{I}，按式（9-8b）为

$$J_{\mathrm{I}}=-\frac{ih}{2m}\left(\psi_{\mathrm{I}}^*\frac{d\psi_{\mathrm{I}}}{dx}-\psi_{\mathrm{I}}\frac{d\psi_{\mathrm{I}}^*}{dx}\right)$$

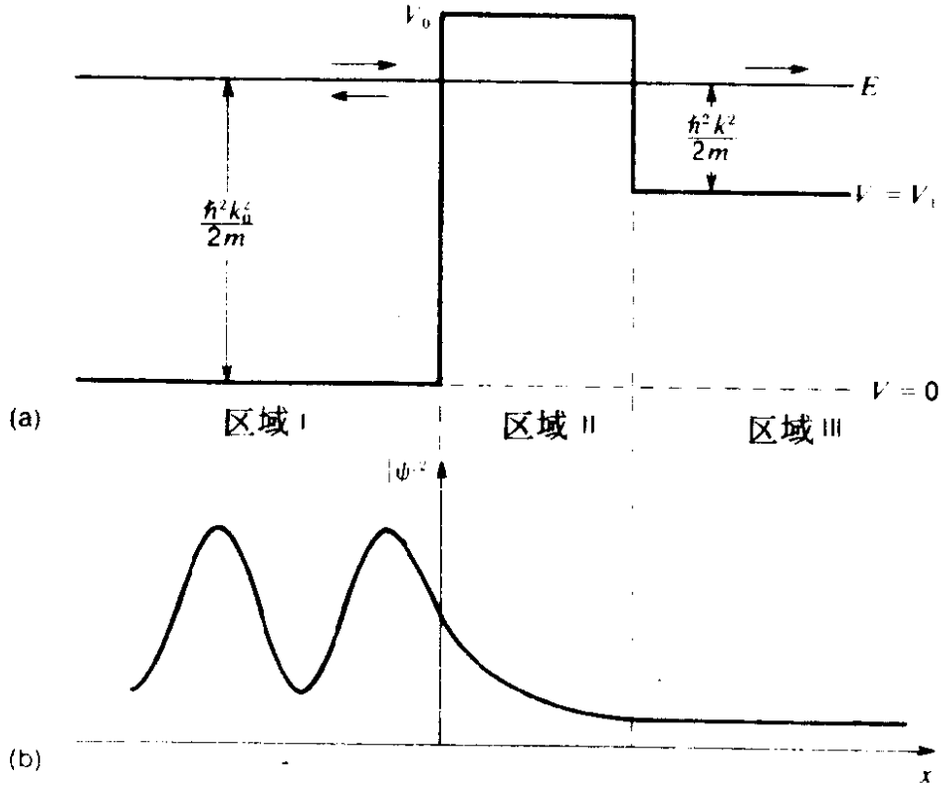


图 9-10 （a）研究几率流所用的势垒，（b）得到的几率流密度。

将 ψ 和 $\frac{d\psi}{dx}$ 的诸表达式代入，得到

$$J_{\mathrm{I}}=v_0(A_0A_0^*)-v_0(AA^*)$$

此处 $v_0=\hbar k/m$。由此，正如§ 9-3中指出的那样，净几率流不过是两个反向几率流分量之差。

在区域 III 中，波函数的形式是

$$\psi_{\mathrm{III}}=De^{ikx}$$

而与之缔合的几率流即为

$$J_{\text{Ⅲ}}=v(DD^*)$$

在稳态情形下（即所有可观察的量对时间而言都是常数），几率流的连续性则要求$J_{\text{Ⅰ}}=J_{\text{Ⅲ}}$，即

$$v_0(A_0A_0^*)-v_0(AA^*)=v(DD^*)$$

这就表明，用$v_0(A_0A_0^*)$表示的入射几率流，分成为一个反射几率流和一个透射几率流．用势垒边上ψ和$d\psi/dx$的连续条件算出了D和A值，就会使几率守恒的这种说法，自动地得到证明．

尽管区域Ⅱ里的波函数是由实指数组成的，但穿过那里的几率流显然也必是连续的．于是有

$$\psi_{\text{Ⅱ}}=Be^{-\alpha x}+Ce^{\alpha x}$$

因而

$$\psi_{\text{Ⅱ}}^*=B^*e^{-\alpha x}+C^*e^{\alpha x}$$

并且用式（9-8b）很容易证明，几率流乃由下式给出：

$$J_{\text{Ⅱ}}=-\frac{i\hbar\alpha}{m}(B^*C-BC^*)$$

倘若B和C一般地说，是彼此有位相差的复振幅，那么便有非零的几率流．若设

$$B=B_0e^{i\beta},\quad C=C_0e^{i\gamma}$$

则

$$B^*C-BC^*=2iB_0C_0\sin(\gamma-\beta)$$

注意，势垒区域里的几率流，只有当ψ内同时有正的和负的指数时，才能为非零的．在半无限势阶的情形中（图9-8），$C=0$，只剩下了$e^{-\alpha x}$项，于是对所有$x>0$的情况都有一个非零的几率密度，但是这个区域的净几率流则到处为零．粒子从左方入射到这种阶跃时，会在阶跃的另一侧具有一个有限的透入几率，但肯定最后还是要遭反射的．

§9-7 势垒贯穿的近似计算

从§9-5式（9-18）我们看到，贯穿一个高为V_0宽为L的矩形势垒之透射波函数振幅的比率约为

$$\frac{\psi(L)}{\psi(0)}\approx\exp\left\{-\frac{[2m(V_0-E)]^{1/2}}{\hbar}L\right\}\quad(9\text{-}19a)$$

现在我们来简单分析，怎样才能把这个结果推广，以求得非矩形势垒贯穿本领的近似值.

在图 9-11(a)中,势能$V(x)$乃是随x作某种圆滑升降的函数. 试考虑能量为E的粒子从左边射来贯穿这个势垒. 势垒的宽度为E的函数，是由$V(x)>E$的那段x所决定的.

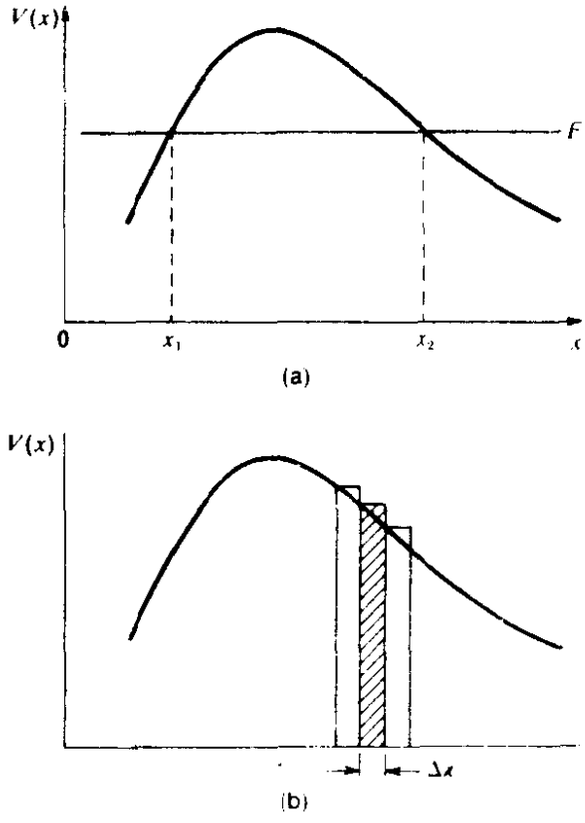


图 9-11 （a）一个任意形态的势垒，按经典观点，具有所示能量E的粒子是不能贯穿的.（b）把图（a）中的势垒想象为一系列窄的矩形势垒.

假定只有在x_1和x_2处才发生反射,在此,$E-V(x)$值要改变符号，薛定谔方程解的特征也要突然改变. 而且像在§ 9-5中已看到的那样，假若$\psi(x)$在x_1和x_2之间的总衰减很大的话，那么在x_2处向左反射的效果就不大了。因此，在这种情况下，x_1处的反射就接近于百分之百，而由x_2处向左反射所附加的贡献便可忽略不计，于是在势垒区域内，$\psi(x)$就可用负指数函数$Ae^{-\alpha x}$的形式来近似表达了，

其中A和α都是x的函数．这样，在从左到右穿过势垒时，ψ的振幅就只是圆滑而连续地减小的了．

为了计算这种减小，不妨设想此任意形状的势垒是由一系列窄的矩形势垒组成的，如图9-11(b)所示，只是在诸窄条边上却无中间反射[因为真实势垒的$V(x)$中并没有不连续处]，亦即仅是ψ作某种指数衰减而已．这种衰减很容易求得；试考虑任一窄条，我们令

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=\frac{2m}{\hbar^2}[V(x)-E]\psi=[\alpha(x)]^2\psi$$

其中

$$\alpha(x)=\sqrt{\frac{2m}{\hbar}[V(x)-E]}$$

而ψ穿过窄条时的衰减已如式（9-19a）所示出，但需用小间隔Δx代替其中的L就是了：

$$\psi(x+\Delta x)=\psi(x)e^{-\alpha(x)\Delta x} \tag{9-19b}$$

$\psi(x+\Delta x)$可近似地取其泰勒展开式的前两项，而等号右边的指数项也一样近似地取前两项，则有

$$\psi(x)+\frac{d\psi}{dx}\Delta x=\psi(x)[1-\alpha(x)\Delta x]$$

所以

$$\frac{d\psi}{dx}=-\alpha(x)\psi$$

或者

$$\frac{1}{\psi}\frac{d\psi}{dx}=-\alpha(x) \tag{9-20}$$

现对势垒整个宽度积分就得到

$$\ln\left[\frac{\psi(x_2)}{\psi(x_1)}\right]=-\int_{x_1}^{x_2}\alpha(x)dx=-\int_{x_1}^{x_2}\frac{\sqrt{2m[V(x)-E]}}{\hbar}dx$$

因此势垒的贯穿本领为

$$T=\left[\frac{\psi(x_2)}{\psi(x_1)}\right]^2=\exp\left\{-2\int_{x_1}^{x_2}\frac{\sqrt{2m([V(x)-E]}}{\hbar}dx\right\}$$

(9-21)

比这种近似更为美好些的式子要稍许复杂一点，是由通常叫做WKB的方法导得的，这是1926年由三位理论物理学家[温侧(Wentzel)，克喇末（Kramers）和布里渊(Brillouin)]提出来的[1]．但是对于贯穿本领非常小的各种情况来说，其结果则主要由式（9-21）中的简单指数因子来决定，而我们的讨论也就止于此了．

§9-8 电子的场致发射

前节所讲势垒贯穿近似计算的一个很好的应用，就是金属电子的场致发射．

金属中的传导电子可比喻为约束在势能匣中的粒子．匣的周边有着某一有限的高度V_0，匣口宽度则延伸到无穷远．但是，倘若相对于周围环境来说，金属是强负电性的，则此电场就会修改这种势能图线．如果外电场可看作是均匀的，且其值为$\mathscr{E}$，那末对于处在表面外的电子来说，势能图线便如图9-12(a)所示．取x为表面法线的方向．且令表面处的$x=0$.则有

$$V(x)=0 \qquad (x<0)$$

$$=V_0-e\mathscr{E}x \quad (x\geqslant 0)$$

此时，能量为E（$<V_0$）的电子，便遇到了一个从$x=0$延伸到$x=L$处的三角形势垒，而L则由下述条件定出

$$E=V(L)=V_0-e\mathscr{E}L$$

---

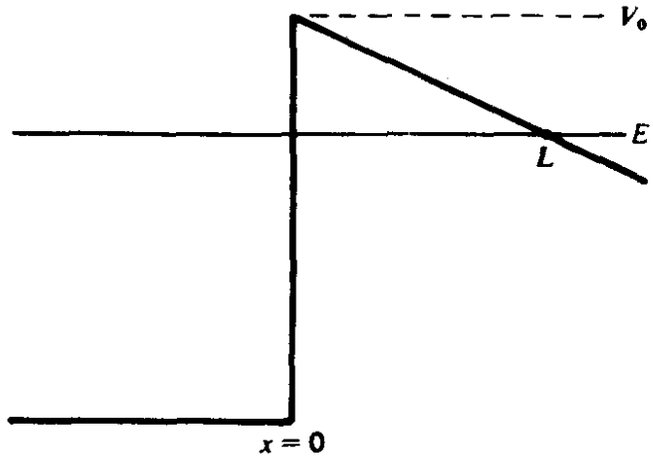
[1] WKB近似法在许多教科书中都有叙述．例如可看L. I. Schiff: *Quantum Mechanics*(1968年纽约McGraw Hill第3版，第8章)．有时也叫做JWKB法，因为所用的数学基础是由杰弗瑞（Harold Jeffreys）在早几年（1923）提出的．但是这个方法实际上是瑞利早在1912年研究光学中类似的问题（光在折射率变化的媒质中传播的问题）时，就创立了．

即

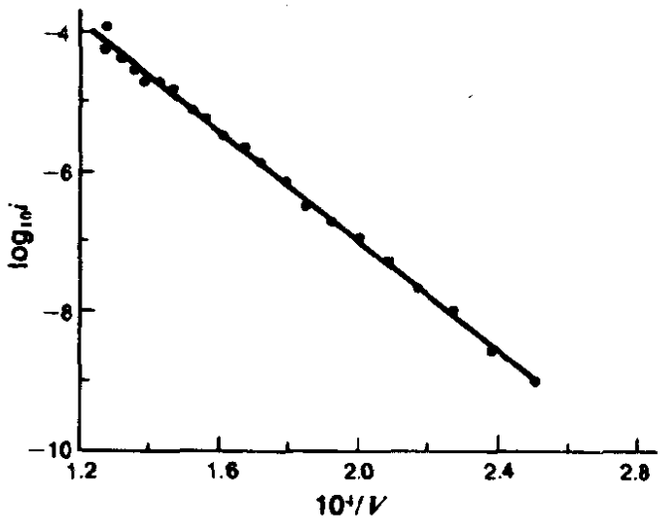
$$L=\frac{V_0-E}{e\mathscr{E}}$$

能量为E的电子因而就具有一定的几率贯穿这个势垒．按照式（9-21），贯穿本领近似地为

$$T=\exp\left\{-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar}\int_0^L (V_0-e\mathscr{E}x-E)^{1/2}\,dx\right\}$$



(a)



(b)

图 9-12 （a）适于场致发射的势能图线．（b）对理论表达式（9-22）的验证：场致发射电流的对数跟所加电压的倒数成线性关系．〔数据取自R．A．Millican, C．C．Lauritsen 的论文，载Proc．Natl．Acad．Sci．14，45（1928）．〕

设E对应于金属内部电子的最高能量．则差值V_0-E就是逸出功W，于是贯穿本领可写为

$$T\approx\exp\left\{\frac{-2\sqrt{2me\mathscr{E}}}{\hbar}\int_0^L\sqrt{L-x}\,dx\right\}$$

此处$L=\dfrac{W}{e\mathscr{E}}$．

上式中积分可直接求得，且等于$2L^{3/2}/3$，因而

$$T\approx\exp\left\{-\frac{4}{3}\frac{\sqrt{2me\mathscr{E}}}{\hbar}\left(\frac{W}{e\mathscr{E}}\right)^{3/2}\right\}$$

即

$$T\approx\exp\left[-\frac{4}{3}\frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\frac{W^{3/2}}{e\mathscr{E}}\right] \tag{9-22}$$

欲获得有意义数量的场致发射，需要很强的场强——至少要$10^8\,\mathrm{V\cdot m^{-1}}$的量级才行．把具体数据代入式（9-22）就可以明白这一点．设$W=4\,\mathrm{eV}$（此值对许多金属都近乎正确）．故在式(9-22)中，

$$W=6.4\times10^{-19}\,\mathrm{J}$$
$$m=0.91\times10^{-30}\,\mathrm{kg}$$
$$\hbar=1.05\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}$$
$$e=1.6\times10^{-19}\,\mathrm{C}$$

将这些值代入便得到

$$\frac{4}{3}\frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\frac{W^{3/2}}{e}\approx5.5\times10^{10}\,\mathrm{V/m}$$

此乃系统的特征场强$\mathscr{E}_0$，故可使

$$T\approx e^{-\mathscr{E}_0/\mathscr{E}}$$

不难看出，T将小到忽略不计，除非$\mathscr{E}_0/\mathscr{E}$小于诸如50才行（$e^{-50}\approx10^{-20}$）．这就说明，当场强小于$10^9\,\mathrm{V/m}$时，场致发射便可忽略不计了．要得到这么大的场强，可把金属做成曲率半径为几千

埃的针尖，并对地来说加上几百伏的负压即可．顶尖处的场强等于电压除以半径，对于500 V的电压和5000 Å $=5\times10^{-7}$ m的半径来说，正好可得到10^{9} V/m的场强．

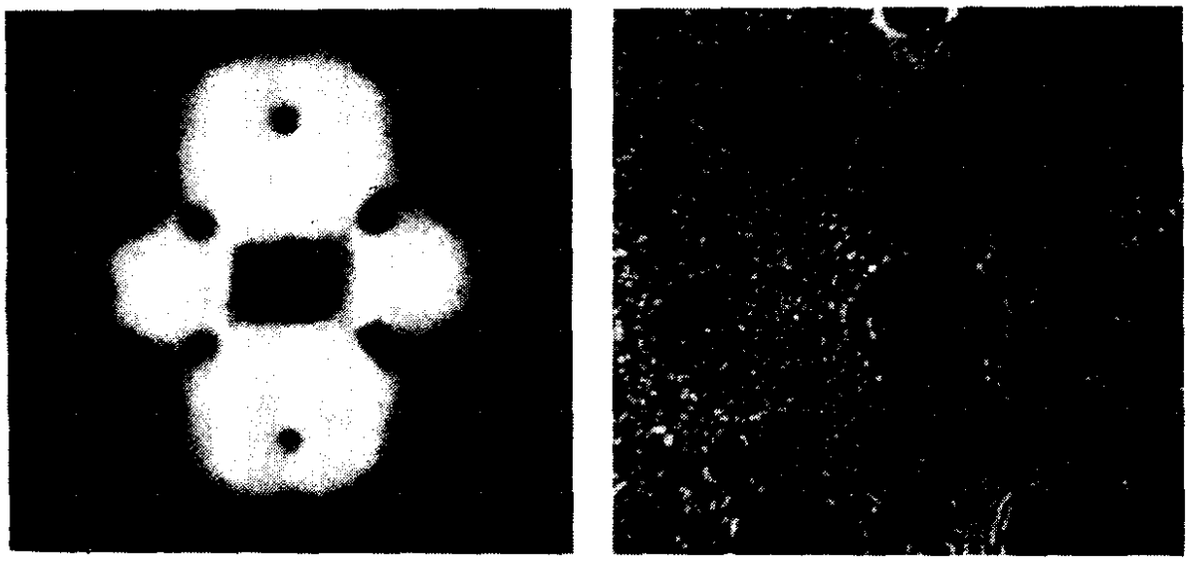
场致发射实现与否的简单判据，就用的是由$W/e\mathscr{E}$所定出的势垒厚度L值．仍取$W=4$ eV，$\mathscr{E}=10^{9}$ V/m，则$L=4\times10^{-9}$ m $=40$ Å．一般说，若L不小到10 Å的量级，场致发射就不大可能了．

从式（9-22）可以看出，势垒的贯穿本领作为所加电场的函数，将遵从如下的关系[①]：

$$\log T=C_1-\frac{C_2}{\mathscr{E}}$$

此处C_1和C_2是常数．图9-12(b)所展示的一些数据验明，在10的五次方的电流范围内，此关系都能很好成立．

多年来场致发射现象只有学术上的兴趣，但是在1937年缪勒（Erwin Mueller）运用它作为一种完全新型显微镜的基础，在这种显微镜中，电子由场致发射从金属的顶尖被拉出来以后，



（a）　　（b）

图 9-13　（a）钨顶尖（半径＝2000 Å）的电子场致发射照片．（b）钨顶尖（半径＝600 Å）的氦离子在25 kV下的场致发射照片．[两张照片承E．W．Mueller 借用．

① 下式的log，泛指取对数值之意！——译者注．

沿着直线行进而形成了一个放得很大的（$\times 10^5 \sim 10^6$）顶尖的像．这个像是以顶尖表面各处发射的电子相对强度，来显示出顶尖的表面结构的（图9-13 a)．顶尖的角缘或棱边上的原子层最易于发射电子，因为那里的电场最强，因而势垒最薄．

后来，缪勒由此发展了更加灵敏的场离子显微镜技术，是用德布罗意波长更为短得多的氦原子来代替电子的．它有很高的分辨率，以致像中显示出顶尖表面上各原子座组成的阵列（图9-13 b)．然而，由于氦原子先是从外边淀积到表面上的，所以它就不像电子的场致发射那样，纯属势垒贯穿的情况了．

§9-9 球对称几率流

9-6 节的概念很容易推广到球对称的三维系统．在第五章中已见过（式5-16)，这是一个相当于一维的薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2}+V(r)u=Eu \tag{9-23}$$

此处$u(r)=r\psi(r)$．

现在，径向几率流密度是

$$j(r)=-\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*\cdot\frac{d\psi}{dr}-\psi\cdot\frac{d\psi^*}{dr}\right)$$

〔在此三维情况下，通过半径为R的球面之总几率流J等于$4\pi r^2 j(r)$〕．

因为$\psi=u/r$，则有

$$\psi^*\cdot\frac{d\psi}{dr}-\psi\cdot\frac{d\psi^*}{dr}=\frac{1}{r^2}\left(u^*\frac{du}{dr}-u\frac{du^*}{dr}\right)$$

从而

$$j(r)=-\frac{i\hbar}{2mr^2}\left(u^*\frac{du}{dr}-u\frac{du^*}{dr}\right)$$

于是净几率流$J(r)$，等于$4\pi r^2 j(r)$，就可写成

$$J=-\frac{2\pi i\hbar}{m}\left(u^*\frac{du}{dr}-u\frac{du^*}{dr}\right) \tag{9-24}$$

试考虑由给定半径r_0围成的球体积．在此体积内的几率密度$\psi^*\psi$的积分是

$$P=\int_0^{r_0}(\psi^*\psi)4\pi r^2 dr=4\pi\int_0^{r_0}(u^*u)dr$$

而几率守恒则要求

$$\frac{\partial P}{\partial t}=-J(r_0)+J(0) \tag{9-25}$$

即
$$4\pi\frac{\partial}{\partial t}\int_0^{r_0}(u^*u)dr=4\pi\frac{i\hbar}{2m}\left(u^*\frac{du}{dr}-u\frac{du^*}{dr}\right)\Bigg|_0^{r_0}$$

$$=-J(r_0)+J(0) \tag{9-26}$$

在此情况中有一点很重要，是在一维的讨论中所没有的．在$r=0$处的几率流$J(0)$必须为零，除非原点处有粒子源头或粒子壑．在没有这样的源头或壑时，便有两种可能性了：

1．与时间无关的情况，这时所有r_0值的几率流$J(r_0)$都为零．

2．$J(r_0)\neq 0$，故在此情况下，从$r=0$到$r=r_0$之间积分的几率必随时间而变．

上述第二种可能性，可用以描述（例如）原子核的α粒子发射．下一节将更完善地处理这个问题，但作为初步的、草草而过的分析，可采用图9-14中简化了的势能图线．对任一给定时刻，势垒两侧的振幅是由与时间无关的常规方法确定的．于是

$$u_{\mathrm{I}}(r)=r\psi_{\mathrm{I}}(r)=A_0e^{ik_0r}+Ae^{-ik_0r}$$

$$u_{\mathrm{III}}(r)=r\psi_{\mathrm{III}}(r)=De^{ikr}$$

因为所有作α发射的核其透射系数都很小，故有$|A|\simeq|A_0|$．这样，核半径R球内积分的几率P就为

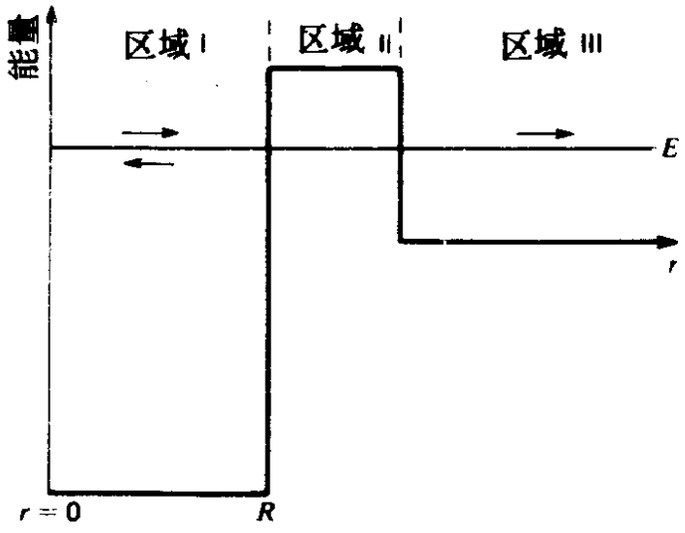


图 9-14 用以分析核的 α 粒子发射的简单矩形势垒模型.

$$P = 4\pi \int_0^R (u^* u)\, dr \approx 4\pi [2 |A_0|^2 R]$$

〔请自行考虑一下这样近似的合理性.〕核势垒外面的总几率流为

$$J_{\text{III}} = -4\pi \frac{i\hbar}{2m} |D|^2 (2ik) = 4\pi v_{\text{III}} |D|^2$$

此处 $v_{\text{III}} \left(= \frac{\hbar k}{m} \right)$ 是在外面区域中的速度.由守恒条件式(9-25)得

$$2R \frac{d}{dt} |A_0|^2 = -v_{\text{III}} |D|^2$$

等式两边都除以 $|A_0|^2$，并重新组合就得到

$$\frac{d|A_0|^2}{|A_0|^2} = -\frac{v_{\text{III}}}{2R} \frac{|D|^2}{|A_0|^2} dt$$

因为在核中找到 α 粒子的几率 P 正比于 $|A_0|^2$，所以最后的式子将给出 P 怎样随时间而变化：

$$\frac{dP}{P} = -\frac{v_{\text{III}}}{2R} \frac{|D|^2}{|A_0|^2} dt \equiv -\gamma\, dt$$

即

$$P(t) = P(0) e^{-\gamma t}$$

此处衰减常数 γ 为

$$\gamma=\frac{v_{\mathrm{III}}}{2R}\frac{|D|^2}{|A_0|^2} \tag{9-27}$$

于是就重新得出了表征放射性衰变的指数定律.

倘若引入势垒贯穿系数，上述γ的表达式便可改写成有趣的形式. 对于这个两边有不同势能级的矩形势垒，透射系数（出射几率流对入射几率流的比值）可写为

$$T=\frac{v_{\mathrm{III}}|D|^2}{v_{\mathrm{I}}|A_0|^2} \tag{9-28}$$

把它代入式（9-27）即得到简单的表达式

$$\gamma=\frac{v_{\mathrm{I}}}{2R}T \tag{9-29}$$

现在，倘把α粒子设想为一个横穿原子核来回跳动的经典点粒子，则$v_{\mathrm{I}}/2R$值就是粒子每秒钟撞击在$r=R$处势垒壁的次数. T则表示在每次这样的撞击中，粒子能顺利地穿过势垒跑到外面去的机会（这是地地道道的波动力学现象!）. 这样，式（9-29）就把衰变常数γ表达成牛顿力学因子和波动力学因子的乘积了. 但是把α粒子设想成为一个点物，在这里当然是很难讲得通的，因为在核中它的德布罗意波长已可与核的半径相比拟了. 而且，核结构理论还指出，在核中α粒子并不是作为一个特定的东西持续存在的，而是由两个质子和两个中子不时地随机组合起来的. 这就使得观察到的α衰变率，要比式（9-29）的计算值小得多.

上述分析的主要缺点，在于所假设的势垒形状完全不同于核对一个荷电粒子所形成的真实的（库仑，$1/r$）势能图线. 在下节中，采用了正确的势垒形状，即可如所料的那样，算得的衰变率将随α粒子的能量而变.

§9-10 α衰变的定量理论

天然放射性中的α粒子发射问题，乃是早期波动力学的伟大成就之一．几十年来研究放射性所得的数据表明、α发射核的平均寿命处于几十亿年直到几个微秒这样一个惊人的范围内．也认识到寿命与对应的α粒子能量紧密相关：能量越高，寿命越短．然而，寿命的变化虽大到10^{23}倍，可是能量却只有约2倍的范围，即约为4到9MeV．1928年，伽莫夫、格耐（Gurney）和康登（Condon）指出，这种奇异的变化可以通过势垒贯穿的量子力学理论来弄清楚[①]．

从α粒子看来，核的势能可以粗略地用图9-15(a)来表示．原点处在原子核的中心．在离中心径向距离为R的范围内，看来核

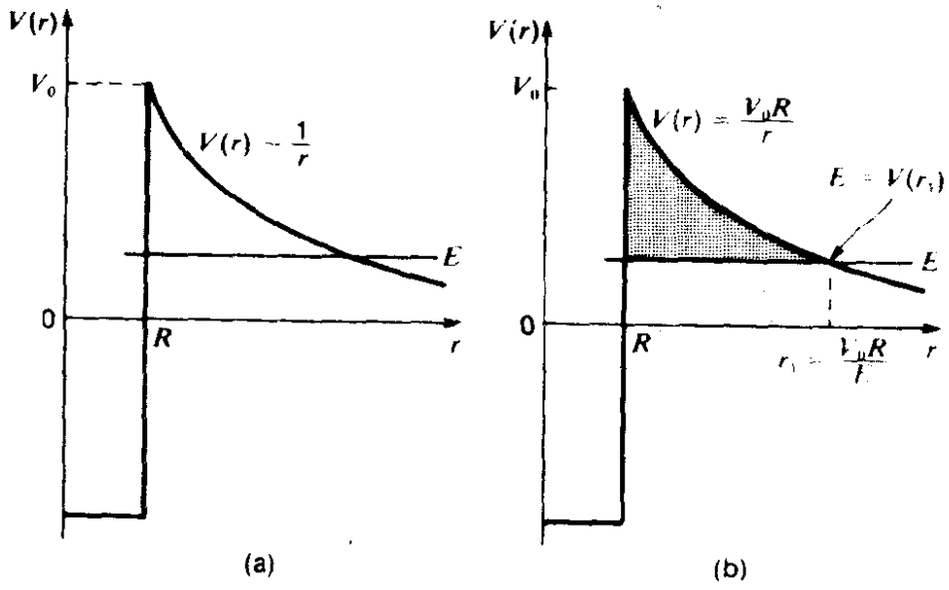


图9-15 α粒子发射．(a)在原子核附近的α粒子势能．在$r>R$处，排斥势能为库仑势能．(b)经典禁区的厚度可用R、V_0以及α粒子能量E来表示：$r_1-R=\left(\frac{V_0-E}{E}\right)R$．图中的灰色区域是逸出的α粒子必须穿过的势垒．

① G. Gamow, Z. Phys., 51, 204 (1928); R. W. Gurney, E. U. Condon, Nature 122, 439 (1928).

只提供了一个恒定的负势能.这R值规定了核的半径,即核力的界限，而核粒子即被限制在此半径之内.在核力范围之外，α粒子仅受到q_1q_2/r形式的库仑排斥势能.令$q_1=(Z-2)e$, $q_2=2e$,就有

$$V(r)=\frac{2(Z-2)e^2}{r}\quad(\text{cgs制})\ (r>R) \tag{9-30a}$$

在$r=R$处得到势垒的最大高度V_0为：

$$V_0=\frac{2(Z-2)e^2}{R} \tag{9-30b}$$

作为粗略值，令$Z-2\approx 90$, $R\approx 10^{-12}\text{cm}$; 则有($e=4.8\times 10^{-10}\text{esu}$)

$$V_0\approx\frac{180\times 2.3\times 10^{-19}}{10^{-12}}\text{erg}\approx 4\times 10^{-5}\text{erg}$$

因为$1\text{MeV}=1.6\times 10^{-6}\text{erg}$，故

$$V_0\approx 25\text{MeV}$$

这就没有问题了，因为势垒高度比射出的α粒子能量要大得多，而此能量已如前述，大约在4到9MeV的范围.

势垒宽度是从内半径$r=R$处直到半径r_1处，而在此处，具有任何给定能量E的α粒子都将挤入到正的动能区域里去（图9-15b）. 这个半径显然是E的函数，是由下述条件定出的：

$$\frac{2(Z-2)e^2}{r_1}=E$$

因为势垒最大高度V_0是由$V_0=2(Z-2)e^2/R$给出的，故r_1可用下式简明地表出：

$$r_1=\frac{V_0}{E}R \tag{9-31}$$

利用式(9-30)，还可把穿过势垒任何一点处的势能$V(r)$写成

$$V(r)=\frac{R}{r}V_0 \tag{9-32}$$

现在来着手计算由式（9-21）近似给出的势垒贯穿本领T：

$$T \approx \exp\left\{-2\int_R^{r_1}\frac{\sqrt{2m[V(r)-E]}}{\hbar}dr\right\}$$

$$T \approx \exp\left\{-\frac{2\sqrt{2mE}}{\hbar}\int_R^{r_1}\left(\frac{r_1}{r}-1\right)^{1/2}dr\right\} \tag{9-33}$$

$$= \exp\left\{-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar}\int_R^{r_1}\left(\frac{R}{r}V_0-E\right)^{1/2}dr\right\}$$

此式可方便地改写成

式（9-33）中的积分不难算出.因为$r \leqslant r_1$,故可令$r = r_1\sin^2\theta$.则有

$$\int_R^{r_1}\left(\frac{r_1}{r}-1\right)^{1/2}dr = \int_{r=R}^{r_1}(\csc^2\theta-1)^{1/2}d(r_1\sin^2\theta)$$

$$= r_1\int_{r=R}^{r_1}\cot\theta\cdot 2\sin\theta\cos\theta\,d\theta$$

$$= r_1\int_{r=R}^{r_1}2\cos^2\theta\,d\theta$$

$$= r_1\int_{r=R}^{r_1}(1+\cos2\theta)\,d\theta$$

$$= r_1\left[\theta+\frac{1}{2}\sin2\theta\right]_{r=R}^{r_1}$$

而在$r \approx r_1$处，有

$$\theta = \pi/2,\quad \sin2\theta = 0$$

以及在$r = R$处，有

$$\theta = \arcsin\left(\frac{R}{r_1}\right)^{1/2},\quad \sin2\theta = 2\left(\frac{R}{r_1}\right)^{1/2}\left(1-\frac{R}{r_1}\right)^{1/2}$$

所以 $\int_R^{r_1}\left(\frac{r_1}{r}-1\right)^{1/2}dr$

$$=r_1\left[\frac{\pi}{2}-\arcsin\left(\frac{R}{r_1}\right)^{1/2}-\left(\frac{R}{r_1}\right)^{1/2}\left(1-\frac{R}{r_1}\right)^{1/2}\right] \tag{9-34}$$

当$R\ll r_1$（对应于$E\ll V_0$），式（9-34）的右边可用下列近似来简化

$$\arcsin\left(\frac{R}{r_1}\right)^{1/2}\approx\left(\frac{R}{r_1}\right)^{1/2}\text{及}\left(1-\frac{R}{r_1}\right)^{1/2}\approx 1$$

于是得到

$$\int_R^{r_1}\left(\frac{r_1}{r}-1\right)^{1/2}dr\approx r_1\left[\frac{\pi}{2}-2\left(\frac{R}{r_1}\right)^{1/2}\right] \tag{9-35}$$

利用式（9-31），得出

$$\int_R^{r_1}\left(\frac{r_1}{r}-1\right)^{1/2}dr\approx\frac{\pi}{2}\frac{V_0}{E}R-2\left(\frac{V_0}{E}\right)^{1/2}R$$

把它代入式（9-33）即得

$$T\approx\exp\left\{-\frac{2\sqrt{2mE}}{\hbar}R\left[\frac{\pi}{2}\frac{V_0}{E}-2\left(\frac{V_0}{E}\right)^{1/2}\right]\right\}$$

把它乘出来，得出最后结果为

$$T\approx\exp\left\{-\frac{\pi\sqrt{2m}}{\hbar}\frac{V_0R}{E^{1/2}}+\frac{4\sqrt{2mV_0}}{\hbar}R\right\} \tag{9-36}$$

由式（9-36）可见，贯穿本领的近似式如下：

$$T(E)\approx Ae^{-C/E^{1/2}} \tag{9-37}$$

此处

$$C=\frac{\pi\sqrt{2m}V_0R}{\hbar}=\frac{\pi\sqrt{2m}}{\hbar}\cdot 2(Z-2)e^2$$

在§9-9中讨论得出的结果（式9-29）即衰变常数 γ 为

$$\gamma=\frac{v_1}{2R}T$$

此处 v_1 是 α 粒子在核内的速度，故随 E 而增大．然而，γ 随 α 粒子能量的变化则几乎完全取决于 T（E）中的指数因子，因为指数 $-C/E^{1/2}$ 在数值上非常大．对于象镭和铀这种重放射性核的 α 粒子发射来说，此时

$$Z-2\approx 90$$

$$m\approx 6.6\times 10^{-24}\,\mathrm{g}$$

把这些值以及 e 和 $\hbar$ 的值代入式（9-37）的 C 表达式，即知

$$C\approx 0.45\ \mathrm{erg}^{1/2}\approx 360\ \mathrm{MeV}^{1/2}$$

欲检验此理论是否成功，可取衰变常数的对数来对 $E^{-1/2}$ 作图．若设 $\gamma\sim T$，那末由式（9-37）就有

$$\log_{10}\gamma=\text{常数}-\frac{C\log_{10}e}{E_{\mathrm{Mev}}{}^{1/2}}$$

把 $C=360\ (\mathrm{MeV})^{1/2}$，$\log_{10}e=0.4343$ 代入即得

$$\log_{10}\gamma=\text{常数}-\frac{156}{E_{\mathrm{Mev}}{}^{1/2}} \tag{9-38}$$

表 9-1　某些 α 发射体的能量和衰变常数*

母 核	E(MeV)	$T_{1/2}$	$\gamma(\mathrm{s}^{-1})$	$\log_{10}\gamma$	$1/E$	$1/\sqrt{E}$
Th^{232}	4.05	1.39×10^{10}年	1.50×10^{-18}	−17.8	0.247	0.497
Ra^{226}	4.88	1.62×10^{3}年	1.36×10^{-11}	−10.9	0.205	0.452
Th^{228}	5.52	1.9年	1.16×10^{-8}	−7.9	0.181	0.425
$Em^{222}(Rn)$	5.59	3.83日	2.10×10^{-6}	−5.7	0.179	0.423
Po^{218}	6.12	3.05 min	3.78×10^{-3}	−2.4	0.163	0.404
Po^{216}	6.89	0.16 s	4.33	0.6	0.145	0.381
Po^{214}	7.83	1.5×10^{-4} s	4.23×10^{3}	3.6	0.128	0.358
Po^{212}	8.95	3.0×10^{-7} s	2.31×10^{6}	6.4	0.112	0.335

* 数据选自 I．Keplan，*Nuclear Physics*，1955年麻省里丁城 Addison-Wesley 版．

表9-1中列出了α粒子发射体的某些数据.半衰期$T_{1/2}$乃是未衰变的原子数目降为一半时所经历的时间. 倘测得$T_{1/2}$，那末γ就能从下式算出.

$$e^{-\gamma T_{1/2}} = \frac{1}{2}$$

此处

$$\gamma = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = \frac{0.693}{T_{1/2}}$$

图9-16为$\log_{10}\gamma$对$E^{-1/2}$的图线，其范围达γ的10^{24}倍.实验得到的斜率与式（9-38）给出的结果，在百分之几的差异内相符合，这是令人十分感动的事，因为常数C的表达式中并没有可调节的参数. 难以想像还有什么更为惊人的事例，可用以说明波动

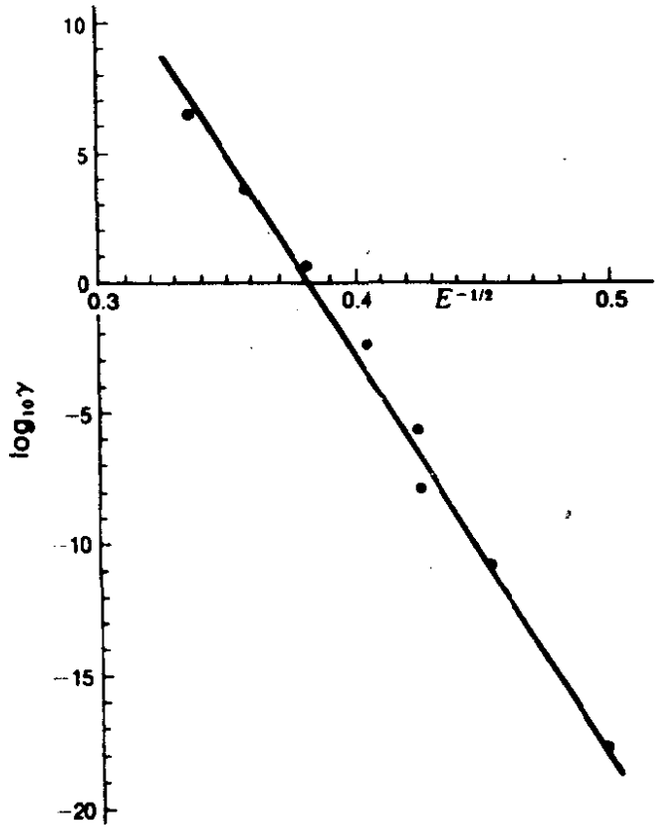


图 9-16 对α粒子发射体衰变常数与能量之间理论关系（式9-38）的检验. γ用s^{-1}为单位，E用MeV为单位.

力学描写亚原子世界的能力了.

§9-11 波包的散射

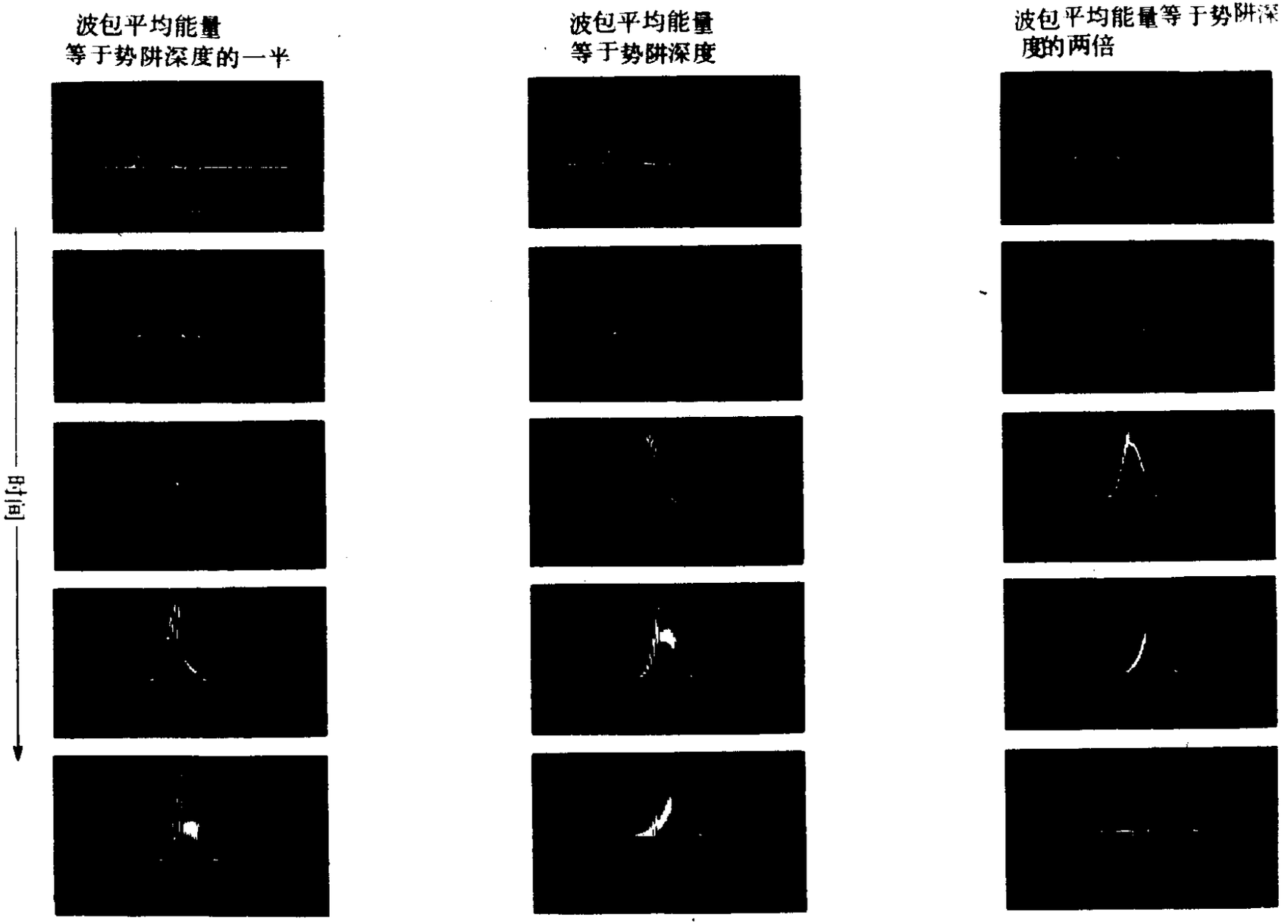
在§9-2中已指出，对实际散射事件的描述，必须与实验事实相符，即定域化的粒子向散射中心接近，尔后又离开了它．在波动力学中，这就意味着需用某种能量谱和动量谱以构成波包状态，且分析它随时间的演变，而并不采用稳态（单一能量）的模型．

就大多数情形来说，波包散射的数学处理有着无法克服的困难．然而，利用数字计算机便使这些计算成为可能的了．当依次直观地显示出这些计算结果时，就给散射过程提供出一幅生动的图象．图9-17和9-18阐明了这种技术，且有着大量有趣的细节[①]．例如，从图9-17中开头的几幅静片可以看到，一个外表平凡的波包在向方阱形状的散射中心接近．没有什么东西标明，这个波包是由具有相当确定的平均波长之平面波叠加而成的．但是当波包开始与势阱相互作用时，势阱两侧的反射却引起了瞬息的驻波图样，从而清楚地揭示出势阱内外存在着特征波长，以及这些波长的大小（果如所料，阱内的波长较短）．

可以看出，反射量或透射量是怎样随波包的平均能量而变的；还可看出（图9-18中黑底白线的那几行），散射（反射）量怎样随着更改势阱或势垒两侧处势能的突变度而大为减小．总之，这些图片非常漂亮地展示出相互作用的全过程，确切地示出了在与势阱相互作用期间，波包怎样从初始状态逐步发展到最后状态的．而按“动量空间”观点看散射过程的那些图片（图9-18中灰底黑线的那几行），同样是非常之好的。在相互作用的过程中，势阱改变了动量分布的效应，也清楚地显示出来了．

---

① 这些图片引自由计算机制作的影片（QP系列）《一维散射》（*Scattering in One Dimension*）．这些影片由J. Schwartz, H. Schey, 和A. Goldberg共同设计，并由麻省牛顿城教育发展中心于1968年制成．


波包平均能量
等于势阱深度的一半
波包平均能量
等于势阱深度
波包平均能量等于势阱深
度的两倍
时间

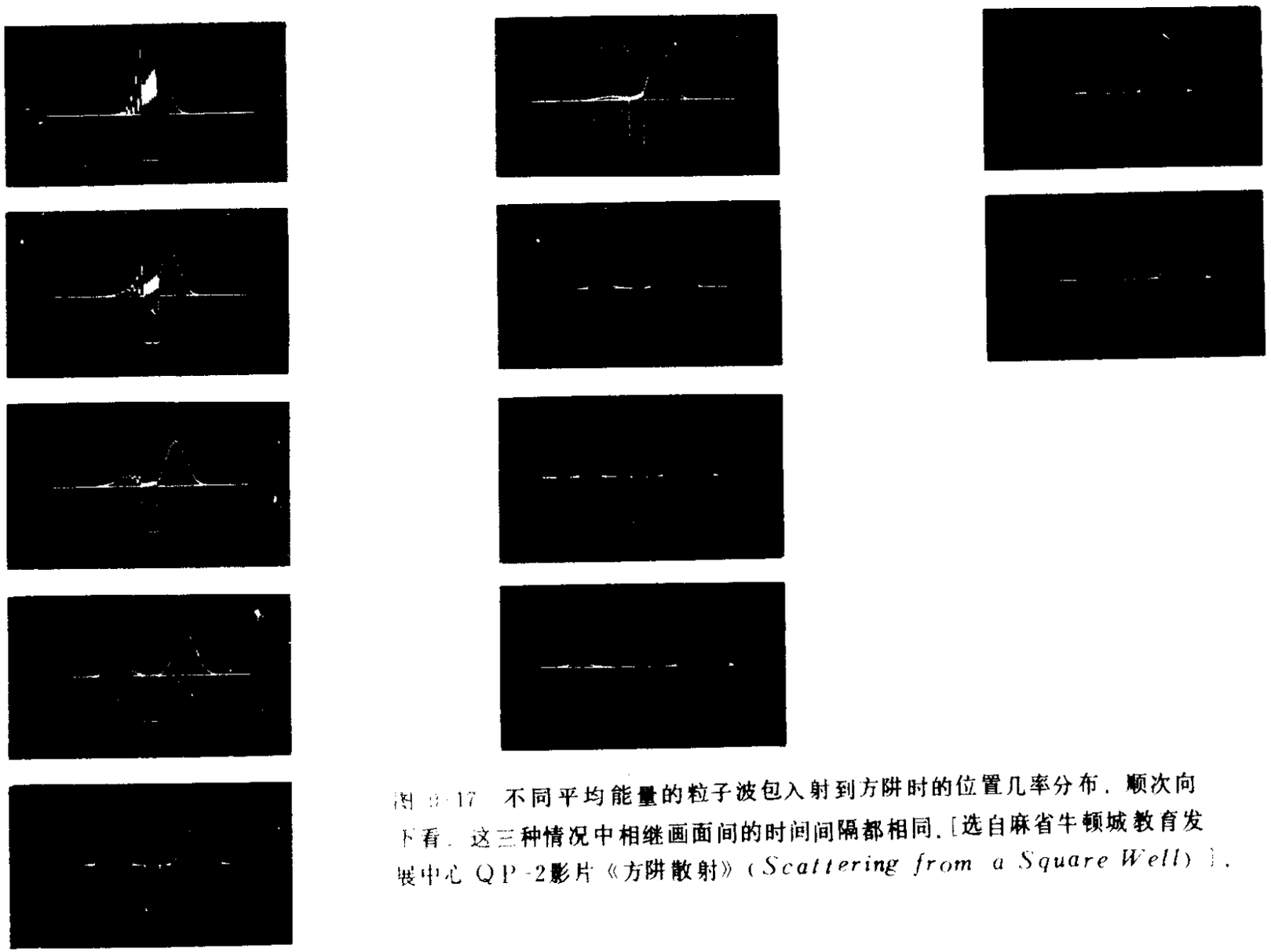


图 3-17　不同平均能量的粒子波包入射到方阱时的位置几率分布，顺次向下看。这三种情况中相继画面间的时间间隔都相同。[选自麻省牛顿城教育发展中心 QP-2影片《方阱散射》(*Scattering from a Square Well*)]。

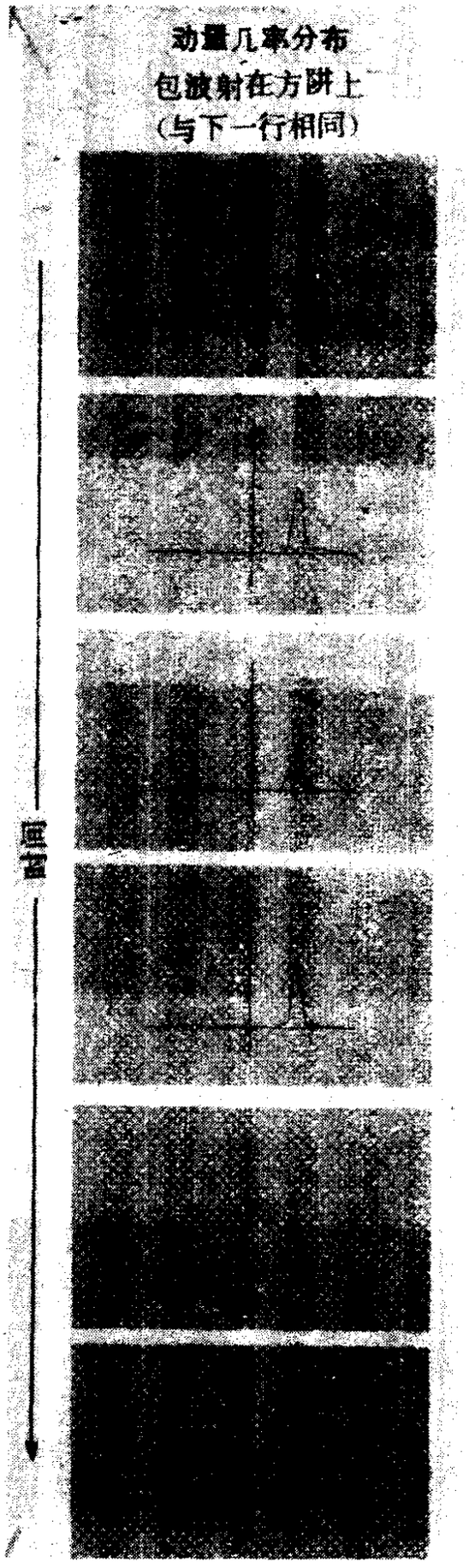
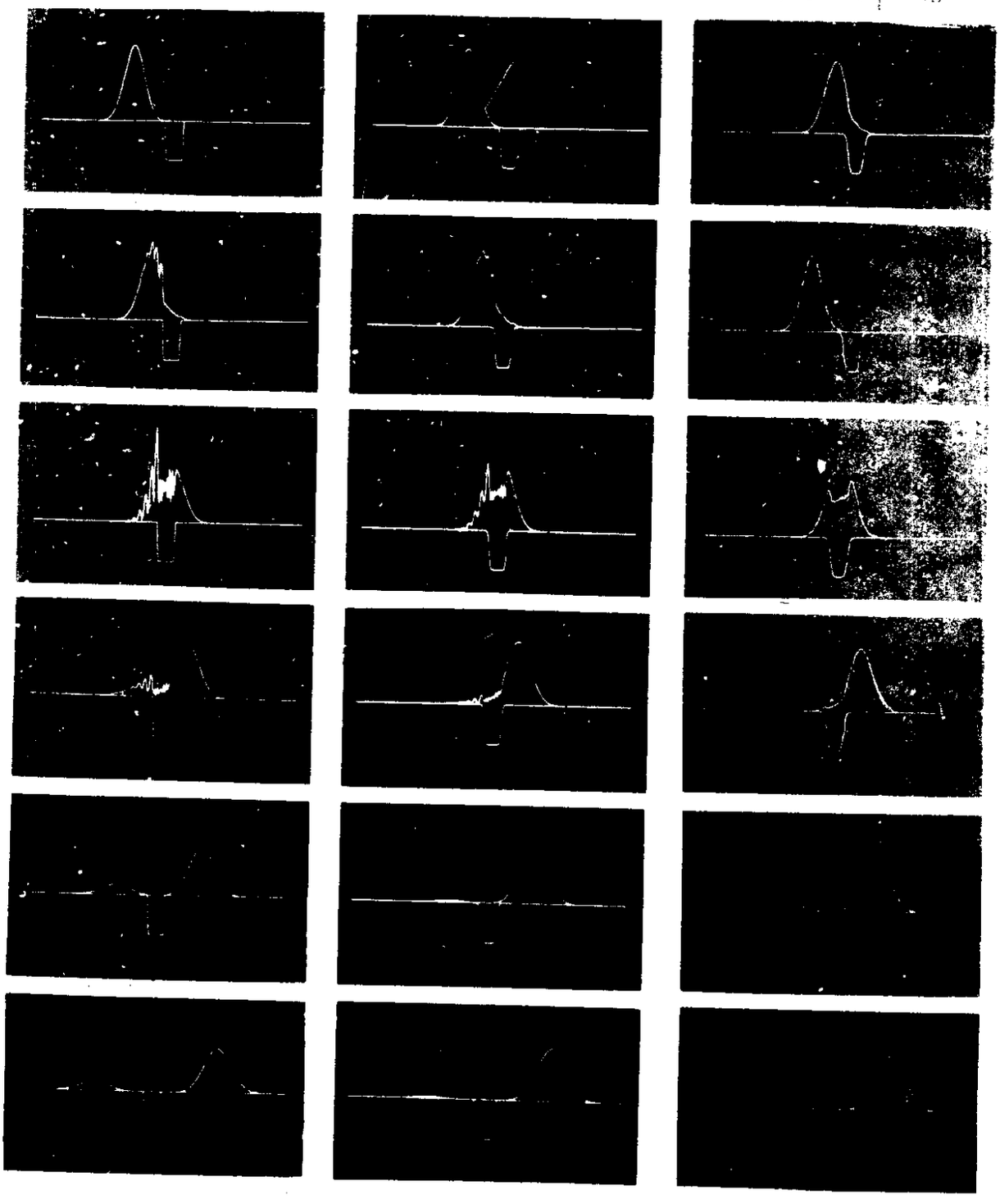


图 5.18 粒子波包射在势阱上的位置几率分布（黑底白线）和动量几率分布（灰底黑线）．顺次向下看．势阱棱边呈圆形时，位置几率分布表明反射减少了．动量几率分布示出了粒子与势阱相互作用期间动量的变化．所有情况中波包的平均能量，都等于势阱深度的一半．[选自麻省牛顿城教育发展中心QP-3影片《边际效应》(Edge Effects)和QP-4《动量空间》(Momentum Space)]．

位置几率分布

表面厚度为零（方阱）　　表面厚度约为$\frac{1}{4}$阱宽　　表面厚度约为$\frac{1}{2}$阱宽



习　题

9-1 在势能阶跃处透射取决于能量　能量为E的粒子束，入射到高为V_0的势能阶跃上．对下列的入射能量，反射系数和透射系数各为多少？

(a) $E=4V_0/3$

(b) $E=(1.001)V_0$

(c) $E=2V_0$

(d) $E=10V_0$

(e) $E=10^3V_0$

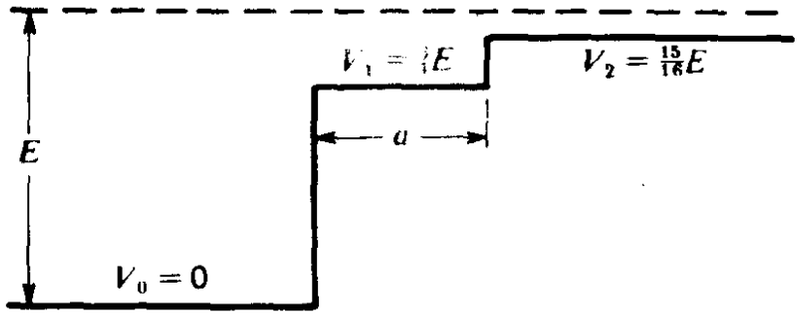
9-2 粒子在降阶处的反射

(a) 能量为E的粒子束，入射到高为V_0（$E>V_0$）的势能降阶处，试导出反射系数和透射系数的表达式．证明这些系数，与§ 9-2研究过的粒子入射到升阶时的相应系数一样．

(b) 在经典粒子物理学中，在降阶处是不会有反射的．(弹子球滚下楼梯时并无障碍．)在经典粒子物理学中，在高为$V_0<E$的升阶处会有反射吗？与势能降阶处和升阶处的粒子反射相比拟的经典波为何？

9-3 “圆棱”势阶处的反射　表达势能升阶处反射和透射的式(9-4)和(9-5)，也可用入射和透射粒子的动量来写出．同样的式子可用于粒子入射到降阶的情形（题9-2）．在这些表达式中并不出现普朗克常数．所以这些式子应同样适用于经典力学描述的大粒子．弹子球滚楼梯有时也应遭到到反射了，但是并不如此．为什么量子分析在经典极限下会导致这样的错误呢？回答是，势能阶跃的锐度，必须与入射粒子的德布罗意波长相当．倘若势能呈现明显变化的距离比德布罗意波长要小，那就会反射的；否则便不反射．这里所用的理想势能阶跃其宽度为零，故而对所有粒子的德布罗意波长来说，它都是“尖”的．但是对于经典粒子，读者即将证明，这样的相对锐度在物理上是不可能实现的，故而不能应用量子分析了．本题其余部分是分析“双阶跃”，其特征宽度则是同入射粒子的德布罗意波长相当的．

(a) 试估计一下，弹子球滚向楼梯梯级棱边的德布罗意波长．此波长比梯级阶跃的锐度长呢，还是短？关于这个经典粒子的反射几率，你将得出什么结论？



(b) 为使量子分析中所用的理想阶跃不太尖，最简单的解析法是考虑如图的双升阶．第一个阶跃的宽度为 a，也即是整个阶跃的特征尺寸．开始先不考虑每个阶跃的相对高度，而只写下这个区域的波函数形式．用 k_1、k_2和 k_3分别表示三个区域中的波数．

(c) 建立 $x=0$ 和 $x=a$ 处的边界条件．结果是以四个未知数表出的四个方程．

(d) 上述(c)中的四个方程很难求解．采取一个更为特殊的情况，使可得出大多数的物理见解了．令 $k_1=2\ k_2=4\ k_3$．因为动量和动能之间有着平方根的关系，所以这就使得两阶跃的高度为图中所示的值．试证明这一点，並利用这个附加条件去简化四个边界条件．

(e) 现在可以对四个边界条件的联立方程求解而导得反射系数了．采用行列式法．或者你就承认下列的简单结果：

$$R=\left|\frac{3(1+e^{ik_1a})}{9+e^{ik_1a}}\right|^2$$

试证由这个（或者由你得出的）结果，可得课文中导出的单阶跃结果（式9-4），此时宽度 $a=0$，並且诸 k 采用的是这种特殊情况下的值．

(f) 能否以粒子的动量，且不显含也不隐含普朗克常数而写出 R 的表达式？它能否因此而与经典的粒子分析相符？

(g) 回想起 $k_1=\frac{2\pi}{\lambda_1}$，此处 λ_1 是入射粒子的德布罗意波长．当阶跃宽度 a 分别取 $\frac{\lambda}{4}$，$\frac{\lambda}{2}$，$\frac{3\lambda}{4}$，和 λ 值时，R 将有什么值？对应于这些 a 值，R 的最大值是多少？这些反射系数有无大于一个阶跃时的值的？(典型的情形是，作散射的势能阶跃其棱角变圆，就使反射量减少了．)

9-4 *经典粒子流的密度和流量* 区分运动粒子的数密度与粒子通过给定点的数率，这在经典和量子力学中同样都是重要的．通过对下述题目

所作的经典分析，就会帮助你更为熟悉这样的事实，即均匀的粒子流可以具有不均匀的粒子数密度．相应的量子叙述是，仪器中不同点处均匀的粒子几率通量，是可与这些点处不均匀的粒子几率密度相协调的．

（a）设想有一长串骑自行车的人，以每分钟400英尺（约每小时4.5英里）的恒速排成单行蹬上小山，每一个骑车者与前一人保持着20英尺的距离．从站在上坡的观察者来看，每1000英尺路上有多少个骑车者？此外

在一个骑车者经过他以后，要过多久下一个骑车者才经过他？

每分钟有多少骑车者经过他？

（b）每当一个骑车者到达山顶并开始由另一侧下山时，他就不再蹬车而只靠滑行，且很快就达到了每分钟2000英尺的恒定滑行速率．对站在下坡的观察者来说，每1000英尺路上有多少个骑车者？此外

一个骑车者经过他以后，过多久才有下一个骑车者经过他？

每分钟有多少个骑车者经过他？

（c）你对上述(a)和(b)中最后两个问题的答案，为什么是两两相同的？

9-5 *几率流的性质*

（a）大家知道，一维定态波函数可以写成一个实函数 $\psi(x)$ 乘以指数的时间因子 $e^{-iEt/\hbar}$．试证这样函数的几率流 $J(x,t)$ 对所有 x 值都等于零．

（b）证明几率流 J 总是实数．[提示：倘若一个量等于它的共轭复数，那末这个量就是实数．]

9-6 *无限深方阱中粒子处于"晃动"态的几率流*

（a）试对式(8-5)给出的方阱晃动态，算出在 $x=L/2$ 处的几率流 $J(x,t)$．

（b）方阱中粒子的这种状态已在习题8-1中讨论过．试直接证明几率从势阱左半消失的速率（习题8-1d）等于 $J\left(x=\frac{L}{2},t\right)$．

9-7 *利用通量使入射束归一化* 能量为 E 的粒子入射到势阶 $V_0<E$ 上，式(9-1)给出了不同区域的波函数，而诸系数间的关系则由式(9-2)给出．试将波函数归一化，它就相当于入射束中的单位通量（每秒通过一个粒子）．倘若把势阶用方垒来代替，那么你的结果就成为什么样子了？而

若用方阱呢？用任何其它散射中心呢，此时入射束区域中的势能值为零？

9-8 *几率流为“零”的条件* 波函数 $\Psi(x,t)$ 都有相应的几率流 $J(x,t)$. 下列每个条件是对特定位置 $x=x_0$ 和时间 $t=t_0$ 来说，作为满足几率流 $J(x,t)$ 为零而提出的条件. 试逐个判定看是否满足了. 倘若不满足，试举例辩驳之.

(a) $\Psi(x_0, t_0)=0$

(b) $|\Psi(x_0,t_0)|^2=|\Psi(x_0,t)|^2$，所有 t 时

(c) $|\Psi(x_0,t_0)|^2=|\Psi(x,t_0)|^2$，所有 x 时

(d) $\Psi(x_0+b,t_0)=\Psi(x_0-b,t_0)$，所有 $b>0$ 时

(e) $\Psi(x=x_0,\ t=t_0)$ 为实数

9-9 *波包的几率流* 在 $t=0$ 时，描写质量为 m 的自由粒子的波包，具有如下（归一化）的波函数：

$$\psi(x,0)=e^{ik_0x}f(x)$$

此处 $f(x)$ 是 x 的实函数，中心在 $x=x_0$ 处，且在 $x=x_0\pm a$ 区域以外为零.

(a) 求 $t=0$ 时几率流 $J(x)$ 的方程.

(b) 证明 $\int_{-\infty}^{\infty}J(x)\,dx=\dfrac{\hbar k_0}{m}$. 并解释此结果.

(c) 定性地预计一下，位于(1) $x\ll x_0-a$，(2) $x\gg x_0+a$ 处的几率流怎样随时间变化？

9-10 *关于几率流的一个附注* 习题 8-19(a)描述了一种方法来展示运动波包的动量预期值与位置预期值之间的联系.

(a) 再考查一下该题中的分析，并证明它也包含下列一维几率流的结果：

$$\frac{d}{dt}\langle x\rangle=\int_{\text{所有}x}J(x)\,dx$$

(b) 试讨论这个式子的物理解释.

9-11 *穿过矩形势阱的透射* 式(9-12)表示出粒子被一维矩形势阱散射时入射和透射的振幅.

(a) 试推证透射系数 T 的一般表达式可写成

$$T=\frac{4k_1^2k_2^2}{4k_1^2k_2^2+(k_2^2-k_1^2)^2\sin^2k_2L}$$

(b) 用 $k_1^2=\dfrac{2mE}{\hbar^2}$，$k_2^2=\dfrac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}$ 代入，并令 $\dfrac{E}{V_0}=\varepsilon$，证

明由上式可导得如下结果

$$T(\varepsilon)=\frac{4\varepsilon(1+\varepsilon)}{4\varepsilon(1+\varepsilon)+\sin^2(\beta\sqrt{1+\varepsilon})}$$

此处 $\beta=\frac{L\sqrt{2mV_0}}{\hbar}$ 乃是表征散射势阱的无量纲参数.上述形式的T式，适于把透射系数作为粒子能量的函数进行直接的计算.

(c) 计算当$\beta=10.5\pi$时，透射系数T随比值E/V_0变化的情形，並作出图线. 将此图与示出$\beta=20.5\pi$时相似计算结果的图9-5(b)相比较.

(d) 恰在$\beta=10\pi$的情形下，试探索T在低能量($E/V_0\to 0$)时的特性.它与(c)之间的差异会使你感到惊讶.对此，你能作出简单的物理解释吗?

9-12 飞越矩形栅栏 试考虑能量为E的粒子束，入射到高度为V_0的矩形势垒上，且$E>V_0$

(a) 证明 § 9-4 中由分析一维势阱散射而导出的式子，其形式与现在这情况下的式子相同，所以普遍的结果（式9-12）也适用于势垒.

(b) 在 § 9-4 中研究过$E\gg V_0$和$k_2L=n\pi$的特殊情况，试证其结果也与现在的情况一样. 在$k_1\ll k_2$下，势阱的结果是不能用于势垒的. 试考虑用$k_2\to 0$来代替，并证明透射系数和下一习题掠过势垒的计算结果相同.

9-13 掠过势垒 试求入射粒子能量E恰好等于矩形势垒高度V_0这种极特殊情况下的粒子透射百分比. 设k为入射粒子的波数，L为势垒宽度.

(a) 从薛定谔方程出发，直接证明势垒内部的波函数形式是线性的:

$$\psi_{\text{II}}(x)=Bx+C$$

(一般情形下，B和C可以是复数，所以说ψ_{II}代表着通常意义的“直线”并不绝对正确.)

(b) 建立边界条件，並解得透射系数的表达式. 这表达式对$L=0$以及$L\to\infty$有无预期的极限值?

(c) L/λ（此处λ是德布罗意波长）为多少值时，透射百分比等于$\frac{1}{2}$?

9-14 打通势壁 能量为2eV的电子束入射到高4eV且厚10Å的矩形势垒上. 透射系数是多少?

9-15 *势垒贯穿比赛* 动能均为4MeV的质子束和氘核束，入射到高10 MeV且厚10^{-12} cm的矩形势垒上.

(a) 从一般的物理原理推测，哪一种粒子贯穿势垒的几率较大.

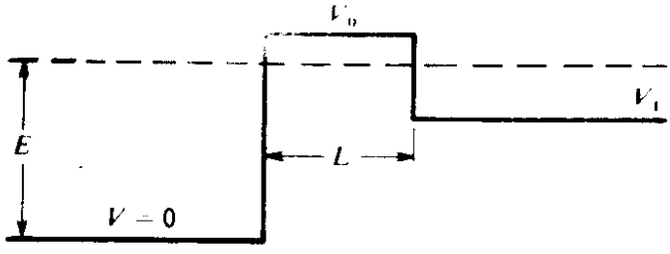
(b) 算出每种粒子束的透射系数.

9-16 *穿过与越过相比较*

(a) 证明：穿过矩形势垒（$E<V_0$）的透射，其分析方法，在形式上与分析越过矩形势垒（$E>V_0$)的透射时一样. 尤其要证明，在简单代换$i\alpha=k_2$（以及$k=k_1$）后，可从式（9-12）推得式（9-15）.

(b) 在$E>V_0$（栅栏）或者$E>0$（沟濠）的情况下，透射系数是散射区长度的周期函数. 这点是否与穿过势垒的透射相同？为什么相同，或者为什么不同？

9-17 *贯穿门槛* 某一维势垒的形状如图所示. 试求能量为E、且



$V_1<E<V_0$而质量为m的粒子，从左方射来时的透射系数.

9-18 *势垒内的几率流* 在§9-6说过，矩形势垒内的几率流为：

$$J=\frac{i\hbar\alpha}{m}(B^*C-BC^*)$$

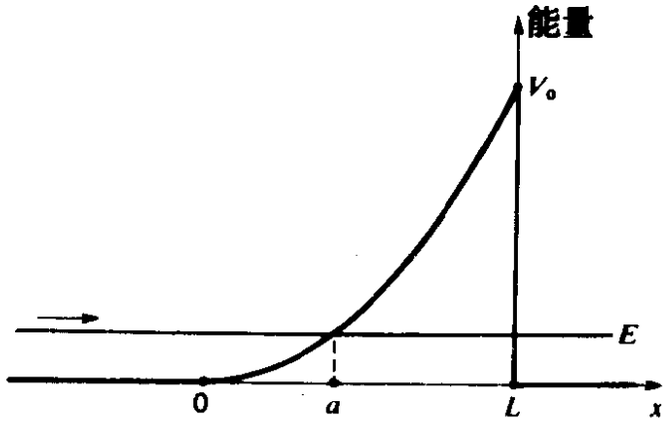
而且这区域里的稳态波函数是

$$\psi(x)=Be^{-\alpha x}+Ce^{\alpha x}\qquad\left[\alpha=\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}\right]$$

(a) 试证这个几率流J的式子，是根据几率流基本方程（式9-8b）得出的.

(b) 对这个题目，运用在$x=L$处的ψ和$\frac{d\psi}{dx}$的连续条件（式9-14），证明势垒内的几率流等于$\frac{\hbar k}{m}|D|^2$，它等于使得粒子完全贯穿势垒的几率流.

9-19 *贯穿厚势垒* 某势垒，从$x=0$处以抛物线形式$[V(x)\sim x^2]$上升到$x=L$处时，高度为V_0（见图）.



(a) 试利用式 (9-12),求出质量为m、能量为E的粒子对这个势垒的贯穿本领. 不难看出, 你若取$V(x)=\frac{1}{2}Cx^2$将是合适的,而且, 对于能量为E的粒子来说,势垒是从$x=a$延伸到$x=L$的,此处$E=\frac{1}{2}Ca^2$, $V_0=\frac{1}{2}CL^2$.

(b) 当$E\ll V_0$时, 证明 (a)中的结果能够近似地写成相对简单的表达式:

$$T(E)\approx \exp\left\{\frac{-L\sqrt{2mV_0}}{\hbar}\left[1-\frac{E}{V_0}\ln\left(2\sqrt{\frac{V_0}{E}}\right)\right]\right\}$$

(c) 试证明当$E\to 0$时, 这个势垒的贯穿本领, 等于高为V_0、宽为L的矩形势垒的贯穿本领的平方根——这说明抛物形的势垒比矩形势垒容易贯穿穿得多.(例如, 如果矩形势垒仅有10^{-6}的贯穿本领, 则抛物形势垒就会有10^{-3}的贯穿本领, 比前者要大一千倍.)

9-20 *电子的场致发射* 要获得图9-12(b)那样的场致发射数据,典型的装置是在空心金属圆筒和其轴线上的细导线之间, 加以高压V.

(a) 若圆柱与导线的半径分别为R与r, 试证导线表面的电场强度为

$$E=\frac{V}{r\ln\frac{R}{r}}$$

(b) 假定$r=10^{-3}$cm, $R=1$cm. 试计算$\log_{10}i$对$\frac{1}{V}$图线的理论斜率,

此处 i 是场致发射电流，且假定逸出功 $W=4\mathrm{eV}$.(参考式9-22).将计算出的结果与图9-12(b)中的斜率作一比较.

9-21 *球对称几率流* 描写某个稳态的空间波函数为.

$$\psi(r)=A\frac{e^{-ikr}+be^{ikr}}{r} \qquad (r>R)$$

这可说成是与力心散射过程相对应的波函数，而力心则位于半径小于 R 的球体积内.

(a) 找出净径向几率流的表达式.

(b) 把流进的和流出的几率流区分开来以解释此结果.

(c) 条件 $|b|^2=1$ 对应着怎样的物理环境？$|b|^2<1$ 呢？$|b|^2>1$ 呢？

9-22 *核库仑势垒贯穿* 式(9-36)给出了核库仑势垒的近似贯穿本领，而此核库仑势垒则是用核半径 R，在 $r=R$ 处的势垒高度 V_0，以及贯穿势垒粒子的能量 E 和质量 m 来表述的. 这公式是按粒子从核内逃到外界来计算的，但对于粒子从外面接近核也同样适用.

(a) 倘若原子序数为 Z、半径为 R 的核，被质量为 m_0、电荷为 e 的质子，以及质量为 $4\ m_0$、电荷为 $2e$ 的 α 粒子所轰击. 画出两种轰击粒子的 $\log T$ 对 $E^{-1/2}$ 的图形.(记住，两种情况下的势垒高度 V_0 是不同的.)这些图线的相对斜率是多少？

(b) 基于式(9-36)，试计算动能为2MeV的入射质子穿过铝核($Z=13$)的几率. 假定核半径约为 $4.5\times10^{-13}\mathrm{cm}$.

9-23 *散射过程的稳态描述* 现考虑波函数

$$\psi(r,\ z)\sim e^{ikz}+A\frac{e^{ikr}}{r}$$

这可说成是与散射过程相对应的波函数，在此过程中，原来沿 z 方向运动的粒子，被位于原点 ($r=0$) 处的球对称力心所散射.这乃是图9-2(c)所示情况的数学描述，只不过由二维扩展到了三维而已.

(a) 计算 z 方向上远离散射中心处的几率流.

(b) 计算大 r 值处的净径向几率流.

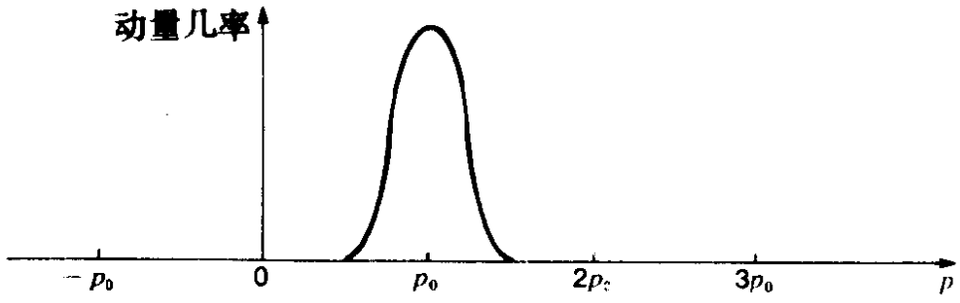
(c) 系数 A 具有长度的量纲. 你能对 $|A|^2$ 作出物理解释吗？

9-24 *对波包动量分布的散射效应* 图中画的是波包状态的两个动量几率分布，其一是波包进入散射区之前，(散射区即是势能 V 随 x 而变的区

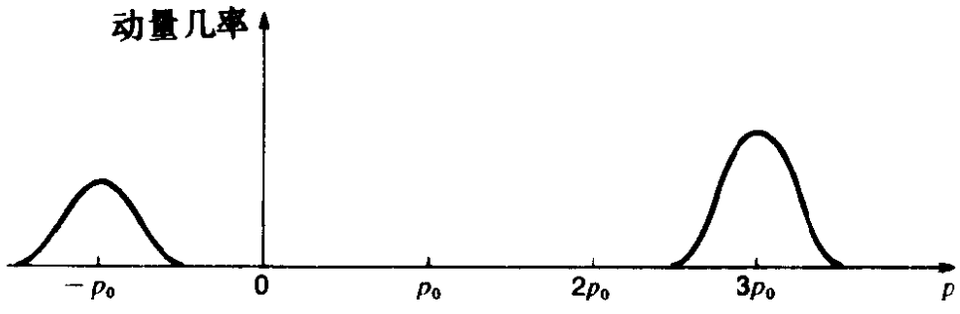
域），另一是离开散射区之后．散射开始之前和结束之后，动量几率分布都是不随时间而变的．

（a）画一张简单的势能图，由它可得出图示的动量分布变化，此外，把波包的平均能量也画在这图线上．

（b）画出这个波包状态在碰撞前、碰撞时和碰撞后三个不同时间的空间几率分布．



（a）散射前的动量几率分布



（b）散射后的动量几率分布

9-25 *波包的散射* 平均能量为E_0的波包，入射于深度为$V=-2E_0$的方阱上．图（a）到（c）是从影片 *Wells*（QP-2）中取出的三张静片，示出了相互作用的三个相继阶段．试简单回答关于这些图片的下列诸问题．

（a）图（a）中的入射波包，描述的是各自处于不同动量状态的许多粒子．这是对的还是错的？倘若是错误的，说出入射脉冲所描述的是什么？

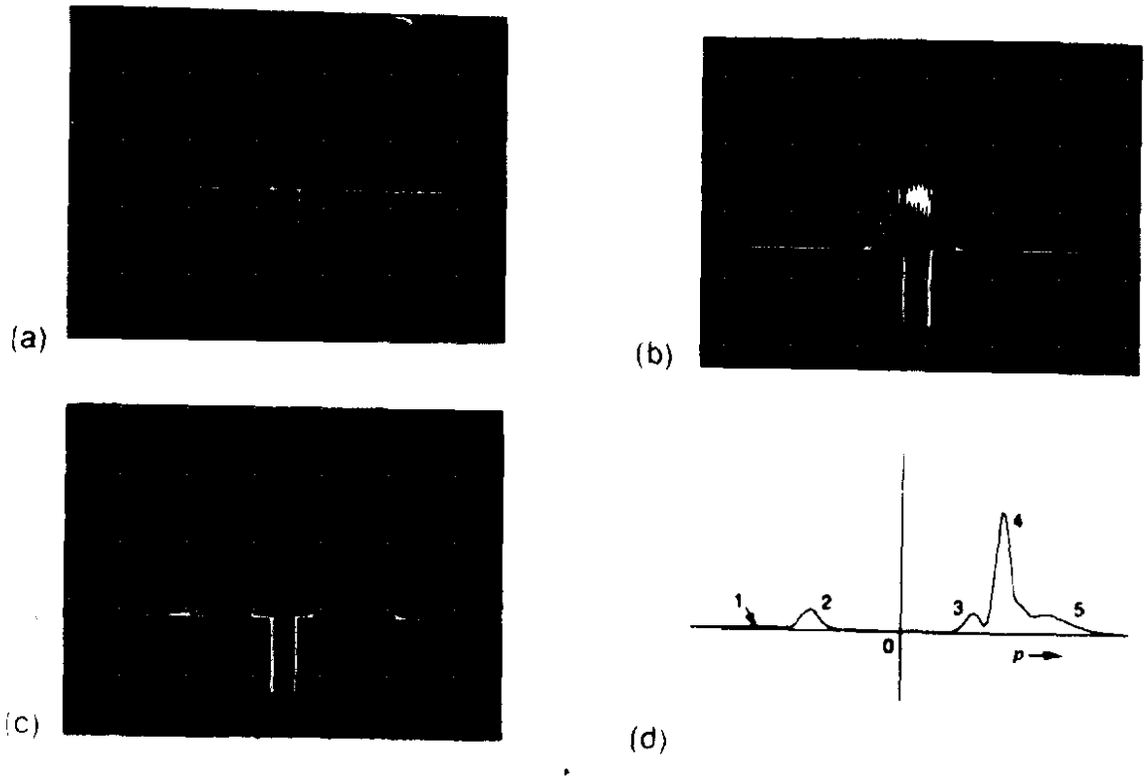
（b）在图（b）中，势阱内外都有最大和最小值的精细结构，其原因是什么？

(c) 在图(b)中，为什么势阱里面的相邻最大值比在势阱外边的更加靠得近些？

(d) 当相互作用时（图b），每个几率最大值作升降摆动的平均角频率为 $\omega_0=\frac{E_0}{\hbar}$，此处 E_0 乃是入射波包的平均动能．这是对的还是错的？倘若是错误的，说出这些精细结构最大值是怎样随时间而变化的．

(e) 在图(c)中，反射和透射的几率最大值描述的是，由正负动量状态叠加成单一状态的粒子．这是对的还是错的？倘若是错误的，说出两个最大值所代表的是什么．

(f) 图(d)表示相互作用时的动量几率分布（与图b同时）．试解释1、2和4、5号峰．[对此种动量分布的讨论，包括3号峰在内，请参阅R. H. Good: *Momentum Space Film Loops*, Am. J. Phys. 40, 343 (1972)].



略微超过五十年以前，乔治·乌仑拜克（George Uhlenbeck）和我引入了自旋这个概念……．因此，毫不奇怪，大多数青年物理学家并不知道在当时自旋是必须提出来的．他们以为这是在“创世纪”中[①]所揭示的，或者大概是由牛顿提出来的．大多数青年物理学家大致认为牛顿和“创世纪”是同时提出这个概念的．

古斯密特（Samuel A. Goudsimt) *Address to American Physical Society*（1976年2月）

第十章　角　动　量[②]

§ 10-1　引言

大家知道，用经典力学分析物体在有心力作用下的运动时，角动量是一个很重要的特性．例如，行星绕太阳的轨道大小和形状，完全是由总能量和总轨角动量来确定的．在原子系统中，在诸如电子受到核库仑场提供有心力作用的情形中，角动量起着同样重要的作用．在这种情况下，如同在经典的行星系统中一样，角动量乃是运动的一个重要常数．

你兴许也知道，作轨道运动的行星与作轨道运动的电子，还可进一步作出对比，这是因为电子具有内禀角动量（通常称为自旋），正像行星除轨道角动量外还有转动角动量一样．这一章的目的，是介绍轨道角动量和自旋角动量的量子力学性质．

原子的角动量　在原子系统中，角动量最值得注意的特征就

① “创世纪”是基督教《圣经》中旧约全书的第一卷．——译者注．

② 著者衷心感谢C. P. Friedman为展示本章的一些部分所做的工作．

在于它是量子化的. 我们在第一章开始讨论玻尔原子的时候，就以朴素的方式遇到过这个特性了. 现在我们要从更具体的波动力学观点，来核实和考查这个量子化.

原子系统的角动量是与原子的磁性分不开的. 一般说这是不难理解的，因为电子和质子都是带电的，而经典物理学告诉我们，转动的或环流的电荷，跟磁铁一样也会引起磁场. 事实上，角动量的存在及其量子化数值，常常是由磁相互作用所引起的能量移动揭示出来的. 原子光谱中的所谓精细结构，一部分就是由于这样的能量移动产生的，而最有名的例子，便是钠蒸气[①]橙黄光的谱线中靠得很近的一对谱线（D线）(图10-1). 这些谱线之间的能量差（裂距）实际上是很小的，仅约对应于任一谱线光子能量的 $\frac{1}{1000}$. 因此从数量上说，这对于原子能级结构的描述乃是相对地不重要的. 然而，量子化角动量的各个容许值，在确定原子系统中可能有的量子态数目及变化时，起着重要的作用. 我们主要关心的就是这方面的问题，虽然在一些地方，也要对原子磁性引起的能级修正和分裂给予考虑.

回转磁效应 原子的磁性和角动量之间最直接的联系，大概是由一种效应提供的，而这效应的可能性则在1908年已由里查孙(O. W. Richardson)首先提出了[②]. 这效应如下：当一根原来未磁化的铁棒，突然沿其长度方向被磁化时，它就会绕此轴而扭转. 这里的情景是，在原来未磁化的状态时，铁中的基元磁偶极子（实际是单个的自旋电子）都是无规取向的（见图10-2a）. 当沿着棒轴加上磁场时，偶极子由于常有内禀角动量，就会自己沿

① 钠蒸气街灯是常用的，可由它们的黄色而辨认出来. 当用一个便宜的分光仪器，诸如手持的塑料衍射光栅片去看此光时，则光谱中最明显的颜色即是黄色的D线. 若用稍微贵重些的仪器，就会把D线分解成两条分立的谱线了.

② O. W. Richardson, Phys. Rev. 26, 248(1908).

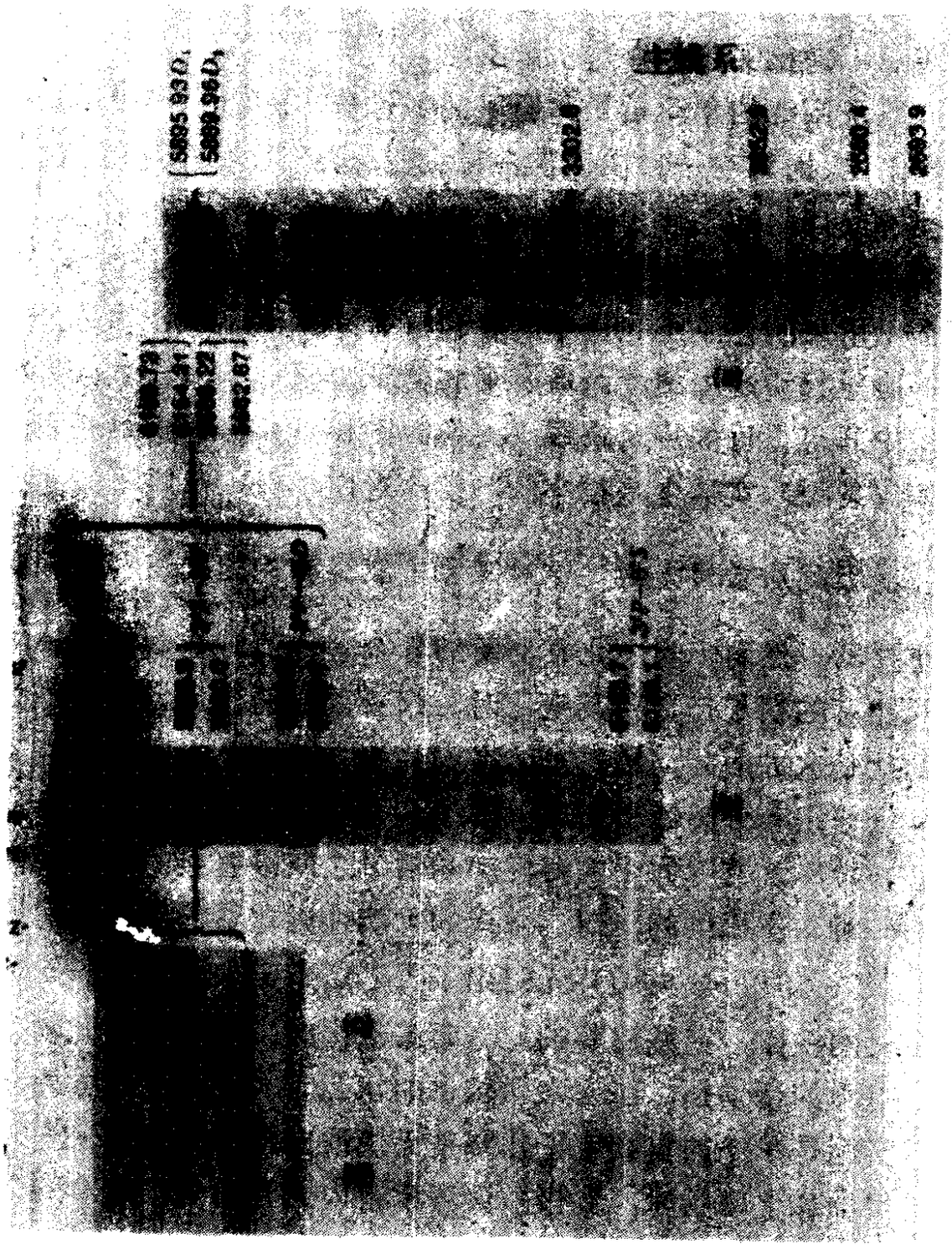


图 10-1 钠光谱中紧挨着的“D线”.(a)到(c):不同色散时所看到的D线.(d)D线在磁场影响下进一步分裂.[光谱取自G.Herzberg:*Atomic Spectra and Atomic Structure*(1944年纽约 Dover Publications Inc.版)]

着这个方向排列起来（图10-2b）.因为棒的总角动量应保持为零（由于没有外加力矩），所以棒本身就必定产生一个转动的角动量，它等于并反向于排列整齐的诸电子之自旋．倘若棒垂直地悬于一根细软扭丝下，那末磁化时就可看到一个小的角脉冲．这效应就是一般所说的爱因斯坦-德哈斯（de Haas）效应，因为这个现象首先是由他们（在1915年）用共振方法显现出来的．效应是极其微弱的（见习题），但是已被测得非常精确[①]．

爱因斯坦-德哈斯效应明白无误地把磁性同角动量联系起来

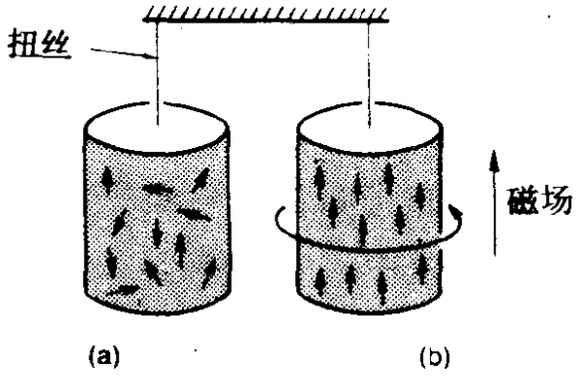


图 10-2 爱因斯坦-德哈斯效应示意图．（a）原来未磁化铁棒的基元磁偶极子有着无规的取向．（b）棒突然被磁化，使偶极子排列整齐，于是角动量守恒要求整体作转动．

了．然而，因为它是一个宏观效应，所以它本身並不呈示出量子化（原子粒子的角动量只限于沿着特定轴的一些分立值）.为此，我们必须转到含有单个粒子的实验验证上来．这方面最早而又最有名的实验，是由斯特恩（O. Stern）和革拉赫（W.Gerlach）在1921年[②]完成的，我们将以此作为研究角动量量子化的起点.

① A. P. Chattock and L. F. Bates. Phil. Trans. Roy. Soc. A. 223 ,257(1923). 一些相当精确的更早期测定，是由 J.Q. Stewart 完成的，见Phys. Rev. 11,100,(1918).

② O. Stern and W. Gerlach, Z. Phys. 8 ,110 (1921).

10-2 斯特恩-革拉赫实验的理论

斯特恩-革拉赫实验，是有意设计来测试单个中性原子的角动量在磁场中是否量子化了．为此，让一束银原子沿着确定的方向行进，并穿过垂直于原子束方向的不均匀磁场．磁场的作用是为原子束的偏斜提供磁力．被磁场偏斜的原子，则由放在远离偏斜区的探测器来研究．

磁偶极子受的力　因为这个实验的核心是磁场的效应，故首先要考虑它，然后再描述其它细节．假设把原子画成转动的球（如象地球），而具有磁偶极矩 μ．朴素地看来，这磁矩是个矢量，它平行于角动量矢量（倘若是正电荷转动，两矢量指向相同，而若是负电荷转动，则两指向相反）．倘若这样的偶极子处于磁场 **B** 中，它就不会（象罗盘的指针那样）单纯地绕磁场方向摆动，并且（因为有摩擦力）终于指向了该方向．情况却是另样的，由于它有转动角动量，偶极子将以保持 μ 与 **B** 之间的夹角不变的方式，绕着磁场方向作进动，如图10-3所示．为了分析方便，可以把磁偶极子设想为由两个等量反号且彼此相距 l 的磁“极”$\pm q_m$ 组成，因而 $\mu = q_m l$．外加磁场产生的力便作用在磁偶极子的南北两极上，因而力矩 $\mathbf{M}(=\mu\times\mathbf{B})$ 的指向总是垂直于角动量矢量的．这乃是稳定进动的条件①．因而，若 μ 和磁场方向（取作 z 轴方向）之间的初始夹角为 θ，则沿 z 轴的磁矩分量 $\mu_z(=\mu\cos\theta)$ 为常数．

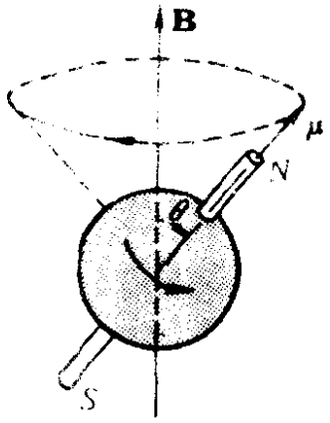


图 10-3　原子偶极矩绕外加磁场进动的经典模型．

倘若磁场 **B** 是均匀的，磁偶极子将作进动，但并不受净力．

① 可参阅本丛书《牛顿力学》卷本．

然而不妨考虑一下，倘若磁场强度沿 z 方向，即与粒子束相垂直的方向的变化时，情况将如何.这个变化可由非零的场梯度$\frac{\partial B_z}{\partial z}$来表征。由于存在着这个梯度，从而使 z 方向有净力．计算这个力的最简便方法，是仍然运用磁极模型，而磁极强度 q_m 是这样定义的，即由外场 $\mathbf{B}$ 引起的力是 $q_m \mathbf{B}$．这样，对于均匀磁场来说，作用在偶极子一端沿 z 方向向下的力 $-q_m B_z$，就被另一端向上的力 $+q_m B_z$ 所平衡了．而在不均匀的场中，偶极子一端处的场比另一端要强些．若长为 l 的偶极子同 z 方向的夹角为 θ，那末它的两极在 z 方向上便分开了 $l\cos\theta$ 的距离．所以，当沿 z 方向的场梯度是$\frac{\partial B_z}{\partial z}$时，偶极子受的净力就为

$$F_z = -q_m B_z + q_m \left(B_z + l\cos\theta \frac{\partial B_z}{\partial z}\right)$$

$$= q_m l\cos\theta \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

但是 $q_m l\cos\theta$ 正好是磁偶极矩矢量 μ 沿 z 方向的分量 μ_z.故[①]

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \tag{10-1}$$

原子束的磁偏斜　现设磁矩为 μ 的原子在 x 方向以速率 v 行进着，并在穿过上述那种横向不均匀磁场时，运动的距离为 d(图 10-4)．它运行的时间 t 是 $\frac{d}{v}$，在此期间，原子具有恒定的加速度$\frac{F_z}{M}$，此处 M 是原子的质量．这期间原子的横向位移是

① 在习题中，将采用磁偶极子更真实些的“电流回路模型”来算得同样的结果.

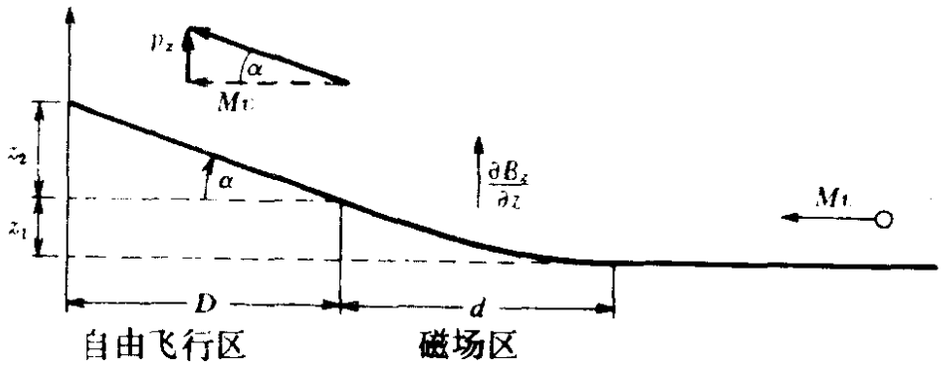


图 10-4 原子偶极子通过斯特恩-革拉赫仪器时的轨迹.

$$z_1=\frac{1}{2}at^2=\frac{1}{2}\left(\frac{F_z}{M}\right)\left(\frac{d}{v}\right)^2=\frac{d^2}{2Mv^2}\mu_z\frac{\partial B_z}{\partial z} \tag{10-2}$$

在此过程中，原子获得的横向线动量 p_z 为

$$p_z=F_z\cdot t=\frac{d}{v}\mu_z\frac{\partial B_z}{\partial z}$$

而运动方向所转过的角度 α 为

$$\operatorname{tg}\alpha=\frac{p_z}{Mv}=\frac{d}{Mv^2}\mu_z\frac{\partial B_z}{\partial z} \tag{10-3}$$

原子在离开磁场后，就沿直线行进了. 当在 x 方向再移动一段距离 D 时，所附加的横向位移 z_2 便是：

$$z_2=D\operatorname{tg}\alpha=\frac{dD}{Mv^2}\mu_z\frac{\partial B_z}{\partial z} \tag{10-4}$$

于是，总的横向偏斜 z 为（式10-2和10-4）

$$z=z_1+z_2=\frac{d}{Mv^2}\left(D+\frac{d}{2}\right)\mu_z\frac{\partial B_z}{\partial z} \tag{10-5}$$

以上的计算，非常相似于阴极射线管中电子束受横向电场作用而偏斜的计算.[①] 在§10-4中将运用式(10-5)来计算原子磁矩的近似

① 可参见本丛书《牛顿力学》卷本.

值.

式（10-5）所示结果的主要特征是,倘若原子磁矩μ以及相关联的角动量可以指向任何方向，那末它们的z分量便可在连续的区间取值．这样，对于大量原子的试样来说，最后的偏斜z也必是连续分布的．另一方面，倘若μ_z值限于某些分立的、量子化的值，那末相应的偏斜z也会是分立的了．正象下节所介绍的，斯特恩-革拉赫实验令人信服地表明，所测原子的μ_z值以及角动量的z分量，的确是量子化了的．

我们由于按经典方式采用了朴素的磁原子模型，从而使得这个讨论（除了不能进行一系列分立的取向而外）是简单的．当更详细地讨论角动量的量子力学描述时，我们将以角动量矢量只指向一些特定方向的观点，来重新处理这个问题．

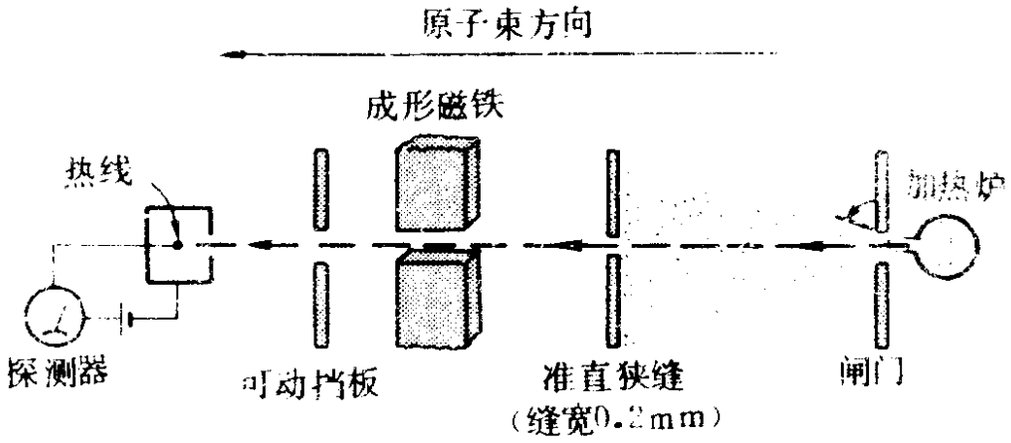
§ 10-3 斯特恩-革拉赫实验的描述

前已指出,斯特恩-革拉赫实验是用一束中性银原子完成的．由于中性原子束的产生、操纵和探测是很困难的，人们不禁诧异，为什么探讨角动量的量子化不能用自由电子或带电的原子离子，而它们是容易产生和探测的，并且可以由电场及磁场加以聚焦和控制．主要的原因在于，作用在带电粒子上的电力和磁力，一般说来，比磁场梯度作用在原子磁偶极子上的力要大得多，以致我们所要研究的那个偏斜,会被电荷所产生的偏斜淹没掉(见习题)．况且在电子情况下，还有一般的论证证明，电子束分裂成分开的磁分量是不可能的[①]．

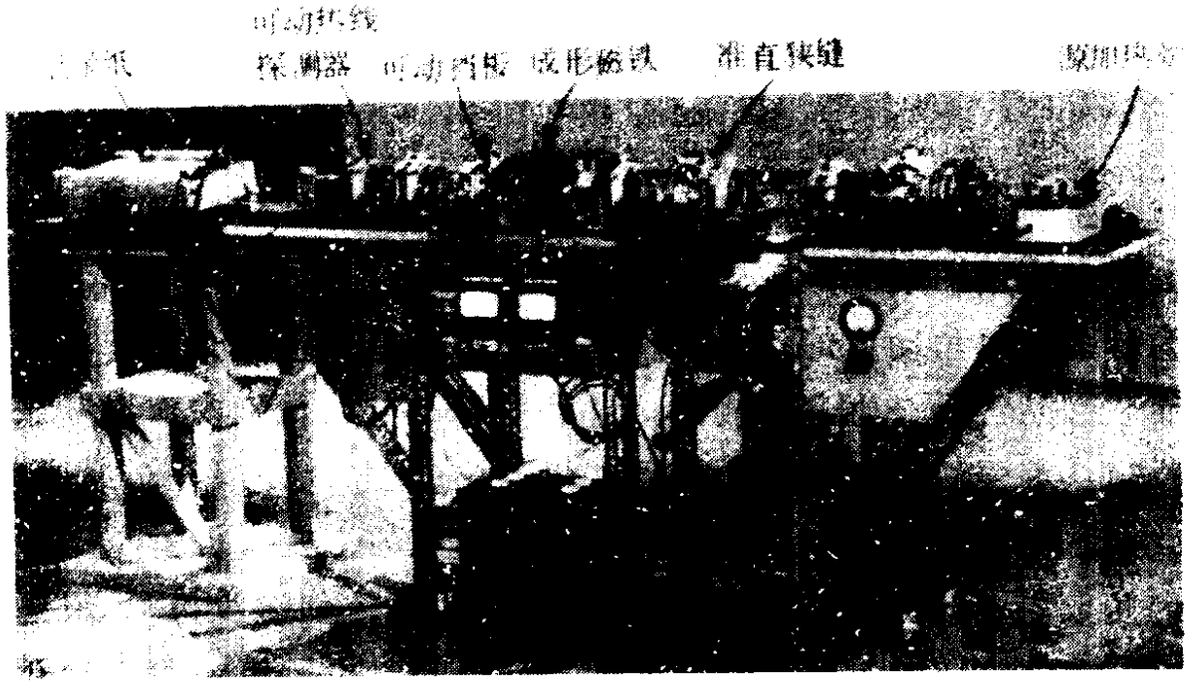
斯特恩-革拉赫实验仪　图10-5(a)表示原子束实验仪的示意图,而图10-5(b)则是演示斯特恩-革拉赫实验所用的近代装置的

① 参观O. Klemperer: *Electron Physcis*（1972年伦敦 Butterworths 第二版）.

照片[①]．原子束实验的基本要求，是要有个好的真空．因为在大气压下，原子于两次碰撞之间大约只有10^{-4}cm的自由程．在保持



(a)



(b)

图 [illegible]-5　斯特恩-革拉赫实验．(a)示意图．　(b)演示装置的照片．
（取影片《斯特恩-革拉赫实验》复制．）

① 选自影片：*The Stern-Gerlach Experiment*（由J．R．Zacharias主持，麻省理工学院城教育发展中心1967年摄制）．

10^{-8}大气压的低压下，实验者才能保证原子束中的原子在穿过仪器（1到2 m的总距离）的行进中，同残留气体分子相碰的机会可以忽略不计了.

参看图10-5(a)，我们所研究的原子（这里的实验中是铯），从图中最右方的“加热炉”中发出. 这只要把炉中的金属铯试样加热，使它汽化就行了. 用狭缝选择（准直）后，一小部分原子便成为细狭而几乎是平行的射束，进入到磁场区中来. 而离开磁场区（约10 cm长）后，在到达探测器之前，原子自由地行进了大约50 cm.

探测器是由一根加热到白炽的铼线，联接于一只静电计而组成的，它实际上是一只极为灵敏的检流计（安培计），能够测到数量级为10^{-12}A的电流. 这对碱族原子诸如铯原子是一个高效能的探测器，当它们撞到热线时就被电离了，而由一个辅助电极抽走. 热线的取向平行于准直狭缝，因而成了一个细窄的探针，在沿z方向移动时，就能显示出束中原子的横向偏斜分布了.

不均匀磁场由一个电磁铁提供，它的极面加工成形得象圆柱面的一部分，如图10-6所示. 这种特殊的几何形状，给横穿隙缝（几毫米）的宽度上提供了一个近似常数值的梯度$\frac{\partial B_z}{\partial z}$. 加工成形的极部被封在真空系统里面，而磁轭和磁场激励线圈则在外边（见图10-6）. 这就使得进行电联接，以及保持真空室清洁和小型化等实际问题，大为简化了.

角动量的量子化　图10-7示出了该仪器一轮典型操作所得的结果. 在没有磁场时，原子束是相当窄的（约1 mm），产生了只有单一高峰的探测电流. 当使用中等的磁场梯度时，原子束便对$z=0$对称地增宽了. 在这个阶段并没有量子化的迹象. 然而用较大的磁场梯度$\frac{\partial B_z}{\partial z}$值，那就能十分清楚地看到原子束分裂成了

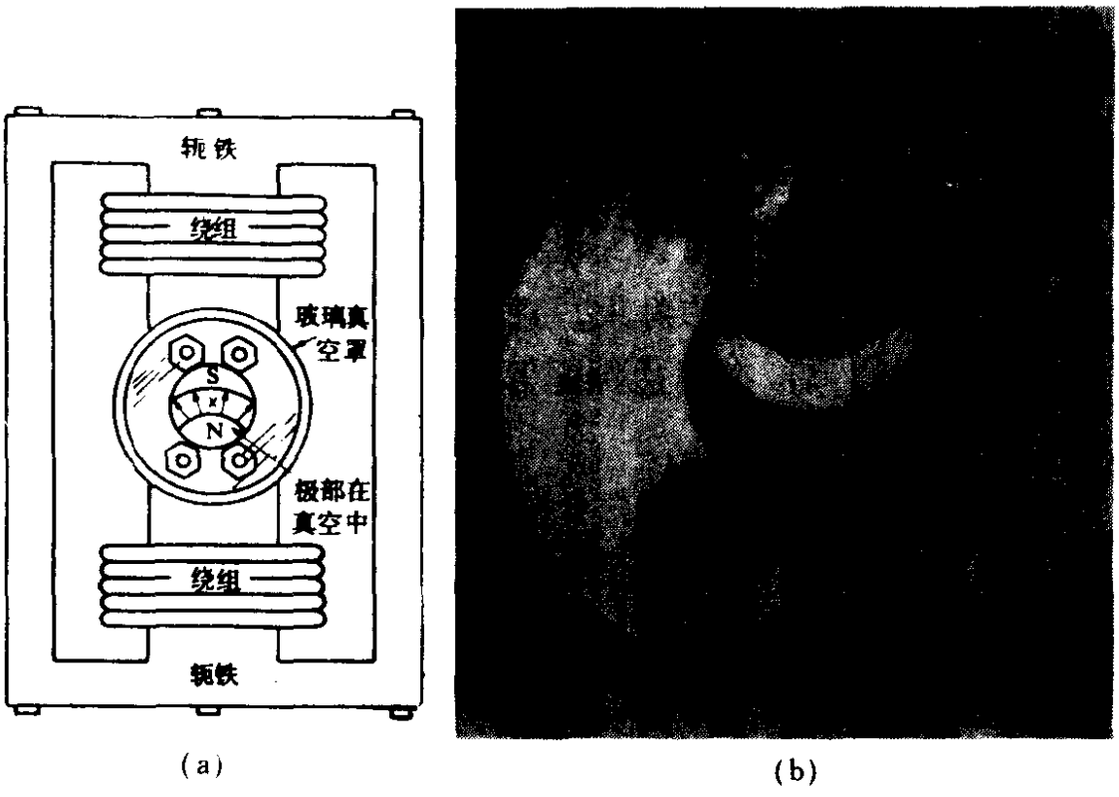


图 10-6 近代斯特恩-革拉赫装置所用的磁铁. (a)整个磁铁的示意图(沿着原子束方向看),(b)极部的照片, 磁铁被封在真空中的部分. (图片来源见图10-5.)

两个主要分量,它们沿z的偏斜相等且反向. 这图形是涸开了的,因为射束中原子速率的范围宽了, 是由加热炉内铯蒸气的原子速率分布造成的①.低磁场时的束增宽(观察不到分裂),也是出于原子速率的这种发散. 当对此以及对有限宽的准直狭缝和探测器进行了斟酌, 结果就跟原子分成具有相等而反号μ_z值的两个非常确定的量子化状态, 完全一致了.

图10-8示出了斯特恩-革拉赫的原始实验结果,射束中的银原子是由它们在玻璃板上形成可见的淀积物来探测的. 只是在图形的中央部分, 场梯度才足够大而呈示出分裂. 照片是斯特恩和革

① O. Stern, Z. Phys. 2, 49(1920); J. F. Zartman, Phys. Rev. 37, 383 (1931).

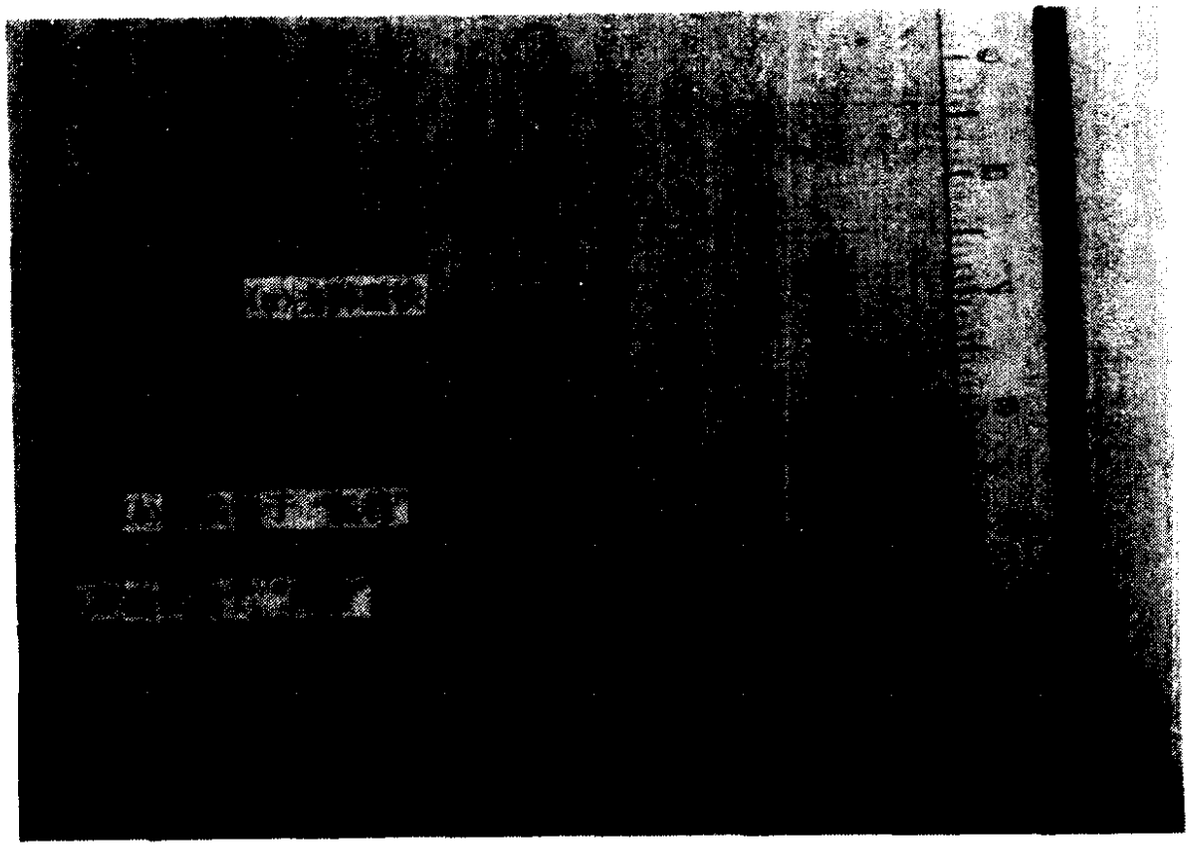


图 10-7 使用图10-5的设备所得到的铯束轮廓．曲线(a)是关掉分析器磁铁而得到的无偏斜射束．曲线(b)表示用低磁场时原子束散开了．此时，梯度还不够大到足以使分量分开．曲线(c)表明在高磁场梯度下就分开了．注意偏斜的范围，主要取决于铯原子从加热炉出来时速度发散的程度．(复制品．图片来源见图10-5.)

拉赫寄给玻尔的明信片的复制件①，是为他们证实了他关于分裂的预言，而向他祝贺的．

角动量 z 分量的量子化，无论在斯特恩-革拉赫实验的历史形式和近代形式中，都是主要的特征．利用不均匀磁场把铯原子分析到角动量状态，这在某些重大的方面与用方解石和其它双折射材料把光子分析到偏振状态（第六章）是类似的．在这两个实验中，分开是分立的，而不是连续的（呈现出量子化）．在这两个

① 从图10-8看，明信片只是革拉赫写的．——译者注．

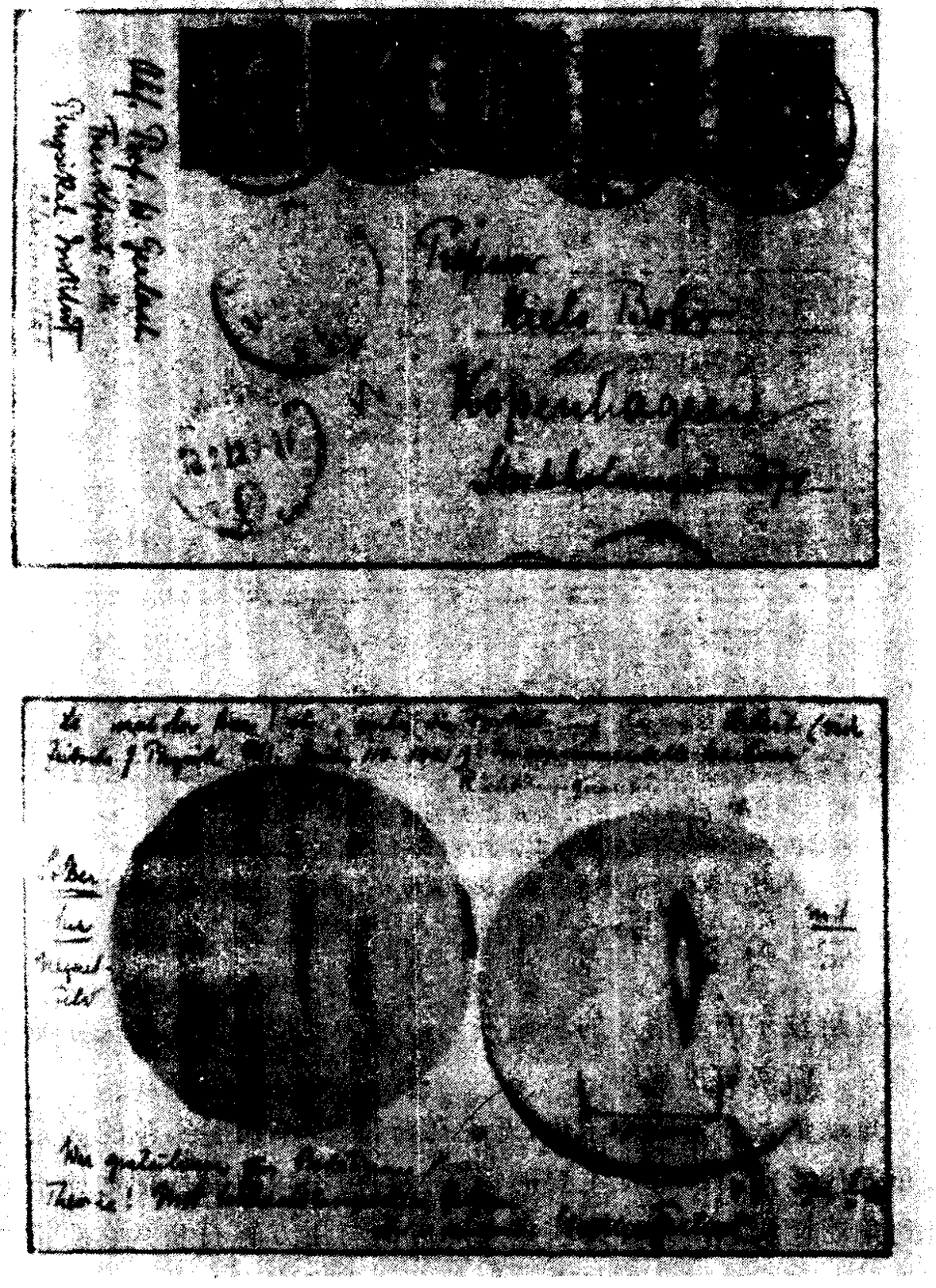


图 10-8　W. 革拉赫给 N. 玻尔的明信片的正面和反面. 左边的图象示出没有磁场时的射束轮廓，右边图象则是加了磁场的. 只有图象中心处的磁场梯度才足以造成分裂. 明信片贺词的译文是:“尊敬的玻尔先生，附上的〔是〕我们工作（请看 Zeitschr. f. Phys. 8，110 (1921)）的继续：方向量子化的实验证明. 我们为你的理论被证实而〔向你〕祝贺！致以恭敬的问候. 你最恭顺的革拉赫上.”

实验中，每一个入射粒子出现在一个或另一个出射束（呈现出完全性），两种情况下的分析器，均可遮住其中一个出射束而成为反射器，而入射束所分解成的不同状态，按光子适用的定义来说，乃是正交的．在两种情况中，分析器未予分类的其它性质（例如能量），则应在粒子量子态的完整描述中作出详细说明．

这些相似点并不能掩盖掉两种情况间的差别：所研究的“粒子”类型完全不同（铯原子并不是光子！）；在态的全集里，总共只有两个正交的光子偏振状态，另方面，实验发现，不同的原子（甚至受激的铯原子）能够分解成两、三、四或更多个分立而正交的角动量状态．此外，斯特恩-革拉赫实验做起来，当然比光子偏振实验要困难得多．

尽管有明显的差别，但相似之处仍是惊人的，并且是从统一本质的量子描述得来的．我们已经看到，而且今后还会继续发现，许多用来描述光子偏振状态的语言和数学形式，在描述原子系统的量子态时，都有它们的类比者的．

§ 10-4 原子偶极矩的大小

μ_z 的测定值 利用拍成电影的斯特恩-革拉赫实验的数据，可以估算出铯的磁矩值．在那个实验中

$2z$＝探测器平面上两峰分开的距离＝0.37 cm

kT＝原子从加热炉射出时的典型动能＝3.4×10^{-2} eV

$=5.5\times10^{-14}$erg

$\dfrac{\partial B_z}{\partial z}$＝粒子束处场梯度的$z$分量＝$10^4$ G/cm

d＝磁场区的长度＝12.5cm

D＝从磁场区到探测器的距离＝50cm

利用这些数据和式(10-5)仔细分析后，就得出铯的μ_z估算值如

下：

$$\mu_z = \pm 8.7 \times 10^{-21} \mathrm{erg/G}$$

（写±号是为了强调，角动量的z分量是有两个量子化值的.）

μ的理论值　上述得到的μ_z值怎样与待求的原子磁矩值去比较呢？现利用玻尔理论来粗略估算一下，并且只估算电子轨道运动引起的磁矩.（至于同样重要的电子自身的自旋磁矩，将在后面考虑.）设想有一电荷q，以速率v运行在半径为r的圆轨道上（图10-9）. 因为电荷在一个周期$T = 2\pi r/v$内经过圆上某给定点一次，这相当于通过的电流I为

$$I = \frac{q}{T} = \frac{qv}{2\pi r}$$

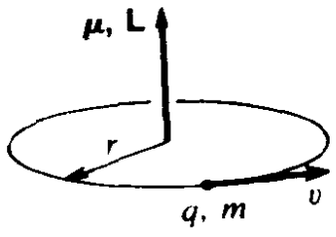


图 10-9　作轨道运动的电荷的角动量与偶极矩.

而经典电磁学中一个熟知的结果是[①]，在包围着面积A的回路中流过的电流I，要产生一个磁偶极矩μ，它的大小是

$$\mu = \frac{IA}{c}(\mathrm{cgs}) \qquad [\mathrm{IA(SI)}]$$

在目前情况中，$I = \dfrac{qv}{2\pi r}$，故有

$$\mu = \frac{qvr}{2c}(\mathrm{cgs}) \qquad \left[\frac{qvr}{2}(\mathrm{SI})\right] \tag{10-6}$$

然而，质量为M的荷电粒子其轨道角动量为

$$L = Mvr$$

这样，磁矩就和角动量成正比了；合并最后两个式子即有

$$\mu = \frac{q}{2Mc}L(\mathrm{cgs}) \qquad \left[\frac{q}{2M}L(\mathrm{SI})\right] \tag{10-7}$$

L和μ间的比例常数叫回磁比. 我们从玻尔模型中可有个明白的

① 参阅E. M. Purcell《电磁学》(伯克利物理学教程第二卷).(有中译本.——译者注)

暗示，也是在本章里要予以更严格验证的，即原子系统中角动量的基本单位等于 $\hbar\left(=\frac{h}{2\pi}\right)$. 利用这个暗示以及式(10-7)，就可在 $q=e$，$L=\hbar$，M 等于电子质量 m_e 的情形下，给磁偶极矩提出一个自然原子单位来. 这个单位就叫做玻尔磁子 μ_B：

$$\mu_B=\frac{e\hbar}{2m_ec}(\text{cgs})\quad\left[\frac{e\hbar}{2m_e}(\text{SI})\right] \tag{10-8a}$$

其数值为

$$\begin{aligned}\mu_B&=9.27\times10^{-21}\text{erg/G}&&(\text{cgs})\\&=9.27\times10^{-24}\text{J/T}&&(\text{SI})\end{aligned}\tag{10-8b}$$

注意，这与前面从斯特恩-革拉赫演示实验结果算出的 μ_z，是一样的数量级.

不同的原子系统有不同的磁矩值，玻尔磁子则是它们的自然量度单位. 因此，任何系统的磁矩可以表示为玻尔磁子的倍数 g：

$$\mu=g\mu_B$$

这个因子 g 叫做朗德 g 因子[①]. 对于仅由电子的轨道运动产生的磁矩，上述玻尔分析给出正确的结果，且 g 因子为1. 对于其它系统，g 因子并不是1，但作为磁矩的无量纲量度，它还是有用的.

总之，我们导出了原子磁矩的自然单位，且从实验中发现，基态铯具有磁矩的 z 分量，其值与此自然单位差不多.

电子自旋　上面对原子磁矩值的估算，是假定这磁矩仅由电子绕核的轨道运动所造成的. 事实的真相是，许多实验结果，包括上面引用的那些原子束的实验结果，只有假定电子还有个内禀磁矩或自旋磁矩，才可得到说明. 而后面的引证则告诉我们，与自旋相联系的角动量是 $\frac{\hbar}{2}$，并不是 $\hbar$. 虽然角动量仅是 $\frac{\hbar}{2}$，但与

① 这是以朗德（A. Landé）的名字命名的，他在分析原子光谱时于1923年引进了它.

自旋相联系的磁矩仍近似为一个玻尔磁子．对此现象的一种说法是，电子自旋磁性的g因子为2.电子自旋的这个令人困惑的双倍磁性，是无法作出经典解释的．自由电子的回磁比，已由观察它们在磁场中的进动而直接测得了[①]．结果证明g因子非常接近于2.（虽然如此，后来更精密的实验却证实了电子自旋的g因子，并不正好是2的理论预言．见§11-4.）

其它原子的磁矩　在元素周期表中，超过一半以上的不同原子在其基态时，按玻尔磁子量级有非零的磁矩．大概而不大确切地说，在多电子原子中，电子由于配成对而抵消了自旋和轨道角动量．只在一个或更多的电子脱开了这个成对过程时，才会形成净的原子磁矩．在第十三章的分析之后，才能更确切的论述这个问题．尽管成块的铁磁质元素（铁、镍、钴）有极强的磁性，但是这些元素（包括铁本身）的单个原子磁矩，并不大于例如斯特恩-革拉赫实验中所用的单个铯原子的磁矩（见习题）[②]．有些原子并没有一个玻尔磁子量级的磁矩（比如处于基态的稀有气体氦、氖、氩）.这可以认为它们的电子结构使得净角动量为零.许多这样的原子确有很小的磁矩，那是与原子核的角动量相关联的.假定核的磁性与角动量之间的联系，跟电子的一样，则核μ的数量级，可从式（10-8）中把电子质量用核子（质子或中子）质量代替而得出．所得的量叫做一个核磁子．它比玻尔磁子大约小1840倍．

我们已经列举了角动量量子化的实验证明，并对轨角动量与磁性之间的关系进行了经典的分析，从而说明了原子磁矩的近似大小．下面就来介绍角动量的量子力学理论本身吧．

---

① W. H.Louisell, R. W. Pidd, H. R.Crane, Phys. Rev.94,7-16(1954).

② 所谓磁性材料，比如铁块的大规模磁化，是由于合作效应使得分散的原子磁矩彼此排列起来的缘故．在“非磁性”材料中，比如固体铯，这种合作趋势很弱或者没有，虽然单个原子的磁矩与铁原子的磁矩几乎大小一样.

§ 10-5 轨角动量算符

我们以前对束缚态量子化能量的分析，根据的是薛定谔本征值方程，这方程在形式上使用了能量算符$(E)_{符}$，而其具体形式则依所描述的系统而定（§5-3）：

$$(E)_{符}\psi_n = E_n\ \psi_n$$

这里E_n是量子化的能量值，ψ_n则是相应的能量本征函数.对束缚态的量子化轨角动量的类似分析，也依赖于形式上使用角动量算符的本征值方程. 和发展薛定谔方程时一样，经典物理对于角动量算符的正确形式，也是给出了某些提示的。

经典的角动量 按经典说法，粒子相对于任一选定中心的轨角动量**L**，定义为位置矢量**r**（从给定中心量起）和线动量矢量**p**的叉乘（图10-10）：

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \qquad (10\text{-}9)$$

为了探求轨角动量的量子化，就要设法把**L**转换成一个算符，类似于薛定谔方程中的能量算符. 开始的一步是列出相应于线动量的算符，从而才能结合成式(10-9)那样的量子力学算符.

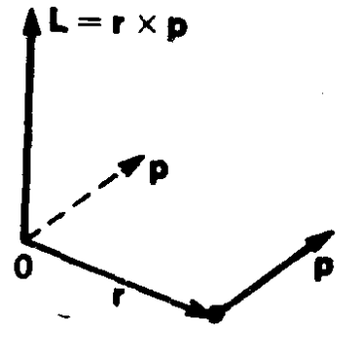


图 10-10 粒子作任意运动时的角动量.

线动量算符 第三章中已谈过，有着单值线动量$p_x = \hbar k_x$的自由粒子，是用$e^{ik_x x}$形式的波函数ψ来描述的（略去了时间因子）.这个自由粒子波函数便是线动量本征函数. 若有一个线动量算符为$(p_x)_{符}$，那它必须适应的关系为

$$(p_x)_{符}\psi = p_x\ \psi = \hbar k_x\ \psi$$

此处$\psi = e^{ikx}x$. 不难证明上式是成立的，只要令

$$(p_x)_{符}=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \tag{10-10a}$$

于是有

$$(p_x)_{符}\psi=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}(e^{ik_x x})=\frac{i\hbar k_x}{i}e^{ik_x x}=p_x e^{ik_x x}=p_x\psi$$

用类比方法马上能够写出线动量的y和z分量的算符：

$$(p_y)_{符}=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y} \tag{10-10b}$$

$$(p_z)_{符}=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z} \tag{10-10c}$$

这就可以证明，线动量算符$(p_x)_{符}$的形式，是与一维薛定谔方程中所用的动能算符的形式$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)$相一致的. 粒子动能的经典表达式$\frac{p_x^2}{2m}$是会取这样形式的，只要把$p_x$用$(p_x)_{符}$代替就行了，此时，符号$(p_x^2)_{符}$仍具有它的标准意义，即连续应用$(p_x)_{符}$两次，在此情况下便得出二阶导数

$$(p_x^2)_{符}\psi=(p_x)_{符}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial x}=-\hbar^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}$$

所以

$$(动能)_{符}\psi=\frac{(p_x^2)_{符}}{2m}\psi=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}$$

角动量的算符 现在利用线动量算符，再依式（10-9）关于**L**的经典表达式，就可以给轨道角动量建立起一个算符了. 上述经典表达式可以方便地写为行列式：

$$\mathbf{L}=\mathbf{r}\times\mathbf{p}=\begin{vmatrix}\hat{x} & \hat{y} & \hat{z}\\ x & y & z\\ p_x & p_y & p_z\end{vmatrix} \tag{10-11}$$

此处$\hat{x}$、$\hat{y}$、$\hat{z}$分别是沿各自方向的单位矢量．因此，角动量的z分量为

$$L_z=(\mathbf{r}\times\mathbf{p})_z=xp_y-yp_x$$

运用对应于p_x和p_y的量子力学算符，便可得到

$$(L_z)_{\text{符}}=\frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{10-12a}$$

而对应于$\mathbf{L}$的x和y分量的算符表达式即是

$$(L_x)_{\text{符}}=\frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right) \tag{10-12b}$$

$$(L_y)_{\text{符}}=\frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{10-12c}$$

从这些算符分量可以构成一个矢量算符$(\mathbf{L})_{\text{符}}$，并着手把它用于角动量的矢量本征值方程．在第十一章中将会看到，算符$(L^2)_{\text{符}}=(\mathbf{L})_{\text{符}}\cdot(\mathbf{L})_{\text{符}}$是更为有用的．使用了算符$(L^2)_{\text{符}}$的本征值方程，就可得出轨角动量的平方量值的本征值．不过，目前我们仅限于分析轨角动量单一分量的量子化，比如分析沿着斯特恩-革拉赫实验中磁场梯度方向的分量量子化．习惯上总是选用z轴，来作为任何给定实验中根据物理条件选定的量子化轴．所以，下面主要研究轨道角动量z分量L_z的量子化．

§ 10-6 L_z的本征值

按经典分析，粒子作平面运动时具有角动量，其指向垂直于该平面．倘把xy平面选作粒子运动的平面，那末从经典角度讲，角动量便是沿着z轴的．

量子力学中的类似情形，就要用二维波函数$\psi(x,y)$来描述粒子．如果粒子角动量的z分量有单值L_z（本征值），则波函数$\psi(x,y)$便是算符$(L_z)_{\text{符}}$的本征函数，因为

$$(L_z)_{\text{符}}\,\psi(x,y)=L_z\,\psi(x,y) \qquad (10\text{-}13)$$

极坐标中的$(L_z)_{\text{符}}$ 倘若用平面极坐标r和ϕ代替x和y，算符$(L_z)_{\text{符}}$就具有特别简单的形式．如图10-11所示：

$$x=r\cos\phi$$

$$y=r\sin\phi$$

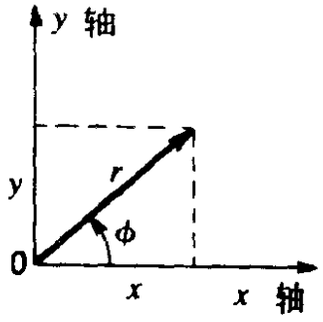


图 10-11 直角坐标变换到平面极坐标

于是，$(L_z)_{\text{符}}$便能写为：

$$(L_z)_{\text{符}}=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi} \qquad (10\text{-}14)$$

这是最容易证明的，只须从式(10-14)开始倒算回去就是了．根据隐函数求导的链式法则，有

$$\frac{\partial}{\partial\phi}=\frac{\partial y}{\partial\phi}\frac{\partial}{\partial y}+\frac{\partial x}{\partial\phi}\frac{\partial}{\partial x}$$

由于$\frac{\partial y}{\partial\phi}=r\cos\phi=x$，以及$\frac{\partial x}{\partial\phi}=-r\sin\phi=-y$．因而

$$\frac{\partial}{\partial\phi}=x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}$$

而这就把式(10-14)直接引回到$(L_z)_{\text{符}}$的原始表达式(式10-12a)了．实际上，式(10-14)所给出的$(L_z)_{\text{符}}$形式，在球面极坐标所描述的三维系统中也是适用的（见习题）.因此，这里所进行的二维分析，随后(第十一章)就可直接应用于更一般的三维分析了。

L_z的量子化本征值 倘若波函数ψ满足角动量z分量的本征值方程，则利用式(10-14)，有

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial\phi}=L_z\,\psi \qquad (10\text{-}15)$$

此处L_z是一常数．注意，这乃是偏微分方程．倘若ψ仅限于由坐标r和ϕ描述的二维形式，那末式(10-15)说明，依赖于ϕ的解

乃是指数解．把依赖于r的项也放进来，形成一个相乘的函数，即有

$$\psi(r,\phi)=R(r)e^{i\left(\frac{L_z\phi}{\hbar}\right)} \tag{10-16}$$

此处$R(r)$仅是半径r的某种函数．这种形式的波函数，直接从理论上描述了实验观察到的量子化角动量．L_z的量子化（和所有本征值问题一样），只在加上符合物理要求的边界条件后，才会表现出来．在目前的情形中，物理上的合理要求，是使ψ在xy平面上各点处都是单值的①．而由极坐标r和ϕ所标定的一点，毕竟与r和$\phi+2\pi$所标定的恰是平面上的同一点．所以，$(r,\ \phi+2\pi)$处的波函数值应等于$(r,\ \phi)$处的值．加上了这个要求，即有

$$e^{i\left(\frac{L_z}{\hbar}\right)(\phi+2\pi)}=e^{i\left(\frac{L_z}{\hbar}\right)\phi}.$$

或者

$$e^{i(2\pi L_z/\hbar)}=1$$

这个式子，只有在量$\frac{2\pi L_z}{\hbar}$为零或者2π的整数倍时才成立．用m表示这个整数．于是得

$$\frac{2\pi L_z}{\hbar}=2\pi m$$

① 有人会说，只有代表着可测量的几率密度的那个平方量$|\psi|^2$，才应该是单值的．这个较低的要求，将要允许m是任何实数，甚至是非整数，因为它出现在位相因子中．但是对于非整数的m值，导数$\frac{\partial\psi}{\partial\phi}$就不是单值的了，并且波函数也不能是本征值方程（式10-15）可接受的解．因此，对轨道角动量来说，便排除掉m的非整数值了．然而我们早已提出这样的事实，电子的自旋角动量为$\frac{1}{2}\hbar$，有别于为$\hbar$整数倍的轨角动量．这种半整数自旋的情况，并非本征值方程（式10-15）所包括的．进一步的讨论见E．Merzbacher：*Single Valuedness of Wave Functions*，Am．J．Phys．30，237-247（1962）．

所以

$$L_z = m\hbar \qquad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots) \tag{10-17}$$

以及

$$\psi(r, \phi) = R(r)e^{im\phi} \tag{10-18}$$

轨角动量的 z 分量量子化，乃是一项普遍而且极有威力的成果．对任何原子系统，所有的观察都证实，每次测量轨道角动量的一个分量，都得到正的或负的整数倍 $\hbar$，或者是零，正如式(10-17)所示，而决不是任何其它值．

式(10-18)给出的特殊形式的波函数，却不是那么普遍的．由坐标 r 和 ϕ 的分离函数相乘积而构成可接受的波函数，这只是当粒子处于有心势场中才行，即这势场只是距力心距离 r 的函数，且和离开中心的方向无关．在第十一章中，将给出导得上述结论的论证．

显然，根据式(10-12)中各个量子算符 L_x，L_y，L_z 的基本对称性，应该照样可以把 x 或 y 轴选作为量子化轴，从而得出 L_x 或者 L_y 的量子化值，恰如式(10-17)关于 L_z 的结果那样．可是，情况却象古老谚语所说的那样，“你走你的阳关道，我走我的独木桥．”因为当考虑其它两种可能性时，就会发现，倘若有 $(L_z)_{\text{符}}$ 的一个本征函数．那么这同一函数就既不是 $(L_x)_{\text{符}}$ 也不是 $(L_y)_{\text{符}}$ 的本征函数．用一个假想的原子束实验来说，倘若对处于 L_z 本征态的粒子束，例如（通过施加场梯度 $\frac{\partial B_x}{\partial x}$）进行 L_x 的测试，则束中每一粒子将产生 L_x 量子化值中的一个值，但不都是同一个值．一个粒子，不能同时处于角动量两个垂直分量的同一本征态中．这正好是一般共本征值问题中的一个例子．下一节就来讨论这个问题．

§ 10-7 共本征值

现在提出一个问题：在什么条件下，量子系统的两个或更多的可观察性质，在一个给定的量子态下有唯一的本征值？幸好这个问题能用下述的办法来考虑，即无须逐个观察系统的每一可能状态．由一个很简单的论证提出来的判据，就能用来判别那些和可观察量相应的量子算符了．

交换算符　试考虑算符$(P)_{符}$代表着一个可观察量（例如线动量），设在某状态ψ，这个量有着特定的量子化值p．这就意味着，将算符$(P)_{符}$作用于ψ，便得到这同一个ψ乘以本征值p：

$$(P)_{符}\psi = p\psi \tag{10-19a}$$

现假设同一状态中的粒子还具有另一量（例如能量）的一个特定值q，而这个量的算符为$(Q)_{符}$．那么，这同一波函数就有了第二个本征值方程了：

$$(Q)_{符}\psi = q\psi \tag{10-19b}$$

在刚才所讲的情形中，p和q就叫做共本征值．试问，在什么样的条件下，两个不同的可观察量可以找到这个共本征值，以致式(10-19a)和(10-19b)都成立呢？

把算符$(Q)_{符}$作用于第一式的两边　同时把算符$(P)_{符}$作用在第二式的两边．于是得

$$(Q)_{符}(P)_{符}\psi = (Q)_{符}(p\psi) = p(Q)_{符}\psi = pq\psi \tag{10-20a}$$

以及

$$(P)_{符}(Q)_{符}\psi = (P)_{符}(q\psi) = q(P)_{符}\psi = qp\psi \tag{10-20b}$$

因为p和q都是数字(当然，还有相应的物理量纲)，故乘积pq和qp是恒等的．所以从式(10-20b)的两边减去式(10-20a)的两边，

就得到

$$[(P)_{符}(Q)_{符}-(Q)_{符}(P)_{符}]\psi=(qp-pq)\psi=0$$

这说明，发生共本征值的最佳时机，是在算符$(P)_{符}$和$(Q)_{符}$可交换时，也就是要

$$(P)_{符}(Q)_{符}-(Q)_{符}(P)_{符}=0 \qquad (10-21)$$

式（10-21）左边的表达式，叫做两个算符的对易子．注意式（10-21）中全然不包含波函数ψ，所以，对共本征态可能性的考察．是无需知道每一算符的本征函数的．这个普遍原则是有价值的．倘若两个算符$(P)_{符}$和$(Q)_{符}$可交换，这并不说明，一个可观察量所有可能的本征态，也是另一个可观察量的本征态．但是的确说明，可以找到这么一组状态，其每一个态都同时是P和Q的本征态①．相反，如果$(P)_{符}$和$(Q)_{符}$不可交换，那就不能找到这种完整的一组状态了，尽管偶尔例外，也会有个状态同时是P和Q的本征态的．

作为一个例子，试考虑自由粒子的一维线动量和能量．动量算符是$\left(\frac{\hbar}{i}\right)\left(\frac{d}{dx}\right)$．自由粒子的能量全是动能，故这种情况下的能量算符是$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{d^2}{dx^2}$．这两个算符的对易子为零，即

$$\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)-\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)$$

$$=-\frac{\hbar^3}{2mi}\left(\frac{d^3}{dx^3}-\frac{d^3}{dx^3}\right)=0$$

所以能够用线动量和能量的共同值来表征自由粒子的状态．可这并不意味着，自由粒子所有可能的能量本征态也必须是动量的本

① 这个结论我们未予证明，但它是可以证明的．参阅A．Messiah：*Quantum Mechanics* 第一卷（1961年纽约John Wiley版）．

征态．例如，$\psi \sim (e^{ikx}+e^{-ikx})$ 乃是能量为 $E=\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ 状态的波函数，而这显然不是动量的本征态．

作为另外一个例子，试考虑束缚在一维势能 $V(x)$ 中的粒子线动量算符和能量算符．势能算符 $V(x)$ 应当叠加在动能算符上，以给出总能量算符 $(E)_{符}$．在计算线动量和能量的对易子时，发现线动量算符和动能算符仍是可交换的，但是势能算符与线动量算符却不可交换．不难证明，$(p)_{符}$ 和 $(E)_{符}$ 的对易子值为 $\left(\frac{\hbar}{i}\right)\left(\frac{dV}{dx}\right)$．因为它并不是到处都等于零的，故一般的结论就是，束缚粒子态没有能量和线动量的共本征值．这结论对我们并不新鲜：具有单一能量的束缚粒子却不能具有单一的线动量，我们最早是在第三章中（§ 3-6“单一能量并无单一动量”）讨论过的．下一节讨论其它一些不可交换的算符对．

对易子与测不准关系　典型地说，若两个算符不可交换，则对应的两个可观察量就呈现出测不准关系．恰当的好例子，便是沿着同一方向例如 x 轴的动量分量和位移分量．大家早已看到，这些量遵从着测不准关系 $\Delta x \cdot \Delta p_x \gtrsim \hbar$．现知这对可观察量的算符是 $\left(\frac{\hbar}{i}\right)\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)$ 和 x 本身．于是（利用一个虚设的波函数 ψ 以保保持正常求导），便有

$$(x)_{符}(p_x)_{符}\psi = x\left[\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \psi}{\partial x}\right] = \left[\frac{\hbar}{i}x\frac{\partial}{\partial x}\right]\psi$$

即

$$(x)_{符}(p_x)_{符} = \frac{\hbar}{i}x\frac{\partial}{\partial x}$$

但是，让算符改变次序，则有

$$(p_x)_{符}(x)_{符}\psi=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}(x\psi)=\frac{\hbar}{i}\psi+\frac{\hbar}{i}x\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

即

$$(p_x)_{符}(x)_{符}=\frac{\hbar}{i}+\frac{\hbar}{i}x\frac{\partial}{\partial x}$$

因而

$$(x)_{符}(p_x)_{符}-(p_x)_{符}(x)_{符}=-\frac{\hbar}{i}=i\hbar\neq 0 \quad (10\text{-}22)$$

这个交换关系跟测不准关系一样，含有相同的信息：不可能找到一个单一的状态，使位置和动量两者都有精确的本征值.

角动量的共本征值 现在用交换关系的判据，来验明§ 10-6末尾处的论断，即角动量的各分量，一般地说，是不能同时确定的.试考虑式(10-12b)和(10-12c)中$(L_x)_{符}$和$(L_y)_{符}$的表达式.若把它们相继地用于一个波函数，便有如下两种结果：

$$(L_x)_{符}(L_y)_{符}\psi=-\hbar^2\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)\left(z\frac{\partial\psi}{\partial x}-x\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)$$

$$=-\hbar^2\left(y\frac{\partial\psi}{\partial x}+yz\frac{\partial^2\psi}{\partial z\partial x}-xy\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}-z^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial y}+zx\frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial z}\right)$$

和

$$(L_y)_{符}(L_x)_{符}\psi=-\hbar^2\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)\left(y\frac{\partial\psi}{\partial z}-z\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)$$

$$=-\hbar^2\left(yz\frac{\partial^2\psi}{\partial z\partial x}-z^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial y}-xy\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+x\frac{\partial\psi}{\partial y}+zx\frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial z}\right)$$

取其差值，则得出

$$(L_x)_{符}(L_y)_{符}-(L_y)_{符}(L_x)_{符}=\hbar^2\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$=i\hbar(L_z)_{符} \quad (10\text{-}23)$$

总之，$(L_x)_{符}$和$(L_y)_{符}$是不可交换的，因而没有一组状态使L_x和L_y两者(或者角动量的其它分量对)、具有共本征值.由此可

见，角动量矢量**L**一般地就不能有单一的值了（指单一的大小和单一的空间方向两者而言），因为它的三个分量通常是不能同时确定的.

其所以总是说“一般地”和“通常地”，是由于上面的论述至少有一个例外：确有这么一个状态，其轨角动量的所有三个分量 L_x，L_y、L_z 都等于零. 在这个状态中，角动量矢量也有单一的零量值（当然，尽管没有肯定的方向）. 这并不致冲淡一般的结论，即不可能找到完整的一组状态而又使轨角动量矢量有单一的值.

角动量三个分量的算符，彼此是不可交换的. 它们可与什么算符交换呢，而且这对于实验结果来说，意味着什么呢？后面在第十一章中将考察角动量平方量的算符 $(L^2)_{符}$. 那时会发现，它与角动量的每一分量都是可交换的.（因为 L^2 是标量，它只定出总轨道角动量的大小而并不确定方向）. 本章余下部分和后面诸章，将研究有心势场中的粒子，此时，状态的能量可与角动量的一个分量，以及角动量的平方量同时确定. 对于这每一个有心势场而言，容易证明，薛定谔方程中的能量算符，可同时与例如 $(L_x)_{符}$ 和 $(L^2)_{符}$ 交换.

下一节讨论这方面的一个特殊例子——二维简谐振子——从而有助于把量子化角动量的讨论向前推进一步. 然而，不妨先来试答一下今后不断遇到的问题：对于一个给定系统，能够具有共本征值的可观察量，其最大数目是多少？那就是说，有多少个物理量能够同时确定？当然，答案是要取决于所考虑的系统的. 但一般的要求是，在这样一组可观察量中，对应子每个量的算符，必须能与组中每个其它算符交换. 对于有心场中的粒子（诸如氢原子中的电子或三维简谐振子），我们可以确定其能量、角动量平方、以及角动量的 z 分量. 普遍的结论是（这里不证明了[①]），对

① 同第432页中所列A. Messiah的书.

于每个系统，至少可以确定完整的一组可交换的可观察量．当给完整组中每一可观察量确定了允许的本征值后，这也就唯一地确定了系统的量子态．就三维的单粒子系统而言，可交换的可观察量数目是三．（倘若粒子有自旋，则还应加上第四个．）

§ 10-8 二维谐振子的量子态[①]

我们的最终目的，是要分析如象真实原子和分子所呈示的那种三维角动量．虽然如此，通过进一步探讨二维的情况，将能暴露出二维和三维系统两者都有的某些特征，而这些特征在一维系统中是不出现的．它们是：

1．具有相同总能量的量子态可以不止一个；在此情形下，单用总能量就不能完全地确定量子态（这情况的惯用说法是“能量简并性”）．

2．对许多系统来说，角动量的信息再加上能量的信息，就能够完全确定一个量子态．

3．在这样的系统中，用能量和角动量就可完全确定量子态，这表明角动量的值受到与之相应的给定能量限制．

与其抽象地议论这些特征，还不如用一个二维简谐振子这个特殊系统来阐明它们．简谐振子（下文用缩写ＳＨＯ）天生是一个重要的模型，它对几乎所有具有势能极小值特征的系统之近似分析，都是有用的．ＳＨＯ也易于分析，且就我们的目的来说，最重要的是ＳＨＯ的角动量性质能够直接用于任何有心势场，比如由原子核产生的库仑（平方反比）势场．这样，对二维ＳＨＯ的讨论，就成了研究原子系统的起跑点了，而原子系统由于是三维的，因而也就更复杂些．

---

① C．P．Friedman and E．F．Taylor，Am．J．Phys．39，1073（1971）．

一维SHO的复习　前此早已估算过一维SHO的最低能量，定性地描绘出了它的波函数(第三章习题)，并且研究了它的某些解析解（第四章）．SHO的势能是抛物型的：

$$V(x)=\frac{1}{2}Cx^2=\frac{1}{2}M\omega^2x^2$$

此处C是“弹簧常数”，$\omega=\left(\frac{C}{M}\right)^{1/2}$为一常数，等于振动的经典角频率．这个SHO的薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{1}{2}M\omega^2x^2\psi=E\psi \qquad (10\text{-}24)$$

它的解都具有这样的形式：

$$\psi_n(x)\sim H_n\left(\frac{x}{a}\right)\cdot e^{-\frac{x^2}{2a^2}} \qquad (10\text{-}25)$$

此处$H_n(x)$是一个x的偶数幂或奇数幂的多项式(厄密多项式)，而且$a^2=\frac{\hbar}{(CM)^{1/2}}$．能量的本征值即为

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad (n=0,1,2,\cdots) \qquad (10\text{-}26)$$

(某些完全的归一化解列于表4-1及有关的讨论中，但这儿并不需要所有的细节.）式（10-26）是一个重要的提示，它告诉我们，能级是等间隔的，并且按惯例，最低能量状态的标号是零．

二维SHO　现设一束缚粒子在二维抛物型势能$V=\frac{1}{2}C\cdot\cdot(x^2+y^2)=\frac{1}{2}M\omega^2(x^2+y^2)$的影响下，在$xy$平面内运动.例如，想象一个原子处在简单立方构造的晶体中，并且只研究它在最密集的原子面内运动．倘若周围的原子都设想是固定在位的，那末这原子的行为就非常象个二维SHO，只要它距离平衡位置的位

移是小的.

对应于这个势能的二维薛定谔方程是(回顾一下§ 4-5并参看图10-12的势能图):

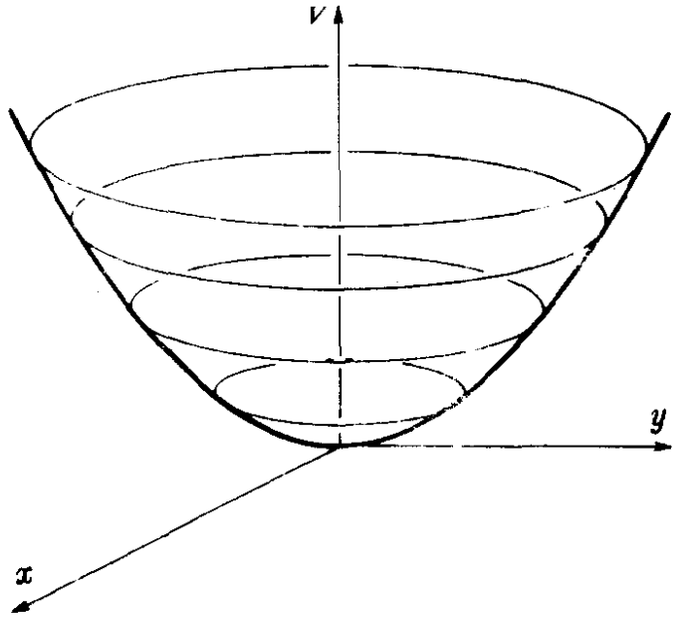


图 10-12　二维简谐振子的抛物面型势阱.

$$-\frac{h^2}{2M}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}\right)+\frac{1}{2}M\omega^2(x^2+y^2)\psi=E\psi \qquad (10-27)$$

这个方程的解，乃是x和y两者函数的波函数$\psi(x, y)$. 而平方量$|\psi(x, y)|^2$，则是在点(x, y)附近小面积的单位面积内，找到粒子的几率.

现在来证明，可以用沿x和y一维振子的各自解相乘积，来构成式(10-27)的一组可能解:

$$\psi(x, y)=f(x)\cdot g(y)$$

亦即. 二维SHO的波函数，是用式(10-25)的任一本征函数$f(x)$乘以函数$g(y)$来构成的，而$g(y)$也是式(10-24)形式的薛定谔方程的解，只不过把x换成了y而已. 于是

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=g(y)\frac{d^2f}{dx^2}$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}=f(x)\frac{d^2g}{dy^2}$$

把这两式以及波函数$\psi(x,\ y)=f(x)\cdot g(y)$代入式(10-27)，得

$$g(y)\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2f}{dx^2}+\frac{1}{2}M\omega^2x^2f\right]+$$

$$+f(x)\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2g}{dy^2}+\frac{1}{2}M\omega^2y^2g\right]$$

$$=E\,f(x)g(y)$$

这看起来很复杂，但是因为f和g已被选作一维SHO的本征函数，所以两方括号内的表达式可以写为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2f}{dx^2}+\frac{1}{2}M\omega^2x^2f\right]=E_{n_x}f(x)$$

$$(n_x=0,1,2,\cdots)$$

和

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2g}{dx^2}+\frac{1}{2}M\omega^2y^2g\right]=E_{n_y}\,g(y)$$

$$(n_y=0,1,2,\cdots)$$

用这些关系式去代换前面方程的方括号表达式，就得到

$$(E_{n_x}+E_{n_y})\,f(x)\,g(y)=E\,f(x)g(y)$$

因此，倘若令$E=E_{n_x}+E_{n_y}$，那就找到了二维振子的能量本征态．它的总能量是以单个量子数n_x和n_y来表示的，由式(10-26)给出

$$E=(n_x+n_y+1)\hbar\omega \qquad \begin{matrix}n_x=0,1,2,\cdots\\ n_y=0,1,2,\cdots\end{matrix} \qquad (10\text{-}28)$$

它的波函数是由一维解（式10-25)的乘积来得到的：

$$\psi_{n_x,n_y}(x,y)\sim H_{n_x}\left(\frac{x}{a}\right)H_{n_y}\left(\frac{y}{a}\right)e^{-\frac{x^2+y^2}{2a^2}} \qquad (10\text{-}29)$$

式（10-29）确定了二维谐振子完整的一组能量本征函数.

能量简并性　倘若定义 $n=n_x+n_y$，那么从式(10-28）立即得到二维SHO的能级为

$$E_n=(n+1)\hbar\omega \qquad (n=0,1,2,\cdots)$$

由此可见，除了最低能量状态（$n_x=n_y=0$）以外，用 n 标示而具有相同能量的量子态，可以多于一个．例如第二级能量，$E=2\hbar\omega$ 和 $n=1$．为两个量子态所共有：$n_x=1, n_y=0$ 以及 $n_x=0$，$n_y=1$.这两个状态，对应于能量来说是简并的．$n=1$的能级称为“二重简并的”，因为 $n=1$的相同总能量有两个状态．同样，对 $E=3\hbar\omega$ 和 $n=2$ 就有三重简并度，因为状态$(n_x, n_y)=(2, 0)$和(1，1)和(0，2)都具有这同一个能量．利用能量量子数 $n=n_x+n_y$，可得一般性结论，对于二维SHO，由 n 标示的能级乃是（$n+1$）重简并的.（你试证之.）

能量简并性意味着，总能量量子数 n 本身，已不足以确定系统的量子态了．这二维模型中的能量简并度，与一维模型的特定能量对应于单一的量子态，两者明显不同．在二维系统中，需要比单独用能量再多用些什么量，才能完全地确定一个量子态.

下一步就来说明，从给定能量 E 的简并态，怎样能够构成角动量 z 分量 L_z 的本征态．然后，E 和 L_z 的值合在一起，就完全地确定了本征态，且构成完整的一组量子数，以替换 n_x、n_y 组.

为了简化以后的分析，采用在第七章中描写光子偏振态时用过的狄拉克符号，来描写二维SHO．在这种符号中，$|n_x, n_y\rangle$ 标示着量子数为 n_x 和 n_y 的状态.这样，例如 $E=2\hbar\omega$ 的两个简并态，就标示成状态矢量 $|1,0\rangle$ 和 $|0,1\rangle$．在形式上，把状态 $|n_x, n_y\rangle$ 投射到所有可能位置 x, y 上，便得出式(10-29)的波函数 ψ：

$$\langle x, y|n_x, n_y\rangle \equiv \psi_{n_x,n_y}(x, y)$$

在后面的讨论中，目的是用由 n 标示的能量和另外一个可观察量所描述的一组状态，来取代 $|n_x,n_y\rangle$ 状态组．大家将会发现，这

个另外的可观察量，就是用量子数m标示的轨道角动量z分量L_z结果，状态组便由狄拉克刃矢$|n,m\rangle$所标示.

角动量与二维振子 L_z的量子化是用本征值方程来定义的：

$$(L_z)_{符}\psi = L_z\psi$$

前面讲过，对于二维有心力场系统，作为L_z本征函数的波函数，具有式（10-18）所述的形式：

$$\psi(r,\phi) = R(r)e^{im\phi} \qquad (10\text{-}18)$$

而与L_z相应的值是$m\hbar$，此处m是整数或零．我们还知道，二维SHO的能量本征函数，能够由量子数n_x和n_y所标示的一维解来构成：

$$\psi_{n_x,n_y}(x,y) \sim H_{n_x}\left(\frac{x}{a}\right)H_{n_y}\left(\frac{y}{a}\right)e^{-(x^2+y^2)/2a^2} \qquad (10\text{-}29)$$

现在来说明，通过具有相同能量的$|n_x,\ n_y\rangle$态的叠加（即$n_x+n_y=n=$常数），就能产生能量本征态，它们是L_z的本征函数．而叠加态均限于具有相同能量，这一点是很重要的：总能量E_n相同的状态有着共同的时间因子$\exp\left(-\frac{iE_nt}{\hbar}\right)$，把它从每一项中提出，就成为叠加式中总的时间因子了．因而叠加的结果，便是通常所说的定态，即$|\Psi|^2$所描述的空间几率分布是不随时间而变的．相反地，倘若把不同能量的状态叠加起来，则每一项的时间因子将含有不同的E_n值，不再能提出成为一个总的时间因子，故而最后的状态便不是定态了．

只要我们专限于相等能量状态的叠加，那么，共同的时间因子就不致进入下一步的计算，从而在以后的运算中便可略去．

角动量本征函数 按数学的说法，我们的任务是找出式（10-29）（由n_x和n_y标示的）波函数的线性组合，致使合函数为式（10-18）

(由n 和m标示)的形式. 我们是不难着手进行的，因为大家看得出来，就所论的全部状态而言，式(10-29) 中的指数因子都简单地等于$e^{-\frac{r^2}{2a^2}}$. 这个因子不随角度变化，以$(L_z)_{符}$ 作用时就得到零，故而应包含在式(10-18)的径向因子$R(r)$中. 这样，实际上只是跟式(10-29)中的$H_{n_x}\left(\frac{x}{a}\right)\cdot H_{n_y}\left(\frac{y}{a}\right)$乘积打交道而已.

表10-1示出了开头几个用n_x、n_y表述的波函数，是依照决定总能量的量子数n排列的. (波函数的归一化对我们的目的是不必要的，故略去.)现在来考虑，对每个n值将怎样构成L_z的本征函数.

表 10-1　由$(n_x,\ n_y)$ 表述的某些二维SHO波函数(未归一化)

n	n_x	n_y	$\langle x,\ y\ n_x,\ n_y\rangle$
0	0	0	$e^{-r^2/2a^2}$
1	1	0	$\frac{2x}{a}e^{-r^2/2a^2}$
	0	1	$\frac{2y}{a}e^{-r^2/2a^2}$
2	2	0	$\left(\frac{4x^2}{a^2}-2\right)e^{-r^2/2a^2}$
	1	1	$\frac{4xy}{a^2}e^{-r^2/2a^2}$
	0	2	$\left(\frac{4y^2}{a^2}-2\right)e^{-r^2/2a^2}$

$n=0$: 按$|n_x,\ n_y\rangle$的表述来看，起作用的态只有$|0,0\rangle$. 由于$H_0\left(\frac{x}{a}\right)\cdot H_0\left(\frac{y}{a}\right)$的乘积是一，故与角度全然无关. 所以对所有$\psi$来说，$e^{im\phi}=$常数，因而$m=0$以及$L_z=0$. 在这最低能量本征态中，不可能有别的$L_z$值.

$n=1$: 因为这个能级是二重简并的，所以需要以$|n_x,\ n_y\rangle$表述的

$|1,0\rangle$ 和 $|0,1\rangle$ 两态叠加，构成式(10-18)形式的两个独立函数．这容易做到．表10-1中的有关函数是正比于 x 和 y 的．而 x 和 y 与极坐标的关系为

$$x = r\cos\phi \qquad y = r\sin\phi$$

使用相对位相因子 $+i$ 和 $-i$，把 x 和 y 叠加起来，就有

$$x \pm iy = r(\cos\phi \pm i\sin\phi) = re^{\pm i\phi}$$

它们对应于 $m = \pm 1$ 和 $L_z = \pm\hbar$ 的状态．这个特殊情形使人想起经典的二维振子，它将进行右旋或左旋的圆周运动，只要 x 和 y 位移的振幅相等且位相相差90°就行（这里用复位相因子 $\pm i = e^{\pm i\frac{\pi}{2}}$ 来表示）．

$n=2$：对这第三能级，需要用表10-1中按 $|n_x, n_y\rangle$ 表述的 $n=2$ 的三种可能性，来构成按所谓 $|E, L_z\rangle$ 或 $|n, m\rangle$ 表述的三个本征函数．现在要寻求的是 $e^{im\phi}$ 形式的函数，故可从 $n=1$ 的情形中取得线索，因为我们注意到：

$$(x \pm iy)^2 = x^2 \pm 2ixy - y^2 = r^2 e^{\pm 2i\phi}$$

查阅表10-1，从 $|n_x, ny\rangle$ 态的下列组合就能获得两个这样的函数了：

$$|\psi\rangle = |2,0\rangle \pm 2i\,|1,1\rangle - |0,2\rangle$$

它给出了两个本征函数，分别有 $m = \pm 2$，$L_z = \pm 2\hbar$．而所需的第三个函数，则是由本征函数 $\langle x, y|2,0\rangle$ 和 $\langle x, y|0,2\rangle$ 的简单相加来提供的：

$$\langle x, y|2,0\rangle + \langle x, y|0,2\rangle \sim \frac{4(x^2+y^2)}{a^2} - 4 \sim \left(\frac{r^2}{a^2} - 1\right)$$

既然这只是 r 的函数，所以它就对应于 $m=0$，$L_z = 0$ 的状态．

表10-2就概括了前面三个能级的这些结果．

上述分析显露出来的这种格式，也能为较高的能级所核实．对于每一个用 n 标示的能级来说，便有 $n+1$ 个不同 L_z 本征值的状态，对应于该能级的 $(n+1)$ 重简并度．当给定的能量量子数为 n 时，m（角动量 z 分量的量子数）的诸容许值就是

$$m = n, n-2, n-4, \cdots\cdots, -(n-4), -(n-2), -n$$

而 m 具有这种间隔式的整数值，乃是二维SHO系统颇为令人不

解的一种特性．在有心势场的三维系统中，量子数m通常就取所有的正和负整数值，而其最大的绝对值则是由该能级所决定的．

虽然我们是就二维谐振子方面介绍了角动量状态的这些性质，但事实上，只要有了$|n, m\rangle$的表述，那就很有用处了．对于任何量子力学系统，总能量——或者总能量的变化——这是系统和外界相互作用的基本特征．然而在许多情况下，角动量的改变也

表 10-2 由(n, m)表述的某些二维 SHO波函数（未归一化）

n	m	$\langle x, y\|n, m\rangle$
0	0	1
1	1	$e^{+i\phi}re^{-r^2/2a^2}$
	−1	$e^{-i\phi}re^{-r^2/2a^2}$
2	2	$e^{+2i\phi}r^2e^{-r^2/2a^2}$
	0	$\left(\frac{r^2}{a^2}-1\right)re^{-r^2/2a^2}$
	−2	$e^{-2i\phi}r^2e^{-r^2/2a^2}$

起着与能量改变几乎同样重要的作用．的确，元素周期表的基本分类方案所根据的物理量就是能量和角动量.因而，在二维SHO的$|n_x, n_y\rangle$和$|n, m\rangle$这两种表述中，使用能量和角动量本征值的$|n, m\rangle$表述，就有着更大的物理兴味．接下去的任务，就是把这种描述推广到含有三维系统总轨角动量的特征量子化上．

我们在本章经历了很长一段过程，现在总算有了某些分析原子系统的极有力工具了．从原子束实验演示出磁场中原子磁矩的量了化取向开始，我们推断出了相应的角动量量子化．通过对二维有心场系统的考察，又导得了轨角动量z分量的量子化．然后把这种分析应用到二维简谐振子，我们便知道了怎样用总能量和轨角动量的z分量来确定各个量子态．这结果还表明，角动量的z分量不仅是量子化的，而且其极大值是受到限制的，它取决

于系统的总能量.与此同时,也考虑了一种有力的数学手段即交换算子,以便决定哪些观察量是可以同时用来确定系统的量子态的.

习　题

10-1 慢音乐　假定一张12英寸唱片的角动量具有十亿(10^9)个$\hbar$单位.它转完一圈需要多少天?你能活那么久吗?(盘的转动惯量按$I=\frac{1}{2}MR^2$估计,并让角动量等于$I\omega$.)

10-2 回转磁效应的大小　在这道题中,试为观察回转磁效应考虑一种可能的实验装置,并估计一下实验设备的响应能力(见课文§ 10-1).

(a) 现考虑一个密度为ρ,半径为R,高为H的实心圆柱体.它的质量M为$\rho(\pi R^2 H)$,其绕自身轴的转动惯量为$I=\frac{1}{2}MR^2$.圆柱体用扭丝悬挂起来,扭丝产生的恢复力矩为$-K\phi$,此处ϕ是圆柱体的角位移(见图10-2a).试问,此系统的扭转振动角频率ω_0为何?

(b) 圆柱体中每一原子具有质量Aamu以及净角动量s_a,但是原子的自旋本来是任意取向的.假定突然沿着圆柱体轴线施加一强磁场,使原子自旋变为沿一个方向排列的了(见图10-2b).那么,实心圆柱体因而产生的角动量L为多少?系统最终作扭转振动的振幅ϕ_0为多少?

(c) 你所得(b)部分的答案将指出,欲得到可测量的角运动ϕ_0,K必须尽可能小.能够证明①,半径为r、长为l的悬丝之扭转常数$K=\pi nr^4/2l$,此处n(叫做切变模量)乃是材料的一种性质.但是,同一根悬丝所能悬挂的最大安全质量约为$10^{-2}n(\pi r^2)$.有了这些论据,又配以各种尺寸的圆柱体(以及分别悬挂它们的最细悬丝),试问,采用哪一个圆柱体可使角运动的振幅ϕ_0最大?(假定圆柱体的几何形状一样,而所有悬丝的长度也一样.)

(d) 假设本实验采用了$R=H=0.5$cm的铁质圆柱体($\rho=7.8$g/cm^3,$A=56$),并采用了10cm长、具有最小"安全"半径的玻璃悬丝.倘玻璃的$n=2.5\times10^{11}$dyn/cm^2,则丝的合适半径r是多少?与之对应的固有周期期T为何?若$s_a=\frac{\hbar}{2}$,则振动的振幅ϕ_0是多少?答案用弧度和角度两者

① 参见本丛书《振动与波》卷本.

来表示．试与300K时热运动引起的方均根振幅ϕ热相比较．〔注：$\phi_{热}$～$\left(\frac{kT}{K}\right)^{1/2}$．〕

10-3 铯的磁矩　利用斯特恩-革拉赫实验影片中的数据(已在§ 10-4给出)，试按式(10 5)算出基态铯原子磁矩μ_z的数值．〔注：你所得到的结果只是近似的．产生差异的主要原因在于，形成两个可观测峰的原子速率是统计分布的，并不具有由$\frac{1}{2}Mv^2=kT$得出的单一值．对实验的精确分析，当然要考虑到这一点．〕

10-4 带电粒子束的斯特恩-革拉赫分析　在此题里你将证明，斯特恩-革拉赫实验必须是对中性原子做的．下面的对比表明，作用在带电粒子上的电力和磁场，哪怕有很少的一点不均匀和不确定，都会淹没掉斯特恩-革拉赫效应．

(a) 试（从数量级上）比较作用在带电为$\pm e$、磁偶极矩为μ和速率为v的离子上的$\mu_z\left(\frac{\partial B_z}{\partial z}\right)$力和磁力$\frac{evB}{c}$．利用§ 10-4的数值．对于这样一个离子，为了引出百分之一准确度的$\mu_z\left(\frac{\partial B_z}{\partial z}\right)$力，则磁场$B$应有百分之几的精确度？（考虑到对电荷经过场区路径知道得并不十分清楚，所以即使这样的估算也还是乐观的估算！）

(b)把力$\mu_z\left(\frac{\partial B_z}{\partial z}\right)$与由束中邻近电荷作用在荷电粒子上的起伏电力相比较．这个力取$e^2/r^2=e^2n^{2/3}$，此处r是给定电荷与最邻近电荷之间的距离，n是束中单位体积的粒子数．n可从下列数据得出：束流是10^{12}粒子/s，束截面是$10^{-2}\,cm^2$，电荷的速率v是$2\times10^4\,cm/s$．

10-5 斯特恩-革拉赫实验中粒子束轮廓的经典预言　再次考虑斯特恩-革拉赫实验．

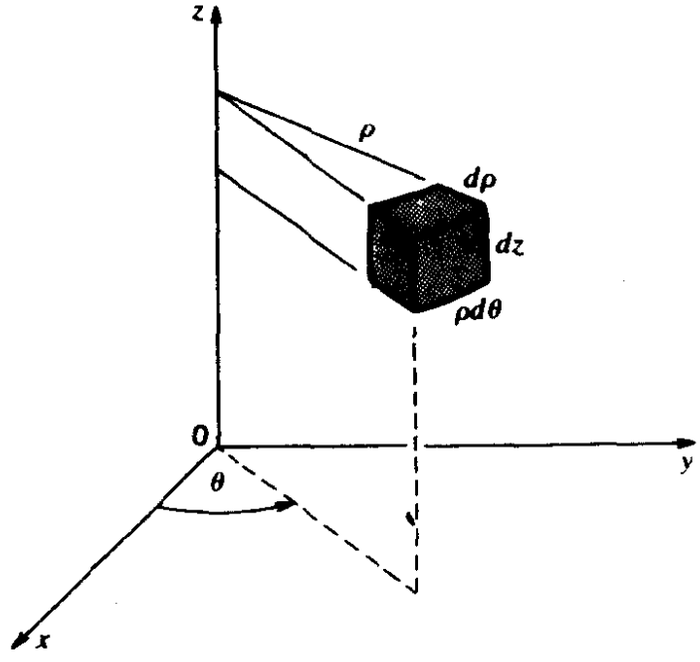
(a) 假定每个原子具有给定大小的磁矩μ_0(以及相关联的角动量)，且相对于磁场可有任意取向，试求出在探测器平面上粒子束强度与z的函数关系．(假定取向的分布是无规则的，而且每个原子的起始速率v都一样．)

(b) 作为一种不错的近似，在源和准直器产生的粒子束中，所有原子一开始都是沿着同一方向(比如说$+x$方向)行进的．然而，原子的起始速

率却有着一个宽的范围．在不引入特定速率分布的情形下，试述对(a)中得出的预言将如何修改．令$\left(\frac{dN}{dz}\right)dz$为探测器平面上$z$和$z+dz$之间原子的到达率．试论证，不管场梯度$\frac{\partial B_z}{\partial z}$有多大，分布$\frac{dN}{dz}$总是对称的，且在$z=0$处有单一的最大值．

10-6 *斯特恩-革拉赫实验中的磁场* 由以前电磁学的学习可以知道，磁场遵从$\mathrm{div}\mathbf{B}=0$的定律．

(a) 课文(§ 10-2，§ 10-3)含蓄地假定，在斯特恩-革拉赫实验中，有一个空间区域，其中的$\frac{\partial B_z}{\partial z}\neq 0$但$B_x=B_y=0$．这确是真的吗？试解释之．



(b) 应用散度的定义（习题5-5)，试证在柱面坐标中(见图)

$$\mathrm{div}\mathbf{B}=\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}(\rho B_\rho)+\frac{1}{\rho}\frac{\partial B_\theta}{\partial\theta}+\frac{\partial B_z}{\partial z}$$

(c) 现考虑一个柱形对称场$\mathbf{B}=\hat{z}B_z(\rho,z)+\hat{\rho}B_\rho(\rho,z)$．[注意，柱形对称意味着$B_\rho(0,z)=0$．]试证，对于小的$\rho$，则有$B_\rho(\rho,z)=-\frac{1}{2}\rho\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)B_z(0,z)$．若磁场$\mathbf{B}$的$B_z(0,0)=10^5\mathrm{G}$以及$\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)B_z(0,0)=-10^4\mathrm{G/cm}$，试估算在多大的半径内$B_\rho(\rho,0)/B_z(\rho,0)<0.1$．

10-7 *铁原子的磁矩* 铁的原子量是55.85，固体铁的密度为7.8g/cm^3．把一个强磁场作用于铁样品时，磁化强度(或磁矩密度)达到极大值1.83×10^{3}erg/G·cm^3．

(a) 假定所有原子的磁矩都平行，试找出铁原子的磁矩．

(b) 倘若排列并不是完全的，则(a)的答案对真值来说，是过低的估值还是过高的估值？

10-8 *原子磁矩的电流回路模型* 在课文中，外磁场作用在原子上的效应，是用一对分离的磁极"$\pm q_m$"来代表原子磁矩进行计算的，虽然没有一个经典图样是严格正确的，但更为物理化的描述，则采用了由环流电荷构成的小回路(§10-4)．现考虑把这样的环流回路置于均匀的外磁场中．

(a) 把回路元$d\mathbf{l}$受的力$d\mathbf{F}$都加起来，证明回路受的净力$\mathbf{F}$是零．[提示：作用在通有电流I的回路元上的磁力$d\mathbf{F}=(Id\mathbf{l}\times\mathbf{B})/c$．倘若仔细考察一下净力$\mathbf{F}$的表达式，显然就可以避免做计算了．]

(b) 把作用在各回路元上的力矩$d\mathbf{N}$加起来，证明作用在回路上的净力矩是$\mathbf{N}=\boldsymbol{\mu}\times\mathbf{B}$．[提示：$d\mathbf{N}=\mathbf{r}\times d\mathbf{F}$，此处$\mathbf{r}$是从选定的中心到回路元的矢径．在$\mathbf{F}=\Sigma d\mathbf{F}$为零的情况下，力矩$\mathbf{N}$就与中心的选择无关了，然而，明显而方便的办法，还是选择回路的中心为中心．]

(c) 电流回路具有正比于$\boldsymbol{\mu}$的角动量$\mathbf{L}$．那么从经典上说，(b)中得出的力矩其效应是什么？

(d) (任选题)倘若你有意，不妨来求证：假若把电流小回路放在不均匀的外场中，它经受的净力$\mathbf{F}=(\boldsymbol{\mu}\cdot\nabla)\mathbf{B}$，以及力矩$\mathbf{N}=\boldsymbol{\mu}\times\mathbf{B}_0$，此处$\mathbf{B}_0$是回路中心处外场的值．(这需要用到$\mathrm{div}\mathbf{B}=0$，也要用到$\mathrm{curl}\mathbf{B}=0$这个与时间无关的外场所满足的方程式．$\mathbf{B}$的展开式中只需保留一次项．)

10-9 *电子自旋的进动* 一电子束以自旋方向垂直于运动方向而偏振化了．现在电子束进入了均匀磁场区，磁场的方向既垂直于电子束方向又垂直于自旋取向．电子束从场区出来时，偏离它原来的方向90°而运动．假定电子的$g=2$，试证在出射束中，电子的自旋仍然垂直于运动方向．[注：对此问题作经典分析已足够了，因为电子自旋期待值的时间变分，跟相应的经典动力学方程所算得的相等．]

10-10 *经典磁矩* 任何质量分布相对于质心的角动量为

$$\mathbf{L}=\int\rho_{质}(\mathbf{r})[\mathbf{r}\times\mathbf{v}(\mathbf{r})]d\upsilon$$

令总质量为M. 试证，倘若这样的系统还有正比于质量的净电荷Q分布于每一点，即$\rho_{荷}(\mathbf{r})=\left(\frac{Q}{M}\right)\rho_{质}(\mathbf{r})$，那末系统的磁矩为$\mu=\left(\frac{Q}{2Mc}\right)\mathbf{L}$（cgs单位）. 这表明，式(10-7)所给的电子绕无限重的核作轨道运动的结果，乃是相当普遍结果的一个特例.

10-11 *经典磁矩中的g因子* 倘若经典系统并没有恒值的荷质比遍布于系统，则磁矩可写成

$$\mu=g\frac{Q}{2Mc}\mathbf{L}\quad(\text{cgs单位})$$

此处Q是总电荷，M为质量，且$g\neq 1$.

(a) 具有均匀质量密度而绕其轴转动的实心圆柱体($I=\frac{1}{2}MR^2$)，在其圆柱面上有均匀的电荷面密度，试证此时的$g=2$.

(b) 试求，在其赤道上有一均匀电荷环的实心球($I=\frac{2}{5}MR^2$)之g.

(c) 对整个表面有均匀面电荷的实心球，求g.

10-12 *三维中的算符$(L_z)_{算符}$* § 10-6中已示明，约束在xy平面内的粒子之(L_z)等于$\left(\frac{\hbar}{i}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$. 试证，这同样的表达式在三维中也成立，此时$\phi$为球面极坐标中的方位角：$x=r\sin\theta\cos\phi$，$y=r\sin\theta\sin\phi$，$z=r\cos\theta$.〔提示：从$(L_z)_{算符}$的球面极坐标表达式入手，并变换成基本的直角坐标定义式.〕

10-13 *L_z的本征态* 粒子在某个二维势能中运动. 对于某个能量E，便有如下两种可能的独立波函数：

$$\psi_1(x,y)=xf(r),\qquad \psi_2(x,y)=yf(r),\qquad \text{此处，}\ r=(x^2+y^2)^{1/2}$$

一般说，能量E的本征函数乃是它们的线性组合.〔注意：无需知道函数$f(r)$的确切形式.〕

(a) 找出对应于角动量z分量量子化值的ψ_1和ψ_2的特殊(诸)组合.

(b) 对(a)中所得到的（诸）状态，找出角动量z分量量子化的(诸)允许值.

10-14 二维简谐振子(2D SHO)能量本征态的性质 研究二维简谐振子能量本征态的下列性质:

(a) 证明第 n 能级 $E_n=(n+1)\hbar\omega$ 是 $(n+1)$ 重简并的.(提示:利用式(10-28) $n=n_x+n_y$.)

(b) 证明 $\psi_{n_x n_y}(-x,-y)=(-1)^{n_x+n_y}\psi_{n_x n_y}(x,y)$.

(c) 函数 $\psi_{nm}(r,\phi)\equiv\langle r,\phi|n,m\rangle$ 是 $(n+1)$ 个 $\psi_{n_x n_y}$ 函数的线性组合,而 $n_x+n_y=n$. 因为 ψ_{nm} 是 $(L_z)_{符}$ 的本征函数,故知 $\psi_{nm}=R_{nm}(r)e^{im\phi}$. 利用这个式子,连同(b)的结果一起,试证 $(m-n)$ 必为一偶数.[提示:倘若 (r,ϕ) 对应于 (x,y),那末什么对应于 $(-x,-y)$?]

(d) 利用

$$x=\frac{1}{2}r(e^{i\phi}+e^{-i\phi})\text{ 和 }y=-\frac{1}{2}r(e^{i\phi}-e^{-i\phi})$$

证明,与能量 E_n 相关联的 m 值,像§ 10-8中所述的那样.乃是 $n,n-2,\cdots,-(n-2),-n$.[提示:考虑函数 $H_{n_x}\left(\frac{x}{a}\right)\cdot H_{n_y}\left(\frac{y}{a}\right)$. 倘若把所给的 x 和 y 表达式代入这个厄密多项式的乘积,情况会怎样?]

10-15 2D SHO状态的计数 知道给定系统在给定能量间隔内或小于某能量值时,究有多少个分立的能量本征态,这常是很重要的. 2D SHO为实践"态计数"提供了一个简单的系统.试问,具有 $E\leqslant N\hbar\omega$ 的2D SHO该有多少个分立的 (n_x,n_y) 态或 (n,m) 态?

10-16 SHO态的投影振幅 对于第二能级 $n=n_x+n_y=1$,已知按 n_x, n_y 表述的2D SHO的两个归一化波函数 $\langle x,y|n_x,n_y\rangle$:

$$\langle x,y|1,0\rangle=\sqrt{\frac{2}{\pi}}xe^{-\frac{(x^2+y^2)}{2}}$$

$$\langle x,y|0,1\rangle=\sqrt{\frac{2}{\pi}}ye^{-\frac{(x^2+y^2)}{2}}$$

以及按 n, m 表述的 $\langle x,y|n,m\rangle$:

$$\langle x, y|1, +1\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}}(x + iy)e^{-(x^2+y^2)/2}$$

$$\langle x, y|1, -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}}(x - iy)e^{-(x^2+y^2)/2}$$

(a) 试作表列出这两种表述间的投影振幅，类似于表 7-1 对光子偏态所作的那样.

(b) 取表中的任一项目，试用例子仔细说明，这项目有什么样的实验预期值.

(c) 能级 $n = n_x + n_y = 3$ 所对应的表格该有多少项目?

10-17 非各向同性的二维 SHO

(a) 试写出质量为 m 的粒子，在势能 $V(x, y) = \frac{1}{2}m\omega_x^2 x^2 + \frac{1}{2}m\omega_y^2 y^2$ 的影响下作二维运动的薛定谔方程，此处 ω_x 和 ω_y 是不可通约的.

(b) 证明此方程允许有乘积解，并描述这些解. 这个振子的能级为何? 这些能级是简并的吗?

(c) 在相应的经典问题中，粒子受力 $\mathbf{F} = -\nabla V(x, y)$. 这力是否指向中心(原点)? 这对于粒子的角动量 $L_z = xp_y - yp_x$ 意味着什么?

(d) 用极坐标 r 和 ϕ 重写 $V(x, y)$. $V(r, \phi)$ 仅是 r 的函数吗?

(e) 能量算符是

$$(E)_{符} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$$

可以证明，动能项与算符 $(L_z)_{符} = \left(\frac{\hbar}{i}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$ 是可交换的. 所以 $(L_z)_{符}(E)_{符} - (E)_{符}(L_z)_{符} = (L_z)_{符}V - V(L_z)_{符}$. 利用(d)得到的 $V(r, \phi)$，试找出这个对易子的值. $(L_z)_{符}$ 与 $(E)_{符}$ 可交换吗? 是否存在一组能量本征态而且也是角动量的本征态?

(f) 把本题所处理的系统，与§ 10-8 所分析的各向同性二维简谐振子作一对比.

也许对学生来说，没有哪部分初等数学象球面三角那样讨厌的了.

P. G. Tait：英国大百科
全书中关于四元法的条款
（1911年）

第十一章　原子系统的角动量

§ 11-1　引言

我们在第十章描述了原子角动量是量子化的实验根据，估算了原子磁矩的值，开始了对轨角动量的形式论的分析，并把这种分析应用于二维简谐振子的轨角动量．这一章将把轨角动量的分析扩展到三维，并引入电子的自旋角动量．有了这些工具，我们就能“有力地返回来”描述真实的原子和分子了.

§ 11-2　有心力场中的总轨角动量

有心力场中的经典方程　现在来把有心力场中的轨角动量分析，扩展到三维的情形．我们熟知，与时间无关的薛定谔方程，同给定势场中粒子总能量的经典方程，是紧密相关的．所以，首先考虑经典力学在三维角动量上能告诉我们一些什么，那是很有帮助的．从经典方面来看，倘若是有心势场，则把任一瞬时的运动分解成沿着矢径 $\mathbf{r}$ 和垂直此方向的两个分量（图11-1），就很有利了．若把径向和横向的速度分量分别标为 v_r 和 v_t，则经典的能量方程便是[1]

① 参见本丛书《牛顿力学》卷本第十三章．此处用M表示质量，而仍用m表示角量子数.

$$\frac{1}{2}Mv_r^2+\frac{1}{2}Mv_t^2+V(r)=E$$

然而大家知道，在有心势场的情形下，总角动量 **L** 是守恒的．其恒定大小是

$$L=Mrv_t$$

把$v_t=\frac{L}{Mr}$以及$v_r=\frac{p_r}{M}$代入前式，此处p_r为线动量的径向分量，于是有

$$\frac{p_r^2}{2M}+\frac{L^2}{2Mr^2}+V(r)=E \qquad (11-1)$$

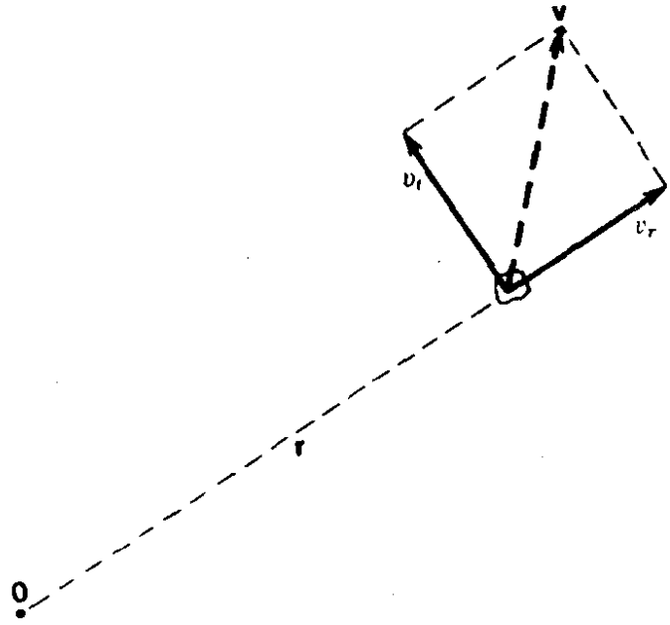


图 11-1　速度矢量分解成相对于引力中心O的径向和横向分量

有心力运动的薛定谔方程　现在要问：与这个经典方程等效的量子力学方程是什么？

遗憾的是，还没有真正简单的办法来解决这个问题．然而，却有两种稍微不同的思路，都能达到同样的目的：

1．不从式（11-1）入手，而是回到三维薛定谔方程更基本的表述上来：

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\psi+V(r)\psi=E\psi \qquad (11-2)$$

我们（在§5-5中）早已考虑过这个方程对一种特殊情形，即 ψ 为球对称时的解．在那里给出的结果是

$$\nabla^2\psi=\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\psi) \quad （仅为球对称的\psi）$$

如第五章中所注意到的，球对称的势能$V(r)$并不能使波函数的球对称优于太阳引力场的球对称．例如，使彗星的轨道呈圆形；而彗星轨道可以有很高的偏心率．倘若让波函数 ψ 有随球面极坐

标中的 θ 和 ϕ 角而变的可能性，那就必须使用拉普拉斯符∇^2(r、θ 和 ϕ 表示的完整形式．这样，式(11-2)就可写为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{2Mr^2}\text{符}(\theta,\phi)+V(r)\right](r\psi)=E(r\psi) \tag{11-3}$$

此处，符(θ，ϕ)只是涉及坐标 θ 和 ϕ 的数学算符组合．这样，比较一下式（11-1）和式（11-3），便可让符（θ，ϕ）等同于标量算符$(L^2)_{\text{符}}$了．这种思路，已体现在本章的附录中．

2．另一种，则是更直接地依靠式（11-1），并采纳它所带来的启示，即标量 L^2——总轨角动量的平方——有着根本的重要性．特别是，经典分析中的守恒量都能在量子分析中具有单一的量子化值．而为了把式（11-1）转换成仅为 r 之函数的薛定谔方程，那就得建立一个算符$(L^2)_{\text{符}}$，并确定是否有本征函数 ψ 能使

$$(L^2)_{\text{符}}\,\psi=L^2\psi$$

此处L^2即是轨角动量的平方值．我们在§10-7中已经看到诸分量 L_x、L_y和 L_z是不能有共本征值的．这意味着量子力学并不能确定 **L**的方向，但它并未排除如下的可能性，即对应于**L** 的特定量值，L^2有单一的本征值，这在§10-7中预示过并马上要予以证明的．

我们将采用这第二种程序，并从**L** 各个分量的算符入手，如式（10-12）给出的那样．

L^2的本征值方程　先重新写出角动量的直角坐标分量算符：

$$\begin{aligned}(L_x)_{\text{符}}&=\frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)\\(L_y)_{\text{符}}&=\frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)\\(L_z)_{\text{符}}&=\frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)\end{aligned} \tag{11-4}$$

我们的计划，是要用球面极坐标来表达这些算符，然后求出对应于L^2的算符来：

$$(L^2)_{符} = (L_x^2)_{符} + (L_y^2)_{符} + (L_z^2)_{符}$$

和$(p^2)_{符}$的情形一样，我们将假定例如$(L_x^2)_{符}\ \psi$意味着把$(L_x)_{符}$连续应用两次：

$$(L_x^2)_{符}\ \psi = (L_x)_{符}[(L_x)_{符}\ \psi]$$

有关的重要推算过程，已小结在专栏11-1内.那里导得$(L^2)_{符}$的表达式为

$$(L^2)_{符} = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)$$

专栏11-1　算符$(L^2)_{符}$的推导

这里面临着类似于（虽然更复杂于）求得L_z算符的那种计算.两个坐标系之间的关系（图11-2）是

$$x = r\sin\theta\cos\phi,\quad y = r\sin\theta\sin\phi,\quad z = r\cos\theta \tag{11-5a}$$

或是

$$r = (x^2+y^2+z^2)^{1/2},\quad \cos\theta = z/(x^2+y^2+z^2)^{1/2},\quad \mathrm{tg}\,\phi = y/x \tag{11-5b}$$

在运用这些关系时，就得用到隐函数的微分法则.拿$(L_x)_{符}$作为一个例子．考虑该表达式中的$\frac{\partial}{\partial z}$算符．于是有

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\phi}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\theta}$$

利用式（11-5）可得

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \cos\theta,\quad \frac{\partial\theta}{\partial z} = -\frac{1}{r}\sin\theta,\quad \frac{\partial\phi}{\partial z} = 0$$

因而有

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}$$

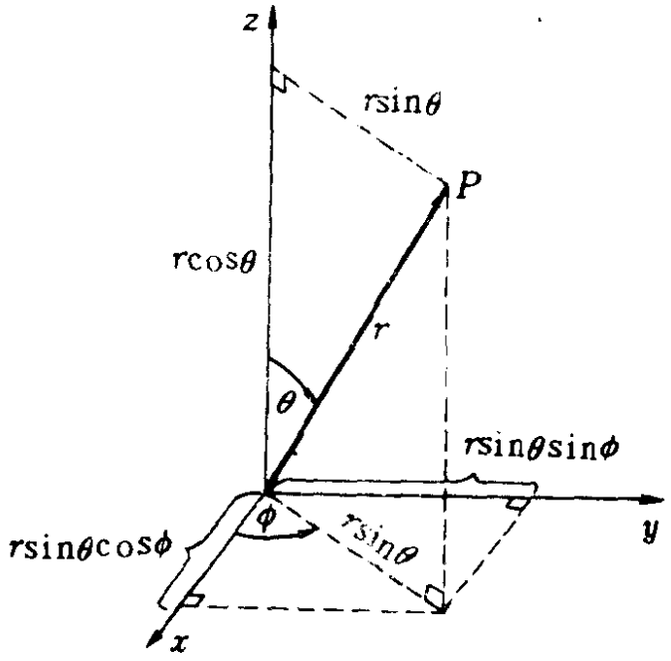


图 11-2　P点之直角坐标 (x, y, z)与球面极坐标之间的关系

按类似方式有，

$$\frac{\partial}{\partial y}=\sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

把它们连同关系式 $z=r\cos\theta$ 和 $y=r\sin\theta\sin\phi$ 一起代入 $(L_x)_{符}$ 的表达式，得出

$$(L_x)_{符}=\frac{\hbar}{i}\left(-\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}-\cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\qquad(11-6\ a)$$

读者可校核一下上述结果，并用类似方法验证下式

$$(L_y)_{符}=\frac{\hbar}{i}\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}-\cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\qquad(11-6\ b)$$

$$(L_z)_{符}=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi}\qquad(11-6\ c)$$

这样，把这每一个算符连续用两次，就得到$(L^2)_{符}$ 的表达式了．那就是，倘若F为任一函数，则可使

$$(L^2)_{符}F=(L_x)_{符}[(L_x)_{符}F]+(L_y)_{符}[(L_y)_{符}F]+(L_z)_{符}[(L_z)_{符}F]$$

在计算此式时要注意．每个微分算符应作用于它右边每一个有关的因子上．例如在计算 $(L_x^2)_{符}$时，式 (11-6a)括号中第二项的两次连续

作用，就会是如下的计算项了：

$$\left(-\cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\left(-\cot\theta\cos\phi\frac{\partial F}{\partial\phi}\right)$$

$$=\cot^2\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\left(\cos\phi\frac{\partial F}{\partial\phi}\right)$$

$$=\cot^2\theta\cos\phi\left(-\sin\phi\frac{\partial F}{\partial\phi}+\cos\phi\frac{\partial^2 F}{\partial\phi^2}\right)$$

整个计算是麻烦的但并不难．通过不同项的相消和合并，即可获得相当的简化，其最后的结果如下：

$$(L^2)_{符}=-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\qquad(11\text{-}7)$$

现在是要寻求此算符的本征函数．请注意一项重要的事实，即$(L^2)_{符}$表达式中并不出现径向的分量r．这就提醒我们，能够从本征函数ψ中把径向函数分离出来：

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)F(\theta,\phi)\qquad(11\text{-}8)$$

类似的分离变量办法，曾在二维简谐振子的分析中使用过（§10-8）．这种分离变量的好处，在于使问题简化，如下所示．角动量平方的本征方程

$$(L^2)_{符}\,\psi=L^2\psi$$

现在变为

$$(L^2)_{符}[R(r)F(\theta,\phi)]=L^2[R(r)F(\theta,\phi)]$$

此式右端的L^2只是个数字，而左端的$(L^2)_{符}$（只涉及变量θ和ϕ）并不作用于任何仅含有r的函数，所以$R(r)$只是“穿过”这些算符而已，且能从两端消去，即

$$R(r)\cdot(L^2)_{符}F(\theta,\phi)=R(r)\cdot L^2F(\theta,\phi)$$

或者

$$(L^2)_{符}F(\theta,\phi)=L^2F(\theta,\phi)$$

这样，把式（11-7）的$(L^2)_{符}$表达式代入，就得出了角动量平方的本征方程，它是θ和ϕ而不是r的函数：

$$-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)F=L^2F \quad (11-9)$$

还可用另一方面的考虑，来引导解决这个问题. L^2的算符同L每个分量的算符（式11-6）可以交换. 这很容易用数学上简单的算符 $L_z\left(\sim\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$ 来予以证明[①].（正是这个数学上的简便，而不是任何物理的原因，才使我们在选择坐标系统时能让 z 轴沿着我们所欲分析的L之任一分量方向.）由于对称性，L_x和L_y也应与L^2可交换，只是因为所用的极坐标给了它们以复杂的形式，使得这一点在数学上变得不明显了. $(L^2)_{符}$和$(L_z)_{符}$可交换这件事，意味着我们能找到这样一些态，它们同是L^2和L一个分量的本征态，而此分量我们便选它为 z 分量L_z. 至于$(L_z)_{符}$的本征函数，前已讨论过(§10-6)；它们具有的形式是

$$\psi\sim e^{im\phi}$$

而相应的L_z之量子化值等于$m\hbar$，其中m为整数. 这就告诉我们，在所欲求解的式（11-9）中，函数$F(\theta,\ \phi)$的形式为

$$F(\theta,\ \phi)=P(\theta)e^{im\phi} \quad (11-10)$$

从而在式（11-9）中可使

$$\frac{\partial^2F}{\partial\phi^2}=-m^2F$$

把它代入式（11-9），且除去公共因子$e^{im\phi}$，便得到了仅含有θ的微分方程：

$$(L^2)_{符}P=-\hbar^2\left[\frac{d^2P}{d\theta^2}+\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{dP}{d\theta}-\frac{m^2}{\sin^2\theta}P\right]=L^2P$$

由于本征值L^2为角动量的平方，故可写成$\lambda\hbar^2$，而λ是个纯数. 这样，上式就可写成便于求解的形式了：

① 交换是根据如下的事实，即$(L^2)_{符}$里的ϕ只出现为二阶的偏导数，从而可与$(L_z)_{符}$里的一阶偏导数交换.

$$\frac{d^2P}{d\theta^2}+\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{dP}{d\theta}+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)P=0 \qquad (11\text{-}11)$$

式(11-11)的解，将给出那些与L_z的本征值$m\hbar$相一致的诸$P(\theta)$函数，以及角动量平方$L^2(=\lambda\hbar^2)$的诸值．于是乘积$P(\theta)e^{im\phi}$就完全描述了本征函数ψ对角度的依赖关系，而ψ便可表达成如下的形式

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)P(\theta)e^{im\phi} \qquad (11\text{-}12)$$

$(L^2)_{有}$的本征函数 当我们碰到一个不熟悉而又颇为复杂的方程如式（11-11）时，最好是通过个别的情形来探查它．式(11-11)中的诸正弦和余弦就说明，诸$P(\theta)$解的本身乃是正弦和余弦函数的不同组合，尽管还有一个甚至更为简单的解：$P(\theta)=$常数．让我们来示出如何去着手找出几种最简单解的形式①.

a. $P=$常数

倘把这取为试探解，则式（11-11）就要求

$$\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}=0$$

因为这条件必须对每一个θ值都满足，因此，唯一可能的选择便是$\lambda=0$且$m=0$．

b. $P=\sin\theta$

在这种情形下，得

$$-\sin\theta+\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\sin\theta=0$$

或者

$$-2\sin\theta+\frac{1}{\sin\theta}+\lambda\sin\theta-\frac{m^2}{\sin\theta}=0$$

---

① 某些读者可能会认得式（11-11）乃是勒让德函数的微分方程．这方面的讨论可见于F．B．Hildebrand: *Advanced Calculus for Applications*（1976年新泽西州Englewood Cliffs城Prentice-Hall第二版）．在求解微分方程时，所有的尝试法都是"合法的"，因为一切确实的解都不难以直接代入原方程来予以校核．

这就要求 $\lambda = 2$ 和 $m^2 = 1$，所以 $m = \pm 1$.

c. $P = \cos\theta$

这将导致下述条件

$$-2\cos\theta + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\cos\theta = 0$$

而只有当 $\lambda = 2$ 和 $m = 0$ 时，它才能得到满足.

d. $P = \sin^2\theta$

在此情况下

$$4 - 6\sin^2\theta + \lambda\sin^2\theta - m^2 = 0$$

它要求 $\lambda = 6$ 和 $m^2 = 4$，所以 $m = \pm 2$.

e. $P = \cos^2\theta$ (?)

倘若想把它作为解，那将得出

$$2 - 6\cos^2\theta + (\lambda - m^2/\sin^2\theta)\cos^2\theta = 0$$

令 $m = 0$ 和 $\lambda = 6$，则除了开头的 2 以外，所有各项都消掉了. 然而，若令 $P = \cos^2\theta - \frac{1}{3}$ 而不只是 $\cos^2\theta$，那就在最后一项中引入了常数 -2，这才对于 $\lambda = 6$ 和 $m = 0$ 有解.

f. $P = \sin\theta\cos\theta$

这个函数导致如下的条件

$$-6\sin\theta\cos\theta + \frac{\cos\theta}{\sin\theta} + \lambda\sin\theta\cos\theta - m^2\frac{\cos\theta}{\sin\theta} = 0$$

当 $\lambda = 6$ 和 $m^2 = 1$ 因而 $m = \pm 1$ 时，它就被满足了.

看一看以上几个解，就能领悟出一种图样的雏形了. 解(a)单独成立于 $\lambda = 0$ 和 $m = 0$. 而解(b)和(c)两者都有 $\lambda = 2$，合在一起给出 $m = 0$ 和 ± 1. 解(d)和(e)(修正的)及(f)一起，都有 $\lambda = 6$，而 $m = 0, \pm 1, \pm 2$. 表11-1按照 λ 值（也就是按照不同的 L^2 值），把这些解组合在一起了[①].

① 更正规的解析处理，参见前注所引的Hildebrand著作.

L^2的本征值　超出表11-1所给的解就逐渐更为复杂起来，对它们的探求表明，常数λ具有如下的数集

$$\lambda = 0, 2, 6, 12, \ 20, \ 30, \ \cdots\cdots$$

这是我们在研究中第一次遇到的不具有直观级数图样的量子数序列．然而，那产生出它们的数学处方却是十分简单的．设l为正整数或零．于是所有的λ值就可由下式得到

$$\lambda = l(l+1) \quad l = 0, 1, 2, 3, \cdots\cdots$$

数l就称为轨角动量量子数．具有物理重要性的量是λ，因为它是轨角动量平方可能值（以$\hbar^2$为单位）的量度．然而，最常用来描述状态的则是相应的量子数l值，因为它乃是简单的整数值．

表 11-1　式（11-11）在低值$L^2 = \lambda\hbar^2$时的$P(\theta)$解

$\lambda = l(l+1)$	$P(\theta)$	m
0	1	0
2	$\cos\theta$	0
	$\sin\theta$	±1
6	$\cos^2\theta - 1/3$	0
	$\sin\theta\cos\theta$	±1
	$\sin^2\theta$	±2

由表11-1可见，对于每一个l，量子数m共有$(2l+1)$个值，包括从$-l$到l范围内的每一个整数．这样，L^2和L_z的共量子化，就由如下的一对关系式来表述：

$$\begin{aligned} L^2 &= l(l+1)\hbar^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3, \cdots\cdots) \\ L_z &= m\hbar \qquad\quad (|m| \leqslant l;\ m\text{为整数}) \end{aligned} \tag{11-13}$$

本征函数的性质　在表11-1中，对不同的l和m值（实际是不同的$|m|$值），$P(\theta)$函数是不一样的．对于给定的l，则$P(\theta)$的形式随不同的$|m|$值而异，尽管$P(\theta)$并不是与量子数m关联最密切之ϕ角的函数．l和m对于决定$P(\theta)$形式的这种重要作用，可用这些量子数作为下标来表明．于是$(L^2)_{l}$和$(L_z)_{m}$的共本征

函数，便能以下述方式来表述了：

$$F(\theta,\phi)=P_{l,m}(\theta)e^{im\phi}\equiv Y_{l,m}(\theta,\phi) \qquad (11-14)$$

有一种简便的方法，可以认出某个$P_{l,m}(\theta)$所偕有的l值：$P_{l,m}(\theta)$中$\sin\theta$和$\cos\theta$最高次项的幂数之总和，就等于l.

函数$P_{l,m}(\theta)$便是所谓的连带勒让德函数. 有不少的数学和物理学教科书[1]都讨论到它们. 把连带勒让德函数同它的指数因子结合起来，像式（11-14）那样，并予以归一化，就称为球谐函数且记作$Y_{l,m}(\theta,\phi)$. 〔归一化就是让$|Y|^2$对所有立体角$d\Omega$（$d\Omega=\sin\theta\,d\theta\,d\phi$）之积分等于1.〕表11-2列出了一些归一化的球谐函数. 我们在以后的章节中要用到球谐函数的.

球谐函数具有一种重要的对称性质，它将直接导致有关完整本征函数之宇称性，即偶或奇的特性的结论，而此ψ已由式（11-8）给出：

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)F(\theta,\phi)=R(r)Y_{l,m}(\theta,\phi)$$

一维系统中的宇称性（参看§3-11）中之小标题“对称性考虑”）是指，在对称的势能[$V(-x)=V(x)$]情形下，$\psi(-x)$的值，或者等于$\psi(x)$（偶宇称），或者等于$-\psi(x)$（奇宇称）. 而现在研究的是球对称势能$V(r)$，故而对宇称的运算就在于用矢量$-\mathbf{r}$来代换矢量$\mathbf{r}$. 这在球面极坐标中，便是由下列的运算来完成的：

$$r\to r \qquad \text{（按照定义，}r\text{是正的标量）}$$

$$\theta\to\theta+\pi$$

$$\phi\to\phi+2\pi$$

这样，在宇称的运算中，ψ中的$R(r)$因子是不变的，所以ψ本身的对称性就只是角度因子的对称性了. 而这角度因子又只取决于

---

[1] 可参阅L. Pauling, E.B. Wilson: *Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry*（1935年纽约McGraw-Hill版）第125－136页.

表 11-2 某些归一化的球谐函数$Y_{l,m}(\theta,\phi)$

l	m	$Y_{l,m}(\theta,\phi)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$
	± 1	$\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$
	± 1	$\mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta e^{\pm i\phi}$
	± 2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$

注：它们是归一化的，意即$Y_{l,m}(\theta,\phi)$大小的平方对所有立体角之积分等于1：

$$\int_{\phi=0}^{2\pi}\int_{\theta=0}^{\pi}|Y_{l,m}|^2\sin\theta\,d\theta\,d\phi=1$$

l的值．因此，对某个l值来说，若l是偶数，则所有不同m的球谐函数就都是偶函数，倘l为奇数，那些都是奇函数了．于是，形式上便有

$$Y_{l,m}(\theta+\pi,\phi+2\pi)=(-)^lY_{l,m}(\theta,\phi)$$

因而

$$\psi(-\mathbf{r})=(-)^l\psi(\mathbf{r})$$

轨角动量的矢量模型　式（11-13）所表述的结果，为量子化的角动量提出了一种简单并已广泛使用的图形表示方法．人们可以把轨角动量想象为$\sqrt{l(l+1)}\,\hbar$长的矢量$\mathbf{L}$，它在z轴上的投影则是介于$-l\hbar$和$+l\hbar$间的$m\hbar$值（图11-3）．然而，关于$\mathbf{L}$的方位角中，却不能作出说明；在这种图形中，$\mathbf{L}$可以处在一个锥面上的任何位置，而该圆锥的半顶角α是由$\cos\alpha=m/\sqrt{l(l+1)}$来

确定的.对方位角 ϕ 的这种完全不作限定,则可以看作是海森伯测不准原理的另一个例子：如果角动量对 z 轴的投影是十分确定的 ($L_z = m\hbar$)，那么绕 z 轴的角位置就是完全不确定的了.[回顾一下§10-7便知,这种测不准关系是跟 $(L_z)_{算符}$ 与 $(L_x)_{算符}$ 或 $(L_y)_{算符}$ 不可交换一事有关的.说得更明白些，即是角位置算符 ϕ 与角动量运算 $\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$ 不可交换.]

角动量矢量的这种图形表示法，有时称之为空间量子化，虽

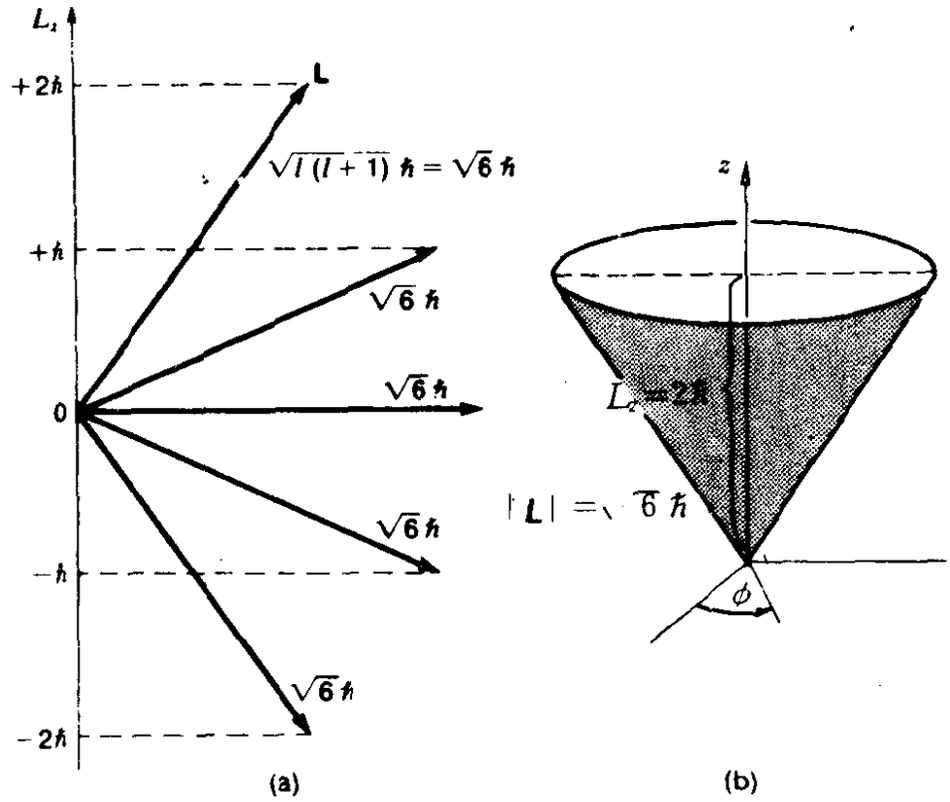


图 11-3 (a) $l=2$ 时的空间量子化之半经典图形表示法．角动量矢量 L，仅处于 z 分量 L_z 值为整数乘以 $\hbar$ 的那些取向．(b) $l=2$ 且 $m=+2$ 时的精细图形表示法．就某一 L_z 值而言，方位角 ϕ 是完全不确定的．

然量子化的并不是空间，而是 L 在空间的“取向”.和量子力学结论的所有经典表示法一样，形象化是会造成误解的，所以使用时必须当心．例如，它可能导致一些在实验上无意义的问题，诸如

"角动量矢量在某个瞬时的真正指向如何?"不过，只要记住了此模型的局限性，它倒是一种很有益的辅助手段，而为大多数物理学家所采用.

这里使用角波函数语言所作的描述，与我们开始进行分析时所采用的轨道粒子之经典图象，已经相去甚远了. 在波函数的分析中，大量处于给定角动量状态的全同系统之几率分布，乃是我们的基础. 而对轨道中定域粒子的描述，则要用到本征函数的叠加，类似于描绘着一维运动的波包态.

§ 11-3 分子的转动态

在把量子化角动量的知识应用于原子个体的结构（第十二和第十三章）之前，还需要考虑由电子本身自旋所引起的角动量，如下面§11-4所述. 然而，只需利用现有的轨道角动量知识，就可以对稍大一点的系统即分子的转动，作出简明而有力的分析了. 作为一种较好的近似（下面即将作更充分的讨论），分子可视为刚性转子，在转动时并不改变构成它的诸原子之间距或者相对位置. 在双原子分子这种最简单的情形中，经典的图象是，分子的两个原子在旋转时，分别固定在穿过它们公共质心的连线两端(图11-4). 下面，我们将回顾一下前面第四章中对分子振动的讨论，并进而证明，作为较好的近似，振动和转动可以分别进行讨论. 实际的分子，在不太低的温度下，是同时进行转动和振动的.

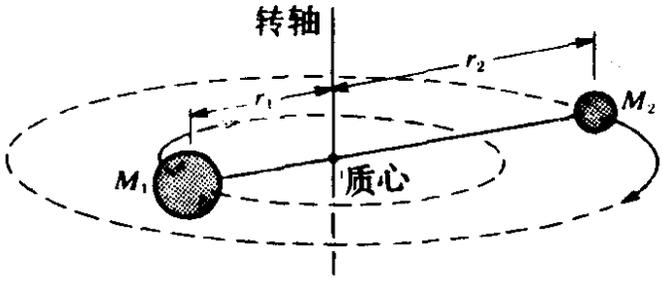


图 11-4 双原子分子绕质心转动的经典模型.

刚性转子绕固定中心的转动 就眼前的目的而言，尚无需涉及双原子分子两原子间作用力的确切

细节．实际上，在诸如HCl的有极分子（即具有电偶极矩的分子）和诸如N_2的共价分子中，力的本质是不同的．而唯一涉及转动态的重要特性在于，作用力使得两个原子的核保持着多少是确定的平衡距离r_0．如果间距较小，就会产生强的斥力，而当间距大于r_0时，那就变为引力了（但其大小是随着r的增加而减小的）．由此得出的势能曲线形式，如图11-5所示．

在平衡点$r=r_0$附近，势能曲线可近似作为抛物线（图11-5中的虚线）：

$$V(r)\approx\frac{1}{2}M\omega_0^2(r-r_0)^2=\frac{1}{2}M\omega_0^2x^2 \quad (x=r-r_0\ll r_0)$$

这样，运用一维简谐振子的知识，便能求出该系统的（径向）振

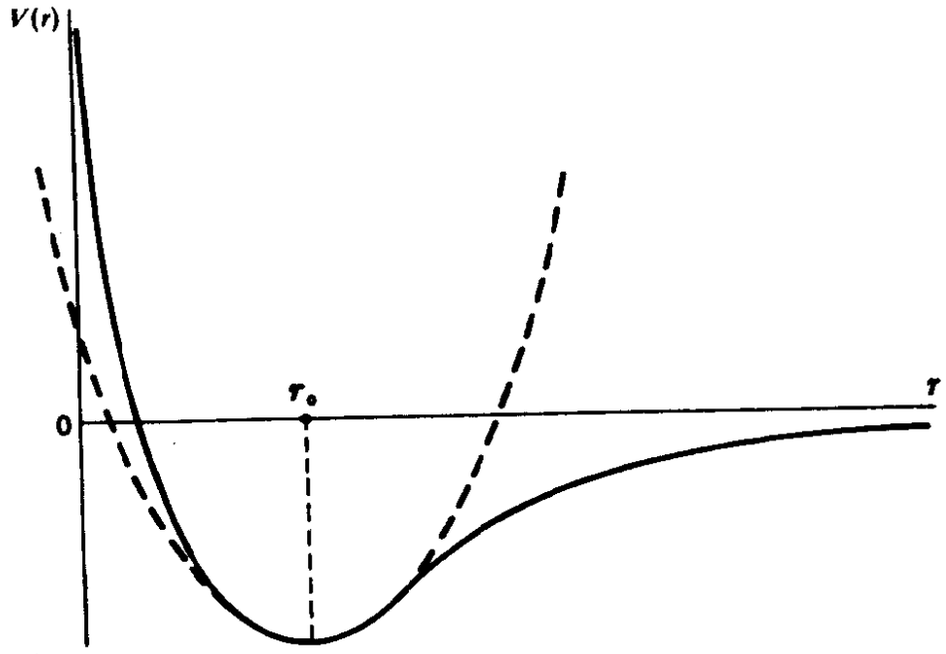


图 11-5　双原子分子的势能曲线（实线）示意图．在平衡距离r_0附近，势能曲线可近似为抛物线（虚线），它乃是简谐振子的势能曲线．

动诸能态来．这问题已在第四章中讨论过，现在的问题是，如果还要计及转动，则情况要作怎样的修改．然而，对此问题的讨论却可大为简化，因为所有双原子分子所偕有的转动能级，比起振动能级来说是靠得很近的；而这是观测（主要是光谱）的事实．

此外，在平衡距离r_0附近，势能随位移而增加的幅度是如此之大，使任何给定振动态的振幅，仅为r_0本身的一小部分．或者，按量子力学的说法，两核径向间距的几率函数，在$r=r_0$附近呈现为锐峰．这乃是对经典的刚性一词的正确物理解释.(例如，HCl分子的平均振动振幅，大概是核间平均距离的6％.)这些特性，使我们能以极高的准确度把转动从振动中分出来进行研究．因此，可以认为一个转动态的谱全都缩合于单一的振动态的．这样的模型便叫做刚性转子.

倘若双原子分子中的一个原子比另一个要重得多，那么就在某种近似程度上，可把较重的原子视为固定的中心，而另一原子则绕它运动．这方面的一个很好例子，就是氯化氢(HCl)分子，其中氯原子的质量为氢的35倍（或者是后者的37倍，低丰度的氯同位素).这样，就可把整个氢原子当作有心势场中的一个卫星粒子来处理．当分子间的距离固定不变时，所有的能量改变就都是转动动能的改变，而总角动量的量子化，便产生出分立的转动能级了（图11-6).倘若角动量不是量子化的，那么对HCl以及其它的双原子分子，就应观测到连续的而不是分立的转动能谱才是.

为研究角动量而发展起来的分析工具，很快解决了刚性转子的问题．转动动能的经典方程是

$$E=\frac{1}{2}Mv_t^2=\frac{L^2}{2Mr_0^2}$$

此处v_t是横向速度（圆周运动的$v_r=0$），$L=Mv_tr_0$．它可转换成等效的薛定谔算符方程

$$\frac{(L^2)_{算}}{2Mr_0^2}\psi=E_{转}\psi$$

或者

$$(L^2)_{算}\psi=2Mr_0^2E_{转}\psi \qquad (11-15)$$

审视一下就可知道这乃是$(L^2)_{算}$的本征值方程．此方程的解为球

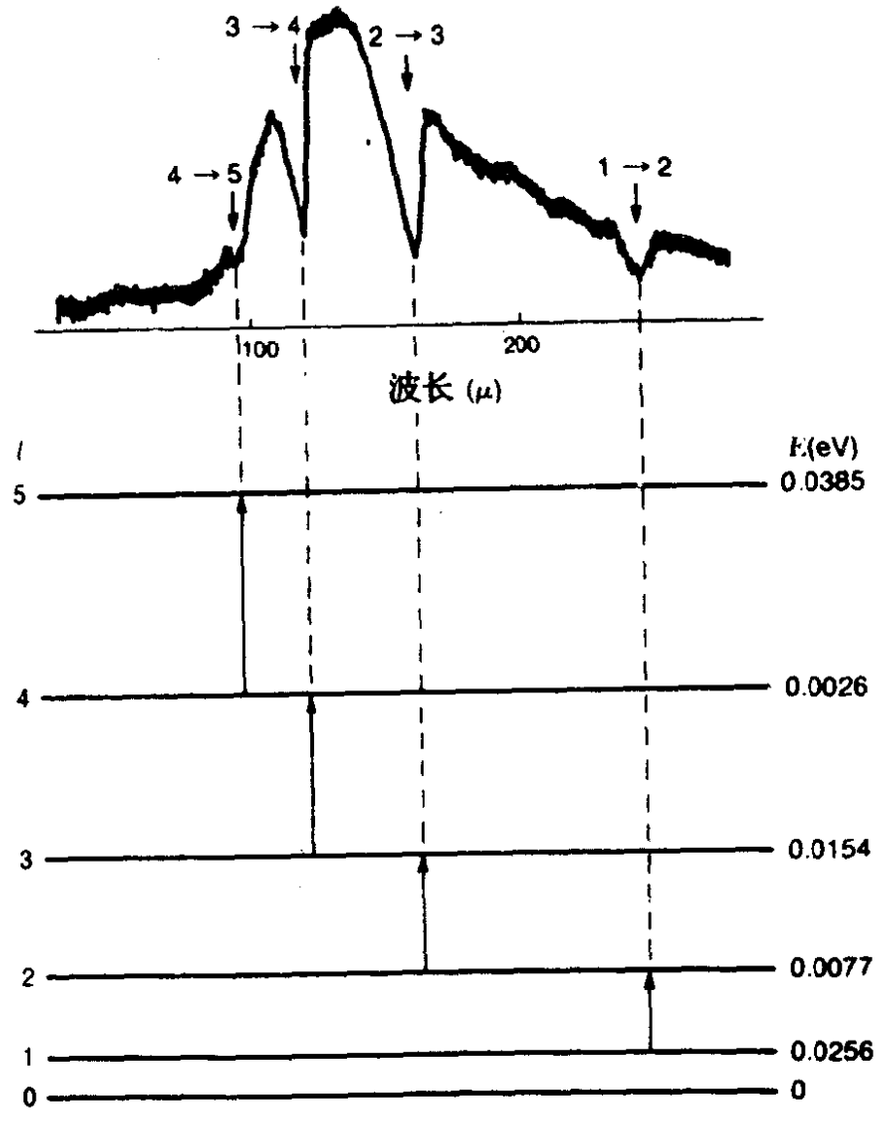


图 11-6 HCl的转动吸收能谱(上图)及其能级跃迁(下图).[光谱取自D. Bloor 等人的论文，载于 Proc.Roy.Soc. A 260,510 (1961).]

谐函数$Y_{l,m}(\theta,\phi)$，而$(L^2)_{符}$的本征值是$l(l+1)\hbar^2$：

$$(L^2)_{符}\ Y_{l,m}=l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}=2Mr_0^2E_{转}\ Y_{l,m}$$

以$Y_{l,m}$通除之，得到

$$2Mr_0^2E_{转}=l(l+1)\hbar^2$$

或者

$$E_{转}=\frac{l(l+1)\hbar^2}{2Mr_0^2} \tag{11-16}$$

式（11-16）是个异常简洁的叙述，下面就不难把它推广到一

大类分子去了.

式（11-16）告诉我们，转动能级的能量正比于0，2，6，12，20，……等数，而相邻能级（用下标l表示）的间距为

$$\Delta E_l = E_l - E_{l-1} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2Mr_0^2} - \frac{(l-1)l\hbar^2}{2Mr_0^2} = \frac{l\hbar^2}{Mr_0^2} \tag{11-17}$$

转动能级间距随l的有规则的增加，与振动能级的理论上等间距(式4-22)，是有着明显的差别的（在它们都以一维谐振子为模型的近似情形下）.

倘若认为距离r_0为已知，那么式（11-16）便会在没有可调节常数的情形下，预示出转动态的能量来．在实际研究工作中，这项结果通常是反过来应用的，即利用转动能级间距的光谱数据来推断r_0值（双原子分子中两核间的距离）.我们则利用已知所有这样的间距都为1 Å的量级(约是原子半径的两倍)，而由式(11-17)来估得能级间距的数量级．对HCl分子，使$r_0 = 1$Å且$M = 1.67 \times 10^{-24}$g(质子的质量)，得

$$E_l - E_{l-1} = (6 \times 10^{-15}\text{erg})\,l = (4 \times 10^{-3}\text{eV})\,l$$

图11-6出示了HCl分子转动能级的一些实测结果.观测到的跃迁能量都是10^{-2}eV的量级，与上述的粗略估算相符．在分子光谱学中，最惯常的作法是，实验时让“白的”(即连续的）红外辐射穿过气体试样，并找出强烈吸收了辐射的诸波长．若仅涉及纯转动态，则所对应的诸量子跳跃，就是分子从一组转动态中的各个态，以式(11-17)能量间隔的量子能量，向较高的次一态跃升．在此情形中，入射辐射的平均波长约为150μ（=0.15mm)，相应的频率约为2×10^{12}Hz.这处于很长的红外波长或者极短的微波范围．此实验中的初级连续谱源为白光源（高压汞灯)，并经过严格滤光，使得通过的辐射只限于感兴趣的波长范围.

图11-6把观测到的吸收波长，与HCl分子转动能级间跃迁联

系起来了，而表11-3中的数据则作了这样的分析，使其示明何以相继能级($l-1$到l)间的量子跳跃，恰如式(11-17)所要求的那样，具有正比于l的频率（或能量）的.

表 11-3 HCl中的转动跃迁(吸收光谱)

跃 迁 $l-1\to l$	λ (μ)	$\nu=c/\lambda$ (10^9Hz)	ν/l (10^9Hz)	λl (cm)	$h\nu$ (eV)
(0 → 1)*	(479)	(626)	(626)	(0.0479)	(0.0026)
1 → 2	243	1235	618	0.0486	0.0051
2 → 3	162	1852	617	0486	0.0077
3 → 4	121	2479	620	0.0484	0.0103
4 → 5	96	3125	625	0.0480	0.0129

* 此项跃迁在图11-6中并未示出.

转动能级的能量间隔，与第十章开头处讨论的原子中电子状态之（磁）精细结构裂距有着相同的数量级．而双原子分子振动能级的典型问题，却要比这大50倍，尽管它仍远小于发射可见光谱光子（来自原子中的电子在两主能级间的量子跳跃）所相应的能量变化.

运用转动能级的定量数据，可以导得HCl中的核间距r_0之更佳值．对$l-1$到l的跃迁来说，由式（11-17)有

$$\Delta E_l = h\nu = \frac{l\hbar^2}{Mr_0^2}$$

所以

$$r_0^2 = \frac{\hbar^2}{hcM}\lambda l = \frac{\hbar}{2\pi cM}\lambda l \qquad (\lambda = 波长 = c/\nu)$$

代入基本常数值，得

$$r_0^2 = (3.36\times 10^{-15}\lambda l)\,\mathrm{cm}^2$$

而由表11-3，有

$$\lambda l = 4.83\times 10^{-2}$$

因而

$$r_0^2 = 1.62 \times 10^{-16}\,\mathrm{cm}^2$$

$$r_0 = 1.27\,\text{Å}$$

实验的精确结果，给出了具有所期望数量级的r_0值．前已指出，这类实验对研究分子的结构和尺寸是非常有用的．

双原子分子的转动　前述分析的主要不足，在于限定了双原子分子中的一个原子是如此之重，以致可视作是固定不动的．这当然不是很得当的，而有的时候，我们倒需要把理论应用于这样的分子，其中诸原子的质量都差不多，或者甚至是相等的．简而言之，我们需要研究分子中诸原子相对于它们质心的运动[①]

为了分析诸如转动和振动这样的内部运动，可把质心当作固定的原点．事实上，早在第四章就已用这种方法研究过二体的振动了．双原子分子是由质量为M_1和M_2，距离质心分别为r_1和r_2的两个原子所组成（图11-4).把这分子看作是刚性转子，便有

$$r_0 = r_1 + r_2$$

$$L = M_1 v_{1t} r_1 + M_2 v_{2t} r_2$$

$$E = \frac{1}{2} M_1 v_{1t}^2 + \frac{1}{2} M_2 v_{2t}^2$$

此处v_{1t}，v_{2t}是各该质量相对于质心的（横向）速度．而按照质心的定义

$$M_1 r_1 = M_2 r_2$$

利用这些式子即可导出下述结果（你当自行予以验明)：

$$E = \frac{M_1 + M_2}{2M_1 M_2} L^2 = \frac{L^2}{2\,\mu r_0^2}$$

---

① 说得再根本些，我们所涉及的是二体系统问题，它的运动也和经典力学中一样，要分成(a) 两部分相对于质心的运动，以及(b) 质心的平动．在没有净外力的情形下，质心作匀速运动，因此我们可以从一个惯性系来分析分子内部的运动，而质心则相对于此惯性系是固定不动的．请参阅本丛书《牛顿力学》卷本．

此处 $\mu=M_1M_2/(M_1+M_2)$ 乃是二粒子系统的折合质量（见§4-4）. 这样，就得到了一个形式上等同于前节中的单粒子方程. 很容易证明（见习题），把内部运动和总体运动分开，从而导得上述的内部运动描述，这对量子力学的分析也是完全成立的.

把量子化条件用于 L^2，就有

$$E=\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_0^2} \tag{11-18}$$

这种形式的结果，能够应用于任何双原子分子的转动能级系统，而不必顾及两原子的相对质量如何.

双原子转子绕其质心的转动惯量 I 之表达式，出现在式(18-18)右端的分母中，即

$$I=M_1r_1^2+M_2r_2^2=\mu r_0^2$$

于是，代入式（11-18）就得

$$E=\frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} \tag{11-19}$$

由于采用了适于推广的转动惯量形式，故而式（11-19)就能应用于任何一种刚性分子了.

转动-振动光谱 实际上，呈现在图11-6和表11-3中关于HCl的数据，并不是最容易从实验上获得的一种. 双原子分子的纯转动跃迁是很难观测到的，因为这些量子跃迁所对应的辐射，落在电磁谱的尴尬的范围内，它的频率，比微波技术容易达到的是过高了，而比起光学（红外）光谱学来却又嫌太低了. 因而，关于转动能级的大多数知识，都是从观测既有转动能级又有振动能级变化的那些跃迁中得来的. 前已说过，振动能级的间距相对地要宽些.（正是这个原因才使得转动从振动中分离出来是有意义的.）而对应于相邻振动态之间跃迁的光子能量，则落在光谱学方法容易达到的红外区域内. 对此，再加上转动跃迁，结果便得到了组合的转动-振动光谱. 这些组合跃迁所涉及的状态能量，作为一级

近似，可由振动能和转动能之简单和给出；即

$$E_{n,J}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0+\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_0^2} \tag{11-20}$$

此处的转动量子数，我们用符号J替换了l，这是分子光谱学中惯用的记法.

最通常观测到的转动-振动光谱，是由振动态$n=0$和$n=1$之间的跃迁产生的. 每一条观测到的吸收线，代表着属于$n=0$态的一个转动能级和属于$n=1$态的另一转动能级之间的跃迁. 然而，实际上有个所谓的选择定则（将在第十四章作进一步的讨论），把这种情形下的可能跃迁，限定为J改变± 1的跃迁. 因此，观测到的光谱诸谱线之频率为（见图11-7）

$$\nu_{J,J-1}=\nu_0\pm\frac{h}{4\pi^2\mu r_0^2}J \qquad (J=1,2,3\cdots) \tag{11-21}$$

此处的频率$\nu_0(=\omega_0/2\pi)$表征着纯振动的跃迁. 于是，完整的转动-振动频谱，便是以ν_0为中心的一组等间距谱线（虽然在ν_0本身处并没有谱线）.在实验室中，这些光谱几乎总是用吸收法来研究的，此法已在讨论HCl分子的纯转动光谱时描述过了. 图11-8示出了这种结果的一个很好的例子.

大家看到，依式（11-21）转动-振动光谱中相邻谱线的间距为

$$\Delta\nu=\left|\nu_{J+1,J}-\nu_{J,J-1}\right|=\frac{h}{4\pi^2\mu r_0^2} \tag{11-22}$$

表11-4列出的一些$\Delta\nu$值数据，是研究了几种分子的转动-振动光谱而得出的，此外，还有由式（11-22）推出的相应的核间距r_0之值.

对转动-振动光谱的修正 以上的简单解说略去了许多特性，而这在转动-振动态的精确理论和分析中，则是必须予以考虑的. 最重要的一点是，那支配着振动的势能曲线（图11-5）并不是谐振子完全对称的抛物型势能，而是从平衡位置起，当减少原子间

距时，曲线上升得比增大间距时要更陡一些.因此，振动能级就偏离了简谐振子的能级，而两核之间的平均距离（曾被取作等于平衡距离r_0），便要随振动态而变了．具体说，有效间距（现在改写为r_n，以表明它取决于振动态的）随着n的增加而增大．结果，转动能就受到了影响，因为必须用r_n来代替式(11-16)和式(11-21)中的r_0．于是，当计算转动-振动光谱中量子跳跃的能量时，就得对不同的n在式(11-21)中使用不同的r_n值．

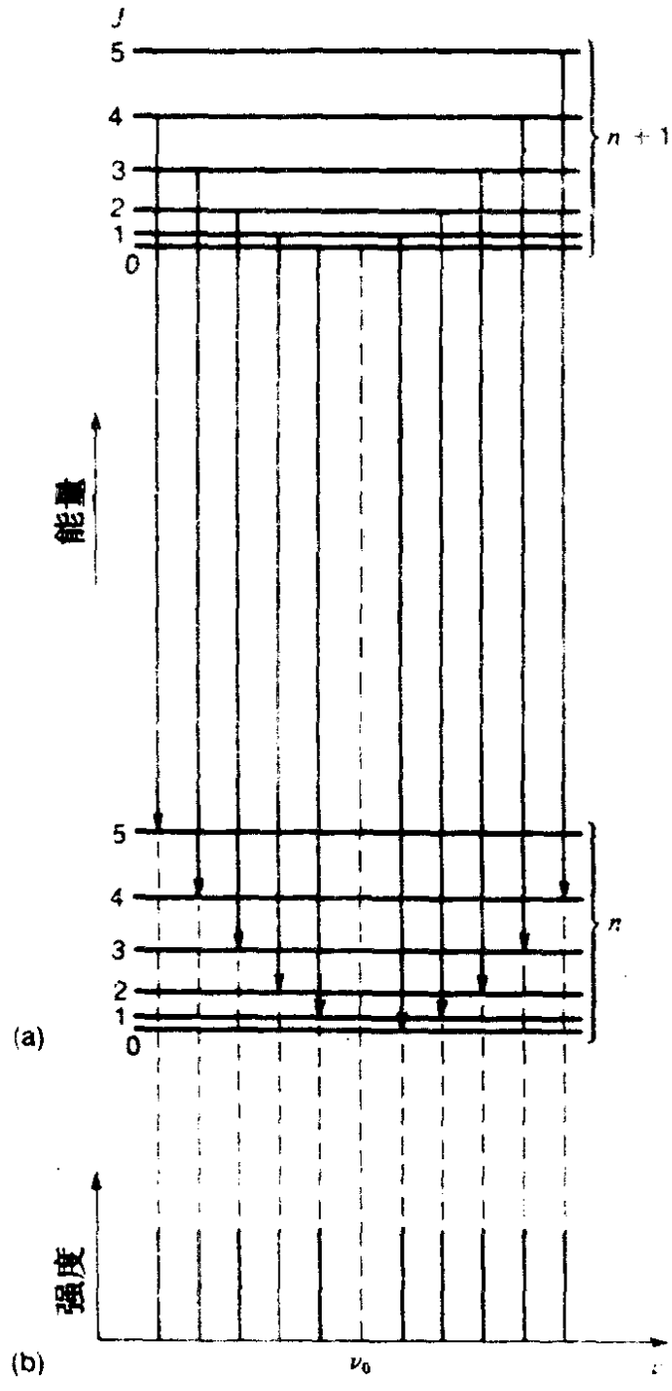


图 11-7 (a)双原子分子转动-振动光谱中的跃迁，(b)所得光谱（见图11-8）的示意图．

作为本节的结束，我们来谈一下纯转动态的一种神奇而又非常之美妙的特性．在由弹簧连接起来的两物体的经典系统中，当转速增加时，弹簧就伸长了．双原子分子尽管并不依从于经典的描述，却是个完全类似的系统．这“弹簧”(分子里原子之间的作用力）虽是极其刚性的，但并不是无限的刚性，而在灵敏度很高的纯转动光谱测量中，它确实显现出了微小的离

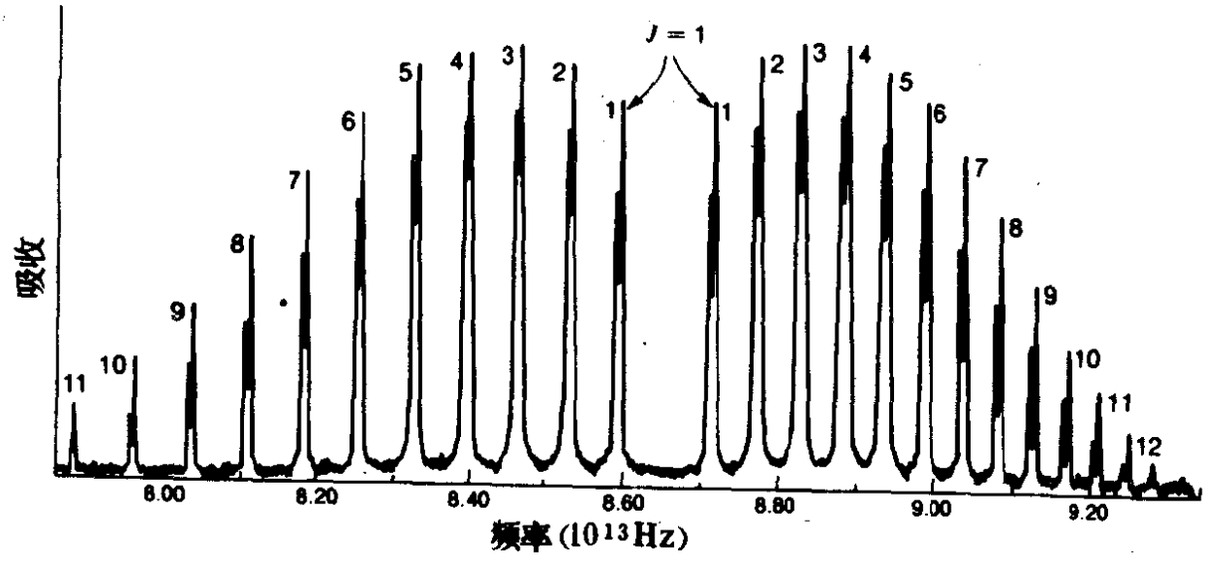


图 11-8 HCl的转动-振动光谱.这是吸收光谱,测量的是穿过气体后的辐射,而不是气体发出辐射的发射光谱(图11-7b).注意,每个峰都是双峰,这是因为有两种不同的HCl分子,一种是较大丰度的氯同位素(Cl^{35}),另一种则是较小丰度的同位素(Cl^{37}).[T. Faulkner和T. Nestrick的数据,仿P. A. Tipler: *Foundations of Modern Physics*(1969年纽约Worth Publishers, Inc.版)第375页复制.]

表 11-4 从转动-振动光谱得到的原子核间距

分 子	折合质量 (u)	$\Delta\nu(\nu_{0\to1})$Hz	r_0(Å)
CO	6.85	1.16×10^{11}	1.13
NO	7.47	1.02×10^{11}	1.15
HF	0.95	12.6×10^{11}	0.92
HCl	0.97	6.5×10^{11}	1.27
NaCl	13.9	0.13×10^{11}	2.36

心伸长.这即是说,就某个振动态(n)而言,原子间距r是随转动量子数J而增大的.你当会料到,这并不限于双原子分子,从线型三原子分子OCS(硫化羰)上也已获得了一些精采的数据.OCS分子在几何上是线型的,因而在动力学上就类似于双原子分子.表11-5示出了这种分子的转动惯量I依赖于转动跃迁的情

表 11-5 OCS 分子中的离心伸长（吸收光谱）

跃　迁 $(J \rightarrow J+1)$	$\nu(10^{10}\mathrm{Hz})$	$I(10^{-38}\mathrm{g \cdot cm^2})$
1 → 2	2.432592	1.379450
2 → 3	3.648882	1.379454
3 → 4	4.865164	1.379459
4 → 5	6.081408	1.379468

引用M. W. P. Strandberg 和 M. Lipsett

况，其值就是从这种跃迁中推算出来的[①]．人们欣喜地发现，在全是这种本征态和波函数的语言当中，诸如离心力这样一些具体而形象的概念居然还会有它们的位置．

现在，我们已经有了分析更杂复分子的转动能态所需之基本装备．在同实验进行比较后，就会对这些物理系统给出具有丰富信息的结果来．然而，我们得就此止步了，以便回过头来研究原子．我们已经探讨过原子中电子的轨角动量，现在就来看看电子自旋在该系统的总角动量中，所起的作用如何．

§ 11-4 自旋角动量

仅用轨角动量不足以描述原子　轨角动量的分析，对于描述分子的转动乃是一项有力的工具．然而，仅有轨角动量，却并不能对原子中的角动量提供出完整的描述．尤其是它不能解释使用铯的斯特恩-革拉赫实验最明显的特性：当存在横向磁场梯度的时候，铯便分裂成为两束了．

大家知道，对于任一轨角动量量子数 l 的值，都有 $(2l+1)$个

① 因为表11-5中的每种跃迁都涉及两个不同转动态（起始和终了）的I值，故此处列出的每种情况的值，只是两态之间的一种平均值．尽管如此，I随J而变的一般趋势，仍被正确地指出来了．

适合的L_z本征值，也就是L 相对于某方向有$(2l+1)$个取向．因为l是整数(§11-2)，所以不同取向的数目总是奇数：1，3，5，7，……．但从斯特恩-革拉赫实验中得出的肯定证据表明，铯原子束(或者在斯特恩-革拉赫原始实验中的银原子束）受不均匀磁场的作用只分裂成两个分量．这意味着，磁偶极子相对于z轴只有两种可能的取向，因而角动量的z分量就只有两个特定的量子化值了．这跟仅用轨角动量时，l为整数值所预言的奇数个取向不符．

电子自旋　为了对出现偶数个z态的情形作出说明，人们便大胆地提出，角动量的z分量也能是$\hbar$的半整数倍(如§10-4中所提的)．具体说，1925年乌仑拜克和古斯密特[①]（他俩当时是研究生）提出的假设是，电子的内禀自旋是由等于1/2的自旋量子数s来表征的．乌仑拜克和古斯密特认识到，只要假定$s=1/2$，那么电子自旋就能够类比于轨角动量来描述．于是，由$2s+1$值所规定的在某z轴上之可能投影数目，就等于2了．进而，类比着$L^2=l(l+1)\hbar^2$和$L_z=m_l\hbar$即可写出[②]

$$S^2=s(s+1)\hbar^2=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2=\frac{3}{4}\hbar^2$$
$$S_z=m_s\hbar=\pm\frac{1}{2}\hbar \tag{11-23}$$

和角动量量子数l具有众多的值大不一样，每个电子的自旋量子数s只有单一的值$s=1/2$，因为它乃是电子内禀性质的量度．结果，z分量的量子数m_s就只取两个值了：$m_s=\pm 1/2$．

电子自旋和斯特恩-革拉赫实验　现在能够解释斯特恩-革拉赫实验的结果了，只要我们假定银原子和铯原子中的净轨角动量

① G. E. Uhlenbeck and S. Goudsmit, Neturwiss 13, 953(1925); Nature 117, 264(1926).

② 从此，我们用m_l和m_s中的脚标来区别轨角动量和自旋角动量的量子数．

为零，并且，所观测到的磁矩和角动量都只是起因于一个电子的自旋．大家知道，银（$Z=47$）和铯（$Z=55$）两者都有奇数的原子序数值，因而有奇数个电子．这些原子的角动量性质，可在下述假设下得到完美的说明：在每个原子中，尽可能把具有等量而反向的轨角动量和自旋角动量的电子配成对，而使余下未配成对的一个电子（即价电子）处在 $l=0$ 的轨角动量状态．在这情形下，原子作为整体便具有对应于单一电子自旋的净角动量和磁矩了①．我们将在第十三章对多电子原子的状态进行更充分的研究．

电子的自旋磁矩　斯特恩-革拉赫实验以及许多其它方面的证据表明，所测得的电子自旋磁矩，差不多正好是一个玻尔磁子．前已在§10-4中示明，玻尔磁子（$\mu_B=e\hbar/2M_ec$）这么大小的磁矩，半经典地说，是跟 $\hbar$ 这么大小的轨角动量相伴随的．并由此得知．磁矩对角动量的比值（回磁比），对电子自旋而言大约是轨道磁性的两倍．现在可以把这些结果说得更明白些了．具有由量子数 m_l 所表征的轨角动量 z 分量的电子，其相应的磁矩 z 分量为

$$\mu_z=-m_l\mu_B \quad \text{（轨道）} \tag{11-24}$$

（负号来自电子带负电．）但是，由自旋所引起的磁矩 z 分量则为②

$$\mu_z=-g_s m_s \mu_B \quad \text{（自旋）} \tag{11-25}$$

---

① 这里略去了原子核的贡献．它可以再提供等于 $\hbar/2$ 之倍数的角动量，但这几乎不影响磁性，因为（如§10-4中所注明的）原子核的磁矩太小了．

② 电子自旋，是乌仑拜克和古斯密特于1925年作为一种实用的假说提出来的，1928年才由狄拉克作了理论上的描述[P. A, M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A 117, 610 (1928)]．而易于阅读的近代解说和参考，可看Chalmers W. Sherwin: *Introduction to Quantum Mechanics*（1959年纽约Henry Holt and Co. 版）第十一章．狄拉克的原始理论所预言的 g 因子 g_s 正好是 2．而最近的实验和理论的发展所给出的值为 $g_s=2.00231911\pm0.00000006$．[见于D. T. Wilkinson and H. R. Crane, Phys. Rev. 130, 852(1963)，以及A. Rich, Phys. Rev. Letters 20, 967 (1968); 30, 1221 (1968).]

此处的“g因子”g_s，是十分接近于2的.

§11-5 自旋-轨道耦合能

上一节讲过，铯束被横向磁场梯度分裂成两个分量（§10-3）说明，基态铯原子的总角动量，是由自旋为1/2以及轨角动量为零的价电子提供的. 所有其它电子（偶数）的轨角动量和自旋角动量都配成了对，因而它们的磁矩抵消掉了.

当轨角动量和自旋角动量共存于同一原子中时，由这两个角动量产生的磁矩便发生相互作用，使得相应的能级发生分裂. 粗略地说，当轨道磁矩和自旋磁矩“平行”时，系统的能量要稍高于它们“反平行”时的能量.由于导致这种能量差异的相互作用，是发生在自旋和轨道的电子结构之间，所以这种相互作用就叫做自旋-轨道耦合，或者L-S耦合.

可以利用玻尔模型来对单个电子的自旋-轨道耦合能的数量级，作出简单的半经典的计算. 假设，具体地说，一个电子以一个单位的角动量绕着质子运转.(你当记得，在玻尔理论中，这乃是轨角动量的最小可能值.)于是有

$$M_e v r = \hbar$$

现在，设想我们自己是坐在电子上的，于是便看到质子在以速率v描绘着半径为r的轨迹. 这表现为一个环流I，它等于$ev/2\pi r$，并在电子处产生一个磁场. 按照这种经典算法，磁场强度便是

$$B=\frac{2\pi I}{cr}=\frac{ev}{cr^2}(\text{cgs}) \qquad \left[\frac{\mu_0 I}{2r}=\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{ev}{r^2}(\text{SI})\right]$$

把v用玻尔值$\hbar/M_e r$（§1-12）[①]代入，就有

$$B=\frac{e\hbar}{M_e c r^3}=\frac{2\mu_B}{r^3}(\text{cgs}) \qquad \left[\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{e\hbar}{M_e r^3}=\frac{\mu_0\mu_B}{2\pi r^3}(\text{SI})\right] \tag{11-26}$$

① 原文为（§1-7）. ——译者注.

已知 r 为 1 Å的量级，倘若使用此值以及式(10-8)所给的 μ_B 值，则得

$$B = 2 \times 10^4 \mathrm{G} = 2 \mathrm{T}$$

那么，电子的自旋磁矩就会有能量了，取决于它在这个颇强的磁场中的方位如何．于是，自旋-轨道耦合能就可以很简单地表述为，电子自旋磁矩在轨道动量引起的磁场 B 中所具有的势能。这势能为

$$\Delta E = \pm \mu_B B$$

式中之正负号，对应着自旋“平行”或“反平行”于**B**的两种可能取向．如上所述，$B = 2 \times 10^4$G故得

$$\Delta E = \pm 2 \times 10^{-16} \mathrm{erg} = 10^{-4} \mathrm{eV} \qquad (11\text{-}27)$$

这个能量差，比起原子中受激态对基态的能量差(几个电子伏特)来说，要小得多．然而自旋-轨道耦合对于原子光谱中称作精细结构的部分来说，却有着重要的贡献．

为了把式(11-27)的预言同实验相比较，就需要从实验上测出一对单电子态之间的精确结构能量间隔，而这对单电子都有着一个单位的轨角动量，但自旋磁矩却有着相反的取向．最简单的情形应该是氢了．在此，当把玻尔理论分析结果同真实情形相比较时，就碰到了一个有趣的困难．按照玻尔理论，氢的最低能态是有着一个单位轨角动量的．但从§ 11-2得知，有心力场中的轨角动量可取零值，且在下章中将会看到，氢的最低能态果真具有零的轨角动量．于是，氢的最低态就不会有精细结构的能量差了，因为没有东西来与电子的自旋磁矩相互作用．能够具有轨角动量的最低能态，乃是第一受激态．氢的第一受激态的精细结构间隔为 0.905×10^{-4} eV．这与上面估算的数量级相同.(实际上，氢的精细结构还至少包括了两种相对论效应的贡献，其大小与 L-S 耦合相当.)

自旋-轨道耦合的另一个例子，是有名的钠光谱 D 双线（§

10-1及图10-1)，在钠中，单个价电子处在一系列满壳层以外很远的地方（这在第十三章中将作更多的讨论），因而其品性颇像氢中的电子．这里又是最低态的 $l=0$，而第一受激态则有 $l=1$．此时，在两个初始的 $l=1$ 态之间，精细结构产生了 21.4×10^{-4} eV 的能量间隔．这比上面所预言的要大10倍．

§ 11-6 总角动量的形式论

当原子同时具有轨角动量和自旋角动量时，自旋-轨道相互作用就把两者耦合成一个合成的总角动量．这用类似于只有轨角动量时的矢量模型来描述，就很简单了①．按此模型，电子的总角动量是用量子数 j 来表征的．对任何非零的 l 值，j 的可能值为

$$j=l\pm1/2$$

（由于 j 必须总是正数，所以 $l=0$ 时就只有 $j=1/2$．）请注意，两个相邻的 l 值，总能得出相同的 j 值．例如 $j=3/2$，就可以从 $j=1+1/2$ 或者 $j=2-1/2$ 得到．

至于总角动量的平方量值，由下述关系给出：

$$J^2=j(j+1)\hbar^2 \tag{11-28}$$

而 **J** 在预定的 z 轴上的分量则为

$$J_z=m_j\hbar \tag{11-29}$$

此处 m_j 可从 $-j$ 到 $+j$ 以1为阶跃地取值．例如，倘若 $l=1$，便有 $j=3/2$ 或 $j=1/2$．对 $j=3/2$，则 m_j 的可能值是 $-3/2,-1/2,+1/2,+3/2$．而对于 $j=1/2$，m_j 的值就只是 $\pm1/2$ 了．

如果在原子结构分析中，必须含有多于一个未配对的电子，

① 这里只叙述总角动量的性质而未予证明．对此结果（接近于只有轨角动量时的结果）的论证，可参阅 E. Feenberg and G. E. Pake: *Notes on the Quantum Theory of Angular Momentum*（1953年麻省里丁城 Addison-Wesley 版）．

那么，理论和实验结果都要比这里分析的更为复杂些．在下一章，我们不去研究这类问题了．而要回过头来，对氢的库仑模型进行完整的研究．而作为这方面研究之基础的，乃是式(11-13)对束缚在有心场中的电子所列出之 $L^2=l(l+1)\hbar^2$ 及 $L_z=m_l\hbar$ 的那些容许值．的确，与角度有关的氢原子波函数，业已求得为球谐函数(式11-11)．因此，氢的能量以及完整的波函数，就可从与径向有关的波函数而得到了（式11-12）．

附录：球面坐标系中的薛定谔方程

在直角坐标系中，与时间无关的三维薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi+V\psi=E\psi$$

利用拉普拉斯算符 ∇^2，得此方程与坐标系无关的表达式：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+V\psi=E\psi \qquad (11\,A-1)$$

在直角坐标系中，梯度算符 ∇ 为下式所定义：

$$\nabla f=\hat{x}\frac{\partial f}{\partial x}+\hat{y}\frac{\partial f}{\partial y}+\hat{z}\frac{\partial f}{\partial z}$$

此处 f 为任一标量函数．而拉普拉斯算符 ∇^2 则由下式所定义：

$$\nabla^2 f=\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$$

且可表述为 ∇ 算符与其自身之标积：

$$\nabla^2 f=(\nabla\cdot\nabla)f \qquad (11\,A-2)$$

在球坐标系中，我们可从与坐标系无关的表达式(11 A-2)入手，同时顾及球面坐标系中的梯度算符为

$$\nabla=\hat{r}\frac{\partial}{\partial r}+\hat{\theta}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}+\hat{\phi}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \qquad (11\,A-3)$$

此处 $\hat{r}$、$\hat{\theta}$、$\hat{\phi}$ 为相互正交的单位矢量，分别处于 r、θ、ϕ 增

加的方向上（图11 A-1）.式(11 A-3)直接来自如下的事实，即在$\hat{r}$、$\hat{\theta}$、$\hat{\phi}$方向上的位移元，分别是dr、$rd\theta$以及$r\sin\theta\, d\phi$.于是，球面坐标系中的拉普拉斯算符就为

$$\nabla^2=\left(\hat{r}\frac{\partial}{\partial r}+\hat{\theta}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}+\hat{\phi}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$\cdot\left(\hat{r}\frac{\partial}{\partial r}+\hat{\theta}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}+\hat{\phi}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\quad(11\,A-4$$

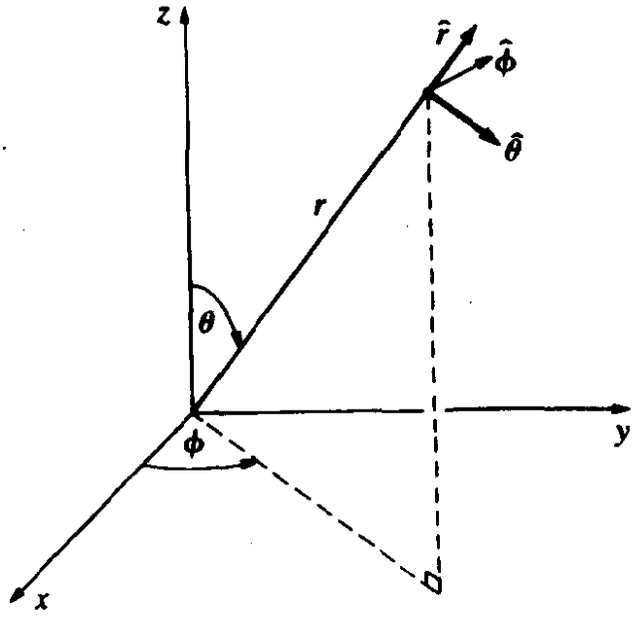


图 11 A-1　球面极坐标系中的变量r、θ、ϕ以及单位矢量$\hat{r}$、$\hat{\theta}$、$\hat{\phi}$.

但在计算此式时应当考虑到，与直角坐标系的情形不同，球面坐标系的单位矢量只是逐点定义的，它们的方向要随θ和ϕ而变.作为第一步，应当分析一下这种依赖关系.

先来考虑单位矢量$\hat{r}$.倘若保持θ和ϕ不变而改变r，则$\hat{r}$将无变化.但是倘若保持r和ϕ不变而把θ变到$\theta+d\theta$,那么矢量$\hat{r}$就要转过一个角度$d\theta$.其变化可表示为一矢量,等于$|\hat{r}|d\theta$且处于$\hat{\theta}$方向上.因为$|\hat{r}|=1$，故直接有

$$\frac{\partial\hat{r}}{\partial\theta}=\hat{\theta}$$

同样，若保持r和θ不变而把ϕ变到$\phi+d\phi$,则$\hat{r}$矢量的尖端便在$\hat{\phi}$方向上移动了$\sin\theta\, d\phi$的距离.因而

$$\frac{\partial\hat{r}}{\partial\phi}=\hat{\phi}\sin\theta$$

在考虑了其它单位矢量怎样随 r、θ 和 ϕ 而变以后，便可直接得到下列一组结果：

$$\frac{\partial \hat{r}}{\partial r}=0,\quad \frac{\partial \hat{r}}{\partial \theta}=\hat{\theta},\quad \frac{\partial \hat{r}}{\partial \phi}=\hat{\phi}\sin\theta$$

$$\frac{\partial \hat{\theta}}{\partial r}=0,\quad \frac{\partial \hat{\theta}}{\partial \theta}=-\hat{r},\quad \frac{\partial \hat{\theta}}{\partial \phi}=\hat{\phi}\cos\theta \qquad (11\,A-5)$$

$$\frac{\partial \hat{\phi}}{\partial r}=0,\quad \frac{\partial \hat{\phi}}{\partial \theta}=0,\quad \frac{\partial \hat{\phi}}{\partial \phi}=-(\hat{r}\sin\theta+\hat{\theta}\cos\theta)$$

现在把这些结果应用于式（11 A-4）. 这时，我们就让式（11 A-1)的前一个括号因子中的求导算符，作用于后一个括号因子中的每一项. 例如前一括号因子中的 $\hat{r}\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)$ 项，当作用于后一括号因子时，便是

$$\hat{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(\hat{r}\frac{\partial}{\partial r}+\hat{\theta}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}+\hat{\phi}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi}\right)$$

利用式（11 A-5）以及 $\hat{r}$、$\hat{\theta}$、$\hat{\phi}$ 是相互正交的，你应不难证实式（11 A-4）将化为下式：

$$\nabla^2=(\hat{r}\cdot\hat{r})\frac{\partial^2}{\partial r^2}+(\hat{\theta}\cdot\hat{\theta})\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}\right]$$

$$+(\hat{\phi}\cdot\hat{\phi})\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\cot\theta\frac{\partial}{\partial \theta}+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right]$$

合并同类项，且使 $\hat{r}\cdot\hat{r}=\hat{\theta}\cdot\hat{\theta}=\hat{\phi}\cdot\hat{\phi}=1$，便得

$$\nabla^2=\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2}+\cot\theta\frac{\partial}{\partial \theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \qquad (11\,A-6)$$

于是薛定谔方程式（11 A-1）就可写为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{2mr^2}\left[-\hbar^2\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial \theta^2}\right.\right.$$

$$+\cot\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\Big)\Big]+V\psi=E\psi$$

再通乘以 r，即可得到式 (11-3)-形式的方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2(r\psi)}{\partial r^2}+\frac{(L^2)_{符}(r\psi)}{2mr^2}+V(r\psi)=E(r\psi) \tag{11A-7}$$

此处 $(L^2)_{符}$ 乃是角动量平方算符．以上的推导证明，这个算符恒等于式(11-3)和式(11-7)中的符 $(\theta,\ \phi)$：

$$符(\theta,\ \phi)=(L^2)_{符}$$

$$=-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) \tag{11A-8}$$

习　题

11-1 角位置-动量测不准关系　现考虑一粒子作圆周运动，具有切向动量 p_t 和角动量 $L=rp_t$．设 Δs 为粒子在圆上的位置统计扩展量，ϕ 为粒子的角位置．

(a) 试证关系式 $\Delta s\cdot\Delta p_t\gtrsim\hbar$ 能改写成 $\Delta\phi\cdot\Delta L\gtrsim\hbar$．

(b) 对于处在氢原子某轨道上的电子来说，此关系式在确定电子的角位置上意味着什么？

(c) 试用波动力学估算一下，欲使电子的角位置能被统计地确定到六分之一弧度，则应参与叠加的波函数角动量范围如何．

11-2 球谐函数的归一化

(a) 试证，表11-2中 $l=0$ 和 $l=1$ 两情形的球谐函数是归一化的．[提示：利用 $\cos\theta$ 作为积分变量，所以 $\sin\theta=-d(\cos\theta)$．]

(b) 假定束缚态能量本征函数有如下形式

$$\psi(r,\ \theta,\ \phi)=R(r)Y_{l,m}(\theta,\ \phi)$$

此处 $Y_{l,m}(\theta,\ \phi)$ 是归一化的球谐函数．试问 $R(r)$ 归一化的条件是什么？[提示：球面坐标系中的体积元是 $dV=r^2dr\sin\theta\,d\theta\,d\phi$．]

11-3 球谐函数的正交性　上题中你证明了表11-2中的一些球谐函数的归一化．球谐函数在下述意义上也是正交的：

$$\iint Y^*_{l,m} Y_{l',m'} \sin\theta d\theta d\phi = 0 \qquad l = l' \text{同时} m = m' \text{除外}$$

(a) 试就下列三种情形证明球谐函数的正交性：

(i) $l = 0$，$m = 0$；$l' = 1$，$m' = 0$

(ii) $l = 0$，$m = 0$；$l' = 1$，$m' = 1$

(iii) $l = 1$，$m = 0$；$l' = 1$，$m' = -1$

[提示：还是要利用$\cos\theta$作为积分变量，因而$\sin\theta d\theta = -d(\cos\theta)$.]

(b) 现考虑下列两个在相同束缚势能中的能量本征函数之正交性：

$$\psi_1 = R_1(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

$$\psi_2 = R_2(r) Y_{l',m'}(\theta, \phi)$$

(i) 倘若或是$l \neq l'$或是$m \neq m'$，则不管R_1和R_2的形式如何，两个波函数都是正交的. 这是对的还是错的？

(ii) 倘若$l = l'$且$m = m'$，试问R_1和R_2正交性的条件是什么？

11-4 有心势场中的径向函数

(a) 正如所知，对于在有心势场中的粒子，薛定谔方程所容许的乘积解为$\psi(r) = R(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$.(见式11-8、式11-12以及式11-14.)试证，对于径向函数$u(r) = rR(r)$的方程，取决于l而并不取决于m.

(b) 现考虑一个能量为E、角动量为$\mathbf{L}$的经典粒子，在有心势场中运动. 轨道的大小和形式取决于E和$\mathbf{L}$. 试问，轨道的大小或者形状是否也取决于$\mathbf{L}$的方向？

(c) 再次考虑量子力学问题. 假定l为已知. 试问，对应于径向方程的每一个$u(r) = rR(r)$解，有多少个独立的本征函数？注意，所有的有心势场都有这种“m简并性”.

11-5 (L^2)符与(L_z)符的交换性 在第十章中证明过，算符(L_x)符和(L_y)符不可交换，而满足下述关系[式(10-23)]：

$$(L_x)\text{符}(L_y)\text{符} - (L_y)\text{符}(L_x)\text{符} = i\hbar(L_z)\text{符}$$

(a) 试利用这个关系以及由循环改换坐标记号而获得的两个类似方程，证明(L^2)符(L_z)符$= (L_z)$符(L^2)符，也就是，这两个算符是可交换的. [提示：不需要引用式(10-12)中算符的微分公式. 而可运用$(AB)C = A(BC)$，此处A、B和C均为算符.]

(b) 关于有心势场中角动量平方和角动量z分量之可能的共本征函数，(a)中所得到的结果会告诉你一些什么？

(c) 如果不将它算到底，你会认为算符$(L^2)_{符}$和$(L_z)_{符}$是可交换的吗？在有心势场中，L^2、L_z和L_x这三个量能有共本征值吗？

11-6 角动量的共本征值 Roland宣称，一个原子系统的L^2、L_x、L_y和L_z全都能同时确定下来．他的论证过程如下：

(1) $(L^2)_{符}$和$(L_z)_{符}$可交换，所以L^2和L_z能有共本征值．

(2) $(L_x)_{符}(L_y)_{符}-(L_y)_{符}(L_x)_{符}=i\hbar(L_z)_{符}$．

(3) 存在着$(L_z)_{符}=0$的诸状态．

(4) 所以(2)中的对易子等于零．

(5) 所以L_x和L_y能有共本征值．

(6) 因为x、y和z是任意选定的方向，所以，比如说，L_z和L_x也必有共本征值．

(7) 所以L^2、L_x、L_y和L_z全部能够同时确定下来．Roland是对的还是错的？倘若是对的，那么§10-7的结论有什么错误？而若是错的，则他的错误何在？

11-7 双原子分子中的核间距 一氧化碳能够吸收光谱中微波区1.153×10^{11}Hz的能量．这可归之于$l=0$和$l=1$转动态间的跃迁．试导出这个分子的核间距．计算时使用同位素C^{12}和O^{16}的质量．把你的答案与表11-4列出的结果比较一下．

11-8 双原子分子转动的半经典模型

(a) 转动惯量为$I=\mu r_0^2$的经典转子，必须以多大的角频率ω转动，才能具有$L=\sqrt{l(l+1)}\hbar$的角动量？$\hbar\omega$对由量子力学分析得出的能量间隔(E_l-E_{l-1})之比值如何？

(b) 倘若一分子转子含有两个原子，彼此相隔r_0且有质量m_1和m_2[所以$\mu=m_1m_2/(m_1+m_2)$]，则在$l=1$转动态的半经典图象中，该原子的速率v_1和v_2如何？试用§11-3中得出的r_0值，对HCl分子中的H和Cl原子计算其结果．

11-9 OCS分子的离心伸长 请考虑表11-5中所列的OCS分子的数据．试用同位素O^{16}、C^{12}和S^{32}，并假定三个原子是等间隔地处在一直线上的，由表中所给的转动惯量值，算出相邻原子的间距．把结果跟表11-4中一氧化碳的值作一比较．在表11-5数字所反映的离心力作用下，这些键伸长了多少？答案要以费密为单位[1费密$=10^{-13}$cm，与原子核的尺寸相当]．

11-10 氢原子作为双原子分子？ 原子质量不相等的双原子分子所适用的能级方程(式11-18),为什么不应用于构成氢原子的电子-质子系统?

11-11 量子力学中的质心分离法 质量为m_1和m_2处于$\mathbf{r}_1$和$\mathbf{r}_2$的两个粒子，彼此相互作用，但不受外力．这个系统的与时间无关的薛定谔方程是

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2\right)+V(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)\right]\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=E\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$$

此处（举例说）∇_1^2只对第一个粒子的位置坐标取导数．

(a) 试证，上式中的动能算符可写成如下的形式：

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2$$

此处M是总质量，μ是折合质量，$\mathbf{R}$是质心的位置，而$\mathbf{r}=\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1$乃是两粒子的相对位置.[提示：运用链式法则只求出对x坐标的导数，然后借助对称性来得出对y和z的结果.]

(b) 用坐标R和r写出薛定谔方程,并证明它允许有乘积解$\psi(\mathbf{r},\mathbf{R})=\psi_R(\mathbf{R})\cdot\psi_r(\mathbf{r})$.记住$V=V(\mathbf{r})$.用$E_R$表示$R$方程中的本征值，$E_r$表示$r$方程中的本征值．写下把总体方程分离开来的两个方程式．试问E、E_R和E_r的关系怎样?

(c) 试通过对两个（虚构的）单一粒子的描述，来解释(b)中得出的两个分离了的方程式．

11-12 转动-振动光谱的分析 按照式(11-21)(§11-3),分子的转动-振动光谱中的谱线频率应为

$$\nu_{J,J-1}=\nu_0\pm\frac{h}{4\pi^2\mu r_0^2}J$$

此处+号对应于，J为较高振动能级之转动量子数时的跃迁，而－号，则是J为较低振动能级之转动量子数时的跃迁.参阅图11-8所示的HCl实验光谱.

(a) 读出记为$J=1$的两谱线波长．按上述公式，它们的频率差等于$h/(2\pi^2\mu r_0^2)$．试用它导出核间距r_0的值(利用从H和Cl原子已知质量所算出的折合质量μ值)．把结果跟§11-3中图11-6所示的纯转动光谱定出的值1.27 Å作比较．

(b) 试根据图11-8的完整光谱，对所示的全部谱线作出$1/\lambda\sim J$的图

线．它与理论预言相符得如何？

(c) 人们有理由认为，对于不同振动态下的转动态，平均的核间距r_0是不同的．(为什么？)回到式(11-20)，试在此假设下导出$\nu_{J,J-1}$的修正式．验核一下它是否导致对实验数据更为满意的分析．或者，是(b)中所作的图线提出了对简单理论的某些其它修正？

11-13 *电子作为旋转着的牛顿球？* 所有为说明电子自旋而设计的牛顿电子模型都不合格，不仅因为有量子效应，而且也因为它与狭义相对论不符．倘若让它具有$\hbar/2$量级的自旋角动量，试通过计算旋转着的牛顿球(具有半径等于经典的电子半径e^2/mc^2以及均匀的质量密度以使$I=\frac{2}{5}mr^2$)之周缘速率，证明相对论必须起着重要的作用．把所需的周缘速率跟光速作比较．

11-14 *电子自旋进动的速率* 已知电子具有$\hbar/2$的内禀角动量，以及约为一个玻尔磁子($\mu_B=e\hbar/2M_ec$)的磁矩．

(a) 按照经典动力学方程$\boldsymbol{\mu}\times\mathbf{B}=d\mathbf{L}/dt$(磁转矩＝角动量变化率)，试计算在具有地磁场量级即约为1 G($=10^{-4}$ T)的磁场中，电子自旋的稳定进动速率会是多少？

(b) 在同样的基础上，试计算电子自旋进动的角速度，若磁场等于$2\mu_B/a_0^3$，此处a_0为玻尔半径．(在§ 11-5已知，这被认为是原子内部磁场的数量级)．

(c) 把(b)的结果跟玻尔的氢模型中第一轨道的轨道角频率作一比较．

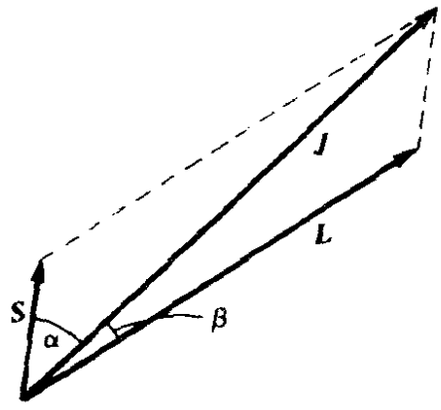
11-15 *自旋-轨道耦合和光谱的精细结构* 磁偶极子$\boldsymbol{\mu}$在磁场$\mathbf{B}$中的势能等于$-\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B}$．对原子中的电子而言，这能量来自电子自旋磁矩同它所在处的平均原子磁场之间的相互作用．

(a) 根据电子自旋角动量在$\mathbf{B}$方向上是量子化的($\pm\frac{1}{2}\hbar$)，试证，由$\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B}/\hbar$所定义的角频率，等于经典计算所得进动频率的一半，象前一题那样．(1/2因子乃是相对论效应；这里所得的结果是正确的．)

(b) 钠光谱(图10-1)D线间的频率差，来自两受激态之间的能量差，而这两个态的电子自旋，相对于原子内部场有着两种不同的可能取向．试从测得的D线波长(5889.96 和5895.93 Å)，导出造成此种分裂的原子磁场

强度.

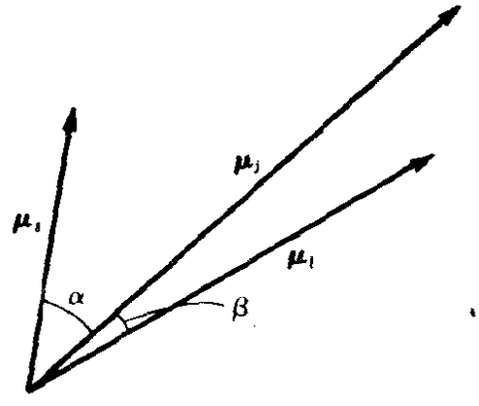
11-16 *总角动量* **J** *的状态* 更高级的量子力学理论判明，对总角动量**J**及其沿特定轴的分量，可以使用一种非常之简单的矢量模型(§11-6)，严格地类似于只有轨道动量时的情形. 附图表明，可以把长为$\sqrt{j(j+1)}\hbar$的矢量**J**，当作是由长为$\sqrt{l(l+1)}\hbar$的一个矢量**L**和长为$\sqrt{s(s+1)}\hbar=\sqrt{3}\hbar/2$的一个矢量**S**所组成的.



(a) 试就$l=2$，$j=3/2$的具体情况，画出这种矢量图来.

(b) 试定出**J**的方位，使它沿一特定轴的分量为$+\hbar/2$. 你能就**L**和**S**沿此同一个轴的分量，说出些什么呢?

11-17 *轨道和自旋组合态的磁矩* 电子自旋磁矩和轨道运动的磁场之间的磁相互作用，还能另行描述成自旋磁矩μ_s和轨道磁矩μ_l间的相互作用. 在此相互作用中，μ_s和μ_l两者绕着以合角动量**J**的方向为轴而作进动. 附图示出了这种情景. 角α和β就是习题11-16中的两角度，但由于



有自旋回磁比的额外因子2，所以两磁矩矢量为

$$\mu_l=\sqrt{l(l+1)}\mu_B,\quad \mu_s=2\sqrt{s(s+1)}\mu_B$$

此处μ_B是玻尔磁子.

(a) 利用从**L**、**S**和**J**矢量图上得出的$\cos\alpha$和$\cos\beta$值，证明沿**J**方向的合磁矩为

$$\mu_J = g_j\sqrt{j(j+1)}\,\mu_B$$

此处

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}$$

[g_j称为朗德g-因子，因为是朗德在1921年引入的.]

(b) 已知单电子态的$s=1/2$，$j=l+1/2$，试求出g_j的简化了的一般公式. 并就$l=2$，$j=3/2$的情形计算其值.

(c) 由于μ_s和μ_l绕**J**方向快速进动（见习题11-14和11-15），因而它们垂直于**J**的分量平均为零. 所以电子在外磁场中的能量移动，就简单地由$W=-\mu_j\cdot\mathbf{B}$给出. 利用(a)的结果证明，这将导致简单的公式

$$W = -m_j g_j\,\mu_B B$$

此处m_j能在$-j$和$+j$之间取整数值.

那种遵从着精确而令人折服的数学规律之美好的旧式坚固物质在哪里？约翰孙博士为了示明物质的实在性曾经踢过的那块石头，业已散逸而变为数学几率的涨散分布了.

克莱因（Morris Kline）：
Mathematics in Western Culture（1953年）

第十二章　三维系统的量子态

§ 12-1　引言

现在我们回到最简单的真实原子系统，即处于有心电场中的单电子问题上来. 为确切起见，我们让此中心电荷是个质子，由此所研究的系统便是一个氢原子了. 氢原子乃是全部物理学中描述得最准确和最完善的系统. 它的能级已从实验上测知（并在理论上作了描述），其精确性仅为基本物理常数在观测上的不确定性所限. 氢原子的组元是如此之少，以致实验和理论之间的差异，就会反映出我们对自然界基本理解上的错误，因而博得了科学界的及时关注.

§ 12-2　库仑模型

在氢中具有压倒一切重要性的相互作用，便是电子和质子间的库仑势场. 尽管对氢原子作出完整的动力学说明，还必须承认其它一些效应，尤其是相对论修正和磁相互作用，然而它们对于库仑模型能级的影响，仅及万分之一左右. 在这样的情况下，标

准的做法是（1）找出仅有库仑相互作用时的确切波函数．除不完整性而外，如此所得结果已具有令人感奋的精确性了．然后，（2）将相对论和磁相互作用近似作为对库仑模型的微小修正．

库仑模型的薛定谔方程 与时间无关的三维薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\psi+V(x,y,z)\psi=E\psi$$

[我们在第五章中首次提到了这个方程，即式(5-16)．]在第十一章[§ 11-2式(11-3)]我们讲过，为适合有心势场而用球面极坐标将此薛定谔方程改写为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{\hat{\Lambda}(\theta,\phi)}{2Mr^2}+V(r)\right](r\psi)=E(r\psi) \tag{12-1}$$

（关于这个结果的详细推导，参见第十一章的附录．）

现在开始就势能$V(r)$为氢中库仑势能这一特殊情形，来计算诸态之完整的能量本征函数及其所偕有的能量，而这些态同时也是L^2和L_z之本征态．氢中的库仑势能为

$$V(r)=-\frac{e^2}{r}(\text{cgs})\quad\left[-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}(\text{SI})\right] \tag{12-2}$$

从第十一章得知，同时为E和L^2两者的本征函数，乃是乘积函数：

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)F(\theta,\phi) \tag{12-3}$$

此处

$$(L^2)_{\hat{\Lambda}}F(\theta,\phi)=l(l+1)\hbar^2F(\theta,\phi)$$

把这个形式的ψ和L^2本征值的条件一起代入式(12-1)，就得到了氢原子中电子（质量为M）的基本径向方程[①]：

① 我们马上就要换成无量纲的变量．为避免不必要的繁复，在本章的余下部分，所有有量纲的方程和公式都只用cgs单位制．借助式(12-2)，将不难转换成SI单位．

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2Mr^2}-\frac{e^2}{r}\right](rR)=E(rR) \qquad (12\text{-}4)$$

第五章曾从式（5-19）出发求得了氢的球对称的解，而式(5-19)除了没有 l 那一项以外，就很象式(12-4)．当$l=0$时，这一项便从式(12-4)中消失了.这时即将求得的结果是一个启示，即氢原子（实际上任何球对称势场）的球对称解，是属于 $l=0$ 的.

在那次的计算中，我们曾用$u(r)=r\psi(r)$的代换把径向方程约化成等价的一维方程，那时,仅为 r 之函数的 $\psi(r)$乃是球对称的．而在目前情形下，虽然完整的波函数 $\psi(r,\ \theta,\ \phi)$可以不是球对称的，也仍可寻求相似的简化而写下

$$u(r)=rR(r)$$

有了这种代换，式(12-4)就成为单一坐标 r 的一维方程了：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(\ l+1)\hbar^2}{2Mr^2}-\frac{e^2}{r}\right]u=Eu \qquad (12\text{-}5\text{a})$$

在求解式(12-5 a)时，若能换成“天然”单位就有助于简化它．设 ρ 为以玻尔半径a_0为单位的径向距离，而 ϵ 为以里德伯能量E_R为单位的能量，则

$$r=a_0\rho=\frac{\hbar^2}{Me^2}\rho$$

$$E=E_R\epsilon=\frac{Me^4}{2\hbar^2}\epsilon$$

有了这样的代换，式(12-5 a)就变为

$$-\frac{d^2u}{d\rho^2}+\frac{l(l+1)}{\rho^2}u-\frac{2}{\rho}u=\epsilon u \qquad (12\text{-}5\text{b})$$

这可写为如下的形式

$$-\frac{d^2u}{d\rho^2}+V_{\text{有效}}\,u=\epsilon u$$

此处$V_{有效}$为有效势能，由下式所定义

$$V_{有效}(\rho)=\frac{l(l+1)}{\rho^2}-\frac{2}{\rho}\quad(无量纲形式)\qquad(12\text{-}6)$$

或者

$$V_{有效}(r)=\frac{l(l+1)\hbar^2}{2Mr^2}-\frac{e^2}{r}\quad(正常形式，V以erg为单位)\qquad(12\text{-}7)$$

式(12-7)右边第一项叫做离心势能．相应的势能也出现在经典的卫星运动方程中①．物理上讲，离心势能乃是我们只关注径向这一维的结果；当运动相对于一个与轨道粒子保持同步角速度的旋转参照系时，它就表达着角动量的效应．图12-1示出了不同 l 值

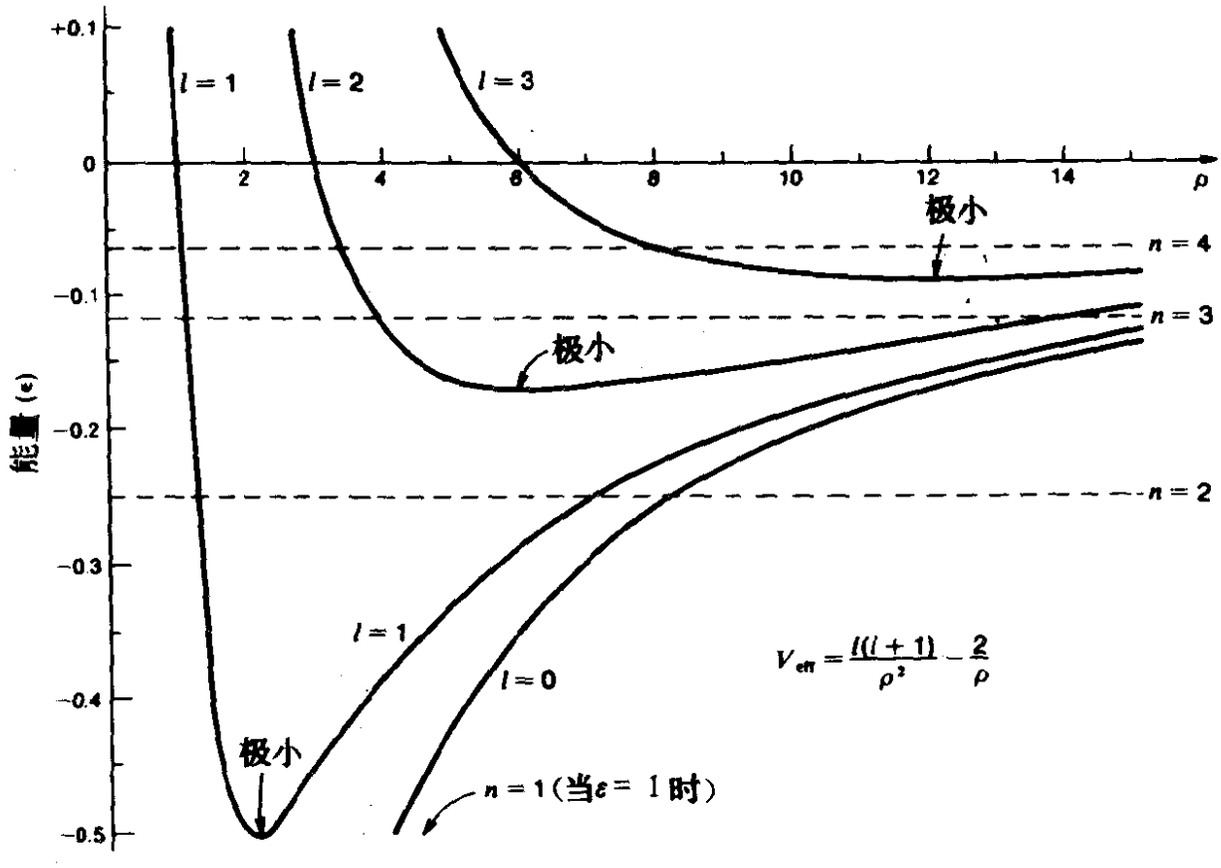


图 12-1　各种总角动量值时的氢有效势能．同时也标出了库仑模型的能级．图中标度用的是天然单位（半径以玻尔半径为单位，能量则以里德伯能量为单位）．

① 见式(11-1)，更详细的情形可参阅本丛书《牛顿力学》卷本．

时的$V_{有效}$形式．很清楚，$l=0$的有效势能，从定性上看，有别于所有其它的情形；它没有极小值，且在$\rho=0$处提供了无限大的吸引力．那些$l\neq 0$的情形则在原点处提供了无限大的斥力．因此，不必奇怪，这种形式上的差别导致了径向波函数$R(\rho)$在性质上的重大差异：那些$l\neq 0$的在$\rho=0$处趋于零，而$l=0$的则有非零的$R(0)$值，对应于电子在质子位置处有着有限的几率密度．然则这已是在展望未来了．现在，还是来解决怎样求出式(12-5)在任意非零l值时的解吧．

§ 12-3 氢的径向波函数的一般特征

极限情形下的径向解　首先，可以通过运用$\rho\to\infty$和$\rho\to 0$使式(12-5)约化为更简单的近似形式这一技巧，来获得一些有价值的信息．

在很大的半径（$\rho\to\infty$）时，库仑能（$-2/\rho$）和离心势能$[l(l+1)/\rho^2]$两者都趋近于零，于是该方程就变为

$$\frac{d^2u}{d\rho^2}=-\epsilon u \qquad (\rho\to\infty)$$

图12-1清楚地表明，束缚态只在总能量为负值时存在．所以，量$-\epsilon$是正的，则可接受的解便是

$$u(\rho)\sim e^{-b\rho}$$

此处

$$\epsilon=-b^2 \tag{12-8}$$

且b取正实数．另一可能的解$e^{+b\rho}$是物理上不可接受的，因为它在大半径时就发散了．

对于很小的半径($\rho\to 0$)来说，离心项($\sim 1/\rho^2$)就掩盖了库仑项($\sim 1/\rho$)和总能项这两者．因此，当$r\to 0$时，径向方程的极限近似形式就变为

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} \approx \frac{l(l+1)}{\rho^2}u \qquad (\rho \to 0)$$

不难验明，此方程的解或为这样的形式

$$u(\rho) \sim \rho^{l+1}$$

或为另一种的形式：

$$u(\rho) \sim \rho^{-l}$$

我们否定了这后一种形式的可能性，因为它在 $\rho = 0$ 处会使 $u(\rho)$ 趋于无限大（$l = 0$ 时除外）．甚至当 $l = 0$，倘若采用了 $u(\rho)$ 的第二种形式；则由于 ψ 中的径向因子 $R(\rho)$ 为 $u(\rho)/\rho$，在 $\rho = 0$ 处也将趋向无限大．因而在小半径处，对所有的 l 而言，我们假定 $u(\rho) \sim \rho^{l+1}$．

考虑到这些大的和小的径向距离极限形式，则可期望所求之解是以这两种极限形式为其因子而体现出来的①．

$$u(\rho) \sim \rho^{l+1} e^{-b\rho} \tag{12-9}$$

大家将会看到，在某些情况下，正是这样的式(12-9)满足了适用于所有半径的、完整的薛定谔方程(式12-5)．对于其它的情形，则需在 $u(\rho)$ 的式子中再引入一个与 ρ 有关的因子才行．

氢的容许能量　在未作进一步的数学分析之前，让我们察看一下迄今所研究过的内容．图12-2(a)示出了某个非零 l 的有效势能图线．图12-2 (b)则示出了 $u(\rho)$ 在小的和大的半径时的近似形式．我们随意假定了 $u(\rho)$ 在接近 $\rho = 0$ 处是正的，不过，必须让指数函数在大 ρ 时要从正的或负的一侧趋近于坐标轴．现在的任务，是要找出连通这两个区域之间缝隙的诸种可接受的途径．

大家知道，我们正在试着求解的薛定谔方程(式12-5)其实是一维的，因而就可引用第三章讲过的关于能量本征函数定性形式

① 严格地讲，当 ρ 变得很大时，是没有 $e^{-b\rho}$ 的形式的．但请参看 §4-3 脚注．

的知识了．不难推测，诸相继较高能量的可能本征函数，乃为图12-2下部所示具有0、1、2、……个节点的诸种形式．那么如何运用式（12-5）作为指南求出这些函数的解析式呢？

大家明白，已经有一种解是现成的了．象式(12-9)所给出的这种$u(\rho)$形式，就精确地满足着薛定谔方程(式12-5)，并且描述了如图12-2(c)所示的那种没有节点的径向函数．读者容易验明，

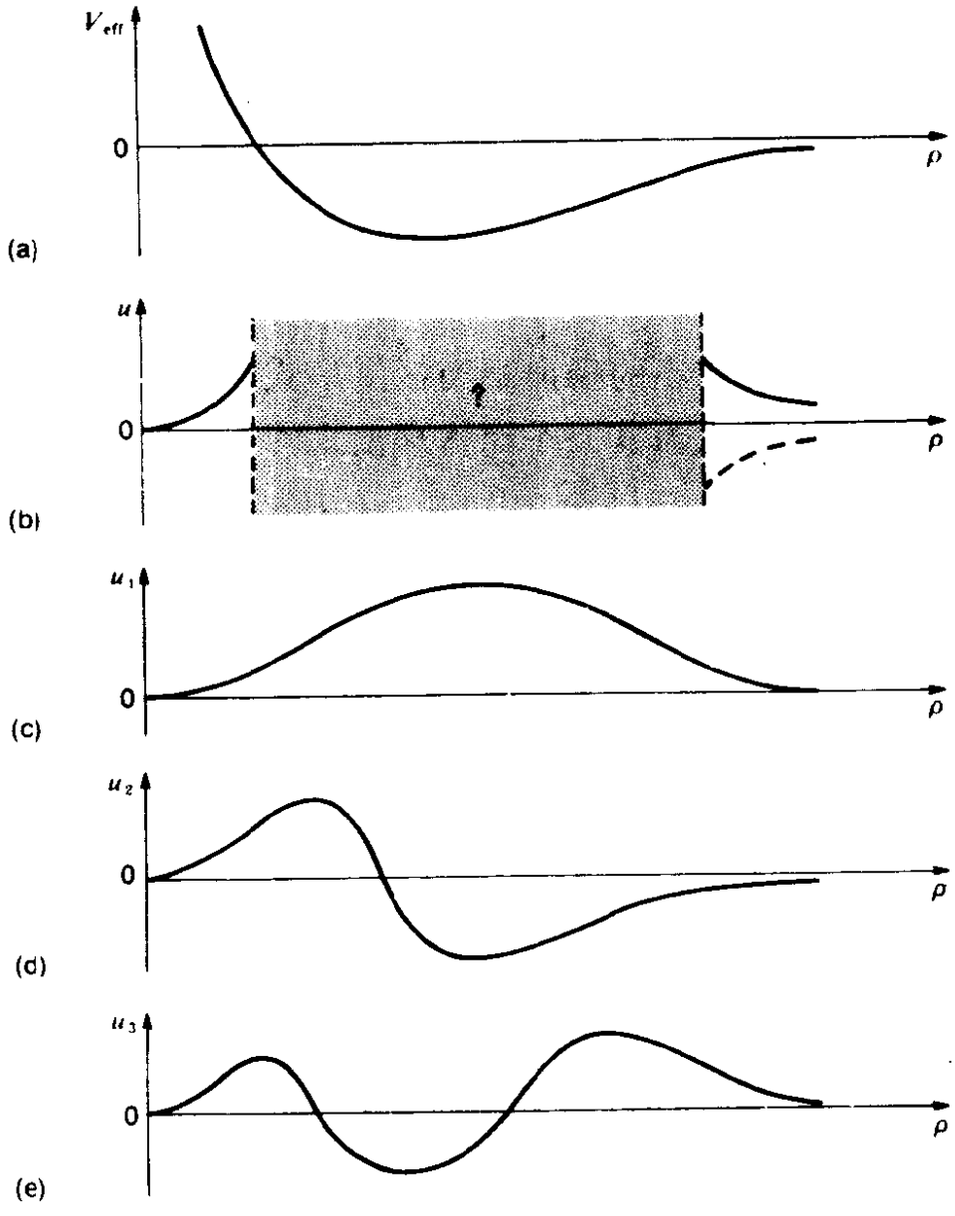


图 12-2　氢的径向波函数．(a) $l\neq 0$时的有效势能形式．(b) 径向波函数对小的和大的半径时的极限形式．(c)到(e)定性的图线．

把式(12-9)代入式(12-5 b)，匹配一下系数，即知所应满足的两个条件如下：

$$\epsilon = -b^2, \quad b = 1/(l+1)$$

这第一个条件与式(12-8)重复，所以没有提供出新的信息；但第二个条件，由固定 b 的值(对某个 l 来说)，就可定出能量的精确量子化值了：

$$\epsilon = -1/(l+1)^2$$

而按照这里采用的天然(原子)单位，玻尔模型(§ 1-7)(或§ 5-5所研究的球对称态)的量子化能量，便是 $\epsilon_n = -1/n^2$.因而上述方程中的能量 ϵ，在 $n = l+1$ 的情况下，就正好是这些玻尔能量中的一个了.反过来还可以说，验明了这里所得到的乃是属于主量子数 n 的解，而 $l = n-1$.

为了产生具有一个或更多个节点的函数 $u(\rho)$，可在式(12-9)的右端额外引入一个因子 $f(\rho)$，它具有一个或更多个根. 具有这样性质的因子，乃是 ρ 的一个多项式，其诸系数的符号是交替变更的①. 若取最简单的情况，则得出具有一个节点的径向函数，即

$$u(\rho) = (c_0 - c_1\rho)\rho^{l+1}e^{-b\rho}$$

可以验明它是满足式(12-5)的，只要

$$b = 1/(l+2)$$

而由此所定出的能量为

$$\epsilon = -1/(l+2)^2$$

倘若采用同样的主量子数 n，并且现在取 $l = n-2$，那么这就跟先前的(无节点)径向函数能量一样了. 另一方面，倘若是限于特定的 l 值，则所得到的两个解便规定着两个不同的能态，分别对

① ρ 的相继幂次项交替地改变符号，这一点很关重要. 这样的一系列改变符号的数目，就给出了正 ρ 时的节点数目. (负 ρ 时的节点在物理上是没有意义的，因为球坐标的 $\rho \geqslant 0$.)

应于主量子数$n_1=l+1$和$n_2=l+2$．这两组可能性都存在；问题仅在于按n或是按l来区分状态而已．然而，在对更多的例子试用过以后，就得出了一个重要的普遍结论，这在以前研究过的那些情形中早已阐述过了．所有可能的能量量子化值，都是由$\epsilon=-1/(\text{整数})^2$给出的，因而跟玻尔原子（§1-7）求得的以及用量子分析(§ 4-7)对球对称态求得的，都是同一组能量．这就是我们重又引用主量子数n，并用它来标志诸能态的原因．

l 值的限制　当求得了更多的径向解后就会发觉，对给定的l值来说，n的诸可能值就被限定了；或者反过来说，对于给定的n值，l的诸值也就被限定了．这只要审视一下图12-1就很容易看出来的，图中所画出的诸容许能量是用n来标志的．可以看出，对某个有效势能(即l值给定)，并不是所有的玻尔能量(所有的n值)都是被容许的，因为处于阱底以下的能量是不可能有解的．而由于不同的有效势能具有不同的深度，因而不同l值所允许的n值也将各异．反过来说，就某个能级（即给定n值）而言，仅仅是某些有效势能（由某些l值来标志）才在那个能量之下具有极小值的．

为使这些考虑更为具体，不妨求一下给定l值的有效势阱有多深．根据式（12-7),有效势能为

$$V_{\text{有效}}=\frac{l(l+1)}{\rho^2}-\frac{2}{\rho}$$

令这个表达式的导数等于零，就求出了极小势能时的半径$\rho_{\text{极小}}$为

$$\rho_{\text{极小}}=l(l+1)$$

把这值代回到有效势能中去，从而求出其极小值为

$$V_{\text{极小}}=-1/[l(l+1)]$$

因为$(l+1)$在分母中，这个阱比起$n=l$的能量$-1/n^2$来要稍浅

些．所以，对于给定的l,则n就限于$l+1$、$l+2$、$l+3$等值了．反过来，对于给定的n，则只有下式所给出的l值，才能求出可接受的解

$$l \leqslant n-1, \qquad l=0,1,2,\cdots \tag{12-10}$$

§ 12-4 氢的精确径向波函数

把式(11-9)的“两极限情况”函数乘以ρ的多项式，就得到了一般的径向解：

$$u(\rho)=\rho^{l+1}\, e^{-b\rho} \sum_{i=0}^{i_{\text{最大}}} (-1)^i c_i \rho^i$$

这里，能量为b值[$\epsilon=-b^2=-1/n^2$)所决定．诸系数c_i前的符号随i而交替变换，以便在径向波函数中产生$i_{\text{极大}}$个节点．然而大家知道,在给定的一维势能下，最低能态的波函数并没有波节，第二能态的波函数有一个波节，等等．再由图12-1可以看出，对于给定的有效势能(给定l)，最低的容许能量为$n_1=l+1$，其次是$n_2=l+2$，一般讲，第i个容许能量由$n_i=l+i$所标志．而一般说来，第i个态的波函数有着$i-1$个波节．因而对于任何n和l，波节的数目便是$n-l-1$．所以,这即是上述求和号中$i_{\text{极大}}$的值．这样，普遍的径向解就是

$$u_{n,l}(\rho)=\rho^{l+1}e^{-\rho/n} \sum_{i=0}^{n-l-1} (-1)^i c_i \rho^i \tag{12-11}$$

此处已把$b=1/n$代入．我们也给$u(\rho)$加上了脚标n和l,因为每一个n和l值都有不同的解.把式(12-11)代回径向薛定谔方程的式(12-5 b)，并使ρ的同幂项系数相等，便可求得诸系数c_i了．只有完成这番工作以后，才能证实以前各段中所讲的所有

普遍结论．表12-1出示了用于式(12-3)总波函数中的开头几个径

表 12-1　氢的径向波函数 $R_{n,l}(\rho)$（未归一化）

n	$l=0$	$l=1$	$l=2$
1	$e^{-\rho}$	无解	无解
2	$(1-\frac{1}{2}\rho)e^{-\rho/2}$	$\rho e^{-\rho/2}$	无解
3	$(1-\frac{2}{3}\rho+\frac{2}{27}\rho^2)e^{-\rho/3}$	$\rho(1-\frac{1}{6}\rho)e^{-\rho/3}$	$\rho^2 e^{-\rho/3}$

向波函数．参看图12-3，其中示出了$n=1$，2，3的具体径向函数$R_{n,l}$：

$$R_{n,l}(\rho)=u_{n,l}(\rho)/\rho \qquad (12\text{-}12)$$

总起来讲，大家已经看到，氢原子中电子的能态是由主量子数n（$n\geqslant 1$）的不同整数值所规定的．对某个n值来说，轨角动量数l能取$l\leqslant n-1$的诸正整数．（并且第十一章的结果还告诉我们，对于每个l值，有着$2l+1$个角量子数m_l的值，而且所有的状态或者有$m_s=+1/2$或者有$m_s=-1/2$．）虽然波动方程的函数形式取决于l和m_l的值，但就确定能量这层意义上来说，只要我们引用了n并给予具体的值，那就与这些值无关了．这里，其实有着能量简并（§5-1和10-8）的又一事例，因为在某个n值下，所有不同l和m（从$l=0$直到$l=n-1$，各有它的m_l值）的径向波函数，恰好有着相同的能量．其所以存在关于l的简并，仅仅因为假定了质子和电子间的相互作用是严格库仑式的．对$1/r$依赖于$1/r$的任何偏离，都会使简并消失，从而能量就会明显地取决于l值了．这情形发生在多电子的原子中：内层电子部份地屏蔽了核电荷对外层电子的作用，使外层电子的势能不再随$1/r$而变，因而能量就的确取决于l了．这问题将在第十三章中作更详细的讨论．

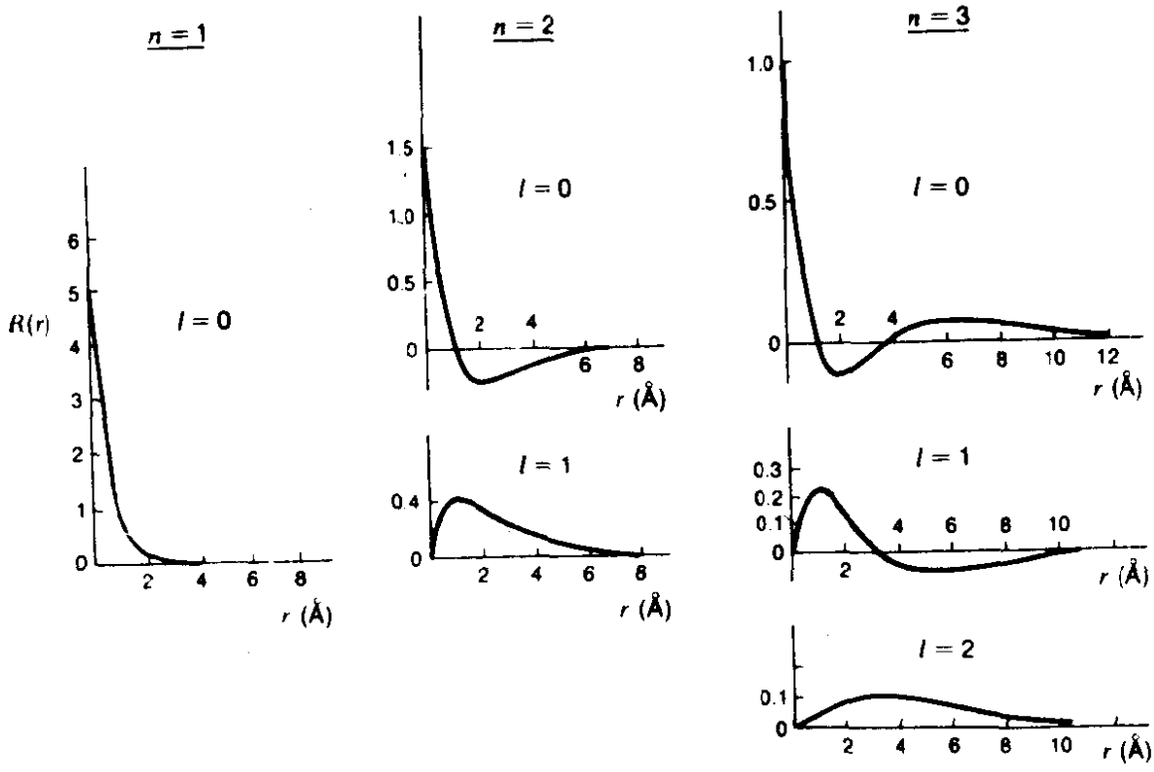


图 12-3 氢的径向函数$R(r)$.〔注意：此处的半径是用Å量度的而不是用的玻尔半径.〕R的单位为$10^{12}\ \mathrm{cm}^{-3/2}$.

§12-5 完整的库仑波函数

我们现在可以把上一节的结果〔库仑势场中的径向函数 $R(\rho)$〕以及第十一章的结果（在任何有心势场中的角动量本征函数）结合起来了. 这就给出了一个电子（简单地作为具有质量M和电荷$-e$的点粒子）处于由三个量子数n、l和m所表征的定态时的总的波函数：

$$\psi_{l,n,m}(\rho,\theta,\phi)=R_{n,l}(\rho)P_{l,m}(\theta)e^{im\phi} \tag{12-13}$$

此处

$$R_{n,l}(\rho)=\frac{u_{n,l}(\rho)}{\rho}=\rho^{l}e^{-\rho/n}\sum_{i=0}^{n-l-1}(-1)^{i}c_{i}\rho^{i}$$

以及

$$P_{l,m}(\theta)=\text{连带勒让德函数}$$

这些解的全部细节，此刻对我们来说并不重要，而值得研究的则是，电子的几率密度随位置而变的情况如何．首先可以看到，几率分布并不取决于ϕ，因为任何地方的$|e^{im\phi}|^2=1$．这样就特定的量子态n、l、m而言，几率密度便具有绕z轴的旋转对称性了；它显然就是

$$|\psi|^2=[R_{n,l}(\rho)]^2[\rho_{l,m}(\theta)]^2 \qquad (12-14)$$

将比$|\psi|^2$乘以体积元$d\tau$(图12-4),便可求出在增量体积内某处找到电子的几率$dp(\rho,\theta,\phi)$来，即由于

$$d\tau=(d\rho)(\rho\,d\theta)(\rho\sin\theta\,d\phi)=\rho^2 d\rho\sin\theta\,d\theta\,d\phi$$

因而

$$dp(\rho,\theta,\phi)=[R(\rho)]^2\rho^2 d\rho[P(\theta)]^2\sin\theta d\theta d\phi \qquad (12-15)$$

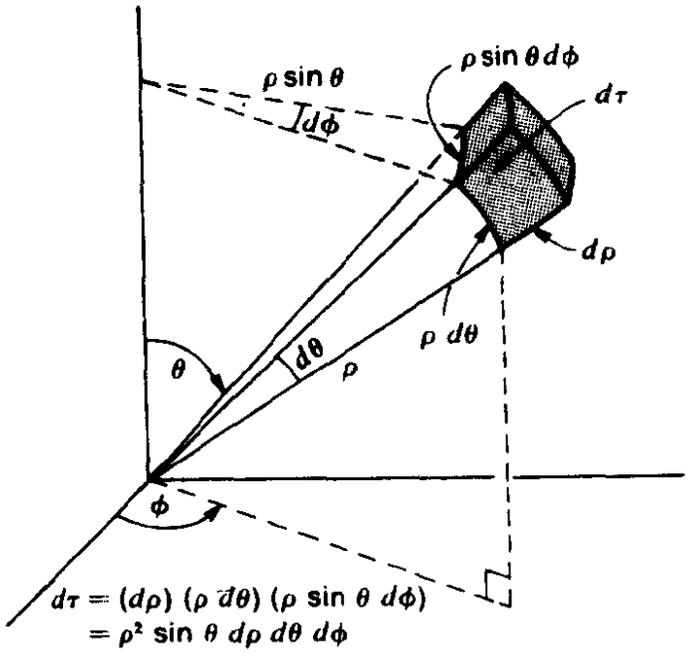


图 12-4　球坐标的体积元$d\tau$

倘若我们只关心在离原子中心某个距离处找到电子的几率（也就是在半径为ρ、厚为$d\rho$的球壳内找到电子的几率），那就要把式

(12-15)对 θ（从零到 π）和对 ϕ（从零到 2π）进行积分．于是便得出

$$dp(\rho)=4\pi[R(\rho)]^2\rho^2 d\rho \qquad (12\text{-}16a)$$

而在 ρ 和 $\rho+d\rho$ 间找到电子的几率等于 $w(\rho)d\rho$，此处

$$w(\rho)=\frac{dp}{d\rho}=4\pi\rho^2[R(\rho)]^2=4\pi[u(\rho)]^2 \qquad (12\text{-}16b)$$

这些径向几率分布是有极大值的，且在主量子数 n 增大时，极大值便移向大的 ρ 值处．图12-5表明了这一点，用的是表12-1中列出的那些状态，其径向函数 $R(\rho)$ 示于图12-3．这种趋向可与原始的玻尔理论结果作一对比，在该理论中，容许的圆轨道半径若以玻尔半径 a_0 为单位，则等于 n^2，而 n 即是玻尔理论中单一的量子数．

当然，在波动力学模型中，轨道半径并没有唯一的值．然而，对于在某个主量子数 n 值时具有最大可能角动量的那些状态来说，却可同玻尔理论的结果作出颇有兴味的对比来．这并不奇怪，因为某个 n 的玻尔圆轨道是有着角动量 $n\hbar$ 的．尽管薛定谔方程并没有严格和它相对应的解，但具有最大 l 值（$l=n-1$）的态，却有着最为“玻尔式”的、只有单峰而没有波节的径向几率函数．进而，倘若取 $|m|=l$ 的特殊状态，则几率分布将集中于 xy 平面．这最后一结果，在数学上可用连带勒让德函数 $P_{l,m}(\theta)$ 的一个性质表示出来．对于 $|m|=l$，

$$P_{l,l}(\theta)\sim(\sin\theta)^l$$

因而当 $l=n-1$ 时，对 θ 的依赖关系就为

$$|P_{l,l}|^2\sim(\sin\theta)^{2(n-1)}$$

对于大的的 n，在 $\sin\theta=1$ 也就是在 $\theta=\frac{\pi}{2}$ 处，它便是个很锐的峰．因而，对于 $|m|=l=n-1$ 的态，几率分布便集中在 xy 平面内一个

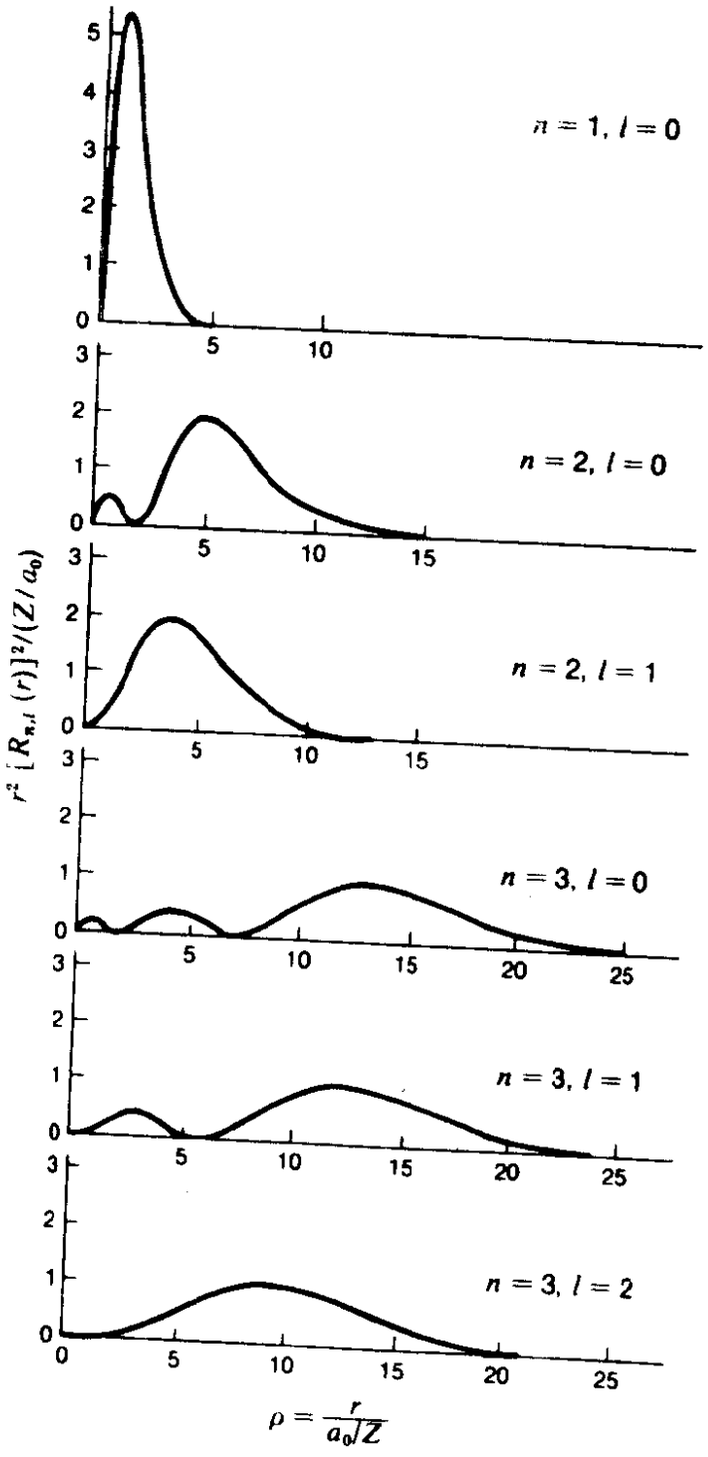


图 12-5 氢的几种状态之径向几率分布．[注：水平轴以$Z=1$时的玻尔半径为单位．]

圆的附近．此圆的半径即可规定为，径向几率密度函数$w(r)$(式12-16b)为最大的相应r值．当$l=n-1$，则有（见表12-1）

$$w(\rho)\sim(u_{n,n-1})^2=\rho^2(R_{n,n-1})^2\sim\rho^{2n}e^{-2\rho}n$$

由这函数的导数(即$dw/d\rho$)等于零,便可求出径向几率为极大值时的半径．读者定能很快验明，此时的

$$\rho_n = n^2$$

或者 (12-17)

$$r_n = n^2 a_0$$

它恰与玻尔轨道半径相合．图12-6所示的，就是这样一个“玻尔式”状态的几率函数，此时$n=5$，$l=m=4$．

倘若你对几率分布随角度而变以及随径向距离而变同样感兴趣的话，可参看诸如图12-7所示的那些图形① 这乃是这些几率分布(通常说成是原子的电荷云)的总图象．然而，有一点决不能忘

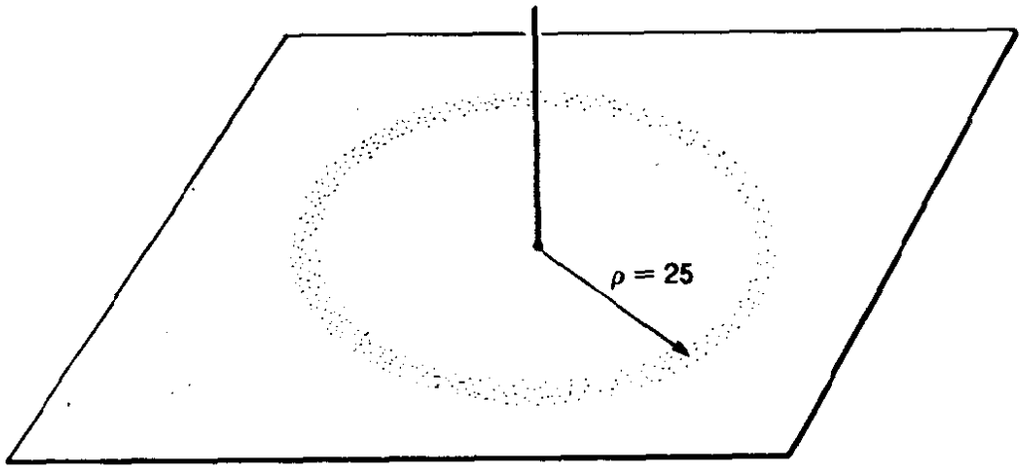


图 12-6 氢原子$n=5$，$l=m=4$态的几率密度函数形象(画点的区域)．径向密度函数$|u|^2 \sim \rho^{10} e^{-\rho/5} \sin^8\theta$的极大处于$xy$平面，其半径与$n=5$的玻尔轨道半径相等．

记，在实验上，电荷云图象有着纯粹的统计意义．对单个原子的一次观测，将发现在给定的位置上要么没有电子，要么就是整个的电子．只是有了对全同原子集合（例如用X射线散射）进行多

① 类似的一组漂亮的模拟模型，是许多年前由H.E.White制成的．参见Phys. Rev. 37, 1116(1931)以及H. E. White: *Introduction to Atomic Spectra*（1934年纽约Mc Graw-Hill版）．

次观测结果，才能作出多种可能位置上的完整分布图象．作为另一种图象，你可以设想单个原子中的电子，依次占有所有的可能位置，但在高几率区域内耽搁的时间更多一些．这种运动电子的图象也有缺陷，因为它暗示着电子随时都在描绘着某种径迹或轨道．但是大家知道，描述单一能态的几率函数是不随时间改变的，亦即是稳定的，因而对这样的态就不可能观察到电子的轨道．事实上，电荷云图象和运动电子图象俩者都企图用经典模型来表述量子结果．尽管使用这些经典智慧的模型是很自然的事，但是一定要知道它们的不足．(还可参看§ 11－2结尾处的评述．)

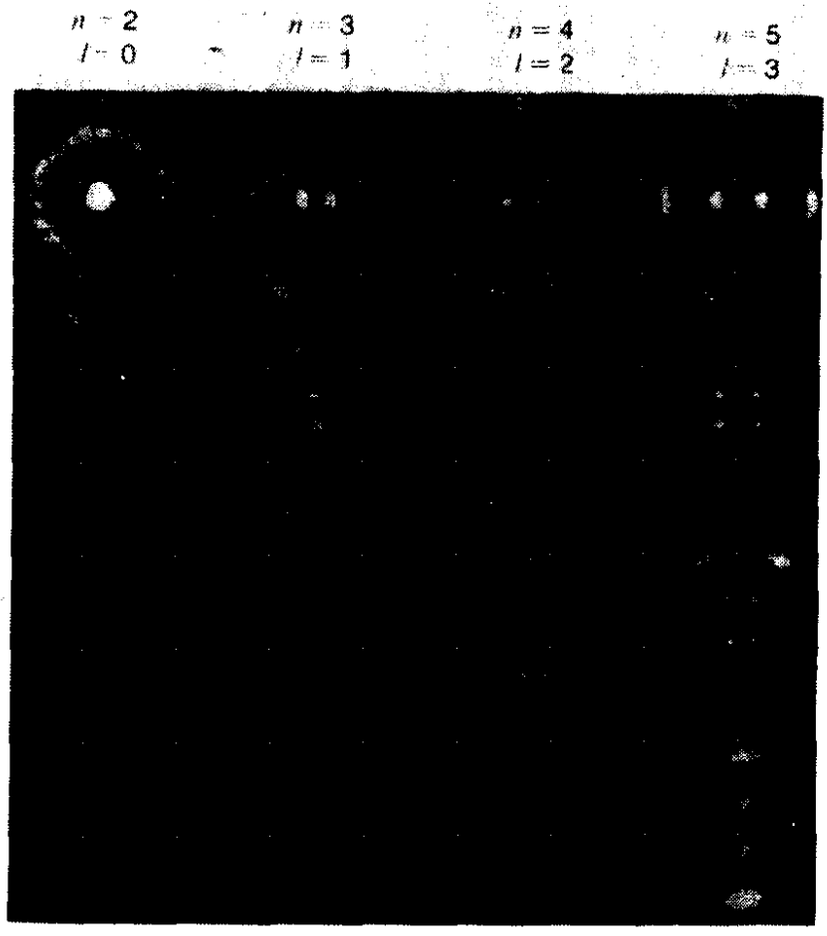


图 12－7　氢的不同状态的几率分布．较淡荫影区内的几率密度较大．[引自 R．B．Leighton：*Principles of Modern Physics*（1959年纽约 McGraw-Hill 版）．]

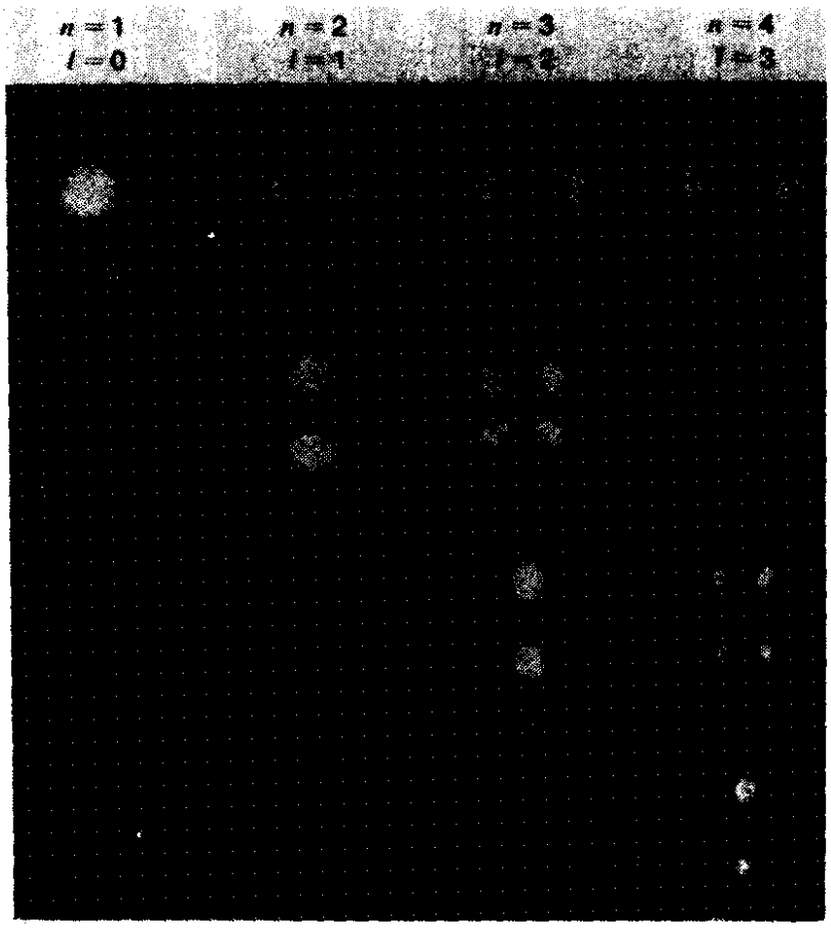


图 12-7　氢的不同状态的几率分布.较淡荫影区内的几率密度较大.[引自 R.B. Leighton: *Principles of Modern Physics* (1959年纽约 McGraw-Hill 版).]

重要的是如何实现由式(12-15)和式(12-16)，或由图12-7中任一种电荷云图象所描述的几率分布，乃是属于由全部三个量子数n、l、m所代表征的单一态的．然而，我们规定出特定的m值的能力，却有赖于外界环境所提供的、具有物理现实性的量子化轴z（诸如斯特恩-革拉赫实验中的磁场方向），使我们能从某l值所偕有的$2l+1$个“亚态”中，规定并选出单个态来．可是，这样的轴通常不是本来就有的，而为了提供它，就得采取特殊的措施(特别是通过外加磁场)．在没有上述这样优越的z方向时，几率分布事实上就成了对给定n和l的全部m值的平均，其结果应如所料的那样，乃是球对称的几率分布．

§12-6 氢中能量本征态的分类

大家已经看到，氢的库仑模型中电子的量子态(不计自旋)，是如何由三个量子数n、l和m所完全说明的．同时也看到，对于某个n值，所有不同l和m的各种可能态，都是属于同一能量E_n的．这就不难算出，某个n值时究有多少个这样的能量简并态了．每个l值就有$2l+1$个不同的m态，而某个n所容许的l值范围，则是从零到$n-1$的．这样便有

$$\begin{aligned}(\text{属于}E_n\text{的总状态数}) &= \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)\\ &= n + 2\sum_{l=0}^{n-1} l \qquad (12\text{-}18)\\ &= n + n(n-1)\\ &= n^2\end{aligned}$$

这是个异常之简单的结果．(你无疑已经发现，不少的事例一再表明了量子物理的这一特性，即简单的问题虽然经过了复杂的手续，却导致了简单的结论!)如果再把电子的自旋加到这种图象上，则量子数n、l、m的每一种组合，就都有两种可能的状态．而要识别一个特定的状态，就得给出标示着自旋z分量的m_s值($=\pm 1/2$)．因此，要唯一地表征出一个包括电子自旋在内的状态，实际上就需要四个量子数了．现把m改写成m_l以显明为$\mathbf{L}$的子分量，则一个给定态便可用刃$|n, l, m_l, m_s\rangle$来表示．倘若不考虑由于自旋-轨道相互作用以及相对论效应所引起的微小能量分裂，那就可以说，对氢原子中电子的任何一个n值，都有着$2n^2$个能量基本相同的不同状态．

n	态的总数
1	2
2	8
3	18
4	32
5	50

此表中开头所列出的几个数目，和元素周期表中一些周期的长度完全一样．这并不意外，然则我们要到第十三章再来充分研究多电子原子的问题．

前面在第十一章的末尾说过，自旋-轨道相互作用的存在，使得总角动量 $\mathbf{J}(=\mathbf{L}+\mathbf{S})$ 成为重要的运动常数，而且角动量的 z 分量是用 m_j、而不是分别用 m_l 和 m_s 来表征的．事实上．量子数 j 和 m_j 乃是氢中电子可能态的又一种表象的一部分．这种表象仍需要四个不同的量子数；按照刃的记号法，基本态就写为 $|n,\ l,\ j,\ m_j\rangle$，而每一可能的 j 具有 $2j+1$ 个 m_j 值．但这并未改变我们对某个 n 值偕有的基本态总数的算法，即

$$(\text{属于 } n \text{ 的总态数})=\sum_{l=0}^{n-1}(2j_{+}+1)+\sum_{l=0}^{n-1}(2j_{-}+1)$$

此处，$j_{+}=l+\frac{1}{2}$ 以及 $j_{-}=l-\frac{1}{2}$．

读者容易验明，上述两个求和相加的结果将再次得出 $2n^2$．这是必然的，因为不同态的数目是与基本态的特定选择无关的．

既然在库仑模型中，某个 n 的所有基本态都具有同样的能量，而与选用哪种表象无关，那么，为什么还要讨论能量本征态的各种组合呢？回答是，在下一步的近似中，要计及磁的自旋-轨道相互作用，那时，能量简并就消失了；亦即，如本章后面要讲到的，具有不同 j 值的状态其能量亦稍有差异．这时，$|n,\ l,\ j,\ m_j\rangle$ 就

成为描述氢原子所优先采用的一种表象了.

§12-7 光谱学的记号

此刻已宜于介绍标明单电子量子态的常用记号法则了. 大家知道, 当不存在外加磁场时, 就可用三个量子数n、l、j来表征某个能级. 习惯上, 常用如下的字母代号来识别l值:

l:	0	1	2	3	4	5	…
符号:	s	p	d	f	g	h	…

(对于更高的l, 按字母的正常顺序排下去, 如上表中已指出的那样.)上述的顺序毫无逻辑可言; 它主要是从经验光谱学流传下来的记法. 开头的四个字母(s、p、d、f)是为了标记从碱金属(锂、钠、钾等)观测到的某些著名光谱线系而引入的. 这四个线系分别叫做锐线系、主线系、漫线系、基线系, 而后来才认识到, 它们是包含着具有特定l值的一组能级. 这到第十三章再作更详细的阐述.

于是, 单个电子的状态(角动量的z分量除外)便可具体写成, 主量子数n的值再附以识别l的字母, 例如$n=3$、$l=1$, 就写为$3p$. 但由于有自旋-轨道相互作用, 这种描述就不完整了, 而就把j值作为下角标附加在此符号上($3p_{3/2}$指的是$n=3$、$l=1$、$j=\frac{3}{2}$). 最后, 为了提醒精细结构把每个l值($l=0$除外)的能级都变成双重的了($j=l\pm 1/2$), 于是就把数字2作为上角标写在l符号的前面, 以表明该l能级的所谓多重性. 这么一来, 属于$n=3$、$l=1$、$j=3/2$的能级便可写为$3^2p_{3/2}$了.①

① 看来多重性数字2似乎是多余的. 倘若我们只涉及单电子态的话, 这是确实的, 因为所有的能级都是双重的除非$l=0$. 但若是两个或更多个电子的可能组合态, 那么, 该总角动量态的多重性, 就可能是其它的值了.

对于氢以及许多别的原子系统，我们把观测到的光谱线归因于单个电子的量子跳变，并且把原子中整个电子结构的轨角动量和总角动量值，等同于单个电子的这些值．但是，若要表达出量子跳变乃是原子作为一个整体所发生的状态变化这一事实，那就得把它写成是整个原子在两状态之间所发生的跃迁．这样的写法就是采用大写字母来标示轨道的角动量．例如，其单个价电子处于$n=3$、$\dot{l}=1$、$j=1/2$状态的钠原子，便是用符号$3^2P_{1/2}$来标记的．（钠中填满了内壳层的那些电子，可以配成对使得合成的总自旋和总轨道动量都为零，从而对原子的总角动量没有贡献．）

若系统中有一个以上的电子对原子的总状态产生重要的贡献（例如钙或汞就都有两个价电子），则在原子整体状态的量子数（轨角动量用大写字母标示）和构成原子状态的各个电子的量子数（用小写字母标示）之间，就会出现真正的差异了．然而，目前还无需考虑这种格外复杂的情形．

§12-8 氢能级的精细结构

大家知道，采用简单的库仑模型情形下，氢原子中电子能级的粗糙结构，是由下列一组能量本征值给出的

$$\epsilon_n=-1/n^2$$

也就是

$$E_n=-\frac{M_e e^4}{2\hbar^2}\cdot\frac{1}{n^2}(\mathrm{cgs})\quad(n=1,2,3,\cdots)^1$$

（12-19）

在这些能级之间所进行的量子跳变，跟我们在第一章原始玻尔模型基础上所讨论的巴耳末和其它光谱线系，是非常之对应的．然而，我们已多次关照过，库仑模型并未说出全部内情．由于氢原子是如此基本如此重要的系统，因而值得更周密的查考一下某

些更为精细的细节.

第一点要考虑的是，处于氢原子某个较低态(小 n)的电子，其平均动能之大，足以包含由相对论性质量的增加而导致的微小却又有意义的能量修正. 此种效应的数量级，可用波尔模型简便地估算出来. 由 §1-7可知，$n=1$ 圆轨道中的电子速率为

$$v = e^2/\hbar \doteq 2.19\times 10^8 \mathrm{cm/s}$$

这已接近于光速的百分之一了. 实际上，我们有

$$\frac{v}{c} = \frac{e^2}{\hbar c} \equiv \alpha \doteq \frac{1}{137}$$

这个纯数 $e^2/\hbar c$，乃是原子物理中一个非常重要的量；它叫精细结构常数，並以符号 α 表示.

而典型的相对论性效应是，凡相对于非相对论性计算的结果，都会有 v^2/c^2 量级的能量修正，至少对于 v/c 小的那些速率来说是如此. 因此在目前的情形中，可以预期对以前所算 $n=1$ 的 E_n 值，就会有 $(1/137)^2$ 或者约 10^{-4} 量级的修正，而对于较高能级的修正，则要小些. 这与第十一章 (§11-5)所讨论的自旋-轨道能量修正，大小相当. 相对论性效应和自旋-轨道能量效应，对氢的最低能态来说，具有可比拟的量值这件事，並非意外（见习题）.

相对论性修正是索末菲（A. Sommerfeld) 在1916年首先研究的，采用了一种精心发展了的玻尔模型，既考虑了圆轨道也考虑了椭圆轨道. 除主量子数 n 而外，他还采用了第二个量子数，实际上是波动力学分析中量子数 l 的先驱. 对某个 n 值来说，这第二个量子数可以取 n 个不同的值，从而规定出一组偏心率不同但主轴长度相等的椭圆，而根据经典力学，它们是具有同样的能量的. 在计入相对论性的修正以后，能量的简并性就消失了，从而使最扁的椭圆能量最低，而圆轨道的最高，总的能量相对裂距具有 α^2/n 的量级. 相应的波动力学计算（略去自旋)得出了十分相似的结果，但以 $l=0$ 为其最低能级. 见图12-8.

前面提到过，对电子的彻底相对论性理论，是由狄拉克发展起来

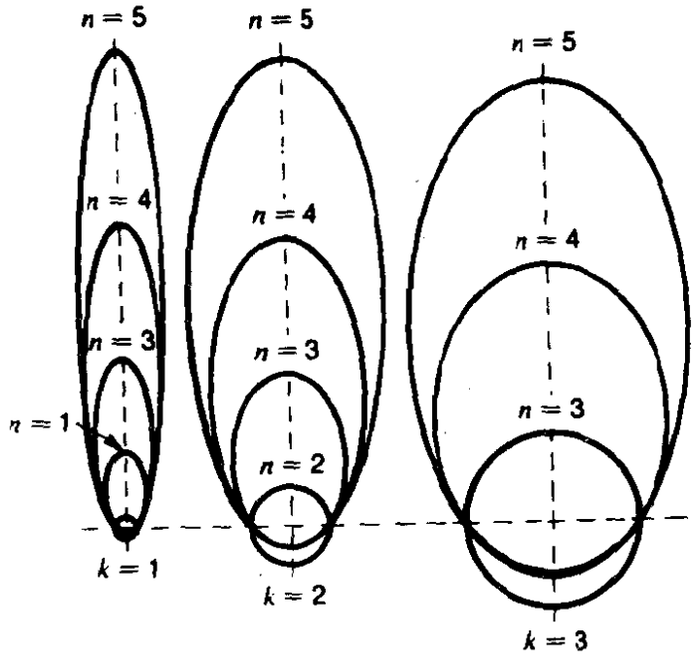


图 12-8　氢的索末菲椭圆轨道．请注意，就某个 n 而言，诸种轨道都有相同的主轴，因而，经典地说就有相同的能量．索末菲量子数 k 与近代量子数 l 的关系为 $k = l + 1$．

的．将它应用于库仑场中的电子，一下子就得出了相对论性质量变化和自旋-轨道相互作用的组合效应．狄拉克发现，能级並不明显地取决于 l，而是完全由 n 和 j 的值按下述近似方程来定出的

$$E_{n,j} = E_n \left[1 + \frac{\alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right] \tag{12-20}$$

此处 E_n 乃是玻尔理论及非相对论性量子力学所给出的能量．此结果，与索末菲相对论性计算（不考虑自旋）相比较的情形，示于图12-9．狄拉克的结果是值得注意的，因为它使同一 n、j 而不同 l 的能级靠在一起了．的确，按照狄拉克理论，它们是严格重合的．然而，本世纪原子物理实验研究中最令人难忘的论文之一表明，这並不完全正确．1947年，兰姆（W. E. Lamb）和雷瑟福（R. C. Retherford）从实验上证明，在 $n = 2$ 而 $j = 1/2$（但分别有 $l = 0$ 和 $l = 1$）的两能级之间，却有着微小的能量差异．按上节的光谱学标记法，该两能级应记作 $2S_{1/2}$ 和 $2P_{1/2}$．根据常规光谱学所能达到的最好测量来看，是会怀疑这种分裂的．但是兰姆和雷瑟福利用微波波谱学的新技术，就

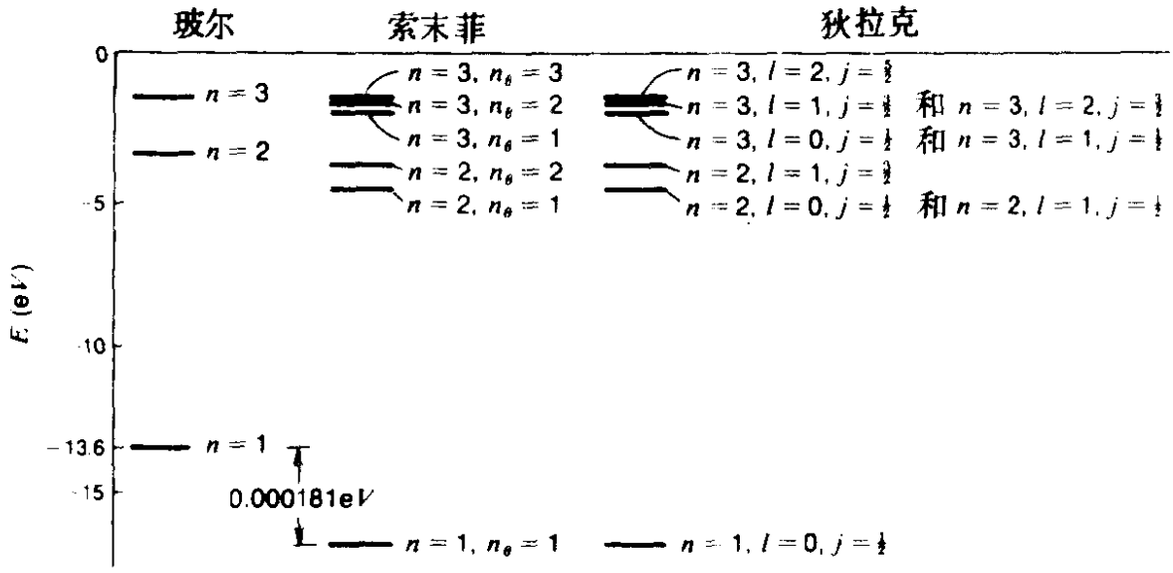


图 12-9 氢的玻尔理论预言、索末菲理论预言、以及狄拉克理论预言之间的关系. 与玻尔能级的距离被夸大了$(137)^2$倍. [注: 图中的索末菲常数θ_n,即是图12-8中的常数k.]

已能在他们第一轮的实验中，测得能量差异达10%的精确度，并最终提高到优于10^{-4}分之一的精确度. 由于分裂本身所对应的能量差仅约4×10^{-6}eV，因而能测到0.01%的精确度就实在令人感动不已了[①]. 此项分裂（现在称之谓兰姆移位）的存在，实际上意味着，库仑定律对质子和电子间的静电相互作用，并未作出完全精确的描述. 尽管这并不是暗示作为陈述理想点电荷间作用力的库仑定律要失效了. 修改了的结果，则要用到叫做量子电动力学的理论才能弄明白. 这理论(§11-4末的脚注提到过)表明电子自旋的g因子并不恰好是2. 上述结果跟这一点非常切合，因为倘若这g因子真的恰好是2，那就不会发生同一j而不同l的两个能级分裂了.

继兰姆和卢瑟福测得氢的精细结构以后，由于使用了激光作为光

① 由于这项工作，兰姆获得了1953年度的诺贝尔物理奖. 他与雷瑟福所做的那些实验，均记述在下列的一组经典论文中: Phys. Rev. **72**, 241(1947); **75**, 1825(1949); **79**, 549(1950); **81**, 222(1957). 兰姆的诺贝尔领奖演说词重印于H. A. Boorse 和 L. Motz: *The World of Atom* 第二卷第1492页 (1966年纽约Basic Book版).

源而使谱线具有空前小的宽度，光谱技术的精确度提高到了新的量级．图10-12(a)示出了用这些新技术所获得的H_α“谱线”轮廓清楚地分解出了许多分离的成份，而图10-12(b)则说明这些成份乃是属于$n=3$和$n=2$的各个精细结构能级之间的跃迁．

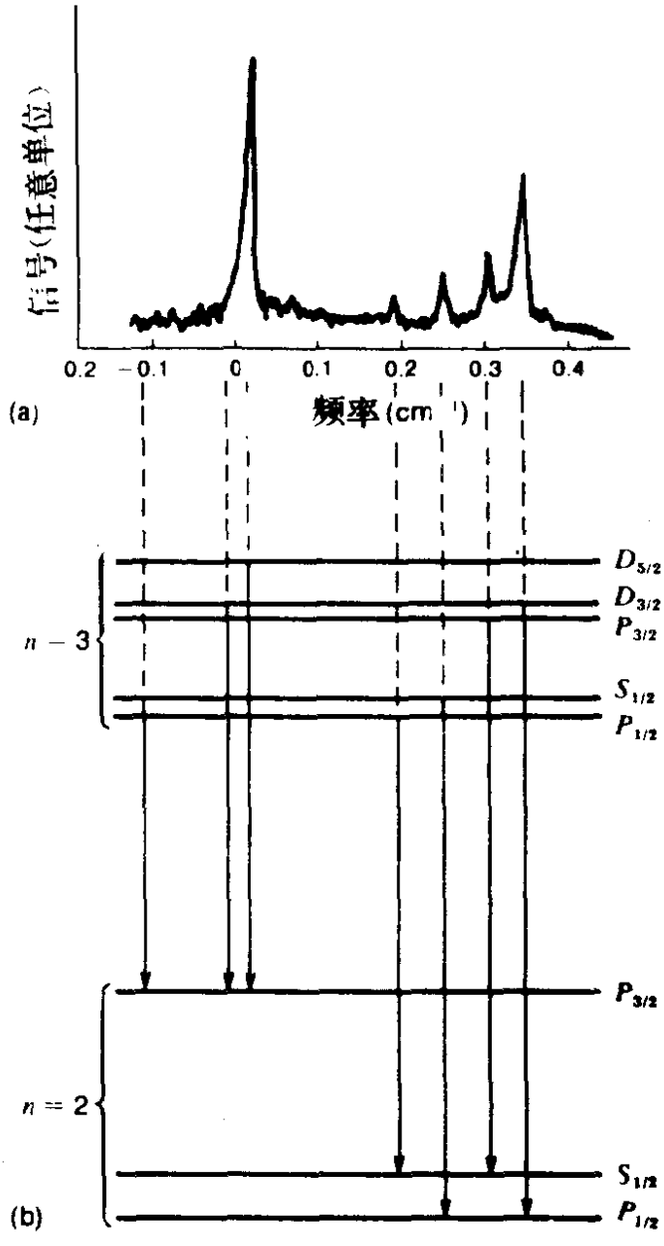


图 12-10　由于利用激光，使得氢的H_α“谱线”分解出许多分离的成份．(a)光谱．(b)相应的跃迁．[按T．W．Hausch, I．S．Shahin and A．C．Schawlow的论文而改制的．该论文载于 Nature Phys．Sci．**235**, 63(1972).]

§12-9 同位素的精细结构：重氢

上一节，我们研究了以一个质子为核的氢原子有关能级细节的精细结构．但是，还有另一种很简单的精细结构，它直接起源于如下事实，即氢在化学上虽是单一的元素，却存在着两种不同的同位素形式．除了原子核是单一质子的通常形式以外，还有一种很不易保持稳定的同位素，其原子核是由一个质子和一个中子结合在一起而组成的氘核．这种同位素叫做重氢或者氘．原子质量近于2u，而在所有天然存在的氢中大约每7000个原子中有一个．

实际上，考虑到质子並不是无限重的这一事实，本章中对氢所得的每一结论都应稍予修正才是，而不能像建立方程时假定固定的力心所暗示的无限重那样．正像研究振动分子（§4-4）和转动分子（§11-3）时那样，必须用折合质量μ来替代较轻的那个粒子质量．对于氢，折合质量是

$$\mu=\frac{M_eM_n}{M_e+M_n}=\frac{M_e}{1+M_e/M_n} \tag{12-21}$$

此处M_e为电子质量，M_n为原子核质量而不问它是质子还是氘核．这样，只要把电子质量简单地用μ来代替，就得到了所有表达式经过质量修正后的值了．

特别是能级（式12-19），就成为

$$E_n=\frac{M_ee^4}{2\hbar^2n^2}\cdot\frac{1}{1+M_e/M_n} \tag{12-22}$$

先后令$M_n=1$原子质量单位（u）和2 u（而$M_e=1/1840$ u），即可推得，对于普通氢的每一条谱线来说，就会有一条来自氘的相应谱线，其波长约短3680分之一．这个比率的差异意味着，例如对于代表了$n=4$到$n=2$跃迁（所谓H_β线）波长为4861 Å的谱线，就有1.32 A的波长差异．

在历史上，由于1932年发现了中子而开始猜测氘的存在时，便对此开展了集中的研究．办法是利用热扩散技术，来获得富集了较重同位素的氢试样(要是真在普通氢中含有这种同位素的话，那就为此项研究提供了出发点)，然后用光谱学方法在预期的波长处，来探测这种微弱的、移位的巴耳末谱线是否出现．尤雷(H．C．Urey)对此所作的努力于1932年获得了成功，並荣获1934年度的诺贝尔奖[①]．图12-11表明，观察到了氘的巴耳末谱线之一的

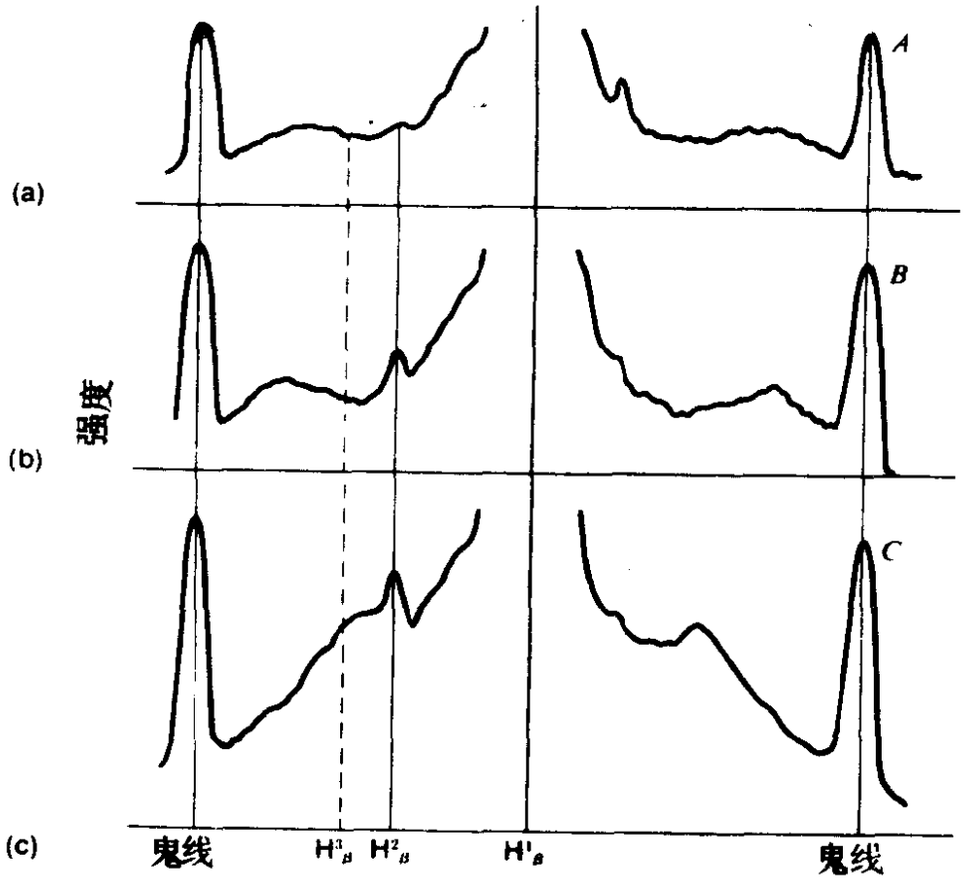


图 12-11　H_β 谱线的高分辨光谱．(a)普通氢．(b)(c)恰在三相点之上气化的氢以便浓缩氘．注意，没有发现氘的谱线，它是具有氚核（两个中子和一个质子）的氢．波长：普通氢的$H^1\beta$为4861.326 Å，氘的$H^2\beta$为4860.000 Å，氚的$H^3\beta$(预期值)为4859.567 Å．[仿自H．C．Urey，F．G．Brickwedde，G．M．Murphy的论文，载于Phys．Rev．**40**，1(1932)．]

① H．C．Urey，F．G．Brickwedde，G．M．Murphy，Phys．Rev．**40**，1 (1932)．

强度，如何随着逐渐富集的氢气试样而增长的情形，这乃是光谱学怎样能够用作精缴的诊断工具的一个漂亮事例，也是对计算同位素效应所根据的原子动力学的一个非常精采的验证.

当然所有含有多于一种同位素的其它类别的原子，也都在它们的光谱中显示出了这种同位素效应，但是，由于比率波长移位(同位素质量之间相差 1 u时)随 $1/M^2$ 而衰减（见习题),因而对于较重的原子来说，这实际上就变得是一个很小的效应了.

§12-10 其它的类氢系统

就原始的玻尔理论（第一章）来说，不难将本章的波动力学计算，用于处在任意有心电荷 $+Ze$ 场中的单个电子情形.若只考虑有限的核质量，但不计及相对论性效应和电子自旋的效应，那么能级便成为

$$E_n=\frac{M_e Z^2 e^4}{2\hbar^2(1+M_e/M_A)}\cdot\frac{1}{n^2} \tag{12-23}$$

此处 M_A 乃是质量数为 A 的原子之核质量（$=A$ u).从式(12-23)算出的光子能量和波长，很好地反映了对那些高度电离而仅留下一个电子的 He^+、Li^{2+}、C^{5+} 等等原子所观测到的光谱. 应当指出，这些光谱中的巴耳末谱线（是由较高能级跃迁到 $n=2$ 能级所形成的),随着原子序数 Z 的增大，将很快地经由紫外而移向 X 射线波长区了.对于给定的跃迁(也就是给定的 n_1 和 n_2 值),所发出的辐射频率是跟 Z^2 成正比的.

对于多电子原子的内壳层，情况与此类似. 靠近核的电子几乎是受到核电荷的全部作用，因而可近似用类氢能图来描述它. 这就解释了从最低能级($n=1$)逐出一个电子即 K 电子而电离了的原子，所产生的 K_α 和 K_β 特征 X 射线谱线的图样(第一章讨论过).

在普通光学（可见）光谱范围内，碱金属的某些谱线系，也呈现出某些类似于氢的光谱．在碱金属原子中，可以粗略地把单个价电子描绘成是在有心电荷净值为 e 的场中运动的，而这个 e，乃是从核电荷 Ze 中减去那些有效屏蔽了核对价电子作用的 $Z-1$ 个电子电荷而形成的．显然，这种模型只能精确地用于价电子不穿入其它电子电荷云的那些状态，否则价电子就受到了较大的有效电荷作用了．这在第十三章中还要作更充分的考虑，但是，根据氢的波函数知识却已能预料到，涉及 $l=0$ 状态的跃迁会有最大的反常现象．对于 $l=0$ 的态，较之相同 n 值而有非零 l 值的态，在靠近核处的几率密度相对地要高些．另方面，对于大 l 值的态（因而也有大的 n，因为 $n \geqslant l+1$），则能预料到，氢与碱金属的能级之间会有很好的一致．这已为实践所证明．已经发现锂、钠、或钾的价电子在不同 n 而 $l=2$ 或 $l=3$ 时的能级，十分接近于氢在相同 n 时的能级．这情形示于图12-12(根据对碱金属蒸气所观察到的发射光谱.)

对于具有大的有心电荷 Ze 的类氢系统来说，值得特别注意的最后一个问题，就是相对论性效应的量增大了．大家知道在用玻尔理论描述的氢原子中，最内层轨道的 v/c 值（此 v 最大）仅为1/137.而在一般情形下，对于 $n=1$ 的轨道，则有

$$\frac{v}{c}=\frac{Qe}{\hbar c}\approx\frac{Z}{137} \tag{12-24}$$

因此，取一个极端的例子来看，倘若考虑 $Z=92$ 和 $Q\approx 91e$（因为内层轨道与另一电子所共有）的铀原子，其 $n=1$ 轨道中的一个电子之 v/c 值，依式(12-24)则约为2/3．在此情况下，相对论性效应显然是很重要的了；的确，可以认为，一开始就应该进行彻底的相对论性分析，而不是根据非相对论的薛定谔方法分析以后，再去加上较小的相对论性修正就行的．在这种情形下，不难猜出，具有相同的 n 而不同 j 的能级分裂，相对说来将会比氢的大得多，

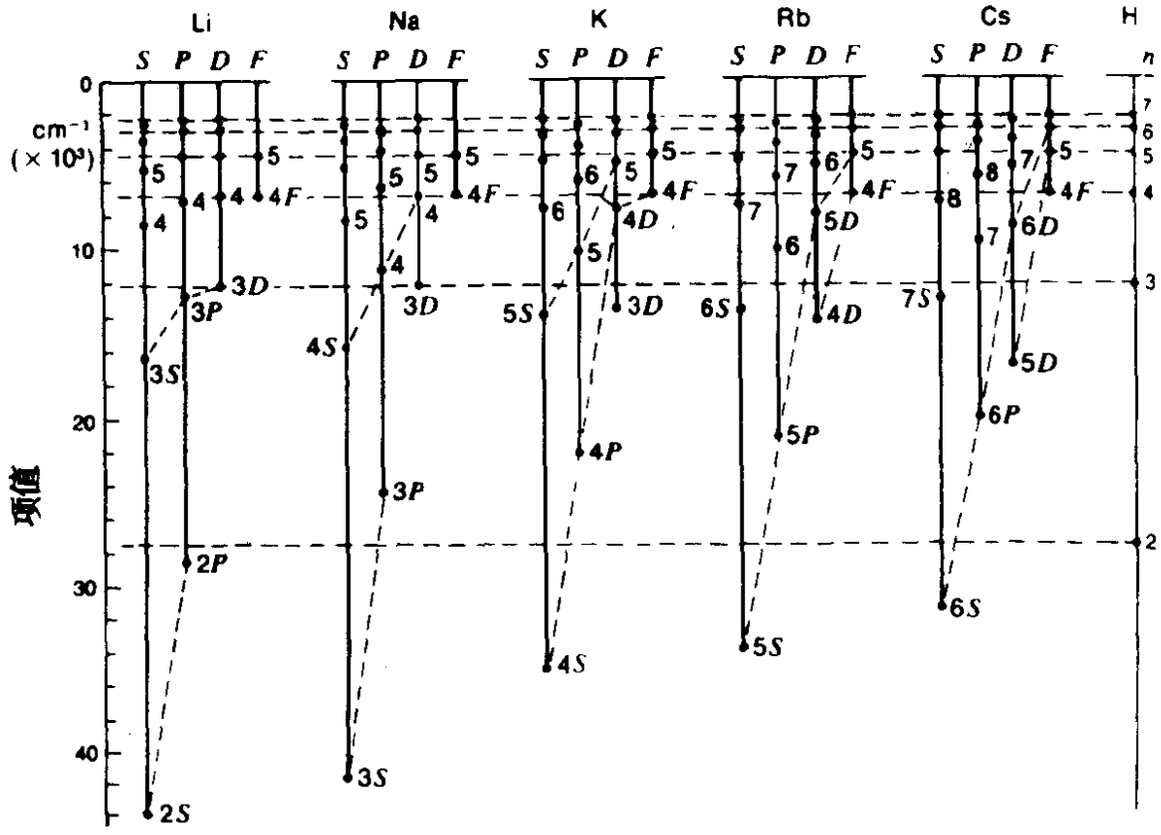


图 12-12 碱金属原子能级与氢原子能级（右边一行）的比较．请注意，对于较高的角动量态，其能量趋近于氢原子在相同主量子数时的能量．（仿自F．K．Richtmeyer，E．H．Kennard，T．Lauritsen：*Introduction to Modern Physics*（1955年纽约 McGraw-Hill版．）

而或多或少地正比于Z^2．按照严格形式的狄拉克相对论性理论，能级（不计核质量的修正）事实上是由下式给出的：

$$\frac{E_{n,j}}{M_e c^2}=\left\{1+\frac{\alpha^2 Z^2}{(n-j-1/2)+[(j+1/2)^2-\alpha^2 Z^2]^{1/2}}\right\}^{-1/2}-1 \tag{12-25}$$

在$\alpha \ll 1$时，它的一级近似就约化成简单玻尔理论所给出的能级．对稍好一些的近似来说，则有

$$E_{n,j}=E_n\left[1+\frac{\alpha^2 Z^2}{n}\left(\frac{1}{j+1/2}-\frac{3}{4n}\right)\right] \tag{12-26}$$

这恰似早先对于氢的精细结构引用过的狄拉克理论结果（式12-20），但其相对的精细结构分裂，则是随着有心电荷（单位为 e）的平方这个预期因子而增加的.

习　题

12-1 无限深球阱　现考虑一个束缚粒子处于无限深的势阱之中，此阱围绕束缚中心而具有球对称性，即当$0<r<R$时$V(r)=0$，而$r>R$则$V(r)\to\infty$. 可以选定一个态的全集，既是能量的又是角动量的本征态.

(a) 试求$l=0$时的诸容许能量值的谱.（记住，ψ要求在任何地方都是有限的.）

(b) 试对$l\neq 0$的情形画出有效势能的曲线.

(c) 利用$l\neq 0$的最低可能能态应在有效势能阱底以上的这个知识，证明 $l=6$ 的最低态必在 $l=0$ 的第二能级之上.

(d) 在不作计算的情况下，你能否证实(c)的结论是太保守了. 就是说，某些 l 值小于 6 的第一态业已处在 $l=0$ 的第二态之上了.（你可能用 $l=4$即可得出一个好的结果了，再用详细分析来证明甚至$l=3$也是满足这个条件的.）

12-2 有限深的球阱　现考虑一个粒子处于有限深的球形势阱中：

$$V(r)=0,\quad 0<r<R$$

$$V(r)=\alpha^2\hbar^2/8mR^2,\quad r\geqslant R$$

〔参量α^2实际是一个无量纲的能量单位. 回忆一下，宽为L的一维无限方阱的能级是$n^2\hbar^2/8mL^2$.〕

(a) 试求$L^2=l(l+1)\hbar^2$态的无量纲径向方程.

(b) 在此势阱中，$l=0$ 的束缚能量值有多少个？（类似的考虑见于习题5-7.）试计算$\alpha=1.6$的结果.

(c) 仔细考查一下有效势能的表达式. 能够不算作是束缚态的最小 l 值是多少？试计算$\alpha=1.6$时的结果.

(d) 当α值为多少时，你才能排除 $l=2$ 有束缚态存在？

12-3 氢的径向波动方程的解

(a) 参阅§12-3有关氢的径向波函数，试证$(c_0-c_1\rho)\rho^{l+1}e^{-b\rho}$形式

的解是对应于无量纲单位的能量本征值$-1/(l+2)^2$的.

(b) 令$l=1$, 画出(i)波函数的形式;以及(ii)有效势能曲线,并以水平线附上能量的本征值.

12-4 *氢状态的径向几率密度* 现考虑$n=2$的球对称氢原子态. 其径向函数(未归一化的)是

$$r\psi_2 = u_2(r) = re^{-r/2a_0}(1-r/2a_0)$$

试画出此态的径向几率分布$w(r)\sim r^2\psi^2$, 並求出其极大值时的r值.

12-5 *氢原子波函数的正交性* 试用直接积分证明氢的$|n=1, l=m=0\rangle$状态是正交于$|n=2, l=m=0\rangle$状态的. [注: 无需运用归一化函数.]

12-6 *径向波函数的正交性* 氢的本征函数$\psi_{nlm}(\mathbf{r})=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$构成了一个正交集. 也就是说$\int\psi_{n'l'm'}^{*}\psi_{nlm}dV=0$, 除非所有三个量子数分别为: $n'=n$, $l'=l$, $m'=m$. 要满足这个性质,下列的哪个"径向积分"必须等于零? 对你的选择, 要叙述一般的论据.

(a) $\int_0^\infty R_{31}^{*}R_{32}r^2dr$

(b) $\int_0^\infty R_{31}^{*}R_{21}r^2dr$

(c) $\int_0^\infty R_{53}^{*}R_{63}r^2dr$

(d) $\int_0^\infty R_{52}^{*}R_{63}r^2dr$

12-7 *矩形匣中的角动量不守恒* 现考虑一个粒子约束在三维匣中: 当$|x|\leqslant a/2$、$|y|\leqslant b/2$和$|z|\leqslant c/2$时$V(x, y, z)=0$; 否则$V\to\infty$. (匣的中心置于坐标原点.)

(a) 试给出物理的论据, 说明为什么矩形匣中的经典粒子对匣心没有恒定的角动量, 而球形阱中的粒子轨角动量却是守恒的.

(b) 试根据与时间无关的薛定谔方程给出论据, 证明没有一个态既具有确定的能量, 同时对原点的轨道角动量又具有确定的大小.

12-8 *氢的期待值: 半径的幂* 试计算氢基态的r和r^2的诸期待值.

注意

$$\int_0^\infty r^n e^{-ar}dr = n!/\alpha^{n+1}$$

12-9 氢的玻尔轨道和径向波函数

(a) 试就某给定的 l 具有角动量最大 z 分量的氢原子态，证明式(12-17)，即在相应的玻尔轨道半径处，径向几率密度为极大.

(b) 试计算上述诸状态中电子径向位置的期待值$\langle r\rangle$. 并对(a)和(b)结果之间的差别进行讨论.〔参考上题中的积分公式.〕

12-10 氢中势能和动能的期待值

(a) 计算氢基态中电子势能的期待值.

(b) 试依能量守恒，计算同一状态中电子动能期待值.

(c) 试对此态作出总能量、势能的期待值、以及动能期待值的简图.

12-11 电子在质子中？ 试计算氢原子基态中，电子处于质子所占有体积内的几率.〔假设电子的波函数，能足够地近似为点电荷核时的解. 证明，质子半径($\sim 10^{-13}$cm)是如此之小，以致在质子内任何地方的电子波函数值，非常接近于它在 $r=0$ 处的值.〕

12-12 氢原子的玻尔模型和薛定谔模型 试就玻尔模型和按波动力学对氢原子最低能态的描述，写一小段或者列表进行比较和对比.

12-13 与时间有关的氢原子态 现考虑由下述波函数（略去自旋)描述的氢原子：

$$\psi(\mathbf{r},t)=\sqrt{\frac{2}{3}}\,\psi_{100}(\mathbf{r})e^{-iE_1t/\hbar}+\sqrt{\frac{1}{3}}\,\psi_{211}(\mathbf{r})e^{-iE_2t/\hbar}$$

(a) 对此态测得 $E=E_2$、$L^2=2\hbar^2$ 和 $L_z=\hbar$ 结果的几率是多少？

(b) E、L^2、L_z 的期待值各是多少？

(c) $|\psi|^2$ 取决于 t 或 r 或 θ 还是 ϕ 呢？倘若取决于 t，则重复周期为何？

12-14 包含电子自旋的氢原子态 有一个氢原子处于 $4F$ 态.

(a) 电子（包括自旋）的总角动量之可能值为何？

(b) 可能的角动量 z 分量为何？

(c) 用半谱学记法列出所有可能的亚态.

12-15 *光谱学记号法与角动量加法* 将下面(用光谱学记号)所列举的角动量态"译成"三个量子数L、S和J.在这些"供挑选"的状态中哪一个相应于单电子原子的L、S和J的可能值?对于每一组废弃的(L、S和J),请至少给出一条理由说明为什么不能实现.

供挑选的态: $^2S_{1/2}$; $^2D_{1/2}$; $^2P_0$; $^3P_1$; $^2P_{1/2}$; $^2F_{7/2}$; $^1S_0$; $^2S_{3/2}$; $^2D_{5/2}$; $^2P_{3/2}$; $^2P_{5/2}$; $^2D_{3/2}$; $^2G_{5/2}$.

12-16 *相对论性效应和自旋-轨道效应的比较* 这是引自§12-8的一段话:"相对论性效应和自旋-轨道能量效应,对氢的最低能态来说,具有可比拟的量值这件事,并非意外".复习一下§11-5中关于自旋-轨道偶合的讨论,并用基本常数表达出最低玻尔轨道的比率能量移位$\left|\frac{\Delta E}{E}\right|$.证明这个移位等于$\alpha^2=(e^2/\hbar c)^2$,而它与§12-8中对相对论性能量移位所估得的数量级相同.

12-17 *氢能级的狄拉克理论* 在下列氢的诸跃迁中,若不计兰姆移位,那末哪两个具有相同的波长?参考式(12-20)或者(12-25).(i) $3^2P_{1/2}\rightarrow 2^2S_{1/2}$; (ii) $3^2P_{3/2}\rightarrow 2^2S_{1/2}$; (iii) $3^2S_{1/2}\rightarrow 2^2P_{1/2}$; (iv) $3^2S_{1/2}\rightarrow 2^2P_{3/2}$.

12-18 *氢原子的相对论性理论* 在§12-8中已指出,关于氢精细结构的令人惊异的成功理论,是由索末菲远在波动力学诞生之前,把玻尔理论推广到量子化的椭圆轨道,并结合对能量的相对论性修正而发展起来的(见图12-8和12-9).式(12-20)的形式,(在正文中,它是作为狄拉克的准确解的近似而提出的),事实上准确地相应于索末菲的结果,虽然这两种理论赋予量子数的记法和物理意义是不同的.

试证,狄拉克的严格解(式12-25)经过适当的近似($\alpha\ll 1$),便得出了较简单的式(12-26)形式,因而就可得到氢精细结构的索末菲形式解(式12-20).

12-19 *超精细结构* 许多原子核具有磁矩.原子的超精细结构,指的就是由这种核磁矩对原子光谱所产生的效应.氢的超精细结构较精细结构约小m/M倍,此处m为电子质量而M是质子的质量.试解释这个结论.§10-1中的讨论可能是有用的.

12-20 *电子偶素* 电子偶素是一种短寿命的"原子"系统,由一个电

子与一个正电子(与电子质量相同，带有正电荷e)依靠电性结合而成的．试运用氢的折合质量分析（§12-9),对电子偶素的电离能,以及在电子偶素由$n=2$态降至$n=1$态所发光的波长作出预言．忽略电子和正电子的自旋．并与氢中相应跃迁的波长（赖曼α谱线的$\lambda=1216\,\text{Å}$）相比较．此原子系统的跃迁是否处于光谱的可见光区域?

12-21 *重原子同位素的光谱移位* 试证：原子光谱中由同位素之间的质量差ΔM_A所引起的比率波长移位$\Delta\lambda/\lambda$,是正比于$\Delta M_A/M_A{}^2$的．此处M_A为原子核的质量．假定原子的容许能量(原子核当作是固定的)像氢原子那样，是正比于电子质量M_e的．这样，依赖于$1/M_A{}^2$就意味着，重元素的同位素移位将变得非常之小了．

12-22 *三维各向同性的简谐振子* 现考虑三维各向同性的简谐振子，其势能函数的形式为

$$V=\frac{1}{2}m\omega_0^2(x^2+y^2+z^2)=\frac{1}{2}m\omega_0^2r^2$$

因而是有心势场．

(a) 按直角坐标(x,y,z)分离薛定谔方程．证明诸容许能量为

$$E_n=(n+3/2)\hbar\omega_0$$

写出$n\leqslant 4$的每一能级简并度〔下面(d)中要用到〕．

(b) 现在考虑球面极坐标系的解．薛定谔方程是否可按球面极坐标系分离?倘若可以，试说出角向解并写出径向函数的方程．

(c) 考虑s态($l=0$)．试证在这种情形下，函数$u(r)=rR(r)$的径向方程，在形式上便等同于一维简谐振子的方程,因而就可应用一维解了(第四章,尤其是表4-1)．然而试证，可接受的一维解要受到$R(r)$在原点处是有限的这一附加要求的限制．试证所得之s态能量值，仅限于(a)所给方程中的偶数n值（包括零)．

(d) 无需求解径向方程，你就能可靠而精确地猜出三维振子每一态的n、l和m值了．办法是：对每一能量选出最低的诸容许l值〔(c)部分〕，以得出等于该能量简并度的总态数〔(a)部分〕．试就$n\leqslant 4$的情形作出这种选择．〔部分答案：$n=3$能级是十重简并的——(a)部分．$l=0$是不允许的，因为n是奇数——(c)部分．答案清单：$l=1$为三重简并($m=1,\ 0,\ -1$)．类似地，$l=2$是五重简并的，$l=3$是七重简并的．从这中间来选取，就只有$l=1$和$l=3$这两者才能得出$n=3$所要求的总共十个态．〕

(e) 试作出$n \leqslant 4$的各向同性振子之能级图. 在你的图中,要像图12-12那样, 把每个l 值列为一行. 通过检视, 将此图推广到$n=5$的情形, 并核实简并度是对的. 注意, 诸相继 n 的 l 值, 是有规则性的. 这反映了给定n值的波函数之宇称性. (参见 §11-2中的小标题“本征函数的性质”).

当我初次见到玻尔时，我的科学生涯新阶段就开始了．那是在1922年，当时他在哥廷根（Göttingen）作了一系列特邀讲演，报告了他对元素周期系的理论研究……．关于基态原子中所有的电子为什么不束缚在最内壳层的问题，已被玻尔强调成为一个基本的问题了……．给我的强烈印象是，玻尔在那次以及以后的讨论中，都在探索着一种能使每一电子壳层填满的普遍解释……．

泡利（W. Pauli）：
“诺贝尔演讲词”(1946年)

第十三章　全同粒子与原子结构

§13-1　引言

把单一粒子的薛定谔方程从一维扩展到三维空间，已使我们能对氢原子和其它类氢系统中的电子状态作出描述．在这一章里，我们进一步把薛定谔方程从一个粒子推广到两个粒子，再推广到结合成单一系统的多粒子情形．这将使我们能够相当详细地说明氦原子的状态，并能弄清其它原子中电子的主要特征．这种推广的核心乃是一种量子效应，並且没有什么经典的东西可以与之相类比的．由泡利不相容原理所描述的这个效应，说的是在同一系统中不能有两个电子处于同一量子态．凡含有多于一个电子的任何原子的结构，因而整个物理世界的结构，都毫不留情地取决于这个不相容效应．

我们马上就会看到，不相容效应本身乃是由电子（以及其它粒子）的基本性质所得出的结论，而此性质早已在描述单粒子的量子态时就用到过了（§5-7），即电子是全同的，它们彼此完全不

可区分.当把多电子原子的波函数写得体现出这种不可区分性时，那就自动地满足了不相容原理了．本章将对这种既具有电子性质简明特征而又意味深远的效应作出说明．

象氦这样的二电子系统是够简单的了，但要得出波函数完满的解析解，却又是个过于复杂的系统．显然，所有其它的多电子原子系统，情况也都一样．这种复杂性的基本原因，就在于电子在电性上是彼此相斥的．粗略地说，除非知道原子中所有其它电子的状态，否则不能算出原子中某个电子的状态，但是这些其它电子的状态，却又取决于该电子的状态．更何况，基本的复杂性还在于电子是不可区分的！正由于存在着电子的相互作用和不可区分性，使得我们不引入近似就无法把多电子问题分解成较小的子问题来处理．纵然这些近似还得涉及可观的数字计算，亦不得不如此．好在这些近似，即便对于含有很多电子的原子来说，也能给出大量的直观知识来．但是无论怎么说，对于含有两个或更多个电子的原子而言，是不可能求得其严格的波函数的．

在着手处理氦原子问题本身之前，让我们先以更为普遍也更为基本的语言，来研究一下薛定谔方程扩展到两个粒子的情形．

§13-2 两个无相互作用粒子的薛定谔方程

假定有两个无相互作用的粒子，束缚在例如由外电场所形成的同一环境中．令两粒子的质量为m_1和m_2.若暂限于一维系统，设两粒子的位置为x_1和x_2．由环境所引起的两粒子势能可分别写为$V_1(x_1)$和$V_2(x_2)$．一般说，尽管两者所处的环境相同，甚至在$x_1=x_2$的情形下，V_1和V_2也未必一样；例如，该两粒子可能一个是质子（电荷为$+e$)而另一个是α粒子（电荷为$+2e$).但我们最感兴趣的是两个全同粒子的情形，此时，$q_1=q_2$, $m_1=m_2$, 而且$V_1(x)=V_2(x)$, 然而目前我们暂不引入这些条件．

经典地说，上述系统的总能量是由下式给出的：

$$\frac{p_1^2}{2m_1}+\frac{p_2^2}{2m_2}+V_1(x_1)+V_2(x_2)=E \qquad (13-1)$$

现在假定两个粒子合在一起的状态，可以用某个取决于x_1、x_2、和t的波函数Ψ来描述．引用对应于p_1、p_2和E的算符，便可导出Ψ所应遵从的与时间有关的薛定谔方程如下：

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_1^2}-\frac{\hbar^2}{2m_2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_2^2}+V_1(x_1)\Psi+$$

$$+V_2(x_2)\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \qquad (13-2)$$

在此，动能和势能算符都各是一个坐标的函数，要么只是x_1或者只是x_2，而不是同为两者的函数．此外，式(13-2)右端的项则系一个只是时间函数的算符．以前在遇到这类情况的时候，例如矩形匣中的粒子具有x、y和z的坐标(§5-4)，二维谐振子有着x和y的坐标(§10-8)，或者氢原子中的电子具有r、θ和ϕ的坐标(§12-2)，那就可以用代入乘积解的办法分离变量，而该解的每一因式仅为一个变量的函数．至于目前的情形，则可将Ψ的解表述为各独立变量x_1、x_2和t之分离函数三者的乘积：

$$\Psi(x_1、x_2、t)=\psi_A(x_1)\cdot\psi_B(x_2)\cdot f(t) \qquad (13-3)$$

把它代入式(13-2)，便得到下列方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{d^2\psi_A}{dx_1^2}+V_1(x_1)\psi_A\right]\psi_B f$$

$$+\left[-\frac{\hbar^2}{2m_2}\frac{d^2\psi_B}{dx_2^2}+V_2(x_2)\psi_B\right]\psi_A f=i\hbar\psi_A\psi_B\frac{df}{dt}$$

于是可以看出，这番因式化的手续使得解中的ψ_A和ψ_B，分别表述了各自粒子的与时间无关的薛定谔方程解（这并不奇怪，因为两粒子是假定无相互作用的.）事实上，我们可令

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{d^2\psi_A}{dx_1^2}+V_1(x_1)\psi=E_A\psi_A$$

以及

$$-\frac{\hbar^2}{2m_2}\frac{d^2\psi_B}{dx_2^2}+V_2(x_2)\psi_B=E_B\psi_B$$

把它们代入前式，即得与时间有关的因子 f 之简单微分方程如下：

$$(E_A+E_B)f=i\hbar\frac{df}{dt}$$

从而得出其解为

$$f(t)=e^{-i(E_A+E_B)t/\hbar}$$

这就意味着，薛定谔波函数Ψ可写作如下的形式：

$$\Psi(x_1,x_2,t)=\psi_A(x_1)\cdot\psi_B(x_2)\ e^{-iEt/\hbar} \qquad (13\text{-}4)$$

此处 $E=E_A+E_B$. 于是，我们便有了一个整体的解，它乃是两个单一粒子空间函数的乘积，而其依赖于时间的函数关系，则由两粒子的总能量所规定.

把Ψ理解为几率振幅，就意味着对两个粒子位置的具体化。1 号粒子处于 x_1 处一个小的位置范围 dx_1 内以及 2 号粒子处于 x_2 处一个小的位置范围 dx_2 内的几率为

$$dP=|\Psi|^2dx_1dx_2=$$
$$=|\psi_A(x_1)|^2dx_1\cdot|\psi_B(x_2)|^2dx_2$$

注意，此式运用了两独立事件同时发生的法则，即两独立事件一起发生的几率为两单个几率之乘积.

§13-3 全同性引起的后果

现在让我们来加上两粒子全同因而是真的不可区分了这一条件吧. 这么一来，虽然符号 x_1 和 x_2 仍然标示着两粒子的位置（一般是不同的），但已不能再把它们理会成 *1* 号粒子在 x_1 处和 2 号粒子在 x_2 处了；因为这也正好适用于相反的情形. 而这就意味着，由 $\psi_A(x_1)\cdot\psi_B(x_2)$ 和 $\psi_A(x_2)\cdot\psi_B(x_1)$ 所描述的组合态，

在物理上应是不可区分的．然而，这两个乘积函数本身却与这种不可区分性不相谋合．现用一特例来予以说明[①]．

假定该两粒子约束在一维无限深的阱中，而ψ_A和ψ_B则代表此势场中的第一和第二能态．于是便有（见第三章）：

$$\psi_A(x_1)\psi_B(x_2)\sim\sin\left(\frac{\pi x_1}{L}\right)\cdot\sin\left(\frac{2\pi x_2}{L}\right)$$

以及

$$\psi_A(x_2)\psi_B(x_1)\sim\sin\left(\frac{\pi x_2}{L}\right)\cdot\sin\left(\frac{2\pi x_1}{L}\right)$$

倘若取任意的x_1和x_2值，则这两个乘积的值便不相同；例如，若$x_1=L/2$且$x_2=L/4$，那么，第一个两正弦乘积为1而第二个则是零．整个情况可从画成如图13-1的这种等高线图中而获得生动的形象，图中把两独立坐标x_1和x_2示于两垂直轴上，而$\psi_A\cdot\psi_B$的正负值则是按相对于纸面来标绘的．诸等高线即是$\psi_A\cdot\psi_B$为常数的一些线．在这样的$\psi_A\cdot\psi_B$表象中，两种可能乘积中的每一种，都给出了一个峰和一个谷，但一般说来，就任意选定的一对坐标(x_1,x_2)而言，这两图形却暗示着不同的几率密度．在粒子是不可区分的情形下，这就是不可容忍的了．此系统任何可接受的波函数$\psi(x_1,x_2)$，必须是$|\psi(x_1,x_2)|^2=|\psi(x_2,x_1)|^2$才行．

上述例子所示的这种矛盾是可以消除掉的，只要我们建立的波函数，要么是互换了x_1和x_2的两函数乘积之和，要么是其差就行了．这每一种组合所给出的几率分布，都不受两粒子互换的影响．在考虑了正确的归一化之后，这些组合便是：

对称的

$$\psi_{对}(x_1,x_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_A(x_1)\cdot\psi_B(x_2)+\psi_A(x_2)\cdot\psi_B(x_1)] \tag{13-5a}$$

反对称的

① 本节此后的处理，主要借重于C．W．Sherwin：*Introduction to Quantum Mechanics*（1959年纽约Holt-Dryden版）中，对同一问题的讨论．

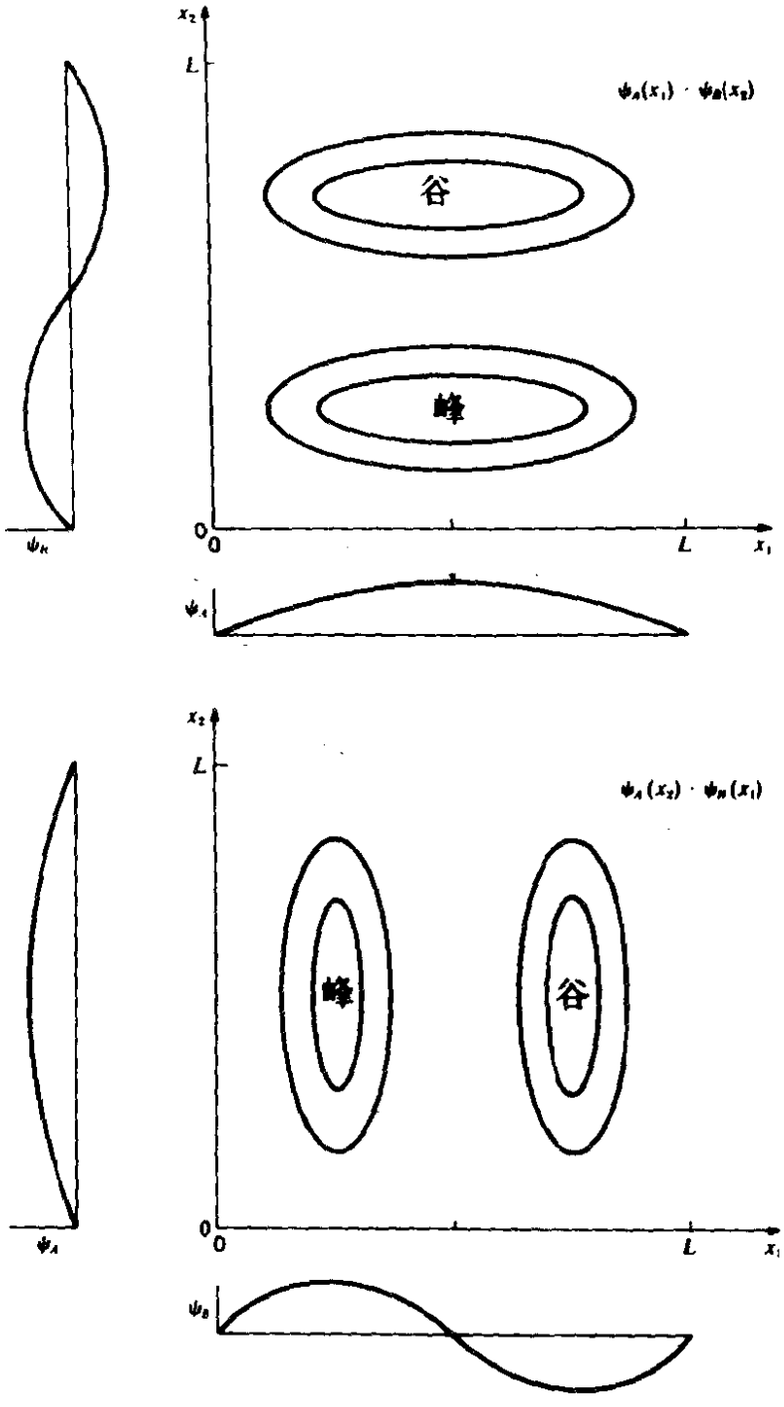


图 13-1　无限方阱中两个无相互作用粒子的乘积波函数。其中一个粒子处于最低能态，另一个则处于第二能态。对于两粒子的互换，乘积函数并不产生不可区分的几率密度，因而是不能成立的波函数。[仿自C. W. Sherwin：*Introduction to Quantum Mechanics*]。

$$\psi_{反}(x_1, x_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_A(x_1)\cdot\psi_B(x_2)-$$

$$-\psi_A(x_2)\cdot\psi_B(x_1)] \qquad (13\text{-}5b)$$

下标的对称和反对称，是因为互换了坐标x_1和x_2，第一个组合将保持不变，而第二个组合则要改号．因而对于两式中的坐标互换来说，几率密度$|\psi|^2$却是不变的．

由对称和反对称函数几率振幅得到的等高线图，其情形大致如图13-2中的两图所示．由此可以看出某些十分惊人的特征．在对称态中，最大几率发生在$x_1=x_2=L/4$或者$3L/4$两点处，而且极为普遍地说来，仅当x_1和x_2相差不大时（两粒子紧靠在一起），几率才是大的．反对称态与之相反，在对应于$x_1=x_2$的对角线上，任何地方的几率都是零，而几率分布的峰值却发生在x_1和x_2相差很远（两粒子远离）的时候．因此，倘若两粒子是用空间坐标的对称函数来描述的，它们便趋于挤在一起，而若是用反对称函数描述的，那就会象是被此相斥的一样．

重要的是要看到，我们得知“挤在一起”或者“彼此回避”这些分别表征着对称态和反对称态的性质，并无需求助于粒子之间的殊特引力或斥力。这些性质，由粒子的不可区分性以及描述它们的波函数之对称性自然地得出来的．这里我们所碰到的乃是一种唯一与经典物理所描述的自然界没有相对应部分的量子效应．

人们自然会问：两全同粒子实际上采用了哪种选择，它们是彼此聚合还是彼此回避呢？从根本上说，答案取决于所论粒子的类型．然而，对上述问题却没有明确的答案，因为它的范围太局限了．这里指的是对称性质，它适用于完全互换两粒子所扮演的角色，而不只是对换一下它们的空间坐标就完事的．尤其当粒子具有内禀自旋时，整个交换的对称性便要涉及组合的自旋态问题．现在就先来研究一下这个问题，即把对称性应用于自旋为1/2

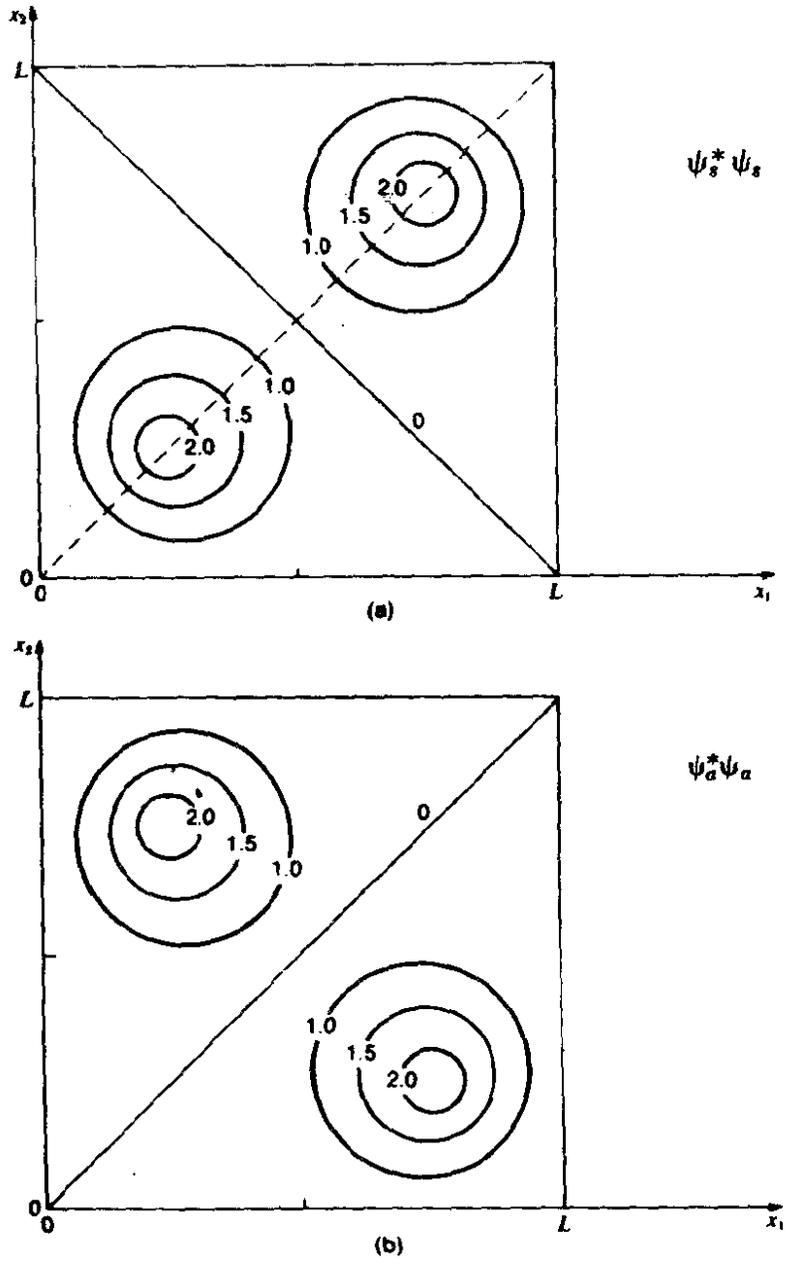


图 13-2 (a)两全同粒子按无限深方阱中两个最低能态对称组合时的联合几率分布.(b)两相同状态反对称组合时的联合几率分布.

的两个电子或者其它粒子的问题.

§ 13-4 两粒子的自旋态

我们在第十一章(§ 11-4)中已经讲过，这种称为电子自

旋的性质，是以电子相对于某个量子化轴的两种可能组态，即“自旋向上”或者“自旋朝下”来表述的．现把它们分别记作自旋态α和β，并来考虑两电子在一起所能给出的诸种自旋态．若将两电子记为1号和2号，那么，譬如组合$\alpha(1)\cdot\beta(2)$所描述的情况，便是1号电子具有自旋向上而2号电子具有自旋朝下的状态．这样，该两种自旋态的可能组合便有如下几种：

$$\alpha(1)\cdot\alpha(2)\quad \alpha(1)\cdot\beta(2)\quad \alpha(2)\cdot\beta(1)\quad \beta(1)\cdot\beta(2)$$

第一和最后一种对于两电子的互换来说，是自动对称的，但第二和第三种就象两空间函数的乘积$\psi_A\cdot\psi_B$一样，既不是对称的，也不是反对称的．然则也正象空间函数一样，我们可由第二和第三两乘积来构成另外两个有着确定对称性质的自旋函数，即

对称的

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)]$$

反对称的

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$$

于是我们看到，具有确定互换对称性的组合自旋态总共有四种，其中三种是对称的，一种是反对称的．

对称的	反对称的
$\alpha(1)\alpha(2)$	
$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)]$	$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$
$\beta(1)\beta(2)$	

审视对称的自旋态即可看出，其中一种描述着两电子都是自旋向上的，一种是两者都自旋朝下，一种则是自旋向上和朝下的

叠加．由这些函数所规定的组合自旋之 z 分量值，就对应于合成的自旋 z 分量是等于 $+1$、0 和 -1 的．相比而言，以向上和朝下自旋对等叠加起来的那个反对称的自旋函数，则只对应于零的自旋 z 分量．我们可以比照着轨道角动量的性质，把这些 z 角动量的各个值与组合的自旋量子数联系起来，即 $S=1$ 相应于对称态，$S=0$ 则相应于反对称态．这样，两个电子或者任何一对具有半整数自旋的粒子，就会有两种基本的自旋态了，即一组属于 $S=1$ 的三个对称态（三重态），以及属于 $S=0$ 的一个反对称态（单态）．现以 χ_s 和 χ_a 来分别标示这两类不同状态自旋函数的全集．

倘若是两个无自旋的粒子，例如两个 α 粒子，那当然就不会有自旋态，因而上述的复杂情况也就永远不会出现．另一方面，对于内禀自旋大于1/2的两粒子来说，其按对称态和反对称态的分类，就应跟电子的情形非常相像，既有单态和三重态，就还应有多重态．譬如两个内禀自旋为 1 的粒子（例如氘核），其组合便会有 $S=0$（一个态），$S=1$（三个态）以及 $S=2$（五个态）．

因此两全同粒子的总波函数，就应是空间函数 ψ 与一种可能的自旋函数 χ 之乘积．而我们现在所要研究的正是这个总波函数的整体对称性．

§ 13-5 交换对称与泡利原理

波函数的整体对称性 若已知存在着对称和反对称的空间函数（ψ_s，ψ_a）以及对称和反对称的自旋函数（χ_s，χ_a），那就可以构成如下的对称和反对称的总波函数：

对称的

$\psi_s\chi_s$ 或者 $\psi_a\chi_a$

反对称的

$\psi_s\chi_a$ 或者 $\psi_a\chi_s$

所有这些波函数都是满足该两粒子之间的不可区分性的．所以，单是不可区分性，并不能为我们决定这些函数中的哪一个适用于何种粒子，提供基础．然而这些不同的函数，却预示了双粒子系统的不同性质，特别是组合系统的量子化能量．就两个电子的情形来说，在自然界只发现了总波函数为反对称的那些态．这个事实首先为海森伯(在1926年)所认识①，从而导致了对氦原子能级系统的细致了解（这将在§13-8中讨论）．反对称性的条件把两电子的可能组合态消去了一半．

並不是所有全同粒子的波函数都是反对称的，然而对所观察过的诸态的研究表明，就某种粒子而言，只存在着一种整体对称性，即该种粒子诸态的特征全是对称的或者全是反对称的．所有半整数自旋的粒子，例如电子，对应于（完全）互换的总波函数总是反对称的，而所有整数自旋的粒子，其总波函数则总是对称的．表13-1对这每一种主要类型都选列了几种粒子．在此种分类中，半整数自旋的粒子(例如电子)，采用了费密的名字而称之为费密子；至于具有对称性的另一类粒子，则采用了印度物理学家玻

表 13-1　一些费密子和玻色子

（表中括号内数字为内禀自旋）

费　密　子	玻　色　子
相对于完全交换是反对称的	相对于完全交换是对称的
电子 (1/2)	π介子 (0)
质子 (1/2)	α粒子 (0)
中子 (1/2)	He^4原子(0)
He^3原子 (1/2)	氘　(1)

① W. Heisenberg, Z. Phys. 39, 499(1926).

色的名字而称之为玻色子.

整体对称性与不相容原理 就原子结构而论，全同粒子这些特征对称性质的最重要表现，已被归结为泡利不相容原理了.其根据，可由式(13-5b)的反对称空间函数ψ_a的性质中看出，即

$$\psi_a(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_A(1)\psi_B(2)-\psi_A(2)\psi_B(1)\right]$$

倘若把此式中的态A和态B选为同一个单粒子态，那么总波函数就恒为零了. 这乃是不存在如此总状态的另一种说法. 如果现在把符号ψ_A和ψ_B的含义，扩展到不仅指的是空间因素，而且指的是各个粒子的空间及自旋的完全态函数，那么每当A和B态在所有方面（包括自旋取向）都相同时，ψ_a就为零了. 泡利不相容原理以如下的说法说明了这一点，即同一原子中没有两个电子能够具有全部相同的量子数. 事实上，这个结论早在采用波函数的对称性来予以说明之前，就已由泡利于1924年发现了[①]. 泡利迳直从光谱学所揭示出来的原子能级结构的详情中，便已推断出电子除具有以前所知道的三个量子数(n, l, m_l)而外，还应当具有一个双值的量子数(后来就把它归之于自旋了). 他进而推断，倘若原子中两个电子的三个空间量子数都是相同的，那么这第四个（自旋）量子数就必定不同，而我们现在则把它们的自旋说成是反平行的了. 显然，当把总波函数写为总空间函数与总自旋函数的乘积时，这同样的限制虽然采用了多少有点不同的表述方式，却仍旧是适用的（见习题）.

---

① W. Pauli, Z. Phys. 31, 373及765(1924). 有关不相容原理和自旋概念的历史发展饶有趣味的说明，请在M. Fierz, V. P. Weisskopf: *Theoretical Physics in the Twentieth Century*（纪念泡利的文集）中，参阅R. Kronig, B. L. van der Waerden 所写的论文(1960年纽约Interscience Pablications版).

交换能　在§13-3的末尾，我们提出过关于束缚在共同势场中的诸全同粒子空间性质的问题：它们是挤在一起（对称的空间函数）呢，还是彼此避开（反对称的空间函数）？现在我们能按粒子的类型来回答这个问题了．例如，在简单系统中的两个电子，必定具有整体的反对称波函数．这可以有四种方式：有着对称空间函数 ψ_s 的 $\psi_s \chi_a$，此时它只有一个反对称的自旋态 χ_a（单态）；或者是有着反对称空间函数 ψ_a 的 $\psi_a \chi_s$，此时它有三个对称的自旋态（三重态）．处于单态的两个电子，由于具有对称的空间函数而趋于挤在一起．相反，两个处于三重态的电子，则因为它们的反对称空间函数而趋于彼此避开．在导得上述结果而建立起来的模型中，我们曾假定这儿并没有电子-电子的库仑相互作用；亦即在此模型中，电子之间的“相挤”或再“相避”，只是一种量子效应．当然，在更完善的理论中，电子间的库仑斥力是必须计及的．如果在氦原子的模型中包含了库仑能量（§13-8），那就会使得处于单态的系统（此时电子挤在一起），有着略高于三重态（此时电子彼此避开）的能量．而这两种情况下的能量差，就叫做交换能，因为它是在假定进行空间和自旋坐标的交换时，由电子波函数的对称性质所造成的．

§13-6　对称或反对称在何时才有关紧要？

从原则上说，每一物理系统都应涉及两个或更多个全同粒子波函数的对称或反对称问题．然而在实际上，明显地应用对称性条件则常是不必要的（也是行不通的）．譬如，试考虑两个分离着的氢原子，它们各处于自己的基态中．严格地讲，我们应该对此系统建立一个总的波函数，而它对于两个电子的交换来说，是反对称的（两个质子的交换也是如此）．然而，倘若两原子离得很远（多于几个 Å）时，那么直观上或多或少明显的是，它们就象是两

个完全独立的系统一样．这里每个电子都是相对于它自己的质子而处在相同的量子态的，这一事实并不违反泡利不相容原理．可是，倘若让两个原子彼此接近到开始相互作用（最后的结果也许是形成了氢分子），那么此时要来正确描述这整个系统，则建立一个反对称的波函数就是十分重要的了．

至于是否应该考虑对称性，这有一个简单的判据．倘若各粒子的波函数发生了有效的重叠，意即两者在一些区域内均有相当的量值，此时，对称或者反对称便是重要的．而如若重叠量可以忽略不计，那就可以采用一个简单的乘积波函数了，它既不是对称的也不是反对称的．这个判据的根据是不难看清楚的，为此可写出两粒子系统的总空间波函数：

$$\psi(x_1, x_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_A(x_1)\psi_B(x_2)\pm\psi_B(x_1)\psi_A(x_2)\right]$$

由此形成的几率密度为

$$\begin{aligned}|\psi(x_1, x_2)|^2=&\frac{1}{2}|\psi_A(x_1)\psi_B(x_2)|^2+\\&+\frac{1}{2}|\psi_B(x_1)\psi_A(x_2)|^2\pm\frac{1}{2}\\&\{\psi_A^*(x_1)\psi_B(x_1)\psi_B^*(x_2)\psi_A(x_2)\\&+\psi_B^*(x_1)\psi_A(x_1)\psi_A^*(x_2)\psi_B(x_2)\}\end{aligned}$$

大括号中的项体现着全同性的基本结论，即每一粒子都应偕有两个波函数成分．然则，倘若在大 ψ_B 的 x 值处，ψ_A 可略而不计，或者是反过来的情形，则该项中的诸乘积，例如 $\psi_A^*(x_1)\psi_B(x_1)$，就都可以忽略不计了，因为在乘积的两因子中 x 的值相同．在此情况下，上式中只有前两项是有意义的．于是，几率函数 $|\psi|^2$ 便只是两个平方量之和了，而它们则分别指出了每一粒子的特定状态．在此情形下，对于给定的 x_1 和 x_2 值来说，几率密度的值，无

论总波函数是对称的、反对称的或者仅仅是一个没有特定对称性的乘积函数，都是没有差别的.

在第十二章结尾处，我们曾把碱金属称作是“类氢的”.中性碱原子的核电荷+ Ze,对于外层的“价”电子来说，是由$Z-1$个填满了壳层的电子屏蔽着的．于是，这个外层的电子就有点像是处于氢状态中的电子了．在后面的§ 13-9将对此再作略为严格些的讨论．这里重要的一点是，当人们谈及“价电子”好似具有区别于原子中其它电子的全同性时，就只在下述程度上才是正确的，即价电子态同其它电子态之间重叠的几率很小．从第十二章末尾处知道,这种重叠所涉及的静电能(因而大抵说该重叠本身)，在价电子态具有较大的轨道角动量值时，是比较小的．因此，对于这些较高的 l 态而言,电子的不可区分性以及波函数的对称性，就都可不予考虑了.

这样，大家看到，尽管泡利不相容原理直接表达了两个或更多个电子在状态上的反对称要求，但其物理重要性却只及如下的地步，即这些电子不论是否束缚在同一原子中，都应具有重叠的波函数才行.

§ 13-7 对称性特征的可度量性

周期表 原子结构的事实提供了主要的证据，表明电子只具有反对称态．也只有在这个基础上，我们才能理解多电子原子中总的电子组态是如何构成的．在具有特定的 n 和 l 值的一个壳层中，只能容纳 $2(2l+1)$个不同m_l和m_s值的电子,而在第十二章(§12-6)中已讨论过，每一个态有一个电子.然而,对此问题的详细讨论，将推延到本章的后部（§ 13-9）去进行.

金属中的电子气 一个具有非常多全同粒子的约束系统，其

性质要受到整体波函数是对称的或者反对称的深刻影响．倘若粒子的基本特征使得波函数是对称的，这就意味着在最低的可能能级中所能容纳的粒子数是不受限制的．而若粒子使得整体波函数呈反对称的，那么每一能级中的粒子数，就要受到严格的限制（而达到总数为$2s+1$，此处s是自旋量子数）．在高度浓缩的系统中（单位体积内有许多粒子），其结果则为，若系费密子，就要“填满”较低的诸能态并迫使某些粒子去占有较高能量的本征态，而若是玻色子，就要聚集在低能量的诸态之中（见习题）．

金属中传导电子“气”的品性，跟电子是服从泡利原理的费密子这一说法相一致的．在室温下的金属中，电子就得去占据这样的一些状态，其能量一直达到相当于几万度的地步．由此得到的一个结论是，倘若把金属的温度升高，比如说100 K，这时，电子的能量分布将几乎是没有什么影响的．这就意味着，即使金属中每一原子具有量级为一的传导电子（即每克原子的金属约有一摩尔的自由电子），但电子气并不对金属的比热容作出有效的贡献．对于这种不存在任何贡献的事实，用经典物理是不能予以解释的，然而却可看作为多电子波函数是反对称的进一步证明．

超流动性　由交换对称性所产生的诸种限制，不仅可应用于单个原子中的电子，而且也可应用到作为较大系统组成部分的整个原子．例如，一个由全同的无自旋原子（因而是玻色子）组成的系统，其总波函数单是相对于空间交换来说，就是对称的．这方面的突出例子便是大数量的氦（He^4）．交换对称性促使所有的原子都处于同样的整体量子态，包括原子的内部状态和平移态两者．这种情况的一个结论，就是液氦的超流动性，即在绝对零度附近时，它会不受阻碍地流经微观小孔．

一个含有全同光子的系统，其总波函数也同样呈现出这种整体对称性质．空腔内在某温度下的单一能量辐射谱（黑体辐射），就是这种对称性的结果．

散射　最是近乎直接量度对称性特征的，要算对于一对全同粒子之间的弹性碰撞分析了．假设两个这样的粒子彼此趋近并相互散射．在质心坐标系中，弹性碰撞的结果是，每个粒子的速度都改变了方向，但未改变其大小．然而，倘若粒子是全同的，那么，发生方向改变了θ的这种碰撞，与发生了$\pi-\theta$方向改变的碰撞，便不可区分了(图13-3)．按经典的说法，偏转了θ和$\pi-\theta$，

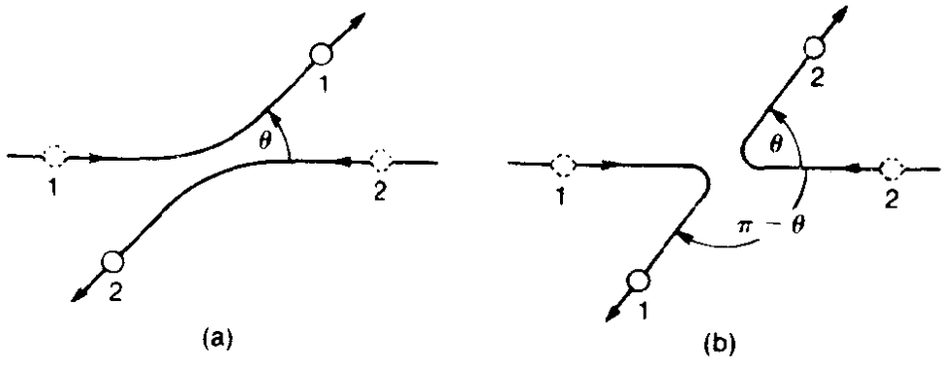


图 13-3　倘若粒子 1 和 2 是全同的，则两碰撞过程便是不可区分的．

在物理上乃是不同的事件，而在θ处观察到的强度，将是这些独立贡献的总和．若$p(\theta)$和$p(\pi-\theta)$为这些过程的几率，则在相对于左方入射粒子成θ的方向上，从碰撞中射出粒子的总几率就会是

$$P_{\text{经典}}(\theta)=p(\theta)+p(\pi-\theta)$$

然而，按量子力学的说法，散射几率乃是净几率振幅模的平方，而这振幅则是由分别属于θ和$\pi-\theta$的两振幅进行相干叠加而成的．这是振幅叠加的又一种例子，采用的方法不同，但也能得到如象用双缝以及偏振光子干涉实验那种方法一样的结果．这样，我们就有

$$P_{\text{量子}}(\theta)=|f(\theta)\pm f(\pi-\theta)|^2 \qquad (13\text{-}6)$$

此处＋号对应于两粒子对称的空间波函数，而－号则对应于反对称的空间函数．至于经典的结果，倘若采用几率振幅的平方来表述，就是

$$P_{经典}(\theta)=|f(\theta)|^2+|f(\pi-\theta)|^2$$

在无自旋粒子的特殊情况下，组合自旋函数必须是对称的，因而散射的结果，将显示出空间函数是对称的或者反对称的，它们对应着式(13-6)中的加号或者减号．尤其要看到，倘令$\theta=\pi/2$，即可得出两种非常明白的不同结果：

对称态

$$P(\pi/2)=4|f(\pi/2)|^2$$

反对称态

$$P(\pi/2)=0$$

至于$\theta=\pi/2$时，相应的经典结果则会是$2|f(\pi/2)|^2$．因此，交换对称性的粒子在90°处的散射，其强度就刚好是经典计算所预言的两倍．这恰为α粒子的实验所证明，见于图13-4，此图示出了α粒子被氦所散射的角度分布．

§13-8 氦原子的状态

氦原子的能级 氦原子向我们提供了一个处于共同势场中的两全同粒子系统的最清晰例子．构成中性氦原子的成分，是在原子核的场中束缚着两个电子，而核则由两个质子加上两个中子(即主要的同位素氦-4)，或者只加上一个中子（即氦-3，其相对的天然丰度为0.00013%)所组成．对氦的光学光谱分析表明，诸谱线可藉助于两幅实际上无关的能级图（图13-5）来分类，并且几乎不发生从这组的一个能级到另一组能级的跃迁．

过去一度认为这两组无关的能级是属于两种不同的独特元素

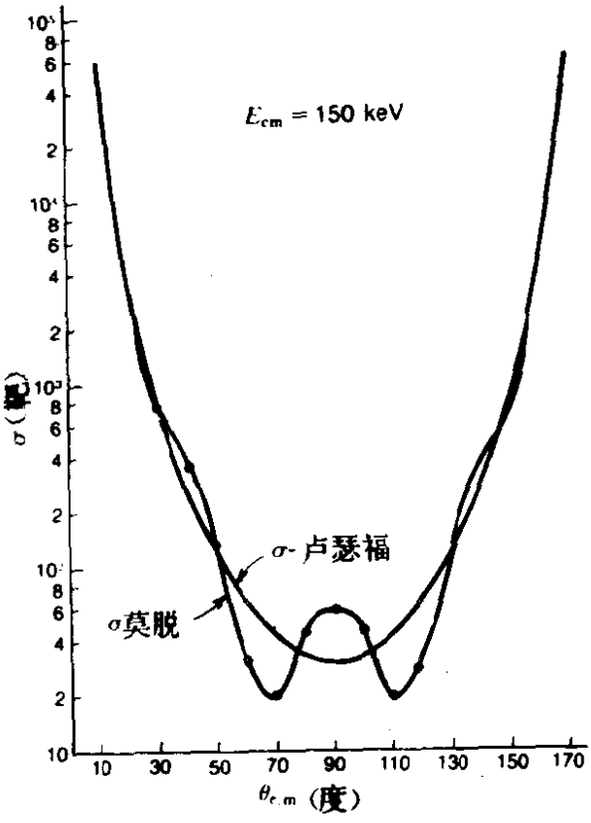


图 13-1 α 粒子入射到He^4上的弹性散射截面．卢瑟福理论是经典的；莫脱(Mott)理论是量子力学的．[1barn（靶恩）$=10^{-24}cm^2$]．[仿自P．Heydenburg,G．M．Temmer的论文，载Phys．Rev.104,123（1956）．]

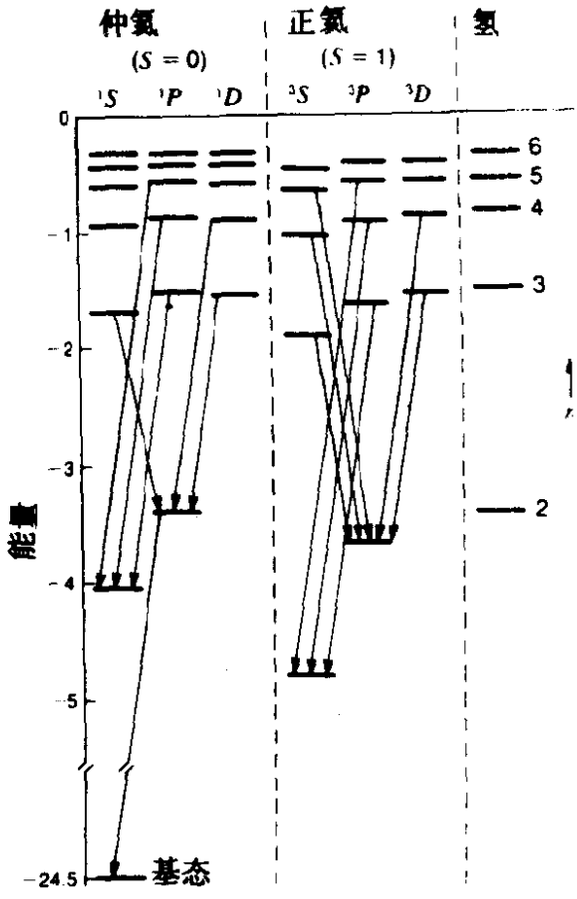


图 13-5 氦的能级，示出了在其光学光谱中观察到的跃迁．能量标度的零点，对应于处在基态氦(He^+)的单次电离加上具有零动能的自由电子．示出了氢的能级作为对比．

的，并取名为正氦和仲氦．然而，电子自旋的发现，才使人们弄清楚正氦和仲氦并不是两种独特的物质，不过是两类不同能级的表现罢了，而任何氦原子的状态，都能依两电子自旋之是否平行（$S=1$）或反平行（$S=0$），而划分成这样两类的．这样，任一状态的总角动量**J**便是两个电子的合自旋**S**与合轨角动量**L**的矢量组合了①．当$S=0$时，这只能得出一种可能性（$J=L$），但若

① 这里，我们用斜体字母L、S、和J来标示双电子系统所偕有的轨道、自旋和总角动量的量子数．矢量**L**、**S**、和**J**是真实的角动量，因而有，例如，$|\mathbf{L}|=\sqrt{L(L+1)}\hbar$．

$S=1$，这便会有能量稍微不同的（除非$L=0$）三种可能性（$J=L-1$，L，$L+1$）.因此，具有$S=0$的组合电子态是单态，而具有$S=1$的态则一般为三重态.

关于氦原子能级结构的这个假说，由于观测到了“三重线”的精细结构而得到了进一步的验明．仲氦（$S=0$）和正氦（$S=1$）这两套能级系统之间事实上的完全无关，乃是由于氦原子的电子一旦被激发到$S=1$态以后，缺乏一种有效的辐射机理，使之能以找到跃回$S=0$态的门路的缘故（反之亦然）．凡是这样的跃迁，必定要涉及“自旋反向”，而这种过程（正如将在第十四章中看到的那样），比起通过电偶极子跃迁以产生几乎所有的光学光谱来说，则是很不可能发生的．

对氦能级结构的详细说明，乃是一个复杂而又值得予以讨论的问题，因为它能如此清楚地示明量子力学的全同性结论.然而，由于问题的复杂性，我们就只得通过某些较简单的模型来予以说明，它们虽然不怎么精确，但却能为更严格的分析提供有用的背景，并且也是与该分析相符的．

我们将从简单的半经典模型入手，先谈基态，然后谈受激态．尔后再提出氦原子的量子力学理论表述以及主要的结果．

氦的基态：最简单的模型　在氦的基态下，两个电子都处于最低的可能能态，作为一级近似，相当于单电子系统以$n=1$、$l=0$和$m_l=0$所描述的状态．这对于两电子一起来说，就得有一个对称空间函数才是，因为，具有相等量子数n、l、m_l的反对称空间函数是恒等于零的（式13-5b）．而对称的空间函数是可能有的，只要组合的自旋函数是反对称的就行了．这就意味着，氦的基态乃是属于仲氦（$S=0$）的能级结构，如图13-5所示．现已观测到氦的电离能，亦即从原来处于基态的原子中移走一个电子所需要的能量，为24.5 eV．这乃是基态氦的任何理论模型所应得出的第一个定量结果．

倘若可以把氦原子的组成看作是，两个电子中的每一个都与中心电荷$2e$相互作用，但它们彼此间却没有相互作用，那么，诸能级便会简单地相当于两类氢态的组合了．此时，每个电子的能量就是$Z=2$时的类氢基态能①，即

$$E_n=-\frac{Z^2me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}=-13.6\frac{Z^2}{n^2}\ \text{eV}$$

于是对基态来说，两电子都有$n=1$，故得

$$E=-54.4\ \text{eV}\ （对每一电子而言）$$

这样，移去一个电子而使原子电离所需的能量，便为54.4eV了．这种与实际电离能(24.5eV)极度的不相符合并不是件奇怪的事，因为两电子间的库仑相互作用，对于系统的总能量显然是有着重要的贡献的．

最简单的走向比较好的基态模型的一步，便是把电子间的库仑排斥包括进来，假定两电子因排斥而停留在尽可能远离的地方．对此，最原始的办法是设想采用玻尔模型而让两电子处在穿过原子核连线的两端(图13-6)，并假定每一电子的实际轨道半径，跟没有另一电子时的情形一样．对于最低态，这半径是$a_0/2$，而a_0为氢的玻尔半径．在此情况下，电子-电子相互作用的正能量因而即是e^2/a_0，它等于27.2eV．然而依此模型，在原子核场中绕行的每一电子之净能量为-54.4eV（亦即两电子一起是-108.8eV）．所以说系统的总能量将是-81.6eV．而氦的电离能则是将此基态能，减去一个自由电子以及一个

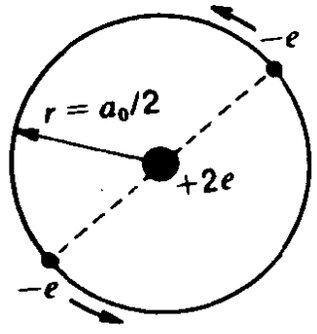


图 13-6 氦原子基态的最简单的玻尔模型．

① 此处为简单计，将只采用cgs单位制．

含有单一电子且处于－54.4eV最低态的He^+离子两者的能量和．这个差值为27.2eV，而对于24.5eV的观测值来说，其相符程度比我们所期望的要好些．

玻尔本人按此思路，把电子间的排斥作为此量子化系统动力学的基本部分，进行了多少是更为仔细的计算(见习题)．遗憾的是，这更为仔细计算的结果，却比上述的结果还稍许差一些．事实是，甚至对这种最小限度的复杂系统，半经典的方法也简直是不管用的．

氦的受激态：简单模型　氦的基态已是不遵从半经典计算的了，因为电子间的强烈相互作用(或者说它们波函数的重叠)，使得全同性和反对称性的后果，成了决定答案精确性最关紧要的东西．而在研究受激态时，玻尔式的模型却获得了很好的成功，尽管它仍未达到好得足以当作完全可接受的地步．

对受激态进行简单计算的基础，在于假定受激的只涉及一个电子，而另一电子则仍然留在$n=1$、$l=0$的最低可能态．这种做法合适性的一个有力暗示(至少作为一种近似说法)，乃是无论在仲氦或正氦系统中，氦的适当的较高能级与氢原子能级，其能量是十分近于一致的(见图13-5)．这正是人们所料想的，此时一个电子留在靠近氦核处的$n=1$态．在这些条件下，如果第二个电子处在对应于较大半径的较大n的轨道上，它就恰如氢原子中的电子那样，受到了$+e$的净中心电荷的作用，因为另一电子以其$-e$的电荷屏蔽了$+2e$的核电荷．这种图象对于n值愈益增高的受激态电子来说，变得愈加近乎确实．然则，即便是最低的可能受激态($n=2$)，这种分析也是好得惊人的．这原因可用图13-7的图形来说明．按此种情况下的玻尔模型，受激电子处在半径为$4a_0$的轨道上(因为净中心电荷为$+e$的玻尔轨道半径，和氢的情形一样，是由n^2a_0给出的)．但是，那个属于内层未受激的电子，是处在中心电荷等于全部核电荷$2e$的$n=1$轨道上的，它的轨道

半径为$a_0/2$，仅是另一轨道的八分之一．因此，如图13-7所示明的那样．从受激电子看来，净中心电荷便是高度集中的了．

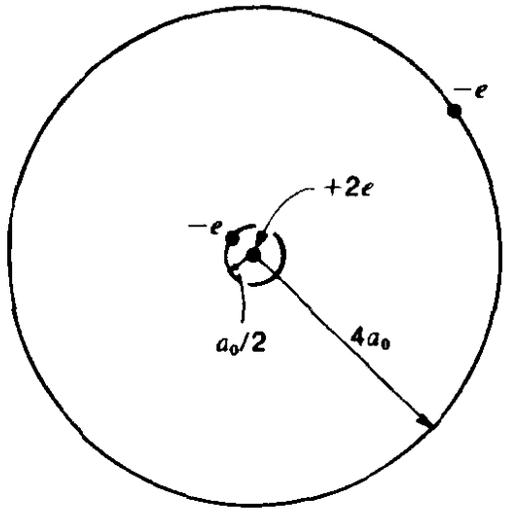


图 13-7　氦原子第一受激态的最简单的玻尔模型．此图是用了与图13-6不一样的尺度绘制的．两电子的轨道半径，则是按照此系统的玻尔理论以正确的比例画出的．

在更好一些的分析中，用的是电子波函数而不是玻尔轨道，这使我们认识到，能级将在某种程度上取决于受激电子的 l 值，就象取决于 n 值那样．特别是对于 $l = 0$ 的情形，波函数（在第十二章讨论库仑模型时已讲过）在核的位置处，给出了有效的电子几率密度；用物理的语言来说，这就相当于对内层电子提供的屏蔽有某种程度的穿透．因此，具有 $n > 1$ 而 $l = 0$ 的电子将会更完全地暴露于全部核电荷的吸引势场中，因而其能量就降低了．这个效应明显地表示在图13-5中，$l = 0$的两电子能级，比之相应的氢能级，明显地被拉下来了．

在以非常简单的语言来描述氦能级结构而获得这些有限的成功之后，下面就要转到更严格的量子力学描述上来了．这里我们仍从最简单的可能模型开始，先略去电子的自旋和交换效应．随后再将这些效应加到分析中去．

没有交换能的量子模型　任何关于氦电子结构的可接受的解，都应来自应用于此系统

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2-\frac{2e^2}{r_1}\right)+\left(-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2-\right.\right.$$

$$-\frac{2e^2}{r_2}\Big)+\frac{e^2}{r_{12}}\Big]\psi=E\psi \qquad (13\text{-}7)$$

此处∇_1^2和∇_2^2分别为对各电子坐标$\mathbf{r}_1$和$\mathbf{r}_2$的拉普拉斯算符，而r_{12}则是电子间的（标量）距离．由于出现了电子间的相互作用项e^2/r_{12}，这立即阻止了按各个电子坐标分离此式的可能；因而没有严格的解析解了，而仅有求数值近似的过程．目前，暂不计及电子的自旋和交换效应（也就是全同性和反对称化的结论留待以后再研究），而集中研究近似方法，它能对氦的较低能级的能量，作出粗略的量子力学估计．

我们先来应用一种所谓微扰理论的技术，它十分类似于上述氦的半经典玻尔分析．开始先假定电子无相互作用，我们就可以对两个分开了的电子引用严正的波函数$\psi_i(\mathbf{r}_1)$和$\psi_k(\mathbf{r}_2)$，它们等同于把核电荷改为$2e$的氢原子解．这里i和k，分别表明各该态的n、l、和m_l值．由于不计电子-电子相互作用以及自旋效应，故在波函数写为该两电子类氢解的简单乘积$\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_k(\mathbf{r}_2)$时，我们就能把式(13-7)分离开来了．然后，看来合乎情理（且为更详尽的分析所肯定①）的是，由电子-电子相互作用所造成的能量移动ΔE_1，作为一级近似可以由下述计算得出，即把相互作用能$V(r_{12})$乘以两电子具有特定间距r_{12}的几率$|\psi_i(\mathbf{r}_1)\cdot\psi_k(\mathbf{r}_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2$，然后对所有可能的位置$r_1$和$r_2$积分．这就是说②，

$$\Delta E_1\approx\iint V(r_{12})|\psi_i(\mathbf{r}_1)\cdot\psi_k(\mathbf{r}_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \qquad (13\text{-}8)$$

这种微扰技术所根据的原理是，通过对系统未受干扰的状态，亦即对略去了微扰相互作用在其中引起变化的状态，施加小的干扰相互作用，就能很好地算出此微小干扰相互作用的效应来了．(这

---

① 例如参阅R．M．Eisberg：*Fundamentals of Modern Physics*（1961年纽约John Wiley版）第九和第十二章．

② 这里我们用$d\tau$代表体积元（而不用dV），以免与用V表示的势能相混淆．

种方法在量子力学问世以前很久，就已广泛用于处理类似的经典力学问题了，例如研究两行星间引力相互作用的效应时，就暂时先假定每一轨道只是由太阳的引力所决定的.）现在由于式(13-8)中的函数ψ_i和ψ_k业已确切知道，故而积分就能以人们愿意达到的高度准确值计算出来了．其结果示于图13-8的第三行，而每一对i和k状态的ΔE_1，已加在第一行中的每一能量上了．请注意，

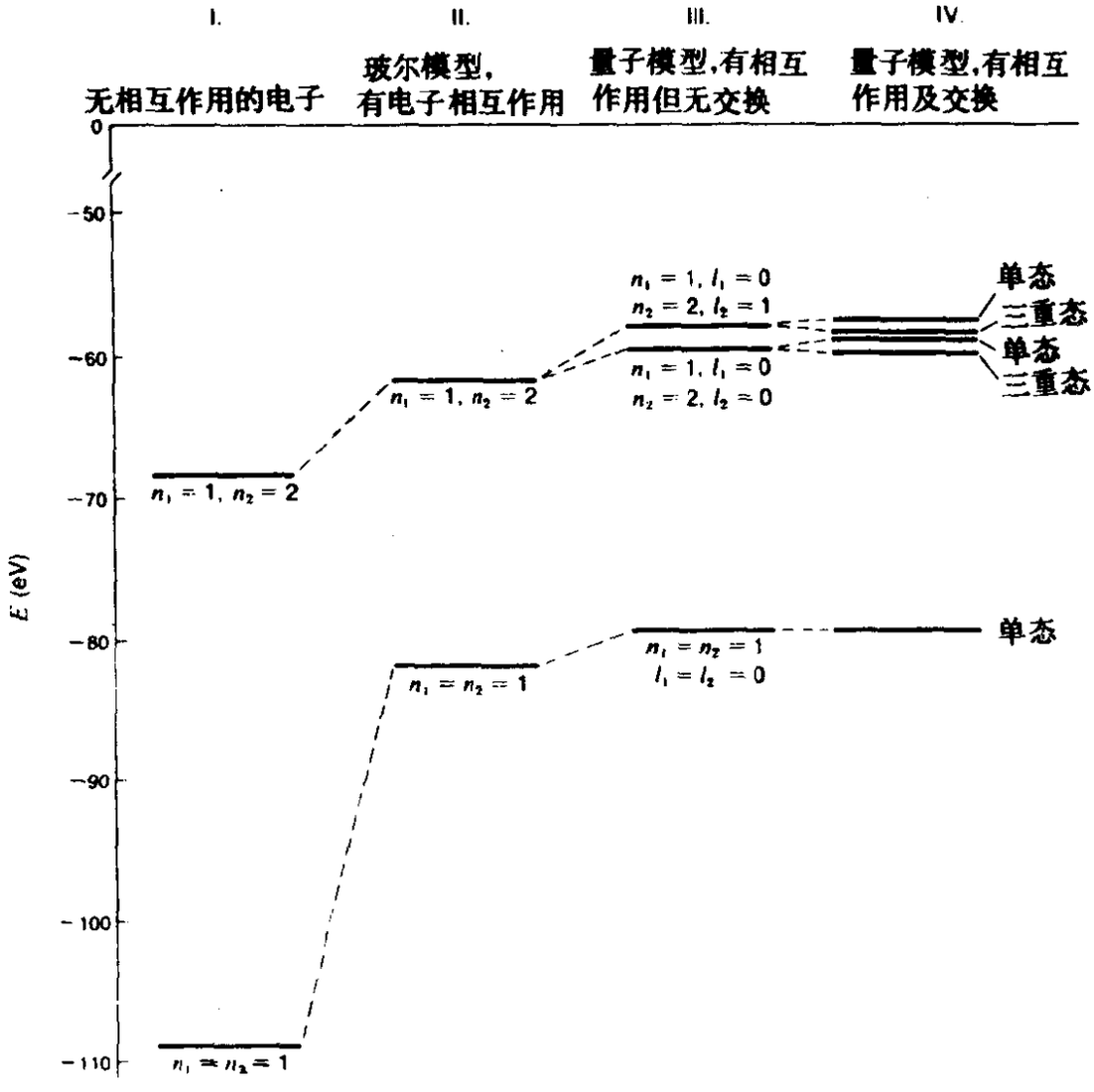


图 13-8　不同模型的氦原子能级理论预言对比．此图中的能量零点与图13-5中的不一样；它对应于原子完全分离成氦核(He^{++})和两个具有零动能的自由电子．（还应注意，竖直的能量标度对比于图13-5也收缩了．）

第二能级由于这种相互作用而被分裂成了两个能级．这恰是我们早已定性描述过的效应，即由于$l=0$态静电屏蔽有效性的降低，从而取消了$l=0$和$l=1$态之间的能量简并（对处于$n=2$态的外层电子而言．）

大家看到，上述分析所仰仗的微扰理论，是假定在小的相互作用能时，可以使用无相互作用下的严正波函数的．而由于图13-8中第一行和第二行之间的能量变化并不小，可见微扰理论并不能得出能级的准确值．尽管还可以使用更复杂的微扰方法，但上述的这种方法业已把这种特殊模型的全部基本特征及其结论，表露无遗了．

有交换能的量子模型 前此所讨论的氦原子，为了简单起见，都未计及系统中两电子的不可区分性．我们在谈到每个电子时，好象能赋予它某个轨道或状态似的．然而，我们无从躲避的基本事实是，全同性应包含在波函数的基本形式中．事实上，我们并没有理由采用这样的描述："第一个电子留在基态，而第二个电子则升到了受激态"．任何时候我们所能说的，只是两个全同电子共同占有着一个总状态，而它也许是以两个单粒子态为基础的．如果我们在数学上计入了这个特性，那么，在总能量的计算中，就会出现一个交换项，结果在由相同的两组空间态量子数构成的对称和反对称的空间状态之间，产生了能量差．本节的目的就在于阐明如何进行这个校正．

氦的薛定谔方程（式13-7），并没有明显地提到电子的自旋态．可是，自旋态在要求空间函数ψ为对称的（单态，$S=0$）或为反对称的（三重态，$S=1$）问题上却起着根本的作用．这些对称性的考虑．对于两电子可以具有的n、l、和m_l值，作出了某些限制（已由泡利原理所表达）．然而，更为重要的是，在系统总能量的表式中，这些考虑导致了前述的交换项．至于这能量差的基本性质，则可按照前面讨论一维系统的思路（§13-3至§13-5），

来弄明白．倘若两电子处于$S=0$的自旋态而使波函数为对称的，它们就要挤到一起去，但若是处于$S=1$的态而具有同样的两组量子数n、l、和m(此时应为反对称的空间态)，那么它们便要保持分离了．由于电子间的库仑相互作用能为正值，且随间距的减小而增加，故而$S=0$态的能量，就将比对应的$S=1$态稍高一些．(此外，这两个状态的能量，比起电子-电子斥力不存在时的能量也都有所升高．)

为了对这些效应作出更加数学化的描述，今假设两电子所处的空间态用i和k来标记，此两下角标就表示了量子数n、l、和m_l的全集．由此而构成的归一化的对称和反对称空间函数如下：

$$\psi_s=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_i(\mathbf{r}_1)\cdot\psi_k(\mathbf{r}_2)+\psi_i(\mathbf{r}_2)\cdot\psi_k(\mathbf{r}_1)]$$

在$S=0$时(单态)　　(13-9)

$$\psi_a=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_i(\mathbf{r}_1)\cdot\psi_k(\mathbf{r}_2)-\psi_i(\mathbf{r}_2)\cdot\psi_k(\mathbf{r}_1)]$$

在$S=1$时（三重态）

同前面一样，一个电子处于$\mathbf{r}_1$处体积元$d\tau_1$中以及另一电子处于$\mathbf{r}_2$处的体积元$d\tau_2$中的几率，便是$\psi^*\psi d\tau_1 d\tau_2$，此处$\psi$依情况而为$\psi_s$或$\psi_a$．将式（13-9）代入式（13-8）展开后便得

$$\Delta E=\frac{1}{2}\iint|\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2|\psi_k(\mathbf{r}_2)|^2V(r_{12})d\tau_1 d\tau_2$$

$$+\frac{1}{2}\iint|\psi_i(\mathbf{r}_2)|^2|\psi_k(\mathbf{r}_1)|^2V(r_{12})d\tau_1 d\tau_2$$

$$\pm\frac{1}{2}\iint\psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_k(\mathbf{r}_1)\psi_k^*(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_2)V(r_{12})d\tau_1 d\tau_2$$

$$\pm\frac{1}{2}\iint\psi_k^*(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_i^*(\mathbf{r}_2)\psi_k(\mathbf{r}_2)V(r_{12})d\tau_1 d\tau_2$$

此处±号分别属于对称的和反对称的空间态．这个式子看起来很难对付，然而前两个积分却正好彼此相等，并且加起来以后，就等于前面式(13-8)不计自旋时的量ΔE_1了．而后两个积分，由于r_1和r_2的地位完全对称，所以也是彼此相等的．于是可使

$$\Delta E=\Delta E_1\pm\Delta E_2 \tag{13-10}$$

式中

$$\Delta E_1=\iint|\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2|\psi_k(\mathbf{r}_2)|^2V(r_{12})d\tau_1d\tau_2 \tag{13-11a}$$

以及

$$\Delta E_2=\iint\psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_k(\mathbf{r}_1)\psi_k^*(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_2)V(r_{12})d\tau_1d\tau_2 \tag{13-11b}$$

此时ΔE_1这一项，就代表着由电子-电子排斥所造成的能级普遍上移，而进一步的改正项$\pm\Delta E_2$，正如其显式所表明的那样，乃是由每一电子的两个单电子态成份协同作用的交换项．对能级修正的结果已示明在图13-8的第四行中．它与观测结果符合得很好．

在对较低能级运用了微扰理论，并对较高能级运用了类氢近似法以后，氦的电子结构就得到了相当好的描述．更准确的近似方法也已发展起来了，所得的结果更加接近于观测到的值.然而，和能量值具有同样重要性的，乃是在前面的分析中用以定性说明各种能量分裂的那些物理论述．这些论述，在对多电子原子进行分析时，还将得到进一步的应用．

氦能级的分类　作为对氦原子讨论的结束，我们对能级的光谱学分类作一简要描述．基本的特点在于，分类是以两电子的合角动量，而不是它们各自的角动量来进行的．第十一章(§ 11-6)所介绍的关于轨角动量合成的矢量模型，在这里完全用得上．倘若把各个电子的状态对应于轨角动量的量子数l_1和l_2，那么合成的轨角动量就由量子数L来表征了，此处

$$|l_1-l_2|\leqslant L\leqslant l_1+l_2$$

于是，两电子一起的总角动量**J**，便由轨角动量**L**（$|\mathbf{L}|=\sqrt{L(L+1)}\hbar$）与总自旋角动量的矢量合成而得到．对于单自旋态（$S=0$），当然就只有$J=L$，但对三重自旋态（$S=1$），则一般说来每个$L$值（除$L=0$外）都有三个不同的$J$值．举一个具体的例子来说，试考虑以$n_1=n_2=2$、$l_1=l_2=1$的两个单电子态为基础的各种态．此时可有

$$L=0,\quad 1,\quad 2$$

对$S=0$，则有

$$J=0,\quad 1,\quad 2$$

引用光谱学记号，各可能态可写为$^1S_0$，$^1P_1$，$^1D_2$，此处（应能记得）S、P、D分别代表着总轨角动量量子数$L=0$、1、2，而上角标（等于$2S+1$）则标示出该能级为单自旋态，下角标则给出了**J**的值．至于$S=1$，可能性就多得多了：

$$\begin{aligned}
&L=0:\ J=1 && (^3S_1)\\
&L=1:\ J=0,\ 1,\ 2, && (^3P_0,\ ^3P_1,\ ^3P_2)\\
&L=2:\ J=1,\ 2,\ 3, && (^3D_1,\ ^3D_2,\ ^3D_3)
\end{aligned}$$

氦的诸能级已在图13-9上用这种记号标出．由于同一L、S但不同J的诸态之间，能量差别很小，故在此能级图中没有把它们分开画出．

欲使氦中这些双电子态的分类完整，就得引入有效主量子数n，从而在原子的最低态（即$^1S_0$态）时$n=1$．这可由下述定义得出

$$n=n_1+n_2-1$$

这样，所有不同L和S值的能级，就能以最粗糙的近似，划分成小组，而归于$n=1$、$n=2$、$n=3$、等等．这在图13-9中也已标出了．这种以n来分类的有效性，前已述及，其根据在于，图13-9

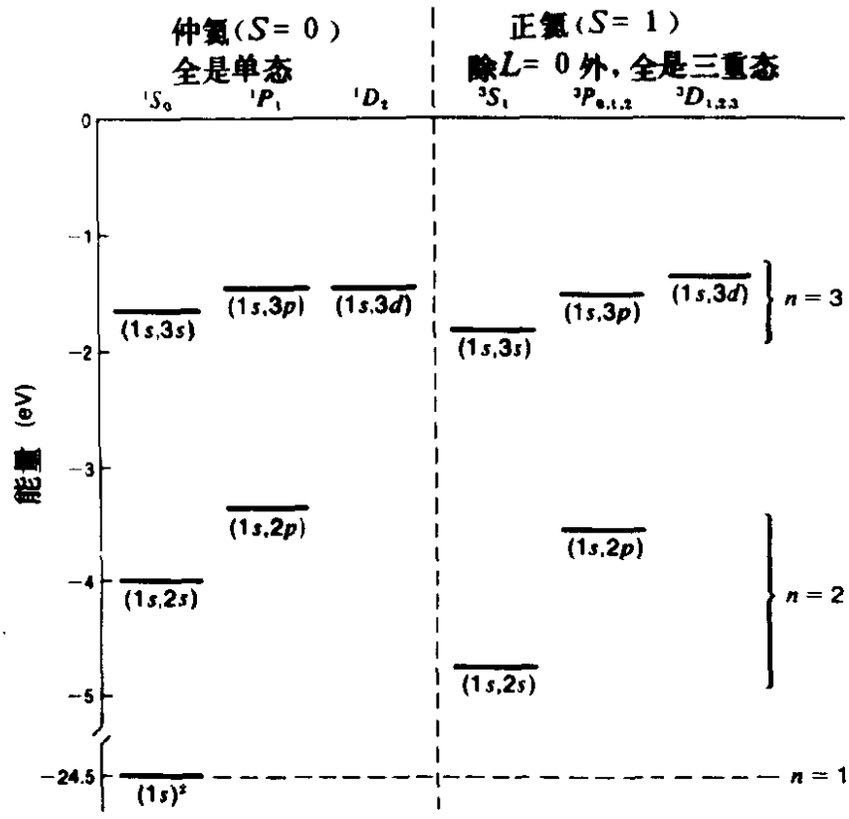


图 13-9　氦原子最低能态的分类.
(能量标度与图 13-5的一样.)

中所示的诸状态，全都导源于只有一个电子受激发、另一电子则留在最低态（$n_1=0$、$l_1=0$）以屏蔽核电荷的情形，而如此形成的一种类氢组态，在外层电子激发的能级愈高时，就愈益准确.

§ 13-9　多电子原子

自洽场方法　对氦中两电子系统的分析，已是够复杂的了.而若试图援用类似的思路,对有着更多电子的原子,详细研究其中电子的状态，那就更是十分困难了. 然而，尚有一些别的靠旧原理滋养起来的思路，它们倒是“人多势众”. 这些方法，全都千方百计地使用了这样一个假定，即在多电子的原子中，任一电子都会发现自己是处在核电荷及所有其它电子共同形成的球对称场

中.

所有这样一些方法，必定含有可观的尝试成份，因为欲知该电子所处的势场$V(r)$，那就得知道（或至少得假定）电荷密度的径向分布如何，而这就相当于要知道所有其它电子的位置几率分布才行．但是这些，反过来又应当是适合该势场$V(r)$的薛定谔方程之可接受解．因此，这种分析就得不断地使用近似法来探求所谓的自洽场．先假定某种形式的$V(r)$，便可算出电子的空间几率分布来了，而由此得到的这个规定着电荷分布的几率分布，只要我们的分析是自洽的，就应当产生原先假定的哪个势场$V(r)$来．处理这类问题的技巧，首先是由费密、哈特里（D. R. Hartree）和托马斯（L. H. Thomas）大约在1928年发展起来的．

下面，我们不拟对自洽场方法再作任何深入或者细致的讨论了．而只准备迳直指出，如何用单电子问题的解并结合泡利不相容原理来近似描绘多电子原子的图象．我们也无意去建立这类反对称化的波函数．而只是把泡利原理当作一种根据，用以确定在一个全由主量子数相同的电子组成的“壳层”中能够容纳多少个电子.(为什么谈论电子壳层是适宜的，其理由会在下面的讨论过程中变得明显起来的.)我们所关心的，是原子序数为Z的中性原子的基态．这个态的能量，乃是中心电荷Ze与Z个电子一起组成的系统之最低可能能量，而这些电子，当然是受到泡利原理所施予的限制的．为了求出这个最低的能级，不妨设想从无到有地来构成一个原子，犹如在开始时只有原子核，尔后才来添加电子，使每个电子都落入这个最低的可供容纳的能级中来．

K壳层　从对氦原子的讨论中可知，最先的两个电子将落入$1s$能级(都为$n=1$、$l=0$)，它们的自旋是反平行的，这个完整的内层能级，就叫做K壳层．要给$1s$态再加上第三个电子是不可能的，因为这将迫使它跟已存在的两个电子之一，具有同样的一组

量子数（包括自旋）.所以，第三个电子应该进入$n=2$、$l=0$或者1的状态．而在考虑这第三个电子的能量之前，我们先来说明一下前两个电子的能量，并不是负得全像只有一个电子移入中心电荷的场中时那样.单个$1s$电子的离核特征距离为$a_1=a_0/Z$，势能为$-Ze^2/a_1=-Z^2e^2/a_0$，以及形式为e^{-r/a_1}的径向波函数．而第二个电子的出现，将使每个电子的能量升高，且平均地说，也要使每个电子离核的距离，比单个电子时更远一些．这两种效应，对两电子中的任一个来说，都可近似地用另一电子对核电荷的部分屏蔽来描述．倘若屏蔽是完全的，则中心电荷的有效值将减为$Z-1$，而参数a_1则增为$a_0/(Z-1)$．可以预料，更细致的自洽场计算，将会得到介乎上述无屏蔽和完全屏蔽这两种极限情况之间的某种结果.

L 壳层　现在，当我们考虑第三个电子的能量时，说它“看到”的中心电荷为$(Z-2)e$是大致不会错的，除非它穿入了由原先两个K壳层电子呈现出来的很小的电荷云．可是，在它确实穿过的情形下，它便几乎暴露在核的全部正电荷Ze的面前，其能量是要降低的．第三个电子处于$2s$态，ψ在$r=0$处仍保有非零的值，才是这种穿入了的情形(见图13-10).因此可以推断，第三个电子宁可落入2s态($l=0$),而不会落到在核处有零几率的$2p$态

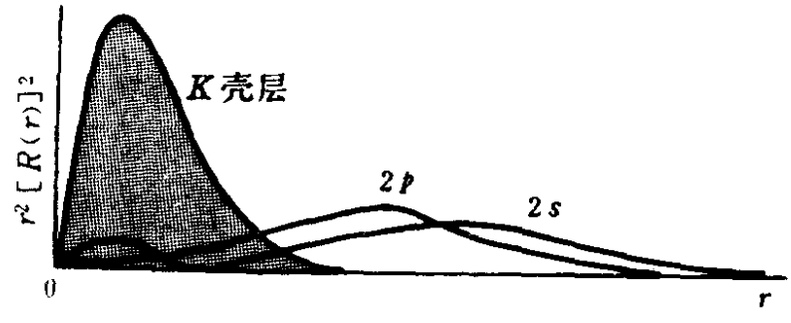


图 13-10　$2s$和$2p$的径向几率密度穿入K壳层的情况对比.

($l=1$)去．第四个电子也将落入$2s$态，它与第三个电子的自旋是反平行的．过了这一步，泡利原理就又来排解，而第五个电子将进到稍高的$2p$态($n=2$、$l=1$)去．

倘若我们暂时回过头来考虑一下$Z=3$(锂) 的情形，$2s$和$2p$之间的能量差便可得到进一步的阐明．对于锂，第三个电子就成全了一个中性原子，且基态可用记号$(1s)^2\,(2s)$来描述，此处的上角标将说出处于该态的电子数．而没有上角标就意味着此态中只有一个电子．要获得锂原子的第一受激态，可让第三个电子升到相对说来为非穿入的态$2p$就行了，此态的能量几乎与氢原子的$n=2$态相当，因为在这两种情况下，电子都是在有效中心电荷为$+e$的场中运动的．图13-11表明了这一点．(这情景颇象前面讨论过的氦原子受激态．)

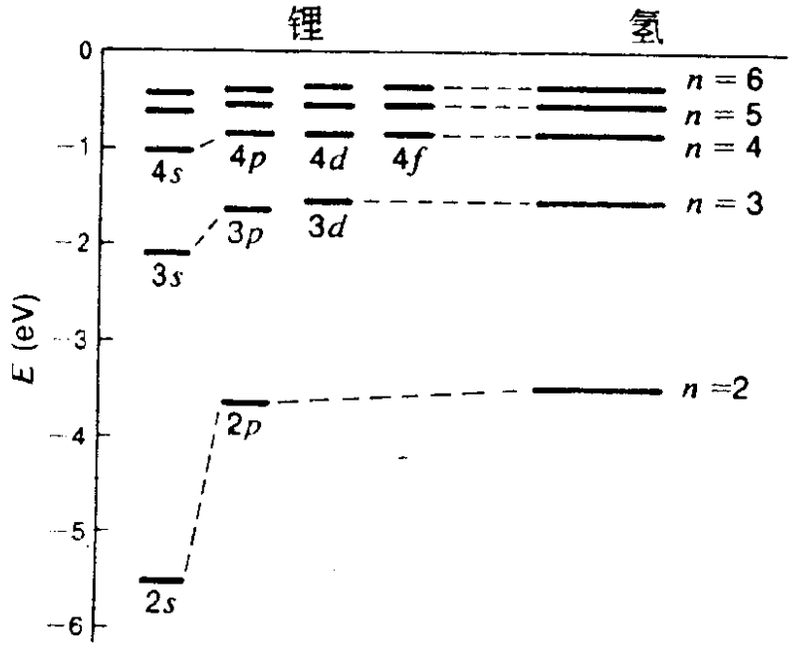


图 13-11　锂能级与氢的对比．请注意，在锂中价电子具有较高的轨角动量时，其能量就更加近乎等于氢中的相应能量．

现在再回到Z大到足以容纳许多电子的情形，不难看出，我们至少可以认为在填满了两个$2s$态之后，接着就会填满$2p$的诸能级了．这将有六个电子(对$l=1$的三个亚态，即$m_l=+1$、0、-1来说，都各有两个自旋相反的状态)．图13-12表明，位置几率分布的平均半径，对n的依赖远甚于对l的依赖．因此，对$n=2$的情形来说，两个$2s$电子和六个$2p$电子，实际上形成了一个电荷“壳层”，它要比$1s$电子离核远得多，并可粗略地以$n=2$、中心电荷为$(Z-2)e$所算得的玻尔原子轨道半径来表征．这个完整的第二套能级，就叫做L壳层．

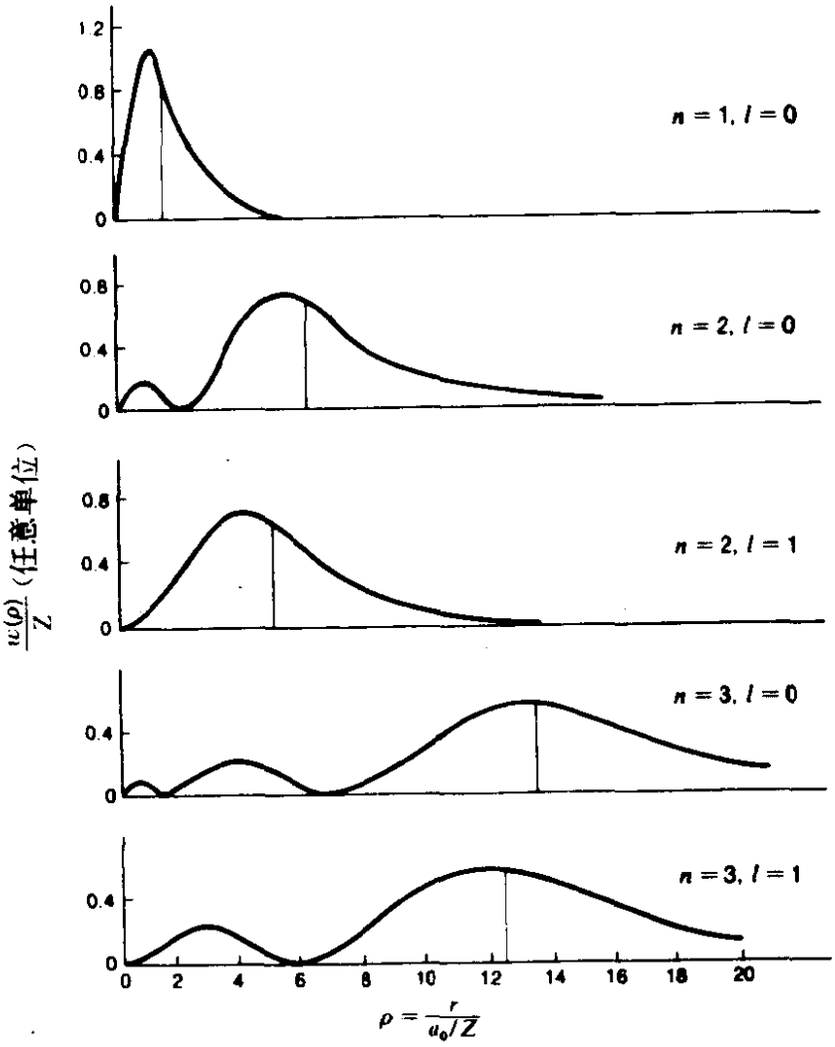


图 13-12　类氢系统不同n和l时的径向几率密度w，表明l对于平均半径的影响比n小．(各种情形下的平均半径由竖直线示明．)水平轴以a_0/Z为单位．

钠　当L壳层完全填满后，它对核电荷的屏蔽作用，对于以后添加进来的电子之能量，有着重要的影响．就一个不穿入K和L壳层的电子来说，它与K壳层的$-2e$电荷一起，把有效的中心电荷降至$(Z-10)e$.然而，当$n=2$的诸态填满以后，所加的第一个电子将是$3s$电子，它是穿入K和L壳层的，其与核的相互作用能要比不穿入的更负一些．在钠($Z=11$)的情况下，加进这个电子就形成了一个中性原子，$3s$电子便成为原子的价电子了，相比于其它电子来说，乃是一种松散的束缚.(从钠中移去外层$3s$电子所需的能量为5.14eV，而再移去第二个电子所需的能量则近乎大至10倍，即47.3eV.)

在上面对钠的描述中，我们谈到了“处于$3s$态的外层电子”，好象它可与原子中的其它电子相区分似的．实际上，大家知道电子是不可区分的，所以正确的波函数，就应这样去合成诸个单电子的波函数，使得所产生的整体波函数对于任两个电子的交换来说，都是反对称的．但是正如§13-6末尾处提及的，在各该态的电子波函数并不重叠的条件下，完全可以略去上述那种要求．只要这种重叠是小的，那么，明确地承认电子的全同性并建立一个反对称的总波函数，其实际后果就十分轻微了．因为那些表达着交换能(类似于式13-10中的能量ΔE_2)的重叠积分，已变得非常之小的缘故．

更高的壳层　讨论至此，关于原子中电子系统的“构成”,其主要特征已相当清楚了．从整体来看，电子态是按照n的增加次序，以及在每一n中l的增加次序来填满的．然而，由于穿入s态而使能量下降这一点,随着中心电荷Ze的增大而变得越来越重要了,终于出现了这样的效果,即某n的s态能量,反而低于$n-1$中l较大的态的能量.发生这种情形的第一个例子是钾($Z=19$),当$3p$态的六个电子“支壳层”被填满后，共用了18个电子．下一个要添入的电子(第十九个)，却进入了$4s$态而不是$3d$态,并成为

钾原子的价电子．此后，增加Z就要超过钾了，而每增加一个新的电子，便要在几个可能的支壳层之间进行一定的竞争．然而，当形成了某些特别稳定的结构如稀有气体所呈现的那样，其组态却是很确定的，并与能级的顺序对应得很好，如图13-13所示．正是从这些完整的结构中(表13-2)，人们才看出了表征着元素周期表的各个族，它们是由位于 $Z=2$(He)、10(Ne)、18(Ar)、36(Kr)、54(Xe)、和86(Rn)处的这些稀有气体本身所标明的．

若从可观测的物理性质来看，一个主壳层的趋于闭合，就表现在原子第一电离势的增加上，所谓第一电离势，即是从中性原子中移走一个电子所需的能量，见图13-14(a)．然后，电离势每次都降至一个特别低的值，而此元素的Z，则相当于一个满充壳层加上一个电子．这些元素就是碱金属（Li、Na、K、Rb、Cs）；

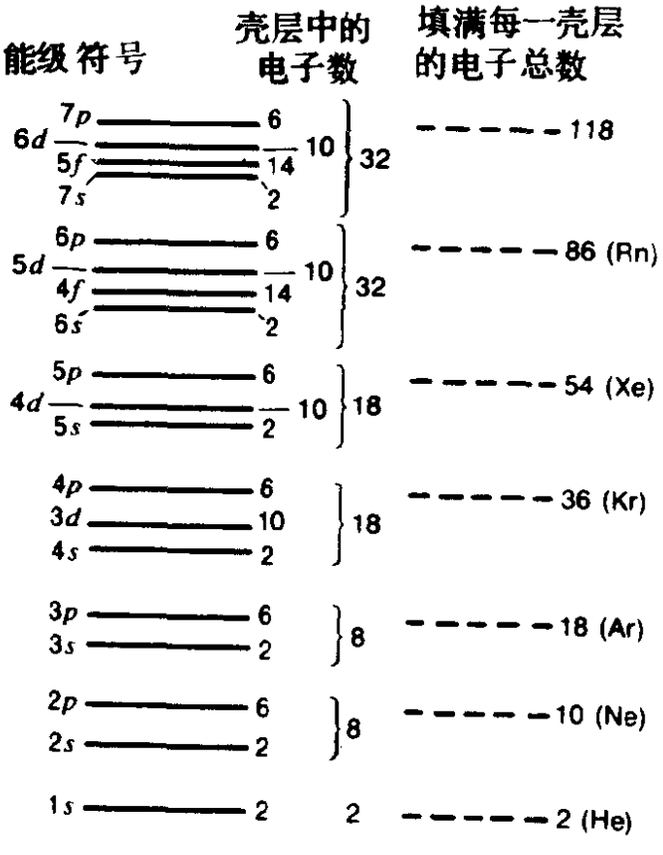


图 13-13　电子的壳层结构．

表 13-2　电子的壳层结构

(n, l) 的值	壳层容量	累计总数
(1,0)	2	2
(2,0) + (2,1)	8	10
(3,0) + (3,1)	8	18
(3,2) + (4,0) + (4,1)	18	36
(4,2) + (5,0) + (5,1)	18	54
(4,3) + (5,2) + (6,0) + (6,1)	32	86

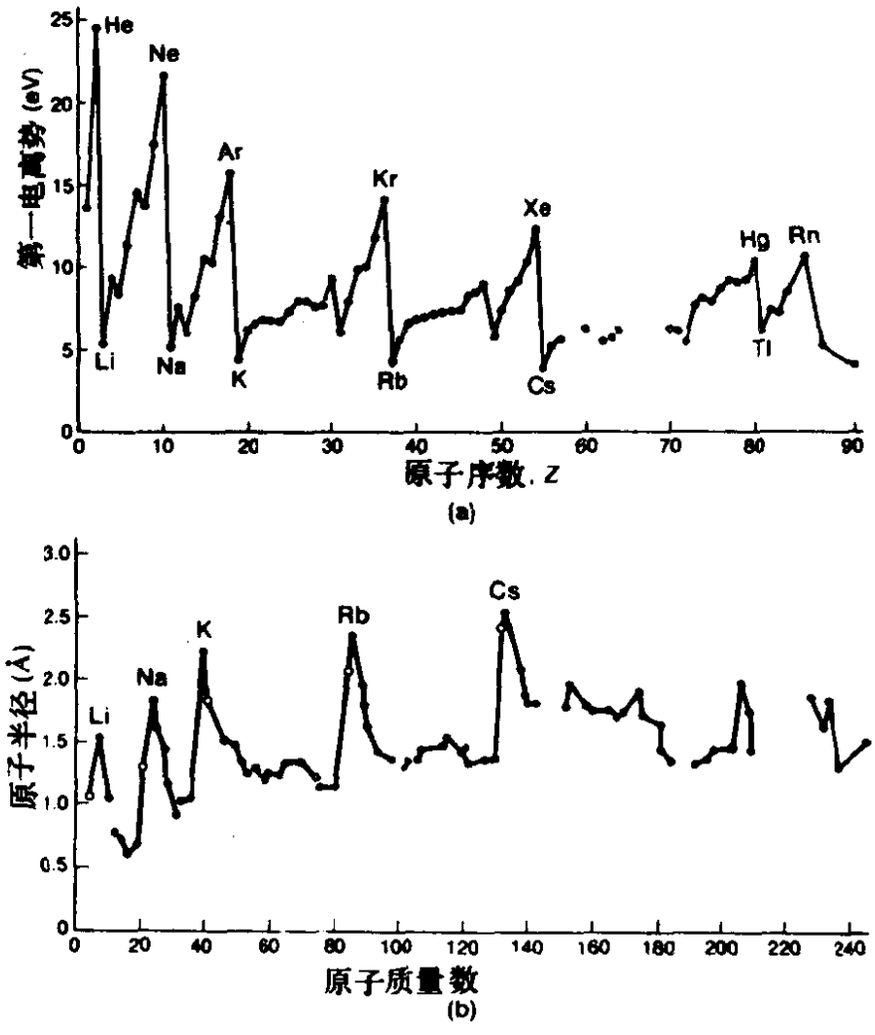


图 13-14　(a) 第一电离势为 Z 的函数. (b) 原子半径为原子质量数的函数.

在它们所代表的系统中，这最后的一个电子会觉得，它自己主要是处在一个相对说来束缚很紧且具有+ e 净电荷的结构之外．这个价电子由于是弱束缚，因而就有着特别要远离原子中心的趋势．结果，就使得碱族成了周期表中最大的一些原子了(图13-14 b)．

值得注意的是，尽管原子半径有着清楚的周期性，但所有的原子，从氢一直到铀，却在大小尺寸的变化上显得非常之微小，尤其没有显著的趋势表明原子愈重就愈大些．这可以用非常定性的方式来理解，由于大的中心电荷所能拉住电子的轨道半径，远比氢中相应的轨道半径要小，所以即使含有属于 $n>1$ 的那些壳层，也会使整体电荷分布的外层半径不受太大的影响．

由于各群电子在相当确定的半径处形成了各个壳层或支壳层，这样的图象不仅有着良好的理论根据，并且也已为实验所证实．图13-15(a)示出了，对氩原子中18个电子的全集，计算其径向几率分布(因而电荷分布)所得到的结果．图中的一条曲线，示出了粗略计算的结果，在这里，假定任一壳层中的电子都具有类氢的波函数，由中心电荷 Ze 减去那些更靠近核的满壳层中的电子电荷所确定．图中的第二条曲线，则示出了体现着自洽场要求的、更好一些的计算结果．两条曲线之间的差别并不大，但却是很有意义的．图13-15(b)示出的是实验结果，此处氩的径向电荷分布，是从氩气原子对电子的散射(类似于X射线衍射分析)研究中导得的．实验和那个较好的理论分布，符合得很好．这样，从各方面都有理由相信，由量子力学所得出的多电子原子理论，乃是真实世界的反映．实际上，我们在这里所给出的简要说明，并未对那些藉助于量子理论成功解释了的原子物理性质（特别是光谱），作适当处理．

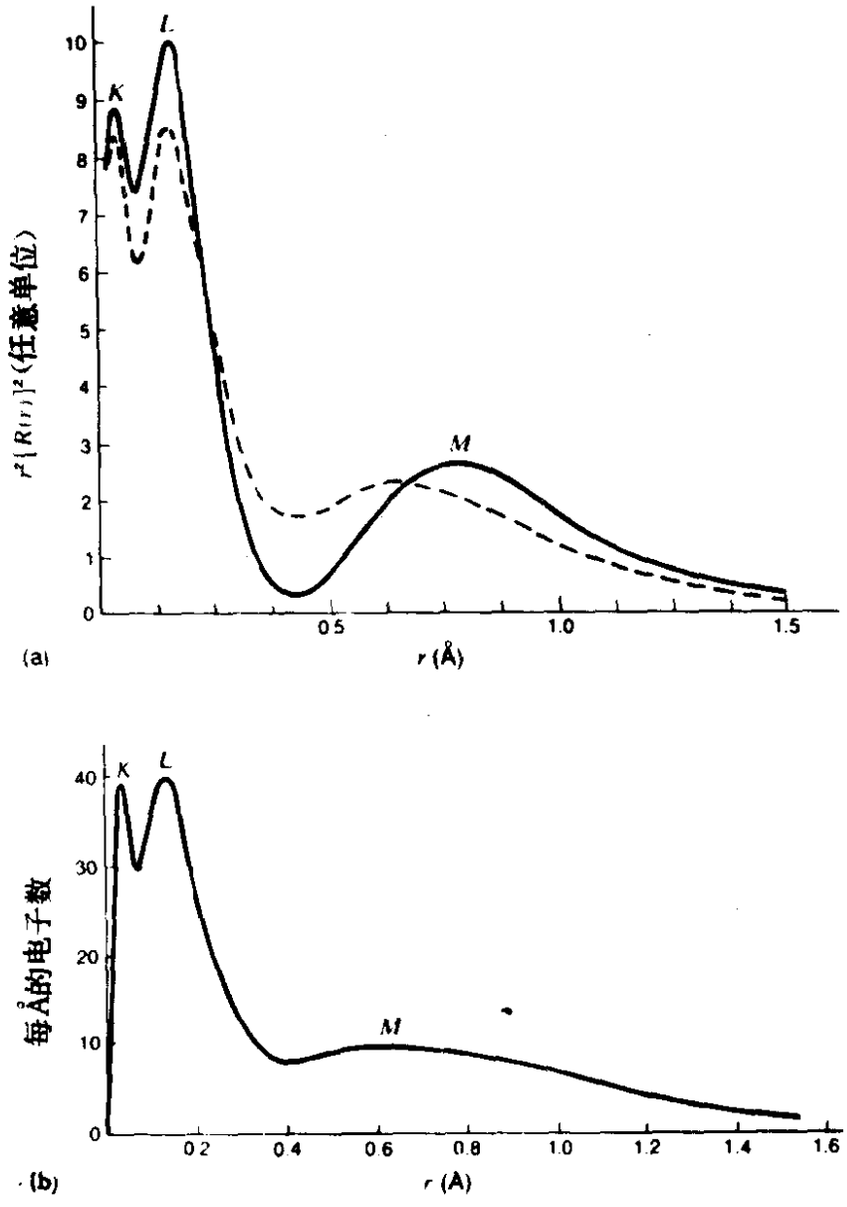


图 13-15　氩原子中电子的总径向分布.(a)理论的. 实线表示简单壳层模型. 虚线表示自洽场近似.(b)实验的, 由电子散射导得.[仿自L.S.Bartell, L.O. Brockway, Phys.Rev. 90, 833(1953).]

§ 13-10　重原子的一般结构

把以上讨论的结果集合起来,将有助于考虑具有许多电子的、特别重的原子之完整图象.让我们取锡的最大丰度同位素 $Z=50$、

$A=120$的原子为例.

这种原子的核有着$+50e$的电荷；它含有50个质子以及$A-Z$即70个中子，但核结构不是我们现在所关心的问题.（平均说来）最靠近核的乃是处于$n=1$态的两个电子；这些电子受到的几乎是全部的核电场力.按照简单的类氢原子理论，处在有效中心电荷Qe场中的电子能量为

$$E(Q,n)=-\frac{2\pi^2mQ^2e^4}{n^2h^2}=-13.6\frac{Q^2}{n^2}\ \text{eV}\quad(13-12)$$

因而，在$n=1$、$Q\approx50$的情形下，每个束缚电子所具有的负能量，几乎等于氢原子中电子束缚能（13.6eV）的2500倍.其量级为30 keV.而直接的测量表明，从这个最内层中逐出一个电子，所用的X射线量子能量为29.2 keV.这些电子到核的平均距离，与用玻尔理论计算$n=1$、$Q=50$的轨道半径相当；它大约是0.01 Å或者10^{-12}m，约为锡核半径的150倍.

至于下一个壳层（参看表13-2），则有八个电子，它们的$n=2$，而且核电荷已受到有效的屏蔽，这屏蔽首先来自最内层的两个电子，其次来自此同一壳层中的其它电子，最后则是来自一些更外层的穿入电子.在此情况下，要估算出有效的中心电荷是不容易的，然而实验表明，大约4 keV的X射线就能从这壳层中打出电子来.（这方面的实验证据，见第一章图1－18 X射线吸收限的标绘图.）实际上，此壳层以及随后的诸壳层，由于涉及两个或更多个量子数l的值而具有亚结构，这里就不再多说了.在式（13-12）中令$n=2$，并利用观测到的约为4 keV的电子束缚能，便可推断出有效中心电荷约为35e，以及约为0.06 Å的平均壳层半径.

循此下去，即可得知第三壳层（8个电子，$n=3$）具有约为0.9 keV的X射线临界吸收能，对应于$Q\approx24$，$r\approx0.2$ Å；而第四壳层（18个电子）则有着约为120eV的X射线临界吸收能，对应于$Q\approx12$、$r\approx0.7$ Å.

这就说明了原子里50个电子中的36个．剩下的14个乃属于第五电子壳层，它总共可以容纳18个电子．原子中这个范围内的情形是复杂的，但是大家知道，这些电子乃是原子电荷云外层部分的主要贡献者，而此电荷云的半径，则延展到1.5 Å左右（见图13-14b)．移走这些电子中的一个，需要7.3eV的能量（锡的第一电离势).这样，我们看到Sn原子内的能级结构，是从束缚得很弱的电子（小于10eV)一直排列到束缚得很紧的电子(几十个keV)．

元素的化学特性和光谱学特性，取决于最外层电子的量子态细节，尤其化学价，是由原子中电子的总数，超过或者不足于满壳层较稳定组态的程度来决定的．例如锡的情形，总共50个电子，比起表13-2中填满第五壳层，还少四个电子．这样，你就能懂得为什么锡是四价的了（需要经过更细微的研究以后，才能懂得为什么它在物理上也可呈现为两价的).然而在这类问题上，尽管各种性质都确实完全以电作用力和量子理论为基础的，但最好的理论分析仍然是半经验的．

习　　题

13-1　匣中的不相同粒子　试考虑质量为m_0和$4m_0$的两个不相同粒子(例如一个中子和一个α粒子)，被约束在同一个长为L的一维匣中.在不计相互作用的情况下，写出并求解此系统的薛定谔方程，且得出总能量的表达式．试考虑此系统能量简并（即诸量子数的不同组合却具有同样总能量）的条件．

13-2　匣中的相同粒子（I）

(a) 今考虑两个相同质量的粒子处于长为L的一维匣中．试就一个粒子处在$n=1$态而另一个粒子处在$n=3$态时所偕有的两种可能波函数，画出类似于图13-1的“等高线图”．

(b) 现加上粒子是全同的条件，试对属于同一对量子数的对称和反对称空间态，作出类似于图13-2的几率密度等高线图．

13-3 三个的相同粒子(Ⅱ) 在一维匣中，两粒子处在属于量子数 $n=1$ 和 $n=2$ 的组合量子态.

(a) 若不考虑应使总波函数或是对称的或是反对称的要求，试计算两个粒子都处在点 $x=L/4$ 的 $\pm L/20$ 距离范围内的几率.

(b) 现假定总波函数必须是对称的，试计算此情况下的几率.

(c) 试将(a)和(b)的结果，同两个经典的牛顿粒子以不可通约的恒定速率，在匣的两端之间作简单来回弹跳的相应几率，进行比较.

13-4 组合的自旋态

(a) 现考虑一个自旋为1的粒子和一个自旋为1/2的粒子的组合自旋态. 试列表举出合成自旋所有可能的 z 分量，且证明它们相当于由总自旋3/2和1/2所构成的自旋态.

(b) 假定所说的粒子为一个氘核和一个中子. 氘核乃是一个质子和一个中子的组合，而外加一个中子就形成了核素氢-3(氚). 现计及泡利原理，则对氚核处于基态时，以及处于三个核子之一跃升到某一受激能级的状态时，你所预言的(诸)可能自旋为何?

13-5 反对称波函数和泡利原理 现考虑下述情况，即两电子的波函数可明白地写为对称的空间函数与反对称的自旋函数之乘积，或者相反的乘积:

$$\psi(\mathbf{r}_1,\sigma_1,\mathbf{r}_2,\sigma_2)\sim[\psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2)\pm\psi_B(\mathbf{r}_1)\psi_A(\mathbf{r}_2)]\times[\alpha(1)\beta(2)\mp\beta(1)\alpha(2)]$$

此处，量 σ_1、σ_2 标示着"诸自旋坐标"，相当于单粒子的自旋函数 α 和 β. 将上式乘出，并证明它能改写成两个表达式之和，其一种形式为

$$\psi_A(1)\psi_B(2)-\psi_B(1)\psi_A(2)$$

此处的下角标 A 和 B，表示一个粒子的量子数全集(空间+自旋). 这提供了另一种证明方法，即当 A 和 B 代表同等的一组空间和自旋量子数时，则总波函数将恒等于零.

13-6 泡利原理和多粒子系统的能量 泡利原理允许具有相反自旋的两个电子(或者其它自旋1/2的粒子)，占有同一种空间态，因而就具有相同的能量.

(a) 试比较：约束在同一个一维匣中的10个电子之最小可能总能量，与10个电子成对地分配在五个彼此孤立的同样匣中之总能量.(不计电子间的相互作用.)

(b) 现考虑在同一个一维匣中总数为 $2N$ 个的电子. 假定 $N \gg 1$, 试证此时最小的可能总能量, 比起系统不受泡利原理限制时所具有的最小能量大约要超过 $N^2/3$ 倍. (对分立整数的求和应改换成积分.)

13-7 金属电子的一维模型 另一种表述上题结果的办法是, 对处在长为 L 的一维匣中的 $2N$ 个费密子来说, 每个粒子的最小平均能量 $\overline{E}$ 为

$$\overline{E} \approx \frac{1}{3} N^2 \frac{h^2}{8mL^2}$$

这个结果意味着 $\overline{E}$ 宁可说是受比值 N/L 控制的, 或者换句话说, 是为粒子的线密度而不是分别为 N 和 L 所控制的.

金属中的传导电子, 便是这种系统的一个例子 (当然姑不论此问题实际上是三维的). 假定每个原子有一个传导电子, 且原子的间距约为 2 Å, 试证按照上述公式, $\overline{E}$ 的数量级为 10 eV.

[这表明由于金属中电子的高浓缩态, 使得它们很热. 每一个粒子具有 10 eV 的平均能量, 对应着大约 100,000K 的温度. 试证明之.]

13-8 泡利原理和原子核 作为某种近似, 一个中等重量的原子核可看作为具有刚性壁的平底势阱. 进一步简化的图象, 可把核的模型取为边长等于核直径的方匣. 按泡利原理, 每一空间态可容纳两个质子和两个中子, 现在具体考虑铁-56的核, 它有28个质子和28个中子.

(a) 若计及能量简并[§5-4和习题5-4), 试估算核内最高能量核子的动能. 假定核半径为 5×10^{-13} cm. [试以量子数 (n_1、n_2、n_3), 从(1,1,1) 开始, 列表写出各个粒子态.]

(b) 把核作为一个整体, 试算出每个核子的平均动能.

13-9 适于氦基态的改进了的玻尔模型 设想处在氦基态的两电子, 运行在一个圆周的直径两端, 而此直径则穿过氦核. 假定每个电子具有一个单位的角动量 h (它所对应的轨道周长等于一个德布罗意波长).

(a) 若计及电子间的库仑排斥力以及每一电子受核的吸引力, 试解出轨道的半径.

(b) 按此模型, 试导出基态的总能量以及移去一个电子所需的能量.

13-10 两粒子态的能量微扰 在 §13-8已指出, 怎样(近似地) 计算由电子的相互作用以及交换效应所引起之氦原子能级的移位. 作为这种计算的一个简明例子, 现考虑在长为 L 的一维匣中, 两个共同占有两最低态 ($n=1$ 和 $n=2$)的全同粒子. 假定当它们相距 $\pm b/2$ ($b \ll L$) 时, 它们的

相互作用由一个小的恒定势能V_0所表示，而对所有更大的间距，则相互作用为零.

(a) 参照式(13-8)，你不难验明，此情形下由相互作用造成的能量一般上移为

$$\Delta E_1=\frac{4V_0}{L^2}\int_{x_1=0}^{L}\sin^2\left(\frac{2\pi x_1}{L}\right)dx_1\int_{x_2=x_1-b/2}^{x_1+b/2}\sin^2\left(\frac{\pi x_2}{L}\right)dx_2$$

(b) 试求出积分，且证明$\Delta E_1=bV_0/L$.

(c) 参照式(13-11b)，你也不难验明，由于全同粒子的交换效应而造成的又一能量移位为

$$\Delta E_2=\pm\frac{4V_0}{L^2}\int_{x_1=0}^{L}\sin\left(\frac{2\pi x_1}{L}\right)\sin\left(\frac{\pi x_1}{L}\right)dx_1$$

$$\times\int_{x_2=x_1-b/2}^{x_1+b/2}\sin\left(\frac{2\pi x_2}{L}\right)\sin\left(\frac{\pi x_2}{L}\right)dx_2$$

(d) 试求出积分，且证明

$$\Delta E_2=\pm\left(\frac{4V_0}{3\pi}\right)\sin\left(\frac{\pi b}{L}\right)$$

13-11 *多电子原子的电子组态* 多电子原子的电子组态是这样来写的，它表明了所涉及的全部单电子态. 例如，硼($Z=5$)的基态写为$(1s)^2(2s)^2(2p)$，表明在1s态（K壳层）有$n=1$、$l=0$的两个电子，在2s态(L壳层)有$n=2$、$l=0$的两个电子，而在2p态(L壳层)则有$n=2$、$l=1$的一个电子.

(a) 运用这种记号法则并藉助于图13-13，试写出下列原子基态的完整的电子组态：氮($Z=7$)；硅($Z=14$)；砷($Z=33$)；银($Z=47$).

(b) 试对上述每一原子提出全部可能的光谱标记(见§13-8)，以示出合L的值、多重性以及J的值.

13-12 *受激原子的电子组态* 在天文学和天体物理学中，在对许多恒星观测到的光谱中，包含着由高度受激原子或电离原子所产生的谱线，反映出恒星表面的狂暴环境. 所以重要的是，能够藉助于我们对电子组态的一般理解，来对这样的光谱作出说明.

(a) 借助于图13-13，试对一次电离氖($Z=10$，总共九个电子)的基态及第一受激态的电子组态，作出你的最好估计.

(b) 试对这些态之间的辐射跃迁能量，作出合理的估计. 你所预期的光谱处在什么范围之内，是红外、可见、或者紫外?

(c) 你期望哪一种正常的中性原子光谱，最近乎类似于Ne^{+}的光谱? 你能大胆地对这两种原子中相应的跃迁波长之间的关系，作出定量的估算吗?

13-13 *多电子原子中的屏蔽*

(a) 已知钠($Z=11$)的价电子是处于$3s$态的，以及钠的电离势是5.14 eV. 也知道钠的D线是来自该原子$3P$和$3S$态之间的跃迁，波长约为5900 Å. 从这些事实，你对由钠的价电子所看到的有效核电荷，能知道些什么情况?

(b) 在课文中(§13-9)已提到，钠的第二电离势(也就是从处于基态的一次电离钠再移去一个电子)是47.3 eV. 试考虑这个结果意味着什么.

13-14 *多电子原子中的K电子能量* 今考虑相当大Z(比如说$Z=50$)的原子内两个K电子中的一个.

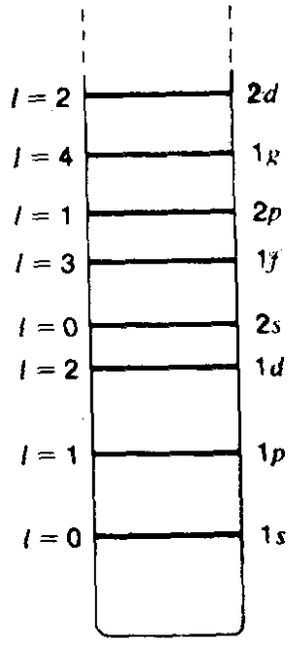
(a) 运用在中心电荷等于$(Z-1)e$场中的单电子玻尔模型，对此电子的能量作出初步估计.

(b) 试发展定性的推论来表明，在需要考虑(i)相对论性效应，(ii)核的有限大小，以及(iii)K壳层以外的电子对核电荷的部分屏蔽时，对(a)中的结果是应该作向上的校正(负得较少)呢，还是作向下的较正(负得较多).

13-15 *核的壳层模型和"幻数"* 原子核内的中子和质子，像电子一样，都是自旋为1/2的费密子，遵从着泡利原理并呈现出自旋-轨道耦合. 而核内核子组态的一种非常成功的半经验模型，便是从这些事实发展起来的[①]，并且(除其它问题外)还弄明白了，为什么原子核具有一定"幻数"(2，8，20，28，50，82，126)的质子或中子时，便是特别稳定的. 附图指出了，在不计自旋-轨道效应的情况下，从处在球形势阱中的单粒子薛定谔方程所算得的部分能级序列. 对此图象，再加上自旋-轨道分裂的性质，即(i) $j=l+\frac{1}{2}$态能量变得低于$j=l-\frac{1}{2}$的，(ii)自旋-轨道分裂的大小随

① O. Haxel, J. H. Jensen, H. E. Suess, Phys. Rev. 75,1766(1949).

l 而增加. 看一看在此基础上，你能算出多少个“幻数”来.



13-16 多电子原子的电子云 图13-15(a) 示出了氩原子内整体径向电荷分布的一些计算结果.

(a) 试对较简单的氖，仅把不同壳层的单电子几率分布叠加起来，而作出类似的计算.(你可以利用图12-5所示的几率分布.)

(b) 试对此图象再加上一个处于$3s$态的额外电子的几率分布，而这电子犹如下一个原子（钠）中所应具有的那样. 这对于领会从氖的闭合壳层组态,进入到钠的闭合壳层再加上一个电子的组态时,原子半径突然增加的物理基础，是很有帮助的.

对我来说，在你的假说中存在着一个严重的困难，我相信你也完全认识到它了．这就是，当电子从一个定态过渡到别的定态时，是怎样定出它要进行何种频率的振荡的？在我看来，似乎你一定是假定了电子事先就知道它要在什么地方停下来的．

卢瑟福（E. Rutherford）

致玻尔的信（1913年）

倘若我们要坚持这个讨厌的量子跳跃，那么，我后悔我过去老是以量子理论来处理任何事情．

薛定谔（由海森伯所引用）：*Niels Bohr and the Development of Physics*（泡利编）（1955年）

第十四章　原子辐射

§14-1　引言

有关原子能级的几乎每一件事情，我们都是从这些能级间辐射跃迁所产生的光谱中得知的．尽管对受激原子发射光子过程的严格分析超出了本书的范围，但是光谱在研究原子结构中所起的基本作用，已能如愿以偿地提供出一种虽是初步的然而却是有意义的处理办法了．本章的主要目的之一，就在于介绍一种称为选择定测的判据，它将告诉我们，两个给定能级之间的辐射跃迁是否在原则上是可能的．

我们对辐射的处理，在很大程度上要多方面依靠电荷振荡系统产生辐射的经典理论．所以我们的讨论，将从复习经典结论的一些主要特征入手．

§14-2 经典的赫兹偶极子

经典地讲，辐射偶极子乃是两个等量异号电荷所组成的系统，它们在相反的方向上来回运动，各自进行着沿直线的简谐运动.（在历史上，这是H·赫兹在1886年应用麦克斯韦电磁理论得到的第一个辐射系统，故而命名为赫兹偶极子.）倘若这些带电粒子构成了一个孤立系统，那就可以找到一个惯性参照系，使得这些电荷的质心在电荷振荡时对此参照系保持静止. 如果两带电粒子的质量相等，则它们相对于质心的位移也就相等而反向. 然而倘若一个粒子比另一个重很多，那就可以把重粒子看作是固定的，而振荡偶极子便成了轻粒子单独运动的结果. 这种情景是切合原子辐射的情况的，因为作为一种很好的近似，原子核可看作是固定的，而按经典的说法，正是振荡的电子产生着辐射场. 大家会看到，大多数原子光谱的主要发射机理，就是和这种类型的经典偶极子辐射相对应的.

现在来考虑一个沿 z 轴作上下振荡的电荷 q（大多数情况下它就是 $q=-e$ 的电子），其最大位移为 z_0，而频率为 ω（图14-1a）.（作为原子模型，这种经典图象有着尴尬的性质，即电子的振动正好是穿过了原子核的；而§14-4中的量子力学模型，就没有这个毛病.）经典电磁理论对此系统的结论可归结如下[①]：在 t 时刻，在坐标为 r、θ 的远点 P 处的横向电场，是跟电荷在较早时刻 $t-\frac{r}{c}$（称为推迟时间）的加速度 $a_{(t-r/c)}$ 成正比的，且由下式明白地给出[②]

① 参阅B. Rossi: *Optics*（1957年麻省里丁城Addison-Wesley版）.

② 为简单起见，本章所有方程和公式均用cgs制单位给出.

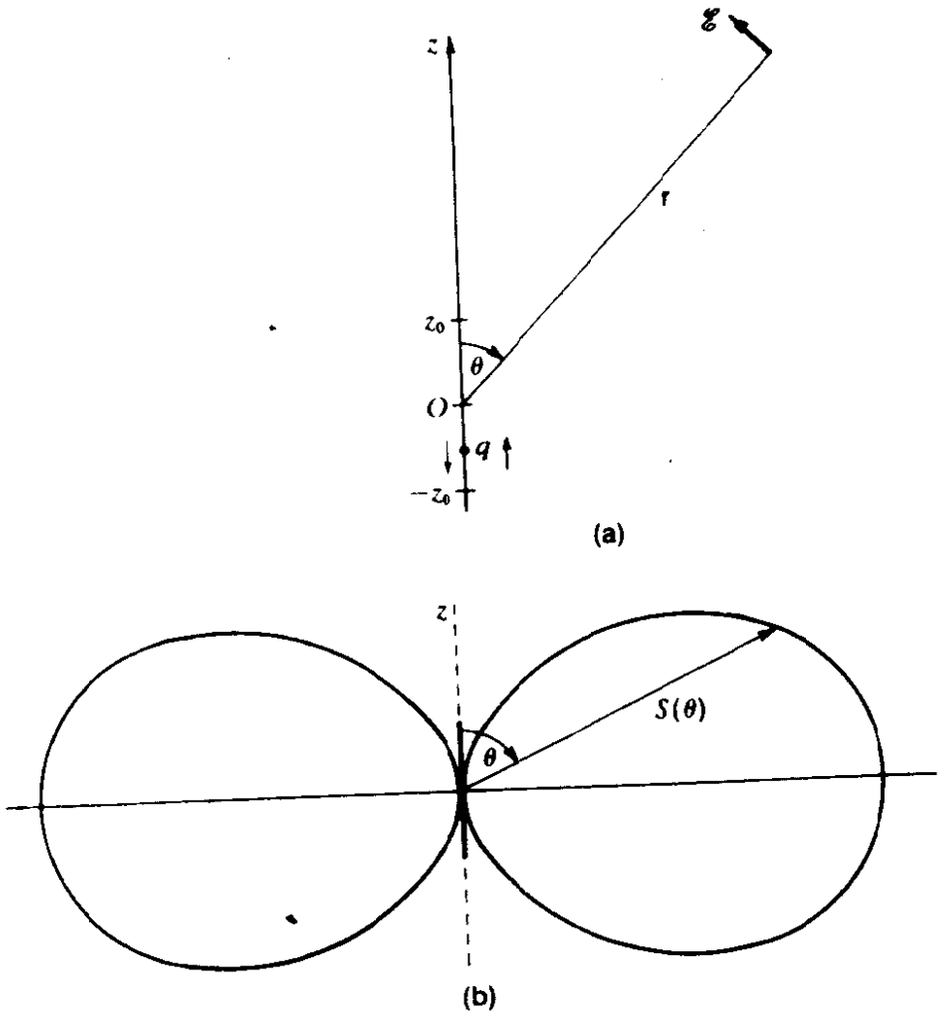


图 14-1 (a) 振荡电偶极子，示出了远点横向电场．(b) 表示出(a) 中偶极子在 $r \gg \lambda$ 距离处辐射强度角分布的极坐标图．

$$\mathscr{E}(r, \theta, t)=\frac{q\, a(t-r/c)\, \sin\theta}{c^2 r} \quad (\text{cgs}) \qquad (14\text{-}1)$$

对于作谐振动的电荷，可令

$$z = z_0 \cos\omega t$$

因而加速度为

$$a = -\omega^2 z_0 \cos\omega t$$

所以

$$\mathscr{E}(r, \theta, t) = -\frac{\omega^2 q z_0 \sin\theta}{c^2 r} \cos\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)$$

取 $q z_0$ 乃是系统电偶极矩的最小值 D_E（假定电荷 $-q$ 呆在 $z=$ 处不动）.这样，远点 P 处的横向电场最终由下式给出

$$\mathscr{E}(r,\theta,t,)=-\frac{\omega^2 D_E \sin\theta}{c^2 r}\cos\omega(t-\frac{r}{c})$$

而在 θ 方向上、流过单位面积的瞬时径向能流率，便是坡印廷矢量 $\mathbf{S}$ 的大小

$$S=\frac{c}{4\pi}\mathscr{E}^2=\frac{\omega^4 D_E^2 \sin^2\theta}{4\pi c^3 r^2}\cos^2\omega(t-\frac{r}{c})$$

于是，这个流过单位面积的能流率之时间平均值即为

$$S_{平均}=\frac{c}{4\pi}(\mathscr{E}^2)_{平均}=\frac{\omega^4 D_E^2 \sin^2\theta}{8\pi c^3 r^2}$$

这个辐射是随方向而变的函数（图14-1 b）. 而总的辐射率 W，可由 $S_{平均}$ 对半径为 r 的全部球面进行积分得出

$$W=\int_{\theta=0}^{\pi} S_{平均}\, 2\pi r^2 \sin\theta\, d\theta=\frac{\omega^4 D_E^2}{4c^3}\int_0^{\pi}\sin^2\theta\,\sin\theta\, d\theta$$

算出积分便得到

$$W=\frac{\omega^4 D_E^2}{3c^3} \tag{14-2}$$

单位为erg/s.

这就是赫兹偶极子辐射的经典答案，下面我们将予以修改以适合量子力学分析的需要.

§14-3 任意一种电荷分布的辐射

在由分布电荷密度 ρ 所描述的任意一种电荷分布的情形下，电偶极矩可用对此分布的积分来定义：

$$\mathbf{D}=\int \mathbf{r}\ \rho(r)\,dV \tag{14-3}$$

这个矢量偶极矩可以分解成诸分量，即

$$D_x=\int x\,\rho(r)\,dV \tag{14-4}$$

以及分量D_y和D_z的类似表达式．当此电荷分布进行谐振动时，那就可以修改式（14-2）使之适于计算该分布的振荡电偶极矩的能量辐射率．然而，任意电荷分布的远场，并不只是由于电偶极矩所引起的；其余部分的贡献，则可通过对该分布的所谓多极矩来进行分析．这些高序矩可分为电四极矩、电八极矩等等，还有磁偶极矩、磁四极矩等等．（倘若系统具有净电荷，则在远点处引起场的还有一种“电单极矩”．但由于净电荷不随时间而变，故此单极矩对辐射场并无贡献．）有时电荷分布的电偶极矩可能为零，在此情况下，辐射便由诸高序矩来决定了．但是我们即将证明，至少根据经典分析，这些高序的多极对于原子系统发出的可见光辐射来说，只有着相对微弱的贡献．

电四极辐射　现在来比较一下远点处的两种场强，它们是(a)由某种电荷分布范围内的谐振电偶极子产生的，（b)由两个彼此平行且相距为d的这种偶极子组成的电四极子产生的．假定这一对偶极子作反位相的振荡，所以它们的净偶极矩是零．(a)和(b)的位形示于图14-2中．令图14-2(a)中的单个偶极子在远点P处引起的场为$\mathscr{E}_{10}\cos\omega t$．于是，在两偶极子（图14-2 b）间距轴线上的远点场$\mathscr{E}_2(t)$便为

$$\mathscr{E}_2(t)=\mathscr{E}_{10}\cos\left(\omega t-\frac{2\pi}{\lambda}\frac{d}{2}\right)+$$

$$+\mathscr{E}_{10}\cos\left(\omega t+\pi+\frac{2\pi}{\lambda}\frac{d}{2}\right)$$

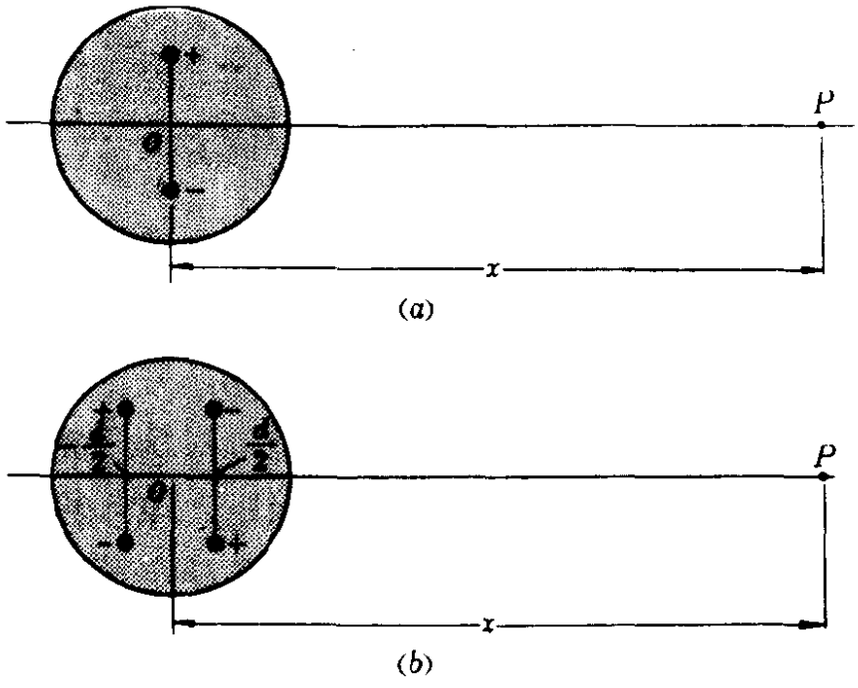


图 14-2 (a) 单个电偶极振子.(b)两个偶极子组合成一个四极子.

(已计及两偶极子间的180°位相差). 将此式右端的两项合并，得

$$\mathscr{E}_2(t) = 2\,\mathscr{E}_{10}\sin\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)\sin\omega t$$

由此定出四极辐射场的强度为

$$\mathscr{E}_{20} = 2\,\mathscr{E}_{10}\sin\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right) \qquad (14\text{-}5)$$

现若令 d 为原子的特征线度(≈ 1 Å),且令 λ 为可见光的波长($\approx$ 6000 Å),则有 $\frac{\pi d}{\lambda} \approx \frac{1}{2}\times 10^{-3}$. 若仍用经典的说法，则由于辐射率正比于场振幅的平方，故四极系统的辐射弱于偶极子辐射的因子将会是 $4\sin^2(\frac{1}{2}\times 10^{-3}) \approx 4(\frac{1}{2}\times 10^{-3})^2 \approx 10^{-6}$ 的量级. 假定这个特性也适用于原子系统的量子力学描述，那就可以说，如果电偶极辐射竟是可能的，我们便能略去电荷分布的四极以及更高

序的电多极分量之贡献了①．而对于电偶极为零的情况，那么作为某种很好的近似，就可认为发射辐射是不可能的，或是“被禁戒的”.

磁偶极辐射 为了完善本节的分析，我们还得考虑电荷分布振荡运动的那些对应于磁偶极子、四极子等等的分量.经典地讲，产生磁偶极辐射的源，乃是一个作往复谐振的环流，如同回路天线中的环流那样（图14-3）.由于稳恒电流回路可看作与静磁偶极子等价，因而振荡电流也就等效于一个振荡偶极子了.

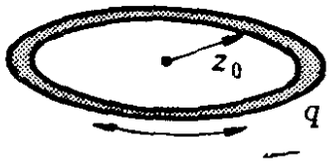


图 14-3 总电荷量为q的均匀带电环，绕其轴线作谐振，形成了振荡磁偶极子.

为了比较电偶极子和磁偶极子的发射强度，我们把（图14-1）沿着直线振荡且振幅为z_0的点电荷q之电偶极子发射，跟（图14-3）具有同样半径z_0及总电荷量q、且像机械手表摆轮那样绕其轴作来回谐转的、均匀带电环之偶极子发射联系起来.磁偶极矩为

$$D_M=\frac{(\text{电流})\times(\text{面积})}{c}=\frac{q}{c}\frac{v}{2\pi z_0}\pi z_0^2=\frac{qvz_0}{2c} \tag{14-6}$$

此处v是转动的最大速率．点电荷作线振荡的电偶极矩为

$$D_E=qz_0$$

磁偶极矩和电偶极矩在cgs单位制中的量纲一样，因此它们的比值为②

$$\frac{D_M}{D_E}\approx\frac{v}{2c} \tag{14-7}$$

---

① 不过要注意，若是考虑$\lambda\approx1\text{Å}\approx d$的X辐射，则高序的多极就是重要的了.

② 在mks单位制中，D_M/D_E的比值具有速度的单位．而辐射功率中的v^2/c^2因子，则是由于mks制起源的B式附有$1/c^2$的结果.

若是两种偶极子的振荡频率一样，则两辐射场的强度之比，就与两偶极矩之比相同，而辐射强度的比值乃是这比值的平方，即具有v^2/c^2的数量级.（这些结果将在本章稍后部分作较充分讨论，见§14-9）. 大家知道，由于氢原子中电子的v/c值至多是1/137（$=e^2/\hbar c$），所以磁偶极辐射强度将小于电偶极辐射的10^{-4}，在两类辐射都可能的情况下，即可略去不计了. 而如若电偶极辐射不可能，但磁偶极辐射却能发生，那么辐射过程就将因其固有强度太低而属于“被禁戒的”一类了.

§14-4 依据波动力学的辐射偶极子

原子的电偶极矩 如果采纳上述经典物理的指示，我们的量子力学分析就可集中于辐射原子的电偶极矩上了. 用完整的波函数ψ来描述原子中的电子，大家知道，这就意味着一种几率密度$\psi^*\psi$的空间分布. 根据这个图象，我们就能把任一点处的$-e\psi^*\psi$值. 看成等效于该处的电荷密度ρ. 那么在经典物理中，电荷分布ρ的电偶极矩已由式(14-3)给出为

$$\mathbf{D}=\int \mathbf{r}\,\rho(r)\,dV$$

于是，在波动力学中就可合乎情理地把偶极矩定义为

$$\mathbf{D}=-e\int \mathbf{r}\,\psi^*\psi\,dV \tag{14-8}$$

处于能量本征态的电子并不辐射 原子中电子的能量本征态，在特殊情形下有

$$\psi(\mathbf{r},t)=\psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}$$

对于这样的定态，指数的时间因子在$\psi^*\psi$乘积中相消了，因而偶

极矩**D**与时间无关．这就自动地满足了下述要求，即只要电子始终呆在单一的定态中，它就不辐射（按照玻尔模型，这样的要求是武断的和办不到的．）

事实上，处于确定能态的原子偶极矩，不仅是常数，而且是零．看一下图12-7中氢的几率密度标绘图，就可证实这种原子的此项结论了：任一点处的几率密度$\psi^*\psi$，都跟在径向反方向上离开核等距的一点处之同样几率密度相匹配的．这样，两个区域的贡献，跟其它类似的每一对区域一样，都在式（14-8）中抵消掉了，因而偶极矩为零．此项结论，也可用能量本征函数的对称性，来作出更为解析式的证明．

跃迁"期间"的波函数　若要构成与时间有关的偶极矩，就必须考虑有别于纯定态函数的波函数．迄今为止，我们一直默认着，描述辐射原子的波函数，是以初态立时变到末态的，在两态之间并未耗费时间．倘若真是这样的话，波函数就总是描写着纯的定态而根本不会有任何辐射了．可是如若放宽我们的假定，允许波函数化费一些时间，如人们所说的那样，脚踏着两个状态（初态和末态）的，那么，在跃迁期间的波函数，便可设想为初态Ψ_i和末态Ψ_f的叠加了，即

$$\Psi(\mathbf{r},t)=a_i(t)\psi_i(\mathbf{r})e^{-iE_it/\hbar}+ \\ +a_f(t)\psi_f(\mathbf{r})e^{-iE_it/\hbar} \qquad (14\text{-}9)$$

（这个波函数和各个原子行为之间的关系，下面有更充分的讨论．）在跃迁之前，系数a_i为1而a_f为零．正在跃迁的时候，这些系数随时间而变，并保持着它们的平方模之和等于1.［但是我们假定，a_i和a_f变化的时间标度，要比所发射的振荡周期长得很多，致使Ψ依赖于时间的关系，主要就是式（14-9）中的诸指数因子．］在跃迁之后，a_i等于零，a_f等于1，原子于是再度处于不可能有偶极辐射的定态了．

在跃迁期间，式（14-9）中的两项都存在，偶极矩(式14-8)的形式便为

$$\mathbf{D}_{if}=a_i^* a_i(-e)\int \mathbf{r}|\psi_i|^2 dV+a_f^* a_f(-e)\int \mathbf{r}|\psi_f|^2 dV$$

$$+a_i^* a_f(-e)\int \mathbf{r}\psi_i^* \psi_f dV e^{+i(E_i-E_f)t/\hbar}$$

$$+a_i a_f^* (-e)\int \mathbf{r}\psi_i \psi_f^* dV e^{-i(E_i-E_f)t/\hbar}$$

前两项为零（原子定态没有电偶极矩）.最后一项恰是第三项的复数共轭，因而$\mathbf{D}_{if}$就可写成如下的形式

$$\mathbf{D}_{if}=a_i^* a_f \mathbf{D}_0 e^{i\omega t}+(a_i^* a_f \mathbf{D}_0 e^{i\omega t})^*$$

此处

$$\mathbf{D}_0=(-e)\int \mathbf{r}\psi_i^* \psi_f dV \tag{14-10}$$

以及

$$\omega=\frac{E_i-E_f}{\hbar}$$

因为一数与其共轭复数之和恰是该数实部的两倍，故可令

$$\mathbf{D}_{if}=2\mathrm{Re}[(a_i^* a_f)\cdot \mathbf{D}_0 \cdot e^{i\omega t}] \tag{14-11}$$

式（14-11）即是对应于经典的辐射电偶极矩之量子力学表达式.式中方括号内有着用符点分开的三个因子.一般说，这每一因子都是复函数.最后一个因子的实部即$\cos\omega t$，是以和所发射光子的能量E_i-E_f相当的频率作谐振的.第一个因子$a_i^* a_f$也随时间而变,但却非常之缓慢，它仅在a_i和a_f都不为零的跃迁期间才是非零的①.中间的因子$\mathbf{D}_0$,乃是偶极振荡峰值大小的量度；它可以想像为,就产生电偶极矩而言,乃是初态和末态波函数或相应

① 实际上，$\mathbf{D}_{if}$谐振的相位也取决于圆括号中这两个复因子的相位.

的两个电荷分布重叠有效性的量度．因而式（14-10）的$\mathbf{D}_0$表达式，习惯上就称之谓重叠积分．

根据式(14-11)所给的形象，便可估出受激原子态的寿命来，并可导出某些选择定则，以决定哪些可能想到的跃迁会在原子中自发地发生．

§14-5 辐射率和原子寿命

辐射寿命的估算 平均地说,起先处于受激态i的原子样品，直接落到较低的f态要用多长的时间？依据式（14-11），原子偶极矩不为零，因而原子能够辐射的时间，只是在它处于初态和末态叠加的期间．这个时间，是由主宰着式（14-9）叠加的两个系数$a_i(t)$和$a_f(t)$来描述的．尽管这两个系数的平方模相加在所有时间内都为1,但决定式（14-11）中辐射时间的却是它们的乘积．在这种处理方法中，是无法直接算出这些系数的，然而我们可以采用经典和量子相结合的办法,来计算跃迁时间．为此,我们假定式(14-11)中的$2a_i^* a_f$量,在跃迁时间（称为τ）内的值为1，而在所有其它时间则为零．于是在跃迁期间内，电偶极矩便具有重叠积分的量值D_0了．在此时间内的原子辐射率，我们就用式(14-2)的经典表达式：

$$\text{能量辐射率}=\frac{\omega^4 {D_0}^2}{3c^3}$$

然而，量子跳跃所涉及的辐射能量等于$\hbar\omega$.如若认为这可以用经典辐射率在辐射时间τ内的持续作用来描述，则有

$$\frac{\omega^4 {D_0}^2}{3c^3}\tau=\hbar\omega$$

于是，这就给出

$$\text{辐射寿命}=\tau=\frac{3\hbar c^3}{\omega^3 D_0^2} \tag{14-12a}$$

若用所发辐射的波长λ，则有

$$\omega=2\pi\nu=\frac{2\pi c}{\lambda}$$

这样，式（14-12a）即可改写为

$$\tau=\frac{3\hbar}{8\pi^3}\frac{\lambda^3}{D_0^2} \tag{14-12b}$$

现在，虽然精确计算辐射寿命τ需要仔细算出式（14-10）的重叠积分值，但在重叠对大的偶极矩值有利的情况下，却可作数量级的估算，令

$$D_0\backsimeq eR$$

此处R是原子的半径.代入$e=4.8\times10^{-10}$esu及$R\backsimeq1\text{Å}=10^{-8}$cm，于是有

$$D_0\backsimeq 5\times10^{-18}\text{esu}\cdot\text{cm}$$

若把D_0的这个值以及发生光学跃迁时的典型λ值（比如说$\lambda\backsimeq5\times10^{-5}$cm），一起代入式（14-12b），即得

$$\tau=\frac{3\times10^{-27}}{250}\cdot\frac{1.25\times10^{-13}}{2.5\times10^{-35}}\backsimeq10^{-7}\text{s}$$

这时间比所发辐射的周期$\lambda/c\backsimeq10^{-15}$s大得多，说明我们原先的假定是正确的，即$a_i$和$a_f$变化的时间标度，比所发辐射的振荡周期长得很多.

辐射寿命的含义 上述10^{-7}s这个值与直接测得的原子受激态之平均寿命是相当的，参见表14-1. 的确，原子处于受激态的平均寿命，是恰好等于上面对于跃迁所需之“辐射时间”的估计值的. 早在第八章（§8-10），我们就已在某种程度上讨论过这类事了.那时我们说过，平均寿命τ就等于原子在单位时间内发射光子几率之倒数. 在目前的课文中，我们以p_{if}来标示这个单位时

间的几率［代替式(8-30)中的衰变常数γ］.这样,在dt时间内受激原子的数目变化便是

$$dN=-p_{if}Ndt$$

积分后得出

$$N(t)=N_0e^{-p_{if}t}\equiv N_0e^{-t/\tau}$$

而对电偶极辐射来说，引用式（14-12a）便有

$$p_{if}=\frac{1}{\tau}=\frac{\omega^3D_0^2}{3\hbar c^3} \tag{14-13}$$

表 14-1 若干受激原子态的寿命

原 子	状 态	测得的寿命（以10^{-7}s为单位）
Na	$3P_{3/2}$	0.16[a]
K	$5P_{3/2}$	1.41[b]
Rb	$5P_{1/2}$	0.28[c]
Rb	$6P_{3/2}$	1.15[d]

ⓐ J. K. Link, J. Opt. Soc. Am. **56**, 1195(1966).
ⓑ R. W. Schmieder *et al*, Phys. Rev. **173**,76(1968).
ⓒ A. Gallagher, Phys. Rev. **157**, 68(1967).
ⓓ H. Bucke *et al*, Z. Phys. **194**,193(1966).

对原子受激态寿命的一些最佳测量结果，是从直接观测发射强度的指数衰减中得来的;作为一个例子,请回过去参看一下图8-10.

§14-6 选择定则与辐射模式

在某些情形下，在一对特定的始末态之间的重叠积分式(14-10),是等于零的. 此时，经由电偶极辐射而在这始末态之间实现跃迁的可能性是没有的.即使在重叠积分并不为零的一些情形中,辐射过程的细节，也要高度地依赖于初态和末态的量子数. 通过

引入特殊形式的波函数ψ_i和ψ_f，便可获得主宰着电偶极跃迁可能性的量子力学选择定则了.

我们将采用库仑模型的氢原子作为辐射系统，以说明这些选择定则的最简单形式. 本节仅研究主能级之间的跃迁，因而将不顾电子的自旋效应. 在此情况下，可能的波函数就记作如下的表式[回忆第十二章式 (12-13)]:

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)=R_{n,l}(r)P_{l,m}(\theta)e^{im\phi}$$

下面，初态和末态的下标i和f将用来分别缩记量子数的全集(或有关的子集)n_i、l_i、m_i和n_f、l_f、m_f.

对m的选择定则 作为开头，我们迳直就来研究取决于量子数m的选择定则，是因为它的结果特别清晰并易于推导的缘故. 为此，可把重叠积分$\mathbf{D}_0$分解为直角坐标分量D_x、D_y、D_z. 若用球面极坐标，则有

$$x=r\sin\theta\cos\phi,\ y=r\sin\theta\sin\phi,\ z=r\cos\theta$$

于是，式(14-10)重叠积分的x分量的形式为

$$D_x=(-e)\int x\psi_i^*\ \psi_f dV$$

或者

$$D_x=(-e)\int r\sin\theta\cos\phi\ R_i(r)P_i(\theta)e^{-im_i\phi}\times R_f(r)P_f(\theta)e^{im_f\phi}dV \qquad (14\text{-}14a)$$

此处体积元dV为

$$dV=r^2dr\sin\theta d\theta d\phi$$

仿此，则有$\mathbf{D}_0$的y和z分量:

$$D_y=(-e)\int r\sin\theta\sin\phi\ R_i(r)P_i(\theta)e^{-im_i\phi}\times R_f(r)P_f(\theta)e^{im_f\phi}dV \qquad (14\text{-}14b)$$

$$D_z=(-e)\int r\cos\theta\, R_i(r)\,P_i(\theta)\,e^{-im_i\phi}$$

$$\times R_f(r)\,P_f(\theta)\,e^{im_f\phi}dV \qquad (14\text{-}14c)$$

$\mathbf{D}_0$的这些分量表达式，看起来颇为复杂，而且也确实复杂；但它们都能分解成三个各为一个球面坐标的积分．这样，当我们研究对量子数m的选择定则时，只要关心式（14-14a）、（14-14b）、和（14-14c）中依赖于ϕ的部分就行了．事实上，可把$\mathbf{D}_0$诸分量的表达式简缩如下：

$$D_x=A\int_0^{2\pi}\cos\phi\, e^{i(m_f-m_i)\phi}d\phi$$

$$=\frac{1}{2}A\int_0^{2\pi}[e^{i(m_f-m_i+1)\phi}+e^{i(m_f-m_i-1)\phi}]d\phi$$

$$D_y=A\int_0^{2\pi}\sin\phi\, e^{i(m_f-m_i)\phi}d\phi \qquad (14\text{-}15)$$

$$=\frac{i}{2}A\int_0^{2\pi}[e^{i(m_f-m_i+1)\phi}-e^{i(m_f-m_i-1)\phi}]d\phi$$

$$D_z=B\int_0^{2\pi}e^{i(m_f-m_i)\phi}d\phi$$

上述诸式在D_x和D_y分量中有着同样的数值系数A，因为它们涉及同样的对r和θ的积分．(请对此自行作出验核．)可是D_z分量却涉及不同的积分，故而有不同的系数B．

对如下形式的积分来说，

$$\int_0^{2\pi}e^{ib\phi}d\phi$$

式中b为整数，则除非b本身是零，这积分总为零．而在$b=0$时，此积分等于2π．这样，从D_x、D_y和D_z的式子中，大家可以看出，只有在三种情况下，$\mathbf{D}_0$才不为零，这就是$m_i-m_f=\pm1$或者0．由此导得偶极矩诸分量的具体情况如表14-2所示．

这些选择定则，正如我们现在要证明的那样，不仅规定了电偶极跃迁能以自发进行的条件，而且还预言了在含有给定m变化的跃迁中，所发辐射的特定偏振状况．因为大家不难看出，倘若$m_f = m_i \pm 1$，则D_x和D_y两分量的大小相等，但D_y却附有因子$\pm i$．若用$e^{i\omega t}$型式的简谐振动来考虑其含义，那就会看到，$\pm i$（$= e^{\pm i\pi/2}$）表明了D_y的振荡要比D_x超前或者落后90°的位相角（$\pi/2$弧度）．这样两个等幅而位相差为90°的相互垂直振动组合起来，就产生一个在xy平面内旋转的偶极矩．另方面，对于$m_f = m_i$，则只有一个沿z轴的单一线振动．

根据这些结果不难考虑，当辐射原子处在一个从物理上规定着z方向的均匀磁场中时，人们能够指望会观察到什么现象．由于磁矩是与角动量相伴随着的，所以不同的m态，在磁场中的方位能就明显有差异．这就是说，对于给定的n、l，不同的m态不再是简并的了．因此，对某个m_i值来说，对应于m_f的不同值就会有三种不同能量的光子被发射出来．而没有磁场时的单一谱线，现在就会分裂成波长稍有不同的三条线了．并且这每一条线都有它自己的偏振特征，根据表14-2即可预见到这一点．对磁场中诸能级的考虑表明，$m_f = m_i - 1$的跃迁给出的频率最高，而所观测到的光谱，将具有如下的特征：

频　率	所发射的光是
最高频率$m_f = m_i - 1$	垂直于磁场的平面圆偏振
最低频率$m_f = m_i + 1$	垂直于磁场的平面圆偏振，但其回转方向与上述情况相反
中间频率$m_f = m_i$	平行于磁场的线偏振

这些结果，与实际观测到的某些原子跃迁恰相印证，并被称为塞曼效应（依1890年发现它的塞曼而命名的）．图14-4示出了在沿着磁场和垂直于它的方向去看发出的辐射时，所观察到的结果．一个振荡的线性偶极子，在沿着它振动轴的方向上，是不发出辐射的．所以，沿着场的方向去看，就只能看到两个反向的圆偏振分量，然而从垂直于场的方向去看，就会看到D_z产生的平行于场的线偏振辐射，同时也会看到一对垂直于场而偏振的谱线，这乃是在两个圆偏振分量的平面内去看它们时，所得到的结果．

对l的选择定则　即使有一种电偶极跃迁，已为改变量子数

表 14-2 氢中不同m态的重叠积分D_0之诸分量

m_f	D_x	D_y	D_z
m_i+1	πA	$i\pi A$	0
m_i-1	πA	$-i\pi A$	0
m_i	0	0	$2\pi B$

m的选择定则所容许，但仍可能被有关改变其它量子数的选择定则所禁戒．这些选择定则体现在式（14-15）中常数A和B所包括的积分值中．现在先来考虑对量子数l的选择定则．尽管求证其普遍结论，要涉及处理连带勒让德函数数学性质的复杂手续，但把这普遍结论陈述出来，倒是不难的．这结论就是，允许的跃迁必须满足如下的关系：

$$l_f=l_i\pm1 \qquad \text{或者} \qquad \Delta l=\pm1 \qquad (14\text{-}16)$$

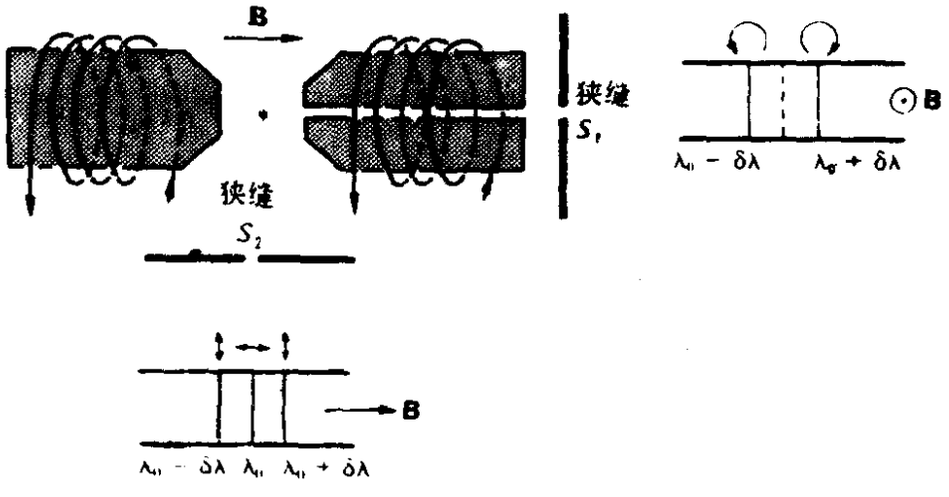


图 14-4 塞曼效应示出了在平行和垂直于磁场方向上所观测到的谱线移位以及偏振效应．

这个选择定则，体现了电偶极跃迁的一条很基本的性质：这些跃迁只能在相反字称的量子态之间发生．在讨论有心势场中本征函数性质的时候(§11-2)，大家已看到，完整的本征函数ψ_{nlm}

（r）是依着轨角动量量子数 l 为偶数或奇数而具有偶宇称或奇宇称的．现在，规定着一次跃迁中电偶极矩大小的积分是

$$\mathbf{D}_{if}=-e\cdot\int\psi^{*}_{n\,l\,m}\,\mathbf{r}\psi_{n'\,l'\,m'}dV$$

在此式的被积函数中，因子 r 本身显然是个奇函数，那么，欲使此积分是非零的，则乘积 $\psi^{*}_{m\,l\,m}\psi_{n'\,l'\,m'}$ 势必也是奇的，因而整个被积函数是偶的．（倘若整个被积函数是奇的，则积分中来自半球的贡献就恰为来自另外半球的贡献所抵消．）所以，倘若 l 是偶数，则 l' 必是奇数，反之亦然．这个条件的限定性不如式（14-16），但它确实能让我们对其物理基础有所领会．后面，在讨论单个光子的角动量时（§14-8），大家对 l 选择定则的基础，就可能领会得更深一些．

电偶极跃迁的选择定则 $\Delta l=\pm1$，乃是普遍的①，但是通过对特殊情况的研究，即可得出一些其它有趣的特点．为了尽可能简单些，假定末态的 $l_f=0$，因而也就有唯一的 $m_f=0$ 值，这就使得初态的值 $m_i=\pm1$ 或者 0，它们实际是与 $l=1$ 相联系着的．故可令 $l_i=1$，并探求由此而得出的 $\mathbf{D}_0$ 诸分量．此时，有关的 $P_{l\,m}(\theta)$ 函数如下：

$$P_{1\,,1}(\theta)=P_{1\,,-1}(\theta)=\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta$$

$$P_{1\,,0}(\theta)=\cos\theta$$

它们如何进入到 D_x、D_y、D_z 的计算中来，是早已由对 m 的选择定则限定的．顾及这一点并返回去参照式（14-14），即得如下的几种可能性：

$$m_i=\pm1:\qquad D_x=C\int_0^{\pi}\sin\theta\;\;\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta\cdot\sin\theta\,d\theta=\frac{2\sqrt{2}}{3}C$$

① 详细的讨论，请参阅R．M．Eisberg：*Fundamentals of Modern Physics*（1961年Wiley第一版）第 464 页．

$$D_y = \pm iC\int_0^{\pi} \sin\theta \quad \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta \cdot \sin\theta\, d\theta = \pm i\frac{2\sqrt{2}}{3}C$$

$$D_z = 0$$

此处

$$C \sim e\int_0^{\infty} r^3 R_f(r) R_i(r)\, dr \qquad (14\text{-}17)$$

$m_i = 0$ ：

$$D_x = 0$$

$$D_y = 0$$

$$D_y = 2C\int_0^{\pi} \cos\theta\cos\theta\sin\theta\, d\theta = \frac{4C}{3}$$

这里常数C的意义，完全与$m_i = \pm 1$时的相同.倘若用D标示$m_i = 0$时的D_z值，便得到表14-3所示的偶极矩分量集了.

现在来考虑，当不同m_i的跃迁被 z 方向的磁场分离成各个塞曼分量时，按所发辐射的角分布和相对强度来看，上述结果意味着什么.事实上，线性偶极子在给定方向上的辐射场正比于该方向与偶极子轴间夹角的正弦[式（14-1）]，而辐射强度是正比于场的平方的．对于$\Delta m = 0$，辐射就跟经典的线性偶极矩D顺着z 方向时的情况相当（表14-3）.于是θ 方向上横向辐射场$\mathscr{E}$，便正比于$D\sin\theta$[式（14-1）]，

表 14-3　氢中 $l_i = 1 \to l_f = 0$ 跃迁的重叠积分诸分量

m_i	D_x	D_y	D_z
1	$\frac{1}{\sqrt{2}}D$	$\frac{i}{\sqrt{2}}D$	0
−1	$\frac{1}{\sqrt{2}}D$	$\frac{-i}{\sqrt{2}}D$	0
0	0	0	D

且是在 z 轴和观察方向 **r** 所组成的平面内线偏振（见图14-5a）．对于$\Delta m \pm 1$，θ 方向上的辐射则是椭圆偏振的，因为它跟在xy平面内作圆运动之经典辐射电荷的情形相当，这种圆运动可用两个正交的、大小均为$D/\sqrt{2}$（表14-3）的线性振荡偶极矩来描绘；一个偶极矩处于 z 轴和 **r** 所规定的平面内，另一个则与此平面垂直(图14-15b).这两个

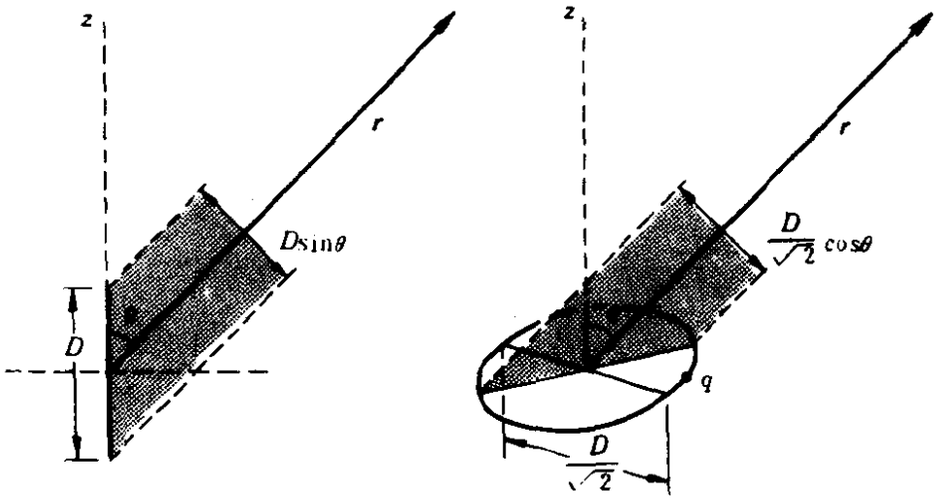


图 14-5 (a) $\Delta m = 0$ 辐射的经典模型. (b) $\Delta m = \pm 1$ 辐射的经典模型: 圆运动分解为两个线性偶极矩.

偶极矩的位相差为90°, 在θ方向上, 垂直于$z-r$平面的分量贡献着它的全值$D/\sqrt{2}$, 另一个则只贡献了它垂直于r的分量$(D\cos\theta)/\sqrt{2}$. 考虑了这种种因素以后, 便可得到三个塞曼分量辐射强度的相对量度如下:

$$m_i = 0: \quad I(\theta) \sim \sin^2\theta$$

$$m_i = \pm 1: \quad I(\theta) \sim \frac{1}{2}(1+\cos^2\theta) \qquad (14\text{-}18)$$

图14-6示出了对特殊情况下发射之原子偶极辐射的角分布, 进行实际测量的一些结果,

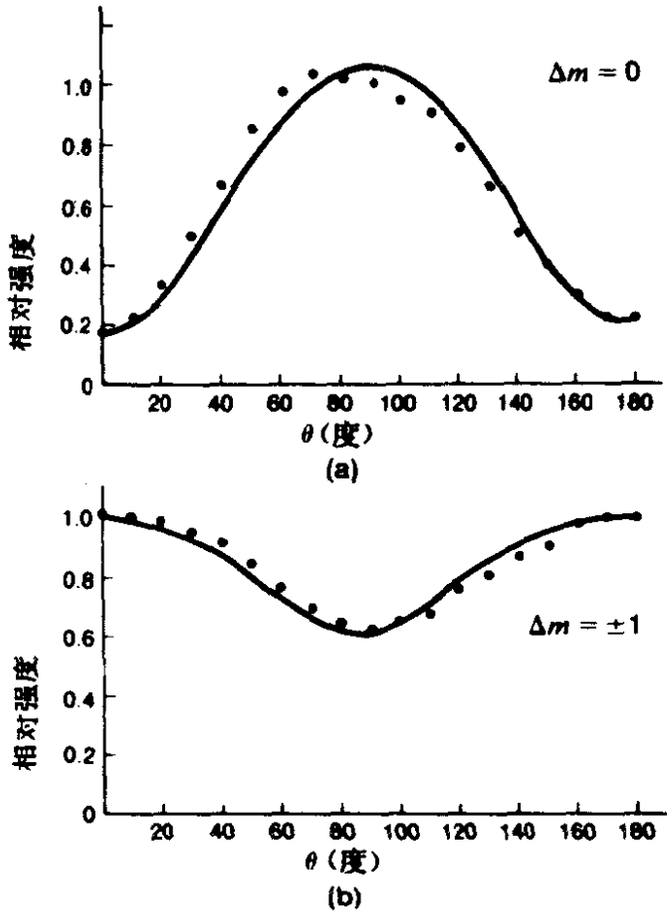


图 14-6 锌光谱线之一($\lambda = 4680$ Å) 的正常塞曼效应各分量强度之角分布的实验结果.(a) 线偏振分量($\Delta m = 0$). (b) 圆偏振分量($\Delta m = \pm 1$).(MIT 教育研究中心).

呈现出与理论图样的粗略对应.(差异来自仪器而不是理论.)倘若不存在磁场，则所有的辐射均以相同的波长出现，此时，三个不同 m_j 值的强度将合并给出一个各向同性的辐射强度，这只要多少审视一下式(14-18)就能明白了.

涉及 n 和 j 的选择定则 要完备对选择定则的讨论，还需要考虑另外两点，对于主量子数 n 的选择定则，以及关于使组合了轨角动量和自旋角动量的 j 具有确定值的结论.

对 n 的选择定则是不难说出的. 在产生电偶极跃迁中，主量子数 n_i 和 n_f 之间的关系，并没有一般的限制. 这从存在着完整的光谱系即可猜出，诸如巴耳末光谱系，就涉及 n 的任意改变.根据式(14-14)，这个结果可以表述为，重叠积分表达式中的径向积分 $\int r^3 R_i R_f dr$ 对于 n_i、n_f 以及 l_i、l_f 的特殊值，并不自动地变为零.

在我们的讨论中，一直是略去电子自旋的. 可是，自旋的存在，固然还不致影响到能级，但在选定哪些跃迁是被容许的问题上，确能造成差别.总角动量及其 z 分量当然是由 j 和 m_j 来表征的，而现在，正是 m_j 而不是 m_l，规定着在磁场中不同亚态的数目及其能量.

在此，对 l 的选择定则仍然有用，但是再要推导出对 j 和 m_j 的选择定则就太复杂了.(对于涉及单电子跃迁的)结果是:

$$\begin{aligned} \Delta j &= 0, \pm 1 \\ \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta m_j &= 0, \pm 1 \end{aligned} \tag{14-19}$$

在有磁场时的跃迁详情，现在变得更为复杂了，且表现为所谓的反常塞曼效应. 然而，复杂性主要在于不同波长分量的数目增加了；而可能的偏振态以及强度的角分布，则仍然遵从着前面所说的方案，由只 l 和 m_l 所决定而不需以及自旋.(对钠 D 线的这

种效应，参见图10-1d.）

§14-7 线光谱的体系

在研究了选择定则之后，我们就具备了更好的条件，来理解各种元素确定的光谱线族这个事实了．这可以用碱金属来作出很好的说明．

在无外磁场时，标记谱线所需的量子数仅为 n 、l 、和 j ．尤其是选择定则 $\Delta l = \pm 1$，苛刻地限制了可能跃迁的方案．图14-7指明了这一点，它乃是一幅简化了的钠能级图．图中没有示出，由于电子自旋，所有的 n 和 l （除 $l=0$ 外）伴有两个可能的 j 值而使能级加倍了，而这种精细结构，按绘制此图的标度来说，也是不可能看出来的．对比于相应的氢能级（它在相同 n 不同 l 态之间并没有显著的分裂），表明钠的小 l 态能量之所以被拉低了，乃是由于这些态，更加靠近了未被其它电子完全屏蔽的核的强吸引场，而获得了额外负能量的缘故．一般说，屏蔽效应比起第十二章（§12-8）所讨论的相对论性修正，乃是造成不同 l 态间能量分裂的远为重要得多的根源．

这样，应用选择定则 $\Delta l = \pm 1$，便可得到下述终止于 $3P$ 和 $3S$ 的诸容许跃迁的集（$3S$ 乃是钠原子的正常基态）：

$$\text{(a)}\quad nP \to 3S \quad (n=3,4,5\cdots)$$

$$\text{(b)}\quad nS \to 3P \quad (n=4,5,6\cdots)$$

$$\text{(c)}\quad nD \to 3P \quad (n=3,4,5\cdots)$$

钠能级图所具有的某些特性，对所有碱族原子来说，也是典型的．$nP \to 3S$ 跃迁提供了所容许的最强能量子．这类谱线构成了主线系，它在历史上导致了运用字母 P 来表示这些跃迁的起始能级（$l=1$）[①]．最短的可能波长，应相当于该原子的电离势全值

① 主线系（principal series）的第一个字母为 P——译者注．

(5.13eV).对钠主线系所观测到的线系限波长（即不受束缚的电子落入基态时所发生的光波长），有着$\lambda_\infty=2412.6$Å的值，与5.14eV等价；符合得很好．熟知的钠D线，即对应于此线系中的

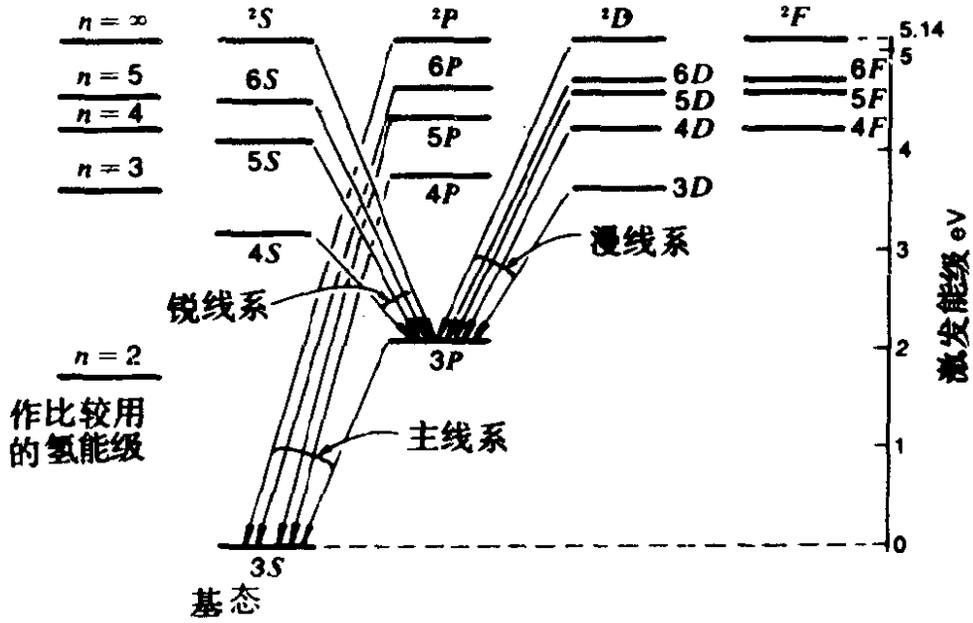


图 14-7　钠原子诸容许的最高能量跃迁，示出了锐线系、主线系和漫线系．

$3P\rightarrow3S$跃迁（由两条线代替了一条线而组成了双线，是由于$3P$态的自旋-轨道分裂）．

这里特别列出的另两个线系，都终止于同一个$3P$能级．这意味着它们具有相同的线系限，虽说在其它任何方面都不一致．$nS\rightarrow3P$跃迁形成了锐线系，而$nD\rightarrow3P$跃迁则形成了漫线系．这些名称说明了这些谱线的一般外貌，且导致了运用字母S($l=0$)和D($l=2$)来标明它们的起始能级．最后，还有一个$nF\rightarrow3D$线系，称为基线系（由于是长波长和低频率），并导致了运用符号F来标记$l=3$①．

① 锐线系(sharp series)、漫线系(diffuse series)、基线系(fundamental series)的第一个字母分别为S、D、F．——译者注．

§14-8 光子的角动量

对 l 和 m 的选择定则，给我们带来了关于光子动力学性质的重要暗示．前面对于有心力场问题的分析，已用明白的语言表明了一定量的角动量与特定 l 值相联系的关系．那么，一次电偶极跃迁需要 l 改变一个单位这件事，就等同于要求发出的光子，必须是随带着角动量的．尤其在考虑 $l=1$ 和 $l=0$ 两状态间跃迁时，这就变得很明白了，若欲使总角动量守恒，则在此跃迁时，光子就一定要带走一个单位的量子化角动量不可．更完整的分析表明，在所有的电偶极跃迁中，都要发生这样的角动量转移，且相当于单个光子的内禀角动量．

为了更具体地讨论这个问题，让我们仍然考虑塞曼实验中沿磁场方向（z 轴）发射的光子，大家已经知道，这些光子是圆偏振的，并且，发射这些光子的跃迁不但是 $\Delta l=\pm 1$，而且也是 $\Delta m=\pm 1$．换言之，原子角动量的 z 分量改变了一个单位．而为了使角动量守恒，发出的圆偏振光子就应带走等于 $\pm\hbar$ 的角动量 z 分量．可是这些光子又都是行进在 z 方向上的．这样，我们所得到的图象便是，圆偏振的光子在其运动方向上（或者反方向上，取决于光子处在哪一种圆偏振态），带有角动量 $\hbar$．而处于这每一种圆偏振态的光子，则可以根据它们的能量来加以区分，因为在磁场中，$\Delta m=+1$ 的跃迁与 $\Delta m=-1$ 的跃迁有着不同的能量．更为方便的办法是，不同圆偏振态的光子，能够运用 RL 分析器来筛选（§6-5）．进入分析器的光子，要么在 R 通道中出现，要么在 L 通道中出现（图6-7）．依照第六章讲的和使用的偏振记号法则，L 偏振的光子具有角动量 $+\hbar$（与其运动方向相同），而 R 偏振的光子则具有角动量 $-\hbar$（与其运动方向相反．）

在第六章对光子的讨论中曾着重指出，R 和 L 构成了态的全

集：所有的入射光子只在RL分析器的一个或者另一个通道中出现，并且，仅由这两个态的叠加，便可表达出每一种可能的光子偏振态．这却导致了令人为难的结论，即带有一个单位角动量的光子，只能具有$\pm\hbar$的角动量分量而不能有零分量．这跟原子和分子的轨角动量形成了鲜明的对比，它们的一个单位角动量态，不仅可有$L_z=\pm\hbar$而且也有$L_z=0$．此种差别，可以追溯到光子乃是相对论性的粒子这一事实，它（在真空中）是以c而不是其它速率运动的．[在$\Delta m=0$的跃迁中发射线偏振光子（§14-6），与此图象并不抵触．在这样的跃迁中，在量度m量子化的z方向上，并没有光子发射．而在任何其它方向上，线偏振则可描述为，对于光子行进方向具有角动量分量$\pm\hbar$的两态之叠加．]

从这些结论看来，似乎有理由认为，可以把圆偏振态看作是光子偏振基态的真正自然选择，虽然从数学上讲，任何一对相互正交的态都可充当此角色．于是，在相对于z轴（磁场）为任意的方向上行进的光子，其偏振态可表达为两个基本圆偏振态之线性叠加，而叠加的方式，早在第六章就已详细讨论过了．对于正常的塞曼效应，前面已说过（§14-6），从相对于光束成任意θ角的方向看去，具有不同光子能量的三个分量，乃是椭圆偏振的（最高和最低能量），或线偏振的（中间分量）．这每一分量均可描述为两基本圆偏振态的全集之适当的线性组合；而组合中的诸系数则取决于光子进行的方向，即θ．

光子具有一个单位的内禀角动量一事，使得电偶极辐射的选择定则$\Delta l=\pm1$，有了清晰的含义（§14-6）．不难看到，这个选择定则（连同改变宇称的要求），可用角动量守恒来作出简明的解释了，从而受激原子的初角动量，就必定等于去激态的角动量与光子所带走的一个单位角动量之矢量和．

这种光子角动量状态图象的一个更重要的结论是，倘若我们产生了一束某一回旋方向的圆偏振辐射，那就知道，它的每一个

被投到运动方向上的光子，都带有数量等于 h 的角动量．因此，当这样一束辐射落在吸收器上时，就可预料会有一个转矩作用在吸收器上．如若这光束的能流率等于 W，又若辐射波长为 λ，则每秒钟的光子数便等于 W 除以光子能量 $h\nu\,(=hc/\lambda)$．于是有

$$\text{每秒光子数}=\frac{\lambda W}{hc} \tag{14-20}$$

倘若每个光子带有角动量 h，对其行进方向为顺时针的或逆时针的，则施加于吸收器的转矩即为

$$\begin{aligned}\text{转矩}&=(\text{每秒光子数})\times(\text{每个光子的角动量})\\&=\frac{\lambda W}{2\pi c}\end{aligned} \tag{14-21}$$

此式中没有 h，正是暗示着圆偏振光束所施予的转矩，也会被经典辐射理论预料到的。

在合理的可见光强度下，转矩的大小极其微小．例如，$W=1$ 瓦（可在家用放映灯泡的聚光束中得到），并且 $\lambda=6000\,\text{Å}$，则式(14-21)给出

$$\text{转矩}=\frac{6\times10^{-5}\times10^{7}}{2\pi\times3\times10^{10}}\approx3\times10^{-9}\,\text{dyn}\cdot\text{cm}$$

尽管这效应极其微弱，但它的存在已由贝瑟（R．A．Beth）在1936年作出了定量验证[①]．因为在既定的光束功率 W 下，转矩是正比于 λ 的，所以若是用微波（波长为几厘米）来代替光，则探测出这个效应就远为容易得多了．这样的实验最近已经完成并被记录成影片了[②]．

---

① R．A．Beth，Phys，Rev．50，115(1936)．重印在P．Carruthers编辑的 *Quantum and Statistical Aspects of Light* 一书中（1950年纽约American Institute of Physics版）．

② R．B．Anderson，J．S．Ladish：*The Angular Momentum of Circular Polarized Radiation*（麻省牛顿城教育发展中心摄制）。

§14-9 磁偶极辐射与银河氢

前面对辐射跃迁的讨论几乎完全集中在电偶极跃迁上，因为它说明了几乎所有原子辐射的重要问题．然而，某些磁偶极辐射也是重要的，而作为本章的结束，我们将讨论一种著名且引人入胜的情况，而它已被证实乃是获得关于宇宙结构的信息，尤其是我们所在银河系结构信息的主要来源．这就是所谓原子氢的21-cm谱线，它乃是当氢原子中的电子进行“自旋反向”，即倒转其自旋相对于质子自旋的方向时，产生了磁偶极跃迁的结果．(我们已几次提及，诸如在§13-4中就说过，质子乃是自旋为1/2的粒子．)

经典的背景 在着手研究自旋反向跃迁本身之前，让我们先把前面对磁偶极辐射的讨论(§14-2)，推广到一般的情形．虽然磁矩的物理根源是环流，但是振荡圆电流（图14-8a)的效应，却可用等效的线性磁偶极子（图14-8b)计算出来．具体说，假定磁偶极子是由相距为z_0的两“磁荷”$\pm q_m$组成的，而z_0即是图14-8(a)

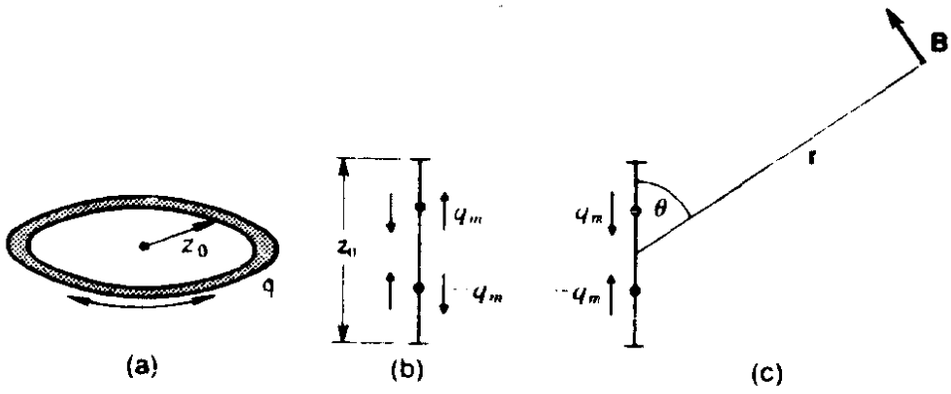


图 14-8 (a) 磁偶极子的经典模型．(b) 它等效于两个振荡的磁单极．(c) 振荡磁偶极子产生的远点横向磁场**B**．

中电荷q实际运动的圆半径．然后把磁矩的这两种表达式等同起来．

$$D_M=\frac{(\text{最大电流})\times(\text{面积})}{c}=\left(\frac{qv}{2\pi z_0}\right)\frac{\pi z_0^2}{c}=\frac{v}{2c}qz_0$$

而

$$D_M=q_m z_0$$

由此确定出了q_m的大小应为：

$$q_m=\frac{v}{2c}q$$

以这种方式来引入并算出有效磁荷（虽然单个磁极或磁荷并不存在），其理由在于，以后对磁偶极子辐射场的计算，就可完全采用类似本章一开始处理电偶极子的那种方法了；而且最后的结果，与用振荡电流所作的物理上更为正确的分析，也是完全一致的．具有加速度a的磁荷q_m，在远点处产生的横向磁场（见图14-8c）为

$$B(r,\theta)=\frac{q_m a\sin\theta}{c^2 r}$$

假定磁荷进行谐振，具有振幅z_0及角频率ω．于是，可把加速度a明显含有推迟时间的表达式代入，有

$$B(r,\theta,t)=-\frac{\omega^2 q_m z_0}{c^2 r}\sin\theta\cos\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)$$

这个磁辐射场，较之以同样频率振荡的、大小为qz_0的电偶矩所产生之辐射场，要小至$q_m/q=v/2c$倍．这个结果在§14-3中就已建立了的．[忆及在高斯(cgs)单位制中，$\mathscr{E}$和B乃是有着同样物理量纲的两个量，即单位电（磁）荷所受的力．]这个因子具有v/c的量级是不奇怪的，因为它也规定着任何以速率v前进的运动电荷所产生的磁场和电场大小之比．

而大家知道（仍按高斯单位制说），电磁波在任一点处的电场和磁场其大小是相等的，并且由坡印廷矢量所给出的能流，也可同样用$\mathscr{E}$或者B来写出：

$$S=\frac{c}{4\pi}\mathscr{E}^2=\frac{c}{4\pi}B^2$$

这就证实了我们早先引用过的结论，即由给定电荷系统产生的磁偶极辐射和电偶极辐射（倘若俩者都是容许的话）①，其强度之比近似地为v^2/c^2.

原子的电矩和磁矩 现在把电偶极矩和磁偶极矩的特征大小，引入原子辐射系统中. 这样做，对于应用上述的经典结果，是会有些帮助的.

对于电偶极矩，其数量级是由振荡电荷e，以及大小等于玻尔半径$a_0\left(=\frac{\hbar^2}{me^2}\right)$的振幅来确定的. 故可令

$$D_E\backsimeq ea_0=\frac{\hbar^2}{m_e e}$$

磁偶极矩的数量级则由玻尔磁子给出的：

$$D_M\backsimeq\mu_B=\frac{e\hbar}{2m_e c}$$

因而

$$\frac{D_M}{D_E}\backsimeq\frac{e\hbar}{2m_e c}\frac{m_e e}{\hbar^2}=\frac{1}{2}\frac{e^2}{\hbar c}=\frac{1}{2}\frac{v}{c}=\frac{1}{2}\alpha$$

你若是返回去校核一下玻尔磁子是怎样算得的（§10-5），那就不致惊怪上述比值正像经典比值一样，可表述成$v/2c$了，此处v为电子处于最低玻尔轨道时的速率，而$v/c(=e^2/\hbar c)$在数值上则是等于精细结构常数α（约为1/137）的. 然而实际说来，即使在磁偶极矩是由电子的内禀自旋而不是轨道运动产生的情况下，D_M/D_E的值也照样相同，因为大家知道，自旋磁矩几乎正好是等于玻尔磁子的. 因而，对于原子辐射，我们可以得出结论说，某个频

① 实际上，对于原子系统，量子力学的选择定则已有结论，即磁偶极跃迁和电偶极跃迁是相互排除的.

率的磁偶极辐射之辐射率，较之相同频率的电偶极辐射，要小至$(1/274)^2$倍．这个减弱的因子约为10^{-5}．

下面，我们来考察氢中的磁偶极跃迁，它涉及到电子和质子俩者的自旋磁矩．前面在第十章（§10-4）中说过，质子磁矩的数量级，通过把质子的质量和电荷代入上述玻尔磁子的表达式，即可估算出来．由于质子的质量较大，使得质子的磁矩要比电子的小至1/1840倍．其结果值，即核磁子，以符号μ_N表之，就为：

$$\mu_N = \frac{\mu_B}{1840} = 5 \times 10^{-24}(\text{cgs})$$

通过观测，得知质子的磁矩为2.8核磁子．

21-cm的氢谱线　我们通常所说的氢原子基态实际有两个，视质子和电子的自旋是平行的或是反平行的而定．真正最低的态是反平行态，此时质子磁矩的指向与电子产生的磁场方向相同（图14-9）．这两个状态之间的能量差，乃是所谓超精细分裂的一个例子．用类似于第十一章末尾讨论相应的精细结构分裂的方法，便可算出超精细分裂为①

$$\Delta E = 2\,\mu_e B_p \quad (= 2\,\mu_p B_e)$$

此处μ_e＝电子磁矩（＝1玻尔磁子即μ_B），而B_p乃是质子磁矩在电子处所产生的磁场．（正像括号内另一种表式指出的，ΔE也可用质子磁矩在电子磁矩的磁场中具有的能量来计算．）欲求ΔE的数量级，可使

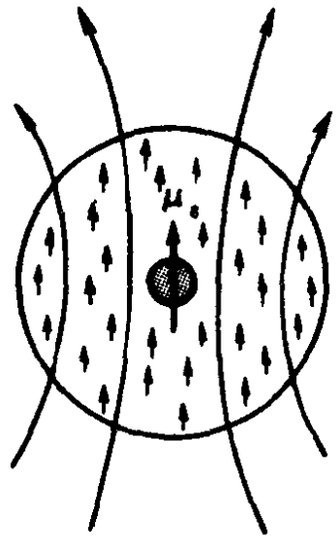


图 14-9　氢原子基态的示意图．质子的磁矩平行于电子磁矩所产生的B场（电子磁矩以撒布于整个“电子云”的方式表示）．

① 注意，现在没有由于自旋-轨道耦合所引起的能量分裂，因为系统的$l = 0$．

$$B_p \simeq \frac{2\mu_p}{a_0^3} \simeq \frac{2\times 2.8\,\mu_N}{a_0^3}$$

此处质子磁矩约为2.8核磁子.代入 $\mu_N = \mu_B/1840 \simeq 5\times 10^{-24}$cgs 以及 $a_0 \simeq 5\times 10^{-9}$cm，则有

$$B_p \simeq \frac{5.6\times 5\times 10^{-24}}{1.25\times 10^{-25}} \simeq 250\,\mathrm{G}$$

从而

$$\Delta E \simeq 2\times 10^{-20}\times 250 \simeq 5\times 10^{-18}\mathrm{erg} \simeq 3\times 10^{-6}\mathrm{eV}$$

这大约是氢的 $n=2$ 态中精细结构分裂的 10^{-2}. 在这两状态间的跃迁中，电子的自旋反向了，但其波函数的空间部分并未改变；电子仍处在 $n=1$、$l=m=0$ 的状态. 所以，从波函数的这个(定态)部分，不会产生电偶极辐射. 这种跃迁，电子的自旋和磁矩都反向了，乃是磁偶极辐射的一个明白事例. 按照上述的粗略计算，可得此种跃迁的频率和波长为

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \simeq 10^9\,\mathrm{Hz} = 1000\,\mathrm{MHz}$$

以及

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \simeq 30\,\mathrm{cm}$$

更精确的值是 $\nu = 1420\,\mathrm{MHz}$，以及 $\lambda = 21\,\mathrm{cm}$.

对这种跃迁算得的平均寿命 τ，是异常之长的. 这可以直接从下述关系中算出来，即在时间 τ 内所辐射的能量应等于所发射出来的光子的能量：

$$\frac{\omega^4 D_M^2}{3c^2}\tau = \hbar\omega = \Delta E = 2\mu_e B_p$$

然而更简便的估算办法也许是，把它跟以前对可见光区域内的电偶极跃迁所估算之 10^{-7} 秒进行对比一下就行了. 对于这任一种跃迁，可令

$$\tau \sim \frac{1}{\omega^3 D^2} \sim \frac{\lambda^3}{D^2}$$

于是

$$\frac{\tau_M(21\text{ cm})}{\tau_E(\text{可见})} = \left[\frac{\lambda\ (21\text{ cm})}{\lambda\ (\text{可见})}\right]^3 \left(\frac{D_E}{D_M}\right)^2$$

$$= \left(\frac{21}{5\times10^{-5}}\right)^3 \cdot (274)^2 = 5\times10^{21}$$

由于 $\tau_E = 10^{-7}$s，故得寿命

$$\tau_M(21\text{ cm}) = 5\times10^{14}\text{s} = 10^7\text{年!}$$

来自银河氢的辐射 由于具有如此之长的寿命，人们可能以为，要观测到这种21-cm的辐射简直是不太可能了，而且强度也太微弱了．可是，即使星际空间内氢的密度很低(=每$cm^3$1个氢原子)，也仍然有着可供发射这种辐射的巨额氢原子（在我们的银河系中大致有10^{68}个）．此外，每个原子大约每一万年左右才会与它的邻居发生一次碰撞．碰撞能够促进向下的跃迁，而且也有助于补充对高能态原子的供应，从而使辐射得以维持不绝．结果，即使是从遥远星系发来的21-cm辐射，也是可以探测到的．对于研究我们所在的银河系结构来说，21-cm辐射的优点在于，它的长波长使得它能够穿过尘埃云前进，而尘埃云对于可见辐射则是不透明的．根据对辐射强度的周密研究，并结合观测其多普勒移位（是因为辐射原子具有朝向或背离我们的系统运动而产生的），使我们已经有可能为银河系描绘出颇为详细的图象（图14-10），它就象是带有一些螺旋臂的旋转结构．探测中使用了带有锐调谐接收器的高灵敏度的射电望远镜．

§14-10 小结

本章的讨论，全部集中在原子辐射的自发发射上了．我们从未试图讨论另外两种极为重要的过程，原子对入射辐射的吸收过



图 14-10 银河系中原子氢的分布；标度为原子/cm^3.此图是根据21-cm谱线的多普勒移位绘制的．原子速度分布的模型为位置的函数，包括转动和膨胀两种情形.[引自 F、J.Kerr, G. Westerhout: *Distribution of Interstellar Hydrogen in the Stars and Stelllar System* 第五卷 (1965年，芝加哥 Univecsity of Chicago Press, 版)].

程，从而使它由较低能态升到较高能态，以及，当受激原子处在辐射频率精确地对应于一种可能自发跃迁的情况下，所进行的受激发射过程．在特定的物理条件下，可使吸收和受激发射结合起来，在称作微波激射器和激光器的装置中产生放大，并在宽广的频率范围内输出相干性的信号．在这里与其给出粗略而又不充分的说明，还不如请读者参阅这方面的大量文献为好[①]．

习　题

14-1 *行星式原子的灾难（没有玻尔的卢瑟福模型）* 按照经典物理，(卢瑟福)行星式原子会自发坍塌的，而且是在很短的时间内！这从逻辑上(经典地)说，乃是不可避免的：被加速的电荷要辐射电磁能；原子中作轨道运动的电子必定辐射，因为它经受着向心加速度；辐射能必定来自电子-原子核系统；系统能量的稳定减少对应着轨道半径的不断减小；所以电子最终必定旋入到原子核里去．

运用下述提要或者某种别的方法，估算一下氢原子坍塌的时间上限．回忆式（1-19），处在氢中圆轨道上的电子总能量为

$$E=-\frac{e^2}{2r}\quad(\text{cgs})$$

经受着加速度a的电荷其能量辐射率的经典公式为

$$-\frac{dE}{dt}=\frac{2e^2a^2}{3c^3}$$

[你应能由此说明式(14-2)]．在本题中，假定初始轨道是圆的，并在坍塌过程中一直保持着圆形[见(e)中的部分证明]．

(a) 试计算，处在氢中半径为 0.5 Å轨道上的电子之能量辐射率的数值．

(b) 试证，所有半径较小的圆轨道之辐射率均将大于(a)中所算出的

① 可参阅，A．L．Schawlow，W．H．Freeman：*Lasers and Light*（*Scientific Amarican Readings*）（1969年旧金山版）；A．E．Siegman：*An Introduction to Lasers and Masers*（1971年纽约McGraw-Hill版）；A．Yariv：*Introduction to Optical Electronics*（1971年纽约Hoet，Rinehart and Winston版）．

值.

(c) 试计算轨道电子在撞入质子前一瞬间的总能量(质子半径约为0.8×10^{-13}cm).

(d) 假定辐射率恒定且等于(a)中所标出的值,并计及(b)中的结果,试算出经典物理所预料的氢坍塌时间的上限.

(e) 更细致的处理(选作题).你可能想从轨道半径收缩时辐射率要增加这方面作些考虑,来求得坍塌时间的更准确的预言.首先你得认为轨道在所有阶段(例如,可从电子失去原来能量的百分之一而估计轨道的数目)都几乎是圆的.然后,你就可直接把dE/dt表为r的函数并积分.

14-2 *高度受激原子的辐射跃迁*

(a) 对于大的量子数情形,我们可以期望,氢原子中轨道电子辐射率的经典表达式(习题14-1已给出),对于量子分析也将是正确的(在"平均"意义上说).假定是这种情况,试对原子辐射的能量等于相邻能级之差$E_n-E_{n-1}=(2/n^3)\cdot(e^2/2a_0)$的情形,求出"辐射时间"$t_r$的表达式.并就$n=50$、100和500,算出你的结果.

(b) 这样的跃迁能够产生一条尖锐的谱线,仅当(i)首先高度受激的氢原子是孤立的,(ii)原子在发射跃迁辐射的时间t_r内不受碰撞的干扰.(你用经典模型即可理解,在辐射期间的碰撞会使所发射的波变形,从而使谱线模糊起来;这叫做碰撞增宽.)第一个限制,要求$Nr_n^3<1$,此处N是气体原子的数密度.试对第二个限制求得如下的陈述:典型的碰撞间隔时间t_c是$1/(N\sigma v_{热})$,此处σ是"碰撞截面",你迳可取为几何截面πr_n^2,而式中的$v_{热}$乃是由热运动引起的典型相对速度,它粗略地为$\sqrt{2kT/m_p}$.试用N、T以及物理常数和原子常数来表示$t_r<t_c$的限制.把这个限制与第一个限制进行比较.这两个限制中的一个,总是比另一个更严格些的.试定出更严格的限制.〔注意:所有物理上有关的温度均处于3~1000K范围内.〕

(c) 在一个发射相当于$n=100$诸谱线的源中,氢原子的数密度粗略地估计为10^3(原子)/cm^3.运用(b)中所得到的判据,你是否指望在$n=101$到$n=100$的发射谱线中会呈现出碰撞增宽?

14-3 *不同源的辐射* 在经典的基础上,试估算在下述情形中,人们可以一般预料到的电偶极、磁偶极以及电四极辐射的相对强度.

(a) 在碳核($Z=6$)场中运动的单个电子之对应于$n=5$和$n=4$两

态间跃迁的辐射.(采用波尔模型的圆轨道.)

(b) 处于 3×10^{-13}cm半径的球形阱内的单个质子之对应于 $n=2$ 和 $n=1$两态间跃迁的辐射 (即轻核发射 γ 射线的情形).应然，你的计算中应包括对辐射能量和辐射电荷速率的估算.

14-4 *电偶极矩的波动力学计算*

(a) 采用§14-4中所描述的思路[并归结到式(14-10) 和式(14-11)]，试对电荷为 q 的粒子在长为 L 的一维匣的 $n=3$和 $n=2$的两态之间进行辐射跃迁时，计算其随时间而变的电偶极矩.

(b) 试对处在具有核线度 ($L=10^{-12}$cm)的匣中电荷为 $q=e$ 的粒子 (例如质子)，算出这种矩、波长和平均寿命.

14-5 *振动跃迁*

(a) 试求在简谐振子 $n=1$和 $n=0$两态间进行跃迁的电偶极矩之表达式.(参考表4-1所列的波函数.)

(b) 参考CO分子的两个最低振动能级之能级图 (图4-5)，试导出谐振子波函数中的长度参数 a之值.把它与该分子两核间的平衡间距1.13 Å 作比较.

(c) 结合(a)和(b)的结果，试对CO分子中 $n=1\rightarrow n=0$ 的振动跃迁的平均寿命作一理论估算.

14-6 *来自长寿命核态的 γ 射线* 铁-57 原子核的第一受激态仅比基态高14.4 keV，受激态通过 γ 辐射而衰变的平均寿命约为 10^{-7}s(见习题8-22).

假定辐射是由具有动能约为10MeV的单个质子，在两个靠得很近而相差14.4 keV的核能级间跃迁时所产生的.取核直径约为 10^{-12}cm，试就你根据假定此跃迁是电偶极的、磁偶极的，或是电四极的而可能预期的平均寿命，作出合理的数量级估算.(跃迁事实上是磁偶极的.)

14-7 *μ 子原子的寿命* 在习题1-26 (第一章) 中说过，μ 子原子是相对稳定的，且 μ 子自发衰变的平均寿命 2.2×10^{-6}秒，与 μ 子绕核的轨道周期相比，乃是一种很缓慢的过程. 试就负 μ 子在绕质子的 $n=2$和 $n=1$两轨道间进行电偶极跃迁的情形，考察上述断言. μ 子在进行量子跳跃之前发生了衰变的几率是多少?(这几率乃是单位衰变时间内的衰变几率与单位时间内的辐射跃迁几率之比值.)

14-8 *简单振子的辐射选择定则* 在一维势场中，电荷为 q 的粒子之

辐射电偶极矩大小的一般表达式为

$$D_E = q\int \psi_i^* \psi_f dx$$

在第三章已看到，在对称势能[$V(-x)=V(x)$]的情况下，函数ψ_i和ψ_f(如果它们是能量本征函数)，相对于系统的中心点来说，乃是或偶或奇的函数.

(a) 试对简谐振子推导一条主宰不同n态之间电偶极跃迁的普遍选择定则.

(b) 试考虑无限方阱时类似的选择定则.(为此把原点$x=0$置于阱的中心可能是有用的，而不要象前面讨论中那样，把它置于阱的一端.)

14-9 有心势场的选择定则 现考虑氢原子的电子开始时处于$n=4$、$l=2$、$m=0$的状态.

(a) 试列举该原子在一次“容许的”(电偶极)跃迁中所能去到的诸较低态.

(b) 在无外磁场和不计自旋-轨道分裂效应的情况下,由大量同处于这起始状态的氢原子所产生的光谱中,会有多少种不同的波长出现?

(c) 倘若系统不是由一个质子和一个电子组成的，而是五个电子围绕着硼核($Z=5$)，其中前四个电子一直紧紧地束缚在核的附近，而第五个则是“光”电子，它的量子态的变化就导致了辐射跃迁. 试问，此时(b)的答案应如何变更.

14-10 氢中的塞曼分裂 [注意：本题中不计电子自旋，而正确的处理则须包括它的.]氢的库仑模型，大家知道，使能量值仅取决于量子数n,而与l或m无关.对于l和m,能量是简并的. 然而,当氢处于外磁场中时,能量相对于m值的简并消除了(虽然对l仍保留着). 不同的m值间之能量差,是由轨道磁矩μ_l和外磁场之间的相互作用引起的. 这个能量为

$$E=-\mu_l\cdot\mathbf{B}$$

(a) 对于氢的$l=1$态，试估算在10,000G(1T)的外磁场中，三个m态之间能量差的数值.

(b) 考虑到对l和m的选择定则，试证在不同n态之间跃迁的光谱，将由三条谱线组成.

14-11 钠D线的塞曼图样 钠的诸D线是由一对P能级($P_{3/2}$和$P_{1/2}$)和基态($S_{1/2}$)之间的跃迁产生的.

(a) 试就于外磁场中消除了相同j之不同m_j态的简并情形，对上述这些能级作出定性的能级图．要细心考虑哪一个态的能量应高于其它诸态，并利用习题11—17的结果．

(b) 考虑到电偶极跃迁的选择定则，试推断你预料在发射光谱中会看到多少条分离的谱线，并定性地指出光谱的外貌是什么样子，假定由外磁场引起的分裂明显地小于由自旋-轨道相互作用所引起的精细结构分裂．将你的结果与图10-1(d)相比较．

14-12 中性氢21-cm谱线的自然线宽 如§14-9中所说，氢中两个超精细态的较高自然寿命大约是5×10^{14}s(或者是近两千万年)！

(a) 倘若谱线增宽的唯一起源，在于辐射衰变之有限寿命，则氢的超精细发射谱线的相对宽度$\Delta\nu/\nu_0$是多少？

(b) 来自星际氢气（存在于我们所处的银河系和其它星系中）的超精细辐射，已由无线电天文学家观测到了．该气体所处的典型温度约为5K．在所观测到的辐射谱线中，由星际气体中热多普勒运动引起的相对展宽$\Delta\nu/\nu_0$是多少？(此相对展宽的量级是$\bar{v}/c$，此处$\bar{v}$是原子的平均热运动速率．)把你的答案同(a)中所得出的相对宽度作一比较．

习 题 答 案

第 一 章

1-1 10Å量级

1-2 (a) 10^{20}; (b) 10^{28}; (c) 10^{50}

1-3 约 2 Å

1-4 2×10^{17}esu/g

1-5 2.2Å

1-7 在$\hbar\omega$整数倍处的谱线

1-8 (a) 300m; (b) 4×10^{-9}eV; (c) 7.5×10^{30}; (d) 7.5×10^{24}

1-9 (a) 50(年); (b) 1(小时); (c) 10^{-6}s

1-10 (a) 3.3eV; (b) 2.9eV

1-12 0.31Å

1-13 (a) 7.1 fermi(费密) (10^{-13}cm); (b) 7000 (与200相比); (c) 7 m

1-14 $n\geqslant 4$

1-15 (a)Be ($Z=4$); (b) 2540Å

1-16 (a) 5×10^{-11}cm; (b) 100 keV (近似); (c) 0.67

1-17 (a) 1300Å; 5300Å; 0.013 mm

1-19 546keV

1-20 钙 ($Z=20$)

1-21 (a) 0.22Å; (b) 0.19Å

1-22 (b) 约30′; (c) 2 m

1-23 (b) 0.7 Å

1-24 (b) 2.7×10^{-4}

1-26 (a) $(n^2/207Z)a_0$; (b) $(207Z^2/n^2)E_R$; (c) 357keV, 0.035Å; (d) 半径不小于10^{-12}cm (实际值为5.6×10^{-13}cm)

第 二 章

2-1 $(v-c)/c=-\frac{1}{2}(m_0c^2/h\nu)^2$

2-2 (b)400；(c)1 cm/s

2-3 (b)是；(c)否

2-4 (a)电子：120Å，12Å，1.2Å，0.12Å，870F，12F，0.12F；
(b)质子：2.9Å，0.29Å，0.029Å，290F，29F，2.8F，0.11F

2-5 约4kV

2-6 (a)需要；(b)需要；(c)不需要

2-8 1.6Å；与法线的夹角为60°.

2-9 (a)0.062Å；(b)2.19Å.

2-10 (a)hD/pd；(b)0.06Å，10^{-4}cm；(c)18cm，32km，8.7cm

2-11 (a)$d\gg\sqrt{D\lambda}$；(b)0.7%

2-12 (a)$78/\nu$(Å)

2-13 (a)1.5×10^{-10}cm；(b)6.6×10^{-29}cm；(c)6×10^{-13}cm

2-14 (a)5.9×10^{-13}cm (=5.9F)；(b)最靠近$=3.8\times10^{-12}$cm；
(c)经典计算的安全因子肯定是不大的

第 三 章

3-3 所有能量都升高V_0

3-4 (a)位移和斜率连续穿过边界.(b)在区域B中的节点间距和振幅较大

3-5 3.3Å (大了三倍)

3-6 (a)2MeV；(b)(i)60MeV (需用相对论性公式)，(ii) 14 MeV

3-7 $\Delta x/\pi\sqrt{A^2-x^2}$

3-8 (b)3 Å；(c)不规则性$=20$Å

3-10 (a)$\sqrt{2/L}$；(b) $\left(\frac{1}{4}\right)-\left(\frac{1}{6\pi}\right)=0.2$

3-12 (a)是

3-13 (b)$\exp[-(4\sqrt{2mV_0}/\hbar)L]$；(c)$h^2/2V_0L^2$；(d)$h^2/8V_0L^2$；
(e)是，否

3-14 势能(b)没有束缚态；其它的至少有一个束缚态

3-18 (a)正； (b)正； (c)误； (d)误； (e)误； (f)误； (g)误；
(h)正

第 四 章

4-1 (a) $2N$； (b) $\sqrt{2}N$； (c) $2\sqrt{2}N$； (d) N（两种情况）

4-2 (b) $\mathrm{tg}(\sqrt{2mE}/\hbar)L=-\sqrt{E/(V_0-E)}$； (f)两个

4-3 (a) $0.78V_0$； (b) $A=5$

4-4 (f) N_0

4-6 (b) $b=-2/a^2$

4-7 (b)与正常SHO的奇态相同

4-9 约16%

4-10 (a) 3×10^{12}； (b) 2×10^{-12}eV； (c) 4×10^{-10}cm； (d)否

4-13 (a) $(nA/e^2)^{1/(n-1)}$； (c) $(n-1)e^2/r_0^3$； (d) $\Delta E=\hbar\sqrt{(n-1)e^2/\mu r_0^3}$，$E_0=\frac{1}{2}\Delta E$； (e) $n=9.2$； $A=1.7\times10^{-82}$ cgs； (f)5.1eV； (g)3.7eV

第 五 章

5-1 (a) $\omega_0=\sqrt{C/m}$； (b) $\gamma=2b/m$，$\omega=(b^2+mC)^{1/2}/m$

5-3 (c) $\sqrt{5/2}$，2

5-4 (a) $3h^2/8ma^2$； (b) $3h^2/4ma^2$； (c)简并度：1、3、3、3、1，$n^2=14$

5-6 (a) $Z/2a_0$，$-Z/2a_0$； (b) $Z/3a_0$，$-2Z/3a_0$，$2Z^2/27a_0^2$

5-7 (c) $E_n=n^2h^2/8mR^2$

5-8 约35MeV

5-9 (a)约10^{-14}； (b)0.24； (c) $\frac{3}{2}a_0$； (d)通过质子的直线

5-10 $(1/2\sqrt{2\pi})(Z/a_0)^{3/2}$

5-12 (c)约 2×10^{-9}eV

5-13 (a)0； (b)0； (d) $\langle x^2\rangle=a^2/2=\hbar/2\sqrt{mC}$，$\langle V\rangle=\frac{1}{2}E_0$； (e) $\langle V\rangle=-mZ^2e^4/\hbar^2=2E_1$

第 六 章

6-2 (a) $I_x=I_0\sin^2\theta$，$I_y=I_0\cos^2\theta$； (b)圆偏振或非偏振；

(c) 椭圆偏振或者各种混合.

6-3 (a)4×10^{-7}; (b)7×10^{10}光子/$cm^2\cdot s$; (c)近似10^8、10^6、10^4、2000, 100; (d)100/s 量级, 10^5

6-5 (a)1, 0; (b)$\cos^2\theta_2$, $\cos^2\theta_1$, $\cos^4\theta_1$; (c)$\cos^2\theta_1\cos^2(\theta_2-\theta_1)$, $\theta_1=\theta_2/2$.

6-6 (a)在θ方向线偏振; (b)$\cos^{2N}(\theta/N)$; (c)1; (d)否; (e)$f^N\cos^{2N}(\theta/N)$; (f)$N=3$

6-7 约长14倍

6-10 (a)透过50%; (b)否; (c)露茜错了

6-11 (a)与x轴的夹角为$+45°$的线偏振; (b)非偏振或圆偏振; (c)部分偏振或椭圆偏振; (d)线偏振; (e)圆偏振

第 七 章

7-1 (a) 100%; (b)L-偏振; (c)是的. R-L分析器中的R通道

7-2 (a) 1/4; (b)1/4; (c)0; (d)同样的答案

7-4 (a) $I_0[\cos^2\alpha\cos^2(\theta-\alpha)+\sin^2\alpha\sin^2(\theta-\alpha)]$; (c) $I_0\cos^2\alpha\cos^2(\theta-\alpha)$或者$I_0\sin^2\alpha\sin^2(\theta-\alpha)$, $\alpha=\theta/2$, 比率$=\cos^4(\theta/2)$

7-6 (a) 1/20; (b)同(a)一样; (c)两者都是3/20

7-7 (a)否; (b)是的, 与x轴的夹角为$-45°$; (c)线偏振, 与x轴的夹角为$-45°$; 椭圆偏振

7-8 (a)所有; (b)某些; (c)所有; (d)某些; (e)某些; (f)所有; (g)无; (h)所有

7-9 (a)16/25; (b) $(9+7\sin^2\theta)/25$; (c)$-24N\hbar/25$

7-10 (e) $|x\rangle(\frac{1}{2})+|y\rangle(i\sqrt{3}/2)$

7-11 (a)必要; (b)必要; (c)充分; (d)不可能; (e)不可能; (f)必要、(g)无关

7-12 (a)只有C, 只有A和B, 所有三个; (c)只有条件(iv)满足

第 八 章

8-1 (d)$1/2+(4/3\pi)\cos[(E_2-E_1)t/\hbar]$; (e) $(1/2)L-(16L/9\pi^2)\cos[(E_2-E_1)t/\hbar]$

8-3 (a) $\sqrt{2/5L}$；(b) E_1（几率4/5）或E_2（几率1/5）；(c) $E_{平均}=8E_1/5$

8-5. (a) n奇数时$B_n=(-1)^{(n-1)/2}(2/\sqrt{3L})[\sin(n\pi/6)]/(n\pi/6)$，$n$偶数时为零；(b) B_1、B_3、B_5均为主要项；(c) $B_1=0.95/\sqrt{L}$，$B_3=-0.74/\sqrt{L}$，$B_5=0.22/\sqrt{L}$

8-6 (a) 1/2；(b) $32/9\pi^2\approx1/3$；(c) 是

8-7 (a) $1/\sqrt{2}$；(c) $2\pi/\omega$；(d) $\frac{3}{2}\hbar\omega$

8-10 (a) 约10^{-12}eV；(b) 约10^{-3}cm；(c) 约10^{-8}K

8-11 (c) $\Delta p\cdot\Delta x\approx10^6h$（经典的）；(d) $m(\Delta x)^2v/L$

8-12 (a) 正；(b) 正；(c) 误；(d) 正；(e) 误；(f) 误；(g) 误

8-13 (b) 零；(c) 乘以e^{-ikx}。

8-14 (a) $(x_1+x_2)/2$；(b) $\hbar k_0$；(c) $(\hbar k_0)^2/2m$

8-15 (b) $\sqrt{\Delta k}e^{ik(x+\beta)}[\sin(x+\beta)\Delta k]/[(x+\beta)\Delta k]$，此处$\Delta k=(k_2-k_1)/2$及$k=(k_2+k_1)/2$；(d)$\hbar(k_1+k_2)/2$；(e)$(\hbar^2/2m)(k_1^2+k_1k_2+k_2^2)/3$

8-16 (b) $\sqrt{2/\pi}a^{3/2}/(a^2+k^2)$；(d)零；(e) $\hbar^2a^2/2m$.

8-18 (a) $5.1\times10^9\text{cm}^{-1}$（$\lambda_0=0.12$ Å）；(b)$2.6\times10^4\text{cm}^{-1}$，3900 Å；(c) 3.3 μs，200m

8-20 8.0×10^{-5}Å

8-21 $\tau\approx6.5\times10^{-8}$s；$\Delta E\approx1.0\times10^{-8}$eV；$\Delta\lambda=1.2\times10^{-5}$Å

8-22 (a) $\Delta E/E_0\approx2.1\times10^{-15}$；(b) 宽$\approx4\times10^{-11}$keV，宽$/E_0\approx2.8\times10^{-13}$；(c) 用多次测量，线中心的不确定性可≪宽度．也用特殊的实验技巧（见他们的论文）.

8-23 (a) 约10^{-33}eV及2×10^{-9}eV；(b)$\Delta E/E$远小于可测量值

第 九 章

9-1 R的值：(a) 0.11；(b) 0.88；(c) 0.029；(d) 7×10^{-4}；(e) 6×10^{-8}

9-3 (e) 0.22，0，0.22，0.36，单阶跃（$V_0=15E/16$）的R是0.36

9-6 (a) $J(x,t)=(h/mL^2)\sin^3(\pi x/L)\sin(\omega_2-\omega_1)t$

9-8 (a) 充分；(b) 不充分；(d) 充分；(e) 不充分

9-9 (a)$(\hbar k_0/m)[f(x)]^2$；(b) 单位总几率以平均速率$\hbar k_0/m$运动；

(c) $x \ll x_0 - a$,任何时候没有几率流.$x \gg x_0 + a$,当波包通过时某些 $t > 0$ 的时刻有几率流的脉冲

9-13 (b) $T = 1/[1 + (kL/2)^2]$;(e) $L/\lambda = 1/\pi$

9-14 对$E = V_0/2$, $\alpha = k = \sqrt{2mE}/\hbar$ ，且式（9-15）导致简单而确切的结果$T = 4/(e^{\alpha L} + e^{-\alpha L})^2$.这里$\alpha L = 7.24$以及$T \approx 4e^{-2\alpha L} = 2 \times 10^{-6}$. 与直接用近似方程式（9-17)所得的结果相同.

9-15 (a) 氘核只有每核子动能的一半,所以质子更容易通过；(b) 用式(9-17)， $T_p = 0.8 \times 10^{-4}$, $T_d = 1.0 \times 10^{-6}$

9-16 (b) 对$E < V_0$没有周期性，因为不能发生反射波的相消

9-17 $16k_1 k_0 \alpha^2 / \{(\alpha^2 + k_0^2)(\alpha^2 + k_1^2)(e^{2\alpha L} + e^{-2\alpha L}) - 2[(\alpha^2 - k_0^2) \cdot (\alpha^2 - k_1^2) - 4k_0 k_1 \alpha^2]\}$

9-20 (b) -1.64×10^6 V

9-21 (a) $-4\pi[\hbar k/m]|A|^2(1 - |b|^2)$;(c) 100%散射，若干吸收，从散射体射出额外的粒子

9-22 (a) 1∶4;(b) 约35%

9-23 (a) $\hbar k/m$; (b) $4\pi|A|^2(\hbar k/m)$; (c) $|A|^2$ 乃是散射中心对入射束所呈现的靶面积（截面）之量度

9-25 (a) 误;(b) 相当尖锐的平均波长;(c) 在阱内动量增加;(d) 误;(e) 正;(f) 在阱两边散射的结果

第 十 章

10-1 一转约10^{15}年（与宇宙的年龄$\approx 10^{10}$年相比较!）

10-2 (a) $T = 2\pi(\rho\pi R^4 H/2K)^{1/2}$;(b) $L = (\rho\pi R^2 H S_a)/(A m_0)$, $\phi_0 = (2\pi\rho H/K)^{1/2}(S_a/A m_0)$ 此处$m_0 = 1$原子质量单位;(c)用所提供的最小圆柱体;(d) $r = 6.2 \times 10^{-4}$cm, $T \approx 50$s;(e)2.15×10^{-2}度（比$\phi_{热}$约大100倍）

10-3 2.9×10^{-21}erg/G（这比真值小得多，因为原子速率的实际热分布使得峰所对应的能量约为3 kT而不是kT）

10-4 (a) 假定$B \approx 10^4$G，则$\frac{evB}{c}$力将比$\mu(\partial B/\partial z)$约大30,000倍;(b) 电力约大10,000倍

10-6 (a) 否;(c) $r \lesssim 2$ cm

10-7 (a) 2.1×10^{-20}erg/G;(b) 低估了，但是相应于每个原子有多于两成列的电子自旋．排列应接近100%

10-11 (b) 5/2，5/3

10-13 (a) $(\psi_1\pm i\psi_2)/\sqrt{2}$;(b) $\pm\hbar$

10-15 $(N+1)(N+2)/2$

10-16 (c) 16·

10-17 (b) 不简并;(c) L_z不是一个好的量子数（除非$L_z=0$）;(e)（两个问题都）不是

第十一章

11-1 (b) 假定L_z是十分确定的单一本征值，则电子不可能沿轨道定域;(c) 至少约有三个

11-2 (b) $\int_0^\infty[R(r)]^2r^2dr=1$

11-3 (b)(i) 正;(ii) $\int_0^\infty R_1R_2r^2dr=0$

11-4 (b) 否;(c) $2l+1$

11 5 (b) 证实了共本征函数的存在;(c) 是，否

11-7 1.131 Å

11-8 (a) 比率$=\sqrt{(l+1)/l}$;(b) 假定$L=\sqrt{l(l+1)}\,\hbar$，$v_H\approx700$ m/s，$v_{Cl}\approx20$m/s

11-9 原子间距=1.37 Å．最低和最高态间的伸展约0.9费米

11-12 (a) $r_0=1.32\times10^{-8}$cm

11-13 $v/c\approx\hbar c/e^2=1/$(精细结构常数)，$v\approx100c$

11-14 (a) 2.8×10^6rev(转)/s;(b)2.2×10^{12}rad/s;(c)比率$\approx5.3\times10^{-5}$

11-15 (b) 1.84×10^5G

11-16 (b) 分量L_z和S_z不再确定

11-17 (b) $g_j=1\pm1/(2l+1)$,4/5

第十二章

12 1 (a) $E_n=n^2h^2/8mR^2$

12-2 (b) 两个;(c) $l<5$（保守的）；$\alpha<0.6$（保守的）

12-4 $0.74a_0$及$5.24a_0$

12-6 (b) 和（c）的积分必须为零,因为即使在$m'=m$(以及所给的$l'=$

l) 时，整体正交性均应成立．积分(a) 和(d) 不需要为零，因为 $l' \neq l$已保证了正交性

12-8 $\langle r \rangle = 3a_0/2, \langle r^2 \rangle = 3a_0^2$

12-9 (b) $n\left(n+\frac{1}{2}\right)a_0$

12-10 (a) $\langle V \rangle = -e^2/a_0$

12-11 约10^{-14}

12-13 (a) 1/3；(b) $-3E_R/4$ ($=-10.2$eV)，$2\hbar^2/3$，$\hbar/3$；(c)取决于所有的．重复周期$=2\pi/(E_2-E_1)$

12-15 可能的：$^2S_{1/2}$，$^2P_{1/2}$，$^2F_{7/2}$，$^2D_{5/2}$，$^2P_{3/2}$，$^2D_{3/2}$

12-17 跃迁(i)和(iii)应有相同的波长

12-20 6.8eV，2440 Å．电子偶素“巴耳末系”中的最短波长是7291 Å．因此，电子偶素没有可见光谱 (4000—7000 Å)；它最长波长的“赖曼系”太短，而它最短波长的“巴耳末系”又太长

第十三章

13-3 (a) 0.019；(b) 0.038；(c) 0.01

13-4 (b) 基态，只有1/2．激发态，1/2或3/2

13-6 (a) 比率11：1

13-8 (a) 28.7MeV；(b) 19.6MeV

13-9 (a) $4a_0/7=0.30$ Å；(b) -83.3eV，28.9eV

13 11 (b)实际的基态：N($^4S_{3/2}$)，Si($^3P_0$)，As[$^4S_{3/2}$)，Ag($^2S_{1/2}$)．

13-12 (a) $^2P_{1/2}$ (但实际是$^2P_{3/2}$)，$^2S_{1/2}$；(b) 紫外是个好的猜测；(c) 氟，Ne^+的波长较短 (定量估算有困难)

13-13 (a) 在3S态，$Q_{有效}=1.84e$．在3P态，$Q_{有效}=1.45e$；(b) 被移掉的下一个电子看到的电荷$\approx 3.7e$

第十四章

14-1 (a) 约3×10^{11}eV/s；(c) 约-1MeV！(d) 约3 μs；(e) 1.65×10^{-11}s．

14-2 (a) $t_r=(3m^2c^3a_0^3/2e^4)n^3$，约 $\frac{1}{20}$ s、2s、1½h；(b)$(3\pi/2)\cdot(\hbar c/e^2)(Na_0^3)(v_{热}/c)n^9<1$ (限制性强于$nr_n^3<1$)．在数字上，它给出$n^9N\sqrt{T}\lesssim10^{22}$；(c)$n=100$刚好合格($T=3$K给出

$n\approx120$；$T=1000\,\mathrm{K}$，给出$n\approx90$）

14-3 (a) $E2:E1\approx10^{-1}$，$M1:E1\approx2\times10^{-5}$；(b)$E2:E1\approx1$，$M1:E1\approx0.03$

14-4 (a) $D=(48qL/25\pi^2)e^{-i\omega t}$，其中$\omega=5\pi h/4mL^2$；(b) $0.93\times10^{-22}\mathrm{cgs}$，$1.2\times10^{-11}\mathrm{cm}$，$2.6\times10^{-18}\mathrm{s}$

14-5 (a) $D=qa/\sqrt{2}$；(b) 0.047Å

14-6 对$E1$，约$10^{-10}\mathrm{s}$；对$E2$约$3\times10^{-4}\mathrm{s}$；对$M1$约$2\times10^{-8}\mathrm{s}$.（因此，通过这些估算来鉴别是很管用的）

14-7 约百万个中有一个

14-8 (a) 和 (b) Δn必须是奇数

14-9 (a) 跃迁到$n=3$、$n=2$且$l=1$、$m=0$、±1；(b) 不计精细结构，只有两条线；(c) 跃迁到$n=4$、$l=1$的态，现在就有意义了

14-10 (a) $5.8\times10^{-5}\mathrm{eV}$

14-12 (a) 10^{-24}量级；(b) 约10^{-6}

参考书目提要

原子和量子物理学方面的著作很多，而且各具特色．这里选列一些如下，并作了分类（尽管这些类别并不总是截然的）.特别是区分了有关量子理论本身的书和关于“近代物理”的书；这后一类书描述了原子和原子核物理学的内容，并或多或少连系到了现象的量子理论基础，均开列在下面的“原子物理学概论”一栏内．

本参考书目无意求全，倘有明显的疏漏(这太可能了)，著者谨预为致歉．

科学及历史的背景

Anderson, D. L., *The Discovery of the Electron*, 1964年新泽西州普林斯顿，Van Nostrand 版．

这是有关电荷原子性的一本很好的简要专著．

Andrade, E. N. da C., *Rutherford and the Nature of the Atom*, 1964年纽约，Doubleday Anchor 版．

这是一本精采的简要的科学传记．在原子核于曼彻斯特市被发现的那些伟大日子里，作者就在卢瑟福的手下工作．

Boorse, H. A. and Motz, L., *The World of the Atom*（二卷本），1966年纽约，Basic Books 版．

本书实为广泛收选了原始文献的宝库，从Lucretius① 至本世纪六十年代基本粒子的研究，遍及原子和量子物理学的整个历史，并附有注释．

Cropper, W. H., *The Quantum Physicists*, 1970年，伦敦，Oxford University Press 版．

这是一本生动的关于量子物理学创立者们的书，也有关于量子理论发展的真实详情．

De Broglie, L., *The Revolution in Physics*（R. W. Niemeyer 译），1953年纽约，Noonday Press 版．

---

① Titus Lucretius Carus，纪元前一世纪罗马哲学家和诗人．——译者注．

按此书的副标题写成为“一本不使用数学的量子概论”.

De Broglie, L., *Physics and Microphysics* (M.Davidson 译), 1955年，伦敦，Hutchinson 版.

书内有德布罗意自己对波动力学起源的说明.

Fierz, M. and Weisskopf, V. F. (编), *Theoretical Physics in the Twentieth Century*, 1960年，纽约，Interscience 版.

这是对泡利的一本回忆录，有一些关于量子理论历史发展的有兴味的短文.

Friedman, F. L. and Sartori, L., *The Classical Atom*, 1965年，麻省里丁城，Addison-Wesley 版.

本书是一本很好的原子物理学概论，直至并包括了卢瑟福对原子核的发现.

Gamow, G., *Thirty Years That Shook Physics*, 1966年，纽约，Doubleday Anchor 版.

此书对量子物理学的问世作了十分有趣的、非技术性的、个人的叙述.

Heisenberg, W., *The Physical Principles of the Quantum Theory* (C.Eckart and F.C.Hoyt译), 1930年，纽约，Dover版.

这是量子物理学的一本经典著作，根据海森伯1929年授课讲义写成.

Hermann, A., *The Genesis of Quantum Theory* (1899-1913) (C. W. Nash译), 1971年，麻省坎布里奇城，MIT Press 版.

此书精心叙述了早期的历史，一直到玻尔为止.

Hoffmann, B., *The Strange Story of the Quantum*, 1959年，纽约，Dover版.

本书叙述生动，而且文字上是半通俗的.

Jaffe, B., *Moseley and the Numbering of the Elements*, 1971年，纽约，Doubleday Anchor 版.

书中把传记和物理学很好地揉合起来，描写了莫塞莱光辉而悲剧性的短暂一生.

Jammer, M., *The Conceptual Development of Quantum Mechanics*, 1966年，纽约，McGraw-Hill 版.

这是一本完备的富有参考性的历史书，传记性和技术性的详情并重.

Ludwig, G., *Wave Mechanics*, 1968年, 伦敦, Pergamon版.

这是一本简要的历史书, 有一些早期论文的摘录.

Millikan, R. A., *The Electron*(1917), 1963年, 芝加哥, University of Chicago Press 版.

本书是重版的密里根著作, 极为详尽地描述了他终于精确测定出 e 的工作.书中还附有 J. W. M. DuMond写的一篇传记性和历史性的序言.

Rozental, S.(编), *Niels Bohr*, 1967年, 阿姆斯特丹, North-Holland 版.

这是一本逗人喜爱的关于玻尔的传记性短文集, 由他的朋友、学生和同事们所撰写.

Schrödinger, E., *Collected Papers on Wave Mechanics*(J. F. Shearer and W. M. Deans译), 1928年, 伦敦和格拉斯哥城. Blackie 版.

全是薛定谔的开创性论文.

Schrödinger, E., *Letters on Wave Mechanics* (*K. Przibram* 编), 1967年, 纽约, Philosophical Library 版.

这是薛定谔同普朗克、爱因斯坦、洛伦兹等人的诱人的通信短集, 由克莱因 (Martin J. Klein) 译出并撰写了序言.

ter Haar, D., *The Old Quantum Theory*, 1967年, 伦敦, Pergamon 版.

此书系波动力学以前的量子理论概论, 有原始论文的摘录.

Trigg, G. L., *Crucial Experiments in Modern Physics*, 1971年, 纽约, Van Nostrand Reinhold 版.

本书对某些现已成为经典性的实验作了非常正规的说明.

Van der Waerden, B. L.(编), *Sources of Quantum Mechanics*, 1967年, 阿姆斯特丹, North-Holland 版.

此乃1926年以来重要论文的汇集本, 编者写有长篇的序言. 书中只关心海森伯等人的矩阵力学, 薛定谔的波动力学则未予反映.

Weisskopf, V. F., *Physics in the Twentieth Century*, 1972年, 麻省坎布里奇城, MIT Press 版.

这是一本关于量子理论及原子和原子核物理学的短文集. 著者是一位杰出的物理学家和优秀的解说人, 他在专业上达到成熟的时候, 正值近代量

子理论问世.

Wittaker, E. T., *A History of the Theories of Aether and Electricity* (第二卷, *The Modern Theories*), 1960年, 纽约, Harper and Row 版.

书中对1900—1926年的"近代"物理作了历史的和技术性的详细概述.

原子物理概论

Bitter, F. and Medicus, H. A., *Fields and Particles*, 1973年, 纽约, American Elsevier 版.

这主要是一本原子、原子核和粒子物理学的概论, 书中把物理学表述得生动活泼.

Blanpied, W.A., *Modern Physics*, 1971年, 纽约, Holt, Reinhart and Winston 版.

此乃一本初等理论书.

Born, M., *The Restless Universe* (W. M. Deans译), 1951年, 纽约, Dover 版.

本书对原子和量子物理学作了令人神往的初步的(但决不是浅显的)说明. 著者为量子理论的创造者之一.

Born, M., (J. Dougal修订), *Atomic Physies*(第八版), 1969年, 伦敦和格拉斯哥城, Blackie版.

这是一本经典的教材. 为了避免打断正文的叙述, 理论材料大都被移入一大套推理性的附录之中.

Cagnac, B. and Pebay-Peyroula, J. C., *Modern Atomic Physics*(二卷本), 1975年, 伦敦, Macmillan 版.

书中, 实验和理论相结合, 搭配得很好.

Enge, H. A., Wehr, M. R., and Richards, J. A., *Introduction to Atomic Physics*, 1972年, 麻省里丁城, Addison-Wesley 版.

Harnwell, G. P. and Livingood, J.J., *Experimental Atomic Physics*, 1933年, 纽约, McGraw - Hill 版.

本书是为实验物理学课程提供背景材料的, 但也确是一本良好的(尽管现在有点过时的)原子物理学通用教材.

Herzberg, G., *Atomic Spectra and Atomic Stucture*, 1944年,

纽约，Dover 版.

这是一本通过光谱学讲述原子和量子物理学的短小精悍的入门书.

Leighton, R. B., *Principles of Modern Physics*, 1959年, 纽约, McGraw-Hill 版.

此书是适用于大学高年级水平的很好的通用教材.

Livesey, D.L., *Atomic and Nuclear Physics*, 1966年, 麻省沃桑城, Blaisdell 版.

McGervey, J.D., *Introduction to Modern Physics*, 1971年, 纽约, Academic Press 版.

Norwood, J., Jr., *Twentieth Century Physics*, 1976年, 新泽西州英哥伍德克利夫斯城, Prentice-Hall版.

Richtmeyer, F.K., Kennard, E. H., and Cooper, J.N., *Introduction to Modern Physics* (第六版), 1969年, 纽约, McGraw-Hill 版.

这是一本理当长期适用的通用概论书.

Semat, H. and Albright, J. R., *Introduction to Atomic and Nuclear Physics* (第五版), 1972年, 纽约, Holt, Rinehart and Winston 版.

另一本耐用的教材.

Shankland, R. S., *Atomic and Nuclear Physics* (第二版), 1960年, 纽约, Macmillan 版.

书中大量参考了原始文献，这一点特别好.

Sproull, R.L., *Modern Physics* (第二版), 1963年, 纽约, Wiley 版.

Tipler, P. A., *Foundations of Modern Physics*, 1969年, 纽约, Worth 版.

Weidner, R. T. and Sells, R. L., *Elementary Modern Physics*, 1973年, 波士顿, Allyn and Bacon版.

Willmott, J. C., *Atomic Physics*, 1970年, 伦敦, Wiley 版.

量子理论

Bohm, D., *Quantum Theory*, 1951年, 纽约, Prentice-Itall 版.

本书推理性强，渗透着著者对于数学背后物理意义的关心(这种关心，后来导致他进行“隐变量”的研究，以便使量子理论脱离非决定论).

Dicke, R. H. and Wittke, J. P., *Introduction to Quantum Mechanics*, 1960年,麻省里丁城, Addison-Wesley 版.

这是讲述非相对论性量子理论的一本令人兴奋但略嫌简明的书.

Eisberg, R.M., *Fundamentals of Modern Physics*, 1961年, 纽约, Wiley 版.

书中非常彻底地讲述了薛定谔的波动力学，并有对原子和原子核问题的应用.

Eisberg, R. M. and Resnick, R., *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*, 1974年, 纽约, Wiley 版.

此书根据前一本书简化而成，但更现代化了.

Feynman, R. P., Leighton, R. B., and Sands, M., *The Feynman Lectures on Physics* (第三卷,*Quantum Mechanics*), 1965年, 麻省里丁城, Addison-Wesley 版.

本书是入门性的，但却深谋远虑.主要根据矩阵力学而不是薛定谔的说法.

Flint, H. T., *Wave Mechanics* (第九版), 1967年, 伦敦, Methuen 版.

这是一本简约的专著，强调薛定谔方法的数学形象.

Holden, A. N., *The Nature of Atoms, Stationary States, and Bonds Between Atoms*, 1971年, 牛津, Clarendon Press版.

此书由三篇短小的专论构成，它们结合起来对波动力学的本质及其对原子和固态物理学的应用，给出精采的表述.

Houston, W. V. and Phillips, G. C., *Principles of Quantum Mechanics* 1973年, 阿姆斯特丹, North-Holland 版.

Mandl, F., *Quantum Mechanics*, 1954年, 伦敦, Butterworths版.

这是一本简洁表述数学原理的书.

Matthews, P. T., *Introduction to Quantum Mechanics* (第三版), 1974年, 伦敦, McGraw-Hill 版.

此系一本以假设为基础，从数学方面发展出波动力学和矩阵力学的

入门书.

Mott, N. F., *Elements of Wave Mechanics*, 1952年, 伦敦, Cambridge University Press 版.

这是由开创者之一撰写的初等理论书.

Park, D., *Introduction to the Quantum Theory* (第二版), 1974年, 纽约, McGraw-Hill 版.

由杰出的教师所写的一本优秀的书.

Pauling, L. and Wilson, E. B., *Introduction to Quantum Mechanics*, 1935年, 纽约, McGraw-Hill 版.

一本老教材, 但仍值得学习.

Powell, J. L. and Craseman, B., *Quantum Mechanics*, 1961年, 麻省里丁城, Addison-Wesley 版.

属于中级水平的波动力学和矩阵力学.

Rojansky, V., *Introductory Quantum Mechanics*, 1938年, 新泽西州英哥伍德克利夫斯城, Prentice-Hall 版.

这是一本经典的教材, 特别有价值的是, 它详细阐明了波动力学和矩阵力学的基本原理.

Saxon, D. S., *Elementary Quantum Mechanics*, 1968年, 旧金山, Holden-Day 版.

此书对波动力学和矩阵力学均作了初步的数学阐述.

Sherwin, C. W., *Introduction to Quantum Mechanics*, 1959年, 纽约, Holt, Rinehart and Winston 版.

书中对关键性概念作了非常独创而令人兴奋的讲述, 多从物理学眼光讨论问题.

Sillitto, R. M., *Non-relativistic Quantum Mechanics* (第二版), 1967年, 爱丁堡, University Press 版.

一本好的学术性强的教材.

Wichmann, E. E., *Quantum Physics* (伯克利物理教程第四卷), 1971年, 纽约, McGraw-Hill 版.

书中对量子力学的物理结论和物理概念讨论得很透彻.

Wieder, S., *The Foundations of Quantum Theory*, 1973年, 纽约, Academic Press 版.

这本教材，仿照狄喇克的模式，以经典力学的“正宗”形式论为基础，有着强烈的数学味.

较深的教材

Dirac P. A. M., *Quantum Mechanics* (第四版), 1958年, 伦敦, Oxford Univerity Press 版.

这本经典著作是由量子理论的创建者之一撰写的. 然而全书主要使用的语言是矩阵和矩阵算符，而不是波粒二象性.

Feenberg, E. and Pake, G. E., *Notes on the Quantum Theory of Angular Momentum*, 1959年, 加州斯坦福城, Stanford University Press 版.

Landau, L., and Lifshitz, E. M., *Quantum Mechanics, Non-relativistic Theory* (第二版) (J. B. Sykes and J. S. Bell 译), 1965年, 麻省里丁城, Addison-Wesley 版.

Merzbacher, E., *Quantum Mechanics* (第二版), 1970, 纽约, *Wiley* 版.

Messiah, A., *Quantum Mechanics* (二卷本)(G. M. Temmer 译), 1959年, 纽约, Wiley 版.

Schiff, L. I., *Quantum Mechanics* (第三版), 1968年, 纽约, McGraw-Hill 版.

其它专题

American Association of Physics Teachers, *Quantum and Statistical Aspects of Light*, 1963年, 纽约石溪纽约州立大学, AAPT 版.

这是一本很好的重印资料选集，另附P. Carruthers 编写的有注解的参考书目.

Cohen, E. R., Crowe, K. M., and DuMond, J.W.M., *The Fundamental Constants of Physics*, 1957年, 纽约, Interscience 版.

关于原子常数的知识是如何发展起来的，本书有诱人的说明.

Frauenfelder, H. and Henley, E. M., *Subatomic Physics*, 1974

年，新泽西州英哥伍德克利夫斯城，Prentice-Hall 版.

本书对基本粒子物理的理论和实验情况作了精采的介绍.

Harnwell, G. P. and Stephens, W. E., *Atomic Physics*, 1955年，纽约，McGraw-Hill 版.

书中详细讨论了原子（不含原子核）物理学的问题.

Herzberg, G., *Spectra of Diatomic Molecules*（第二版），1950年，纽约，Van Nostrand-Reinhold 版.

Kuhn, H. G., *Atomic Spectra*, 1962年，纽约，Academic Press 版.

Morrison, M. A., Estle, T. L., and Lane, N. F., *Quantum States of Atoms, Molecules, and Solids*, 1976年，新泽西州英哥伍德克利夫斯城，Prentice-Hall 版.

“本书将告诉你能用量子力学做些什么”（引自序言）.

Pauling, L. and Goudsmit, S. A., *The Structre of Line Spectra*, 1930年，纽约，McGraw-Hill 版.

Sanders, J. H., *The Fundamental Atomic Constants*, 1961年，伦敦，Oxford University Press 版.

此书比前面列出的Cohen, Crowe, and DuMond 的书简要，并且更为时新.

Series, G. W., *The Spectrum of Atomic Hydrogen*, 1957年，伦敦，Oxford University Press 版.

Slater, J. C., *Quantum Theeory of Matter*（第二版），1968年，纽约，McGraw-Hill 版.

Smith, K. F., *Molecular Beams*, 1955年，伦敦，Methuen 版.

此书对粒子束实验（例如斯特恩-革拉赫实验，原子束衍射实验）提供了有价值的背景材料.

Whiffen, D. H., *Spectroscopy*, 1972年，伦敦，Longman 版.

White, H. E., *Introduction to Atomic Spectra*, 1934年，纽约，McGraw-Hill 版.

哲学与自传

Bohr, N., *Atomic Physics and Human Knowledge*, 1958年，纽

约，Wiley 版．

这是一本短文集；其中特别有兴味的一篇，是玻尔1949年与爱因斯坦进行讨论的“原子物理学中的认识论问题”。

Born, M., *Natural Philosophy of Cause and Chance*, 1964年，纽约，Dover 版．

对于由普遍接受的量子理论之几率论（非决定论）的性质所产生的许多问题，书中都进行了讨论．

De Broglie, L., *New Perspectives in Physics*(A. J. Pomerans 译)，1962年，纽约，Basic 版．

这是一本短文集，其中有几篇是关于波动力学的解释的．

Heisenberg, W., *Physics and Philosophy*, 1958年，纽约，Harper 版．

一篇扩写了的非技术性短文．

Jammer, M., *The Philosophy of Quantum Mechanics*, 1974年，纽约，Wiley 版．

书中对量子理论1926年以来的各种解释，都作了充分的阐述．

Jauch, J. M., *Are Quanta Real?*, 1973年，印地安那州布鲁明顿城，Indiana University Press 版．

此书以伽里略的“两门新科学（*Two New Sciences*）”的格式，进行了一场有风趣又有教益的虚构的辩论．

Wigner, E. P., *Symmetries and Reflections*, 1967年，麻省坎布里奇城，MIT Press 版．

这是一本科学短文集．著者是廿世纪最卓越的理论物理学家之一．

有关物理常数及单位换算①

物理常数

物理量	符号	值	单位
原子质量单位	u	$1.661\times\begin{cases}10^{-27}\\10^{-24}\end{cases}$	$\begin{cases}\text{kg}\\\text{g}\end{cases}$
阿伏伽德罗常数	N_A	$6.022\times\begin{cases}10^{26}\\10^{23}\end{cases}$	$\begin{cases}(\text{kg}\cdot\text{mol})^{-1}\\(\text{g}\cdot\text{mol})^{-1}\end{cases}$
玻尔磁子	μ_B	$9.274\times\begin{cases}10^{-24}\\[10^{-21}]\end{cases}$	$\begin{cases}\text{J/T}\\[\text{erg/G}]\end{cases}$
玻尔半径	a_0	$5.292\times\begin{cases}10^{-11}\\10^{-9}\end{cases}$	$\begin{cases}\text{m}\\\text{cm}\end{cases}$
玻耳兹曼常数	k	$1.381\times\begin{cases}10^{-23}\\[10^{-16}]\end{cases}$	$\begin{cases}\text{J/K}\\[\text{erg/K}]\end{cases}$
电子荷质比	e/m_e	$\begin{cases}1.759\times10^{11}\\[5.273\times10^{17}]\end{cases}$	$\begin{cases}\text{C/kg}\\[\text{esu/g}]\end{cases}$
电子质量	m_e	$9.109\times\begin{cases}10^{-31}\\10^{-28}\end{cases}$	$\begin{cases}\text{kg}\\\text{g}\end{cases}$
基元电荷	e	$\begin{cases}1.602\times10^{-19}\\[4.803\times10^{-10}]\end{cases}$	$\begin{cases}\text{C}\\[\text{esu}]\end{cases}$
精细结构常数	$\alpha\left(=\frac{e^2}{h\,c}\right)$	$7.297\times10^{-3}\left(\approx\frac{1}{137}\right)$	
氢原子的电离能		13.6	eV
普朗克常数	h	$\begin{cases}6.626\times\begin{cases}10^{-34}\\[10^{-27}]\end{cases}\\4.136\times10^{-15}\end{cases}$	$\begin{cases}\text{J}\cdot\text{s}\\[\text{erg}\cdot\text{s}]\\\text{eV}\cdot\text{s}\end{cases}$
角动量量子	h	$1.054\times\begin{cases}10^{-34}\\10^{-27}\end{cases}$	$\begin{cases}\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}\\\text{g}\cdot\text{cm}^2/\text{s}\end{cases}$

① 这里凡不符合我国法定单位的内容，均用方括号[ ]列出. ——译者注

里德伯常数	R_∞	$1.097\times$	10^7	m^{-1}
			10^5	cm^{-1}
真空中的光速	c	$2.998\times$	10^8	m/s
			10^{10}	cm/s

单位换算

$1\ eV = 1.602\times10^{-19}J = [1.602\times10^{-12}erg]$

$1\ u \equiv 1.492\times10^{-10}J = [1.492\times10^{-3}erg] = 931.5\ MeV$

m_e（电子质量）$\equiv 8.19\times10^{-14}J = [8.19\times10^{-7}erg] = 0.511\ MeV$

[1 Å（埃）] $= 10^{-10}m = 10^{-8}cm$

[1 F（费密）] $= 10^{-15}m = 10^{-13}cm$

1 T（特斯拉）$= [10^4 G]$

索　　引

外文字母

α粒子的波性（*wave properties of α-particles*）85

α衰变的寿命（*lifetimes for alpha decay*）387,391

α粒子散射的对称效应（*symmetry effects in scattering of α-particles*）548

μ子原子（*muonic atom*）54,611

HCl分子的转动能级（*rotational levels of* HCl *molecule*）470

HCl分子的转动-振动光谱（*rotation-vibration spectrum of* HCl *molecule*）476

*K*壳层（*K shell*）36,560

K-俘获（*K-capture*）197

L^2的本征值（*eigenvalues of* L^2）462

L^2的本征值方程（*eigenvulue equation for* L^2）455

$(L^2)_{op}$算符（*operator*$(L^2)_{op}$）455

$(L^2)_{op}$的本征函数（*eigenfunctions of* $(L^2)_{op}$）460

L_z的本征值（*eigenvalues of* L_z）427

*L*壳层（*L shell*）36,561

L-*S*耦合（*L-S coupling*）480

OCS分子中的离心伸长（*centrifugal stretching in* OCS *molécule*）477

*R*及*L*投影器（*R and L projectors*）234

WKB法（WKB *method*）379

X射线光谱学（X-*ray spectoscopy*）41

X射线的短波长限（*short-wavelength-limit* X-*ray*）21

X射线谱（X-*ray spectra*）34

X射线的吸收（X-*ray absorption*）40

*x*及*y*投影器（*x and y projectors*）229

一　画

一维匣（1-*dimensional box*）111
一维势阱的散射（*scattering by 1-dimensional well*）364
一维谐振子（1-*dimensional harmonic oscillator*）158，183，437
一维薛定谔方程（Schödinger *equation in one dimension*）151

二　画

二维谐振子（2-*dimensional harmonic oscillator*）436，442，444
二维谐振子的表述（*representations for 2-dimensional harmonic oscillator*）442
二维谐振子的角动量态（*angular momentum states of 2-dimensional harmonic oscillator*）441
二维简谐振子的量子态（*quantum states of 2-dimensional* SHO）436
几率与偏振光子（*probability and polarized photons*）230
几率振幅（*probability amplitude*）95，113
几率流与势垒贯穿（*probability current and barrier penetration*）374
几率流与几率密度（*probability current and probability density*）359
几率密度与归一化（*probability density and normaliazation*）202
几率密度（*probability density*）128

三　画

三角形势垒（*triangular potential barrier*）379
三维谐振子（3-*dimensional harmonic oscillator*）528
三维系统的量子态（*quantum states of 3-dimensional systems*）493
三维薛定谔方程（3-*dimensional* Schrödinger *equation*）188
三维匣（3-*dimensional box*）191
乌仑拜克（G．E．Uhlenbeck）478
干涉（*interference*）91
刃矢（*ket vector*）288
与时间有关的量子态（*time-dependence of quantum states*）301

与时间无关的薛定谔方程（*time-independent* Schrödinger *equation*）109，151
与时间有关的薛定谔方程（*time-dependent* Schrödinger *equation*）109

四　画

分立性（*discreteness*）239
分析器（*analyzer*）238
分析器回路（*analyzer loop*）267，286
分子（*molecules*）6
分子的大小（*sizes of molecules*）47
分子的波动性（*wave properties of molecules*）80
分子的转动态（*rotational states of molecules*）466，470
分子转动态的能量（*energy of rotational states of molecules*）53
分子的转动-振动光谱（*rotation-vibration spectra of molecules*）473
夫兰克-赫兹实验（Franck-Hertz *experiment*）30
夫兰克-赫兹实验中的弹性碰撞（*elastic collisions in* Franck-Hertz *experiment*）51
反射产生偏振（*polarization by reflection*）246
反射系数（*reflection coefficient*）358
反常塞曼效应（*anomalous Zeeman effect*）596
反对称自旋态（*antisymmetric spin states*）538
反对称波函数（*antisymmetric wave fuction*）537
反对称或对称在何时才有关紧要？（*antisymmetry or symmetry, when do they matter?*）542
巴耳末公式（Balmer *formula*）16，25
巴耳末系（Balmer *series*）15，30
天文星等标度（*astronomical magnitude scale*）260
中子的波性（*wave properties of neutrons*）84
中子衍射（*diffraction of neutrons*）84
从德布罗意关系式推导出玻尔原子（Bohr *atom derived from* deBroglie *relation*）102

方解石作为线偏振起偏振镜 (*calcite as linear polarizer*) 248,258
方解石作为偏振分析器 (*calcite as polarization analyzer*) 224
方形势阱中的波包态(*packet states in a square-well potential*) 308
方阱的散射 (*scattering by square well*) 393.
方阱的叠加态 (*superposed states of square well*) 304
方匣 (*cubical box*) 215
比姆斯 (J.W. Beams) 21
计算机求解薛定谔方程 (*computer solutions of* Schrödinger *equation*) 170
计算机求解球对称的氢波函数 (*computer solutions for spherically symmetric hydrogen wave functions*) 210
计算机求解球对称势场 (*computer solutions in spherically symmetric potentials*) 219
贝瑟 (R. A. Beth) 601
双原子分子的转动 (*rotation of diatomic molecule*) 472
双原子分子的振动能级 (*vibrational levels of diatomic molecule*) 166
双缝干涉 (*double-slit interference*) 91,100,273
引力场中的红移 (*gravitational redshift*) 350
厄密多项式 (Hermite *polynomials*) 163,437
幻数 (*magic number*) 574
尤雷 (H. C. Urey) 520
无限深方阱 (*infinite square well*) 113
片状起偏振镜 (*sheet polarizer*) 223

五　画

主线系 (*principal series*) 513,597
主量子数 n (*principal quantum number n*) 500,503
正交性 (*orthogonality*) 236,292,311,421
正交性的回复性 (*reflexive property of orthogonality*) 236
正氦和仲氦 (*ortho-and para-helium*) 548
功函数 (*work function*) 20

平面波 (*plane wave*) 245
对称与反对称自旋态(*symmetric and antisymmetric spin states*)537
对称势能 (*symmetric potentials*) 139,177
对称波函数 (*symmetric wave functions*) 534
对称性特征的可度量性(*measurability of symmetry character*)544
对 *l* 的选择定则 (*selection rules on l*) 591
对 *m* 的选择定则 (*selection rules on m*) 589
对易子 (*commutator*) 432
对易子与测不准关系 (*commutator and uncertainty relations*) 433
对应原理 (*correspondence principle*) 27
电磁波的经典描述(*classical description of eletromagnetic wave*)245
电子的波动性 (*wave properties of electrons*) 75
电子自旋 (*electron spin*) 423
电子自旋与斯特恩-革拉赫实验 (*electron spin and* Stern-Gerlach *experiment*) 478
电子自旋磁矩 (*spin magnetic moment of electron*) 479
电子自旋的朗德 *g* 因子(Landé *g factor for eletron spin*) 423,479
电子自旋的回磁比(*gyromagnetic ratio for electvon spin*) 423,479
电子的 *e/m* (*e/m of an electron*) 9,47
电子的发现 (*discovery of eletron*) 7
电子的半径 (*radius of electron*) 12
电子的电荷 (*charge of electron*) 9,52
电子的场致发射 (*field emission of electrons*) 379
电子的热发射 (*thermionically emitted electrons*) 349
电子衍射 (*diffraction of electrons*) 62,74,75
电子显微镜 (*electron microscope*) 98
电子壳层 (*electron shells*) 37,560,565
电子偶素 (*positronium*) 527
电偶极矩 (*electric dipole moment*) 583
电偶极矩分量 (*component of electric dipole moment*) 589,594
电四极辐射 (*electric quadrupole radiation*) 580
电离势 (*ionization potentials*)565

电离氦的光谱 (*spectrum of ionized helium*) 30
电解定律 (*laws of electrolysis*) 5
本征函数 (*eigenfunctions*) 163, 190
本征值 (*eigenvalues*) 190
本征值方程 (*eigenvalue equation*) 191
本征态不辐射 (*absence of radiation from eigenstates*) 583
发射光谱 (*emission spectra*) 3
四分之一波片 (*quarter-wave plate*) 251
冉邵尔效应 (Ramsauer *effect*) 367
卢瑟福 (E. Rutherford) 24, 334, 576
卢瑟福散射 (Rutherford *scattering*) 24, 50
平均寿命 (*mean lifetime*) 337, 606
归一化 (*normalization*) 128, 145
归一化及几率密度 (*normalization and probability densities*) 202
归一化常数 (*normalization constant*) 129
用计算机归一化 (*normalization by computer*) 186
可观测量 (*observables*) 244
"半边无限深"阱 ("*half-infinite*" *well*) 181
"半边谐和的"振子 ("*half-harmonic*" *oscillator*) 183
古斯密特 (S. A. Goudsmit) 408, 478
兰姆移位 (Lamb *shift*) 517
艾斯特曼 (I. Estermann) 80
边界条件 (*boundary conditions*) 113, 152, 358, 372
布喇开系 (Brackett *series*) 29
布喇格条件 (Bragg *condition*) 44
布儒斯特角 (Brewster's *angle*) 246
布洛赫 (F. Bloch) 104
右旋-左旋圆偏振分析器 (*right-left circular polarization analyzer*) 233

六　画

价电子 (*valence electrons*) 522, 544

汤姆孙实验（G. P. Thomson's *exberiment*）75
汤姆孙实验（J.J.Thomson's *experiment*）7,47
汤姆孙原子（Thomson *atom*）12,48
交换对称与泡利原理（*exchange symmetry and the* Pauli *principle*）539
交换算符（*commuting operators*）432,487
交换能（*exchange energy*）542
交替表象（*alternative representations*）289,319
有限深方阱（*finite square well*）112,122,124,152,180,182,187
有心力（*central force*）194
有心势能（*central potential*）194
有心力运动的薛定谔方程（Schrödinger *equation for central force motion*）195,454
有心力场中的总轨角动量（*total orbital angular momentum in central fields*）453
自发发射（*spontaneous emission*）608
自洽场方法（*self-consistent field method*）55
自由粒子波函数（*free particle wave function*）109,319
自由粒子的波包态（*packet state for free particle*）318
自旋（*spin*）240,477
自旋角动量（*spin angular momentum*）477
自旋-轨道耦合（*spin-orbit coupling*）480
光的经典性质（*classical properties of light*）242
光的统计性质（*statistical properties of light*）89,227,242
光波波长的测量（*measurement of wave length of light*）243
光学成象（*formation of optical images*）89
光电效应（*photoelectric effect*）19
光电效应的时间延迟（*time delay in the photoelectric effect*）49
光电阈（*photoelectric threshold*）20
光谱体系（*systematics of spectra*）597
光谱学记号（*spectroscopic notation*）597
光子（*photon*）17,49

光子静质量的上限 (*upper limit on rest mass of photon*) 56,97
光子的角动量 (*angular momentum of photons*) 599
光子及量子态 (*photons and quantum states*) 221
光子的偏振态 (*polarization states of photons*) 221
光子偏振态的投影振幅 (*projection amplitudes for photon polarization states*) 287
光子偏振态的投影几率 (*projection probability for photon polarization states*) 235
共本征值 (*simultaneous eigenvalues*) 431
任意一种电荷分布的辐射 (*radiation from an arbitary charge distribution*) 579
刚性转子 (*rigid rotators*) 466
伦琴 (W. K. Roentgen) 41
多重性 (*multiplicity*) 513
多极矩 (*multipole moments*) 580
多电子原子 (*many-electron atoms*) 559
轨角动量 (*orbital angular momentum*) 425,453
轨角动量算符 (*orbital angular momentum operator*) 425,455
轨角动量的矢量模型 (*vector model for orbital angular momentum*) 465,491
轨角动量量子数 l (*orbital angular momentum quantum number* l) 462,498,502
动量空间 (*momentum space*) 324,393
动量与波函数 (*momentum and wave function*) 109,321
动量分布 (*momentum distribution*) 316,319
动量分布被散射所改变 (*momentum distribution changed by scattering*) 393,396
全同性 (*identity*) 239
全同性引起的后果 (*consequences of identity*) 533
全同粒子 (*identical particles*) 493
创世纪 (*Genesis*) 408
阴极射线 (*cathod rays*) 8

氘的光谱 (*spectrum of deuterium*) 53,520
氘核 (*deuteron*) 519
氘核中的核结合 (*nuclear binding in deuteron*) 217

七　画

杨氏实验 (Young's *experiment*) 91,273
运动波包态 (*moving packet states*) 325
运动粒子的波包态 (*packet states for moving particles*) 323
匣中的运动 (*motion in a box*) 304
匣中粒子的波函数 (*wave function of particle in box*) 114
两粒子的自旋态 (*spin states for two particles*) 537
两个无相互作用粒子的薛定谔方程 (Schrödinger *equation for two noninteracting particles*) 531
两个有相互作用粒子的薛定谔方程(Schrödinger *equation for two interacting particles*) 543
库仑势能 (Coulomb *potential*) 196
库仑势能的球对称解(*spherically symmetric solutions for* Coulomb *potential*) 202
库仑模型的薛定谔方程 (Schrödinger *equation for* Coulomb *model*) 197
位置作为一种表象 (*position as a representation*) 292
位置态的正交性 (*orthogonality of position states*) 292
位置态的完全性 (*completeness of position states*) 292
位置-动量测不准关系 (*position-momentum uncertainty relation*) 117,314
角位置- 动量测不准关系 (*angular·position-momentum uncertainty relation*) 486
角量子数 m (*azimuthal quantum number* m) 430,503
角动量 (*angular momentum*) 408
角动量态的完全性(*completeness of angular momentum states*)421
角动量态的正交性(*orthogonality of angular momentum states*)421

角动量量子化 (*angnlar momentum quantization*) 419
角动量本征函数 (*eigenfunctions for angular momentum*) 441
角动量的共本征值(*simultaneous eigenvalues of angular momentum*) 434
投影器 (*projectors*) 238
投影几率 (*projection probability*) 227,238,266
投影振幅 (*projection amplitudes*) 276
投影振幅的形式论 (*formalism of projection amplitude*) 276
投影振幅的性质 (*properties of projection amplitude*) 278
投影振幅的位相 (*phases of projection amplitudes*) 279
里兹 (W. Ritz) 16
里德伯常数 (Rydberg *constant*) 17,28
里德伯-里兹组合原则 (Rydberg-Ritz *combination principle*) 16
折合质量 (*reduced mass*) 167,473,519
麦克斯韦 (J.C.Maxwell) 1,12
克分子 (*gram-molecule*) 6
克当量 (*gram-equivalent*) 6
劳厄 (M. von Laue) 41
劳伦斯 (E. O. Lawrence) 21
连带勒让德函数 (*associated* Legendre *functions*) 463,505
杜安-亨脱定律 (Duane-Hunt *law*) 22
寿命的期待期 (*expectation value of lifetime*) 337
来自银河氢的辐射 (*radiation from galactic hydrogen*) 607
伽莫夫 (G. Gamow) 352,387
完全性 (*completeness*) 237,238,292,421
完整的库仑波函数 (*complete* Coulomb *wave functions*) 504
狄喇克 (P. A. M. Dirac) 276,479
狄喇克括号 (Dirac *bracket*) 276,288
狄喇克相对论性理论 (*relativistic theory of* Dirac) 516,523
束缚态的量子振幅 (*quantum amplitudes in bound states*) 117
韧致辐射 (*bremsstrahlung*) 22
阿伏伽德罗数 (Avogadro's *number*) 7,10

阿伏伽德罗数的X射线测定（X *ray determination of* Avogadro's *number*）52
快轴（*fast aris*）252
快中子的波性（*wave properties of fast neutrons*）84

八　画

定态（*stationary states*）24,110,118,583
定态波函数的特征（*characteristics of wave functions for stationary states*）150
态矢量（*state vector*）286
态矢量与薛定谔函数（*state vector and* Schrödinger *wave function*）291
态的相干叠加（*coherent superposition of states*）302
态的全集（*complete set of states*）237,238
波数（*wave number*）60
波粒二象性的意义（*meaning of wave-particle duality*）87
波粒二象性与束缚态（*wave-particle duality and bound states*）104
波函数与态矢量（*wave function and state vector*）291
波函数的归一化（*normalization of wave function*）128
波函数的曲率（*curvature of wave function*）131
波函数的定性标绘（*qualitative plots of wave functions*）130
波函数的正交性（*orthogonality of wave function*）311
波函数的波节（*nodes of wave function*）137
波包态（*packet state*）310
波包的散射（*scattering of wave packet*）352,392,406
线偏振的经典描述（*classical description of linear polarization*）245
线偏振光的产生（*production of linearly polarized light*）246
线偏振平面波（*linearly polarized plane wave*）245
线偏振双折射（*linear birefringence*）248
线偏振起偏振镜（*linear polarizer*）223,247
线偏振分析器（*linear polarization analyzer*）226,248
线偏振光子（*linearly polarized photons*）226

线光谱 (*line spectra*) 14
线光谱的体系 (*line spectra systematics*) 597
线动量算符 (*linear momentum operator*) 425
线动量本征函数 (*eigenfunctions of linear momentum*) 425
表 1-1 原子半径 11
表 2-1 德布罗意波长 65
表 4-1 谐振子本征函数 163
表 4-2 双原子分子振动能级 169
表 4-3 简谐振子波函数的计算机程序 178
表 4-4 简谐振子计算机求解样例 179
表 5-1 库仑势能的径向函数 202
表 5-2 求解薛定谔方程的方法 212
表 6-1 偏振投影几率 235
表 6-2 量子力学的概念与定义 238
表 9-1 α 发射体的能量与衰变常数 391
表 10-1 二维简谐振子波函数 (n_x, n_y) 442
表 10-2 二维简谐振子波函数 (n, m) 444
表 11-1 ψ (r, θ, ϕ) 中与 θ 有关因子的解 462
表 11-2 若干归一化的球谐函数 464
表 11-3 HCl中的转动跃迁 471
表 11-4 由转动-振动光谱得出的核间距 476
表 11-5 OCS分子中的离心伸长 477
表 12-1 氢的径向波函数 503
表 13-1 若干费密子和玻色子 540
表 14-1 若干受激原子态的寿命 588
表 14-2 氢中重叠积分D_0的分量 592
表 14-3 $l_i = 1 \rightarrow l_f = 0$ 时重叠积分的分量 594
势阶的散射 (*scattering by potential step*) 356
势垒内的几率流 (*probability current within barrier*) 375
势垒贯穿 (*barrier penetration*) 374
势垒贯穿的近似方法 (*approximation method for barrier penetration*) 377

势垒贯穿与几率流(*barrier penetration and probabity current*) 374
转动的薛定谔算符 (Schrödinger *operator for rotation*) 468
转动-振动光谱 (*rotation-vibration spectrum*) 473
单态 (*singlet state*) 539,542
单一能量并无单一动量(*unique energy without unique momentum*)116
空间量子化 (*space quantization*) 465
依据波动力学的辐射偶极子 (*radiating dipoles according to wave mechanics*) 583
放射性衰变 (*radioactive decay*) 335
帕邢系 (Paschen *series*) 29
周期表 (*periodic table*) 544
泡利不相容原理 (Pauli *exclusion principle*) 530,539
泡利不相容原理与金属中的电子气 (Pauli *exclusion principle and electron gas in metal*) 571
泡利不相容原理与氦原子 (Pauli *exclusion principle and helium atom*) 555
泡利不相容原理与核 (Pauli *exclusion principle and nucleus*) 572
物质的电结构 (*electrical structure of matter*) 5
奇宇称 (*odd parity*) 142,152,463
经典磁矩中的g因子(*g factors in classical magnetic moments*) 449
经典的本征值方程 (*classical eigenvalue equations*) 213,214,215
经典的禁区 (*classically forbidden region*) 122
经典的赫兹偶极子 (*classicl Hertzian dipole*) 577
拉普拉斯算符 (*Laplacian operator*) 189,483
金属表面外侧的电子密度 (*eletron density outside metal*) 144
金属内的电子气 (*eletron gas in a metal*) 544,572
法拉第 (M. Faraday) 5
非刚性匣 (*non-rigid box*) 122
质心 (*center of mass*) 167
回转磁效应 (*gyromagnetic effect*) 409,445
回磁比 (*gyromagnetic ratio*) 422

九　画

测不准关系与对易子(*uncertainty relations and commutators*) 433
测不准原理与基态能量 (*uncertainty principle and ground state energies*) 317
标准偏差 (*standard deviation*) 316
屏蔽 (*screening*) 37
相干叠加 (*coherent superposition*) 303
相速度 (*phase velocity*) 60
总角动量 (*total angular momentum*) 482
总角动量算符 (*total angular momentum operator*) 455
总角动量的形式论 (*formalism for total angular momentum*) 482
总角动量的矢量模型 (*vector model for total angular momentum*) 491
总轨角动量 (*total orbital angular momentum*) 453
总能量算符 (*total energy operator*) 190
选择定则 (*selection rule*) 474,576
选择定则与辐射模式(*selection rules and radiation petterns*) 588
钠原子中的电子组态 (*electron configuration in sodium atom*) 564
钠原子能级 (*sodium energy levels*) 598
钠*D*线 (*sodium D-lines*) 410
钠的电离能 (*ionization energy of sodium*) 564
复投影振幅 (*complex projection amplitudes*) 284
复量子振幅 (*complex quantum amplitudes*) 118,284
复位相因子 (*complex phase factor*) 284
复合光束的佯谬 (*paradox of recombined beams*) 270
重原子的一般结构 (*general structure of massive atom*) 568
重原子中的相对论性效应(*relativistic effects in heavy atoms*) 522
重叠积分 (*overlap integral*) 586
费密子 (*fermions*) 540
费因曼 (R. P. Feynman) 221
贯穿本领 (*penetrability*) 373
差分方程 (*difference equation*) 172

氢的电离能 (*ionization energy of hydrogen*) 29
氢原子的表象 (*representations for hydrogen atom*) 512
氢原子的“天然”单位 (“*natural*” *units for hydrogen atom*) 495
氢原子的容许能量 (*permitted energies of hydrogen atom*) 498
氢原子的玻尔理论 (Bohr *theory for hydrogen atom*) 24
氢原子的索末菲理论(Sommerfeld *theory for hydrogen atom*) 516
氢原子的波动力学理论(*wave-mechanical theory for hydrogen atom*) 493
氢原子的狄喇克理论 (Dirac *theory for hydrogen atom*) 516
氢原子的完整波函数 (*complete wave functions for hydrogen atom*)504
氢原子的球对称波函数 (*spherically symmetric wave function for hydrogen atom*) 194,210
氢原子的径向波函数 (*radial wave function for hydrogen atom*)497,503
氢原子的21-cm谱线 (21-cm *line of hydrogen atom*) 602,605
氢原子内的相对论性效应 (*relativistic effects in hydrogen atom*) 515,522
氢原子内的径向几率分布 (*radial probability distributions in hydrogen atom*) 506
氢原子能级的精细结构 (*fine structure of energy levels of hydrogen atom*) 514
氢原子能量本征态的分类 (*classification of energy eigenstates for hydrogen atom*) 511
氢原子理论的相对论性修正 (*relativistic corrections to the theory for hydrogen atom*) 515
氢原子同位素的精细结构 (*fine structure of isotopic hydrogen atom*) 519
类氢系统 (*hydrogen-like systems*) 521
“类氢的”碱金属原子(“*hydrogen-like*” *alkali atoms*) 522,566
洛伦兹 (H. A. Lorentz) 12
矩形匣 (*rectangular box*) 192

矩形势垒 (*rectangular potential barrier*) 371
玻色子 (*bosons*) 540
玻尔模型的其它预言 (*further predictions of* Bohr *model*) 29
玻尔模型与氦原子 (Bohr *model and helium atom*) 550,552
玻尔模型与类氢系统 (Bohr *model and hydrogen-like systems*) 29,521
玻尔模型中的轨角动量 (*orbital angular momentum in* Bohr *model*) 45
玻尔半径 (Bohr *radius*) 26
玻尔磁子 (Bohr *magneton*) 423
玻尔理论欠妥之处 (*inadequancies in the* Bohr *theory*) 217
革末 (L. H. Germer) 65
革拉赫 (W. Gerlach) 412,420
建立统计学 (*building up the statistics*) 263

十　画

通道 (*channels*) 226,282
透射轴 (*transmission axis*) 223,247,256
透射系数 (*transmission coefficient*) 358
能量作为一种表象 (*energy as a representation*) 291
能量量子化 (*energy quantization*) 26,30,114,166,193,200
能量简并性 (*energy degeneracy*) 436,440
能量-时间测不准关系 (*energy-time uncertainty relation*) 117,331,333
能级的证据 (*evidence of energy levels*) 30
能级的形状和宽度 (*shape and width of energy levels*) 339
高斯波函数 (*Gaussian wave function*) 161
高斯波包 (*Gaussian wave packet*) 328
眩光的减弱 (*glare reduction*) 255
原子的性质 (*properties of atoms*) 2
原子的大小 (*atomic sizes*) 10
原子的经典模型 (*classical models for atoms*) 4
原子的不可区分性 (*indistinguishability of atoms*) 530
原子的波动性 (*wave properties of atoms*) 80

原子的电偶极矩 (*atomic electric dipole moments*) 583,586
原子的磁矩 (*magnetic moments of atoms*) 423
原子的角动量 (*angular momentum of atoms*) 408
原子的电荷云 (*charge cloud of an atom*) 508
原子束的磁偏斜 (*magnetic deviation of atomic beam*) 414
原子系统的角动量 (*angular momentum of atomic systems*) 453
原子序数 (*atomic number*) 39
原子质量 (*atomic mass*) 10
原子半径 (*atomic radius*) 2,11
原子寿命 (*atomic lifetime*) 337,586,588
原子辐射 (*radiation by atoms*) 576
原子衍射 (*diffraction of atoms*) 80
原子核间距 (*internuclear distances*) 476
核的大小 (*size of nucleus*) 50,54
核的壳层模型 (*nuclear shell model*) 574
核内粒子的能量 (*energy of particles in nucleus*) 144
核磁子 (*nuclear magneton*) 424
离子 (*ions*) 6
离心势能 (*centrifugal potential*) 496
莫塞莱 (H. G. J. Moseley) 36
热发射电子 (*thermionically emitted electron*) 349
准稳态 (*quasi-stationary state*) 340
索末菲 (A. Sommerfeld) 516
朗德 g 因子 (Landé *g factor*) 423,492
海丁格的掠笔画 (Haidinger's *brushes*) 256
海森伯 (W. Heisenberg) 266,314
圆偏振光的产生 (*production of circularly polarized light*) 250
圆偏振光的经典描述 (*classical description of circularly polarized light*) 250
圆偏振态 (*states of circular polarization*) 233
圆偏振态的投影振幅 (*projection amplitudes of circular polarization states*) 282

圆偏振分析器 (*circular polarization analyzer*) 233,253
圆偏振双折射 (*circular birefringence*) 254
爱因斯坦 (A. Einstein) 18,46
爱因斯坦关系式 (Einstein *relation*) 18,25,55
爱因斯坦-德哈斯效应 (Einstein-deHaas *effect*) 411

十 一 画

粒子的波动性 (*wave properties of particles*) 55
粒子波动方程 (*particle-wave equation*) 106
球面坐标系中的薛定谔方程 (Schrödinger *equation in spherical coordinates*) 483
球谐函数 (*spherical harmonics*) 463
球谐函数的正交性 (*orthogonality of spherical harmonics*) 486
球对称几率流 (*spherically symmetric probability current*) 383
球对称函数的拉普拉斯算符 (*Laplacian operator for spherically symmetric functions*) 195,216
球形匣 (*spherical box*) 195
弹性与非弹性散射 (*elastic and inelastic scattering*) 33
跃迁"期间"的波函数 (*wave function "during" transition*) 584
偏振态的确定 (*determination of polarization states*) 225,238
偏振态的全集 (*complete set of polarization states*) 237,238
偏振轴 (*polarization axis*) 223,246
偏振光与原子辐射 (*polarized light and atomic radiation*) 591
偏振光子与几率 (*polarized photons and probability*) 230
偏振的天光 (*polarized skylight*) 256
氦原子能级 (*energy levels of helium atom*) 547
氦原子线光谱 (*spectrum of helium atom*) 548
氦原子的受激态 (*excited states of heliam atom*) 551
氦原子的基态 (*ground state of helium atom*) 549,572
氦原子的单态与三重态 (*singlet and triplet states of helium atom*) 554
氦原子的薛定谔方程 (Schrödinger *equation for helium atom*) 552
氦原子中的自旋态 (*spin states in helium atom*) 556

氦原子中的交换能 (*exchange energy in helium atom*) 555,557
氦的电离能 (*ionization energy of helium*) 549
氦的超流动性 (*superfluidity of helium*) 545
氦离子光谱 (*spectrum of helium ion*) 30
谐振子波函数的归一化 (*normalization of wave functions for harmonic oscillator*) 184
谐振子的计算机求解程序 (*computer program for solutions of harmonic oscillator*) 178
谐振子的本征函数 (*eigenfunctions for harmonic oscillator*) 163
谐振子的V期待值 (*expectation value of V of hamonic oscillator*) 209
涉及n和j的选择定则 (*selection rules involving n and j*) 596
基元电荷 (*elementary charge*) 9
基元电荷的X射线测定(X *ray determination of elementary charge*) 52
基础态 (*basis states*) 237
基线系 (*fundamental series*) 513,598
推迟时间 (*retarded time*) 577
偶宇称 (*even parity*) 142,152,463
密里根 (R. A. Millikan) 10,20
混血儿 (*mongrel*) 18
勒让德函数 (Legendre *functions*) 460
银河氢 (*galactic hydrogen*) 602
盖革 (H. Geiger) 24
康普顿 (A. H. Compton) 23
康普顿波长 (Compton *wavelength*) 63

十 二 画

富兰克林 (B. Franklin) 47
斯特恩 (O. Stern) 80,412,415
斯特恩-革拉赫实验 (Stern-Gerlach *experiment*) 412,415
傅里叶分析 (Fourier *analysis*) 311,319

傅里叶积分（Fourier *integral*）319
傅里叶变换（*Fourier transform*）319
锐线系（*sharp series*）513,598
稀有气体（*noble gases*）565
散射（*scattering*）352
散射与对称性（*scattering and symmetry*）546
散射的与时间无关解说（*time-independent approach to scattering*）354
量子振幅（*quantum amplitudes*）95,266
量子振幅的解释（*interpretation of quantum amplitudes*）117
量子振幅的位相（*phase of quantum amplitudes*）284
量子态（*quantum states*）221,239
量子跳跃（*quantum jump*）25
量子电动力学（*quantum electrodynamics*）222
普芳德系（Pfund *series*）29
普朗克（M. Planck）10,25
普朗克-爱因斯坦关系式（Planck-Einstein *relation*）18,25,55
普朗克常数的测定（*determination of* Planck's *constant*）18,20,50
普遍的干涉效应（*interference effects in general*）273
超流动性（*superfluidity*）545
超精细结构（*hyperfine structure*）527
超精细结构耦合（*hyperfine coupling*）197
锂中电子的组态（*electron configuration in lithium*）562
期待值（*expectation value*）205
确定系统的态（*determination of the state of asystem*）225,238
黑体辐射（*black-body radiation*）546

十 三 画

零点能（*zero-point energy*）132,166,170
群速度（*group velocity*）60,97
塞曼（P. Zeeman）12
塞曼效应（Zeeman *effect*）592

塞曼效应中的重叠积分 (*overlap integral in Zeeman effect*)592,594
辐射模式 (*radiation pattern*) 588
辐射寿命 (*radiative lifetimes*) 337,586,587
辐射率与原子寿命 (*radiation rates and atomic lifetimes*) 586
瑞利 (Lord Rayleigh) 49
微扰理论 (*perturbation theory*) 553
赖曼系 (Lyman *series*) 29
简正模 (*normal mode*) 111
简谐振子波函数的计算机程序 (*computer program for SHO wave functicons*) 178

十 四 画

慢轴 (*slow axis*) 252
慢音乐 (*slow music*) 445
慢中子的波动性 (*wave properties of slow neutrons*) 84
隧道效应 (*tunneling*) 368
漫线系 (*diffuse series*) 513,598
缪勒 (E. Mueller) 382
谱线的固有宽度 (*natural width of spectral line*) 337
磁偶极子受的力 (*force on a magnetic dipole*) 412
磁偶极子辐射 (*magnetic dipole radiation*) 582
磁偶极子辐射与银河氢 (*magnetic dipole radiation and galactic hydrogen*) 602
磁偶极矩 (*magnetic dipole moment*) 422,423
赫兹 (G. Hertz) 30
赫兹 (H. Hertz) 12,577
赫兹偶极子 (*Hertzian dipole*) 577
精细结构 (*fine structure*) 408,481,514
精细结构常数 (*fine-structure constant*) 515
碱金属原子 (*alkali atoms*) 522,544,566
碱金属原子能级 (*energy levels of alkali atoms*) 523,598
碱金属原子的电离势 (*ionization potentials of alkali atoms*) 566

十 五 画

德布罗意 (L. deBroglie) 55,65
德布罗意波 (deBroglie *waves*) 58
德布罗意波长 (deBroglie *wavelengths*) 62,65
德布罗意波的折射 (*refraction of* deBroglie *waves*) 72
德布罗意波的布喇格条件 (Bragg *condition for* deBroglie *waves*) 69
潘朵拉的盒子 (Pandora's *box*) 87,299

十 六 画

整体对称性 (*overall symmetry*) 539
薛定谔 (E. Schrödinger) 104,106,188,576
薛定谔方程 (Schrödinger *equation*) 108
薛定谔方程的差分方程(*difference equation for* Schrödinger *equation*) 172
薛定谔方程的无量纲形式 (*dimensionless form of* Schrödinger *equation*) 171
薛定谔方程的求解方法(*methods for solving* Schrödinger *equation*) 212
薛定谔方程的球对称解 (*spherically symmetric solutions of* Schrödinger *equation*) 194

十 七 画

戴维孙 (C. J. Davidson) 55,65,69
戴维孙-革末实验 (Davidson-Germer *experiment*) 65,69

Document generated by Anna’s Archive around 2023-2024 as part of the DuXiu collection (https://annas-blog.org/duxiu-exclusive.html).

Images have been losslessly embedded. Information about the original file can be found in PDF attachments. Some stats (more in the PDF attachments):

{
  "filename": "6YeP5a2Q54mp55CG5a2m5a+86K66XzEwMDcxNTMwLnppcA==",
  "filename_decoded": "\u91cf\u5b50\u7269\u7406\u5b66\u5bfc\u8bba_10071530.zip",
  "filesize": 34661991,
  "md5": "1324d56b65b26af6408b8073ea2f4576",
  "header_md5": "faf597de9c90fd71bf53003b39256171",
  "sha1": "7518617b16faeac49ead7b57378e0ee7bc3a6dd6",
  "sha256": "a62d03fa382544658be59f4a051268348c428f432312be0d90ec11267f6ab9d9",
  "crc32": 1144591537,
  "zip_password": "",
  "uncompressed_size": 35105462,
  "pdg_dir_name": "\u2534\u2510\u256b\u2559\u256c\u2229\u2514\u03c6\u2564\u00ba\u2561\u255d\u252c\u2588_10071530",
  "pdg_main_pages_found": 655,
  "pdg_main_pages_max": 655,
  "total_pages": 671,
  "total_pixels": 2629898593,
  "pdf_generation_missing_pages": false
}