

第一章 量子力学的起源

量子力学是一个普适的理论，从亚原子(subatomic)粒子到星系(galaxy)都遵循，我们首先将从一些典型的实验结果来初步认识量子现象。

1.1 量子化(quantization)

黑体

一个吸收全部入射在其上辐射而毫无反射的物体称为黑体。它只是一个理想的模型，可以从Fig.1理解。对于腔外的观察者而言，腔壁(内部涂黑或者粗糙的)的小孔类似于黑体表面。(由于吸收，漫反射，只有很少的入射光有机会再从小孔中出去。)当空腔受热时，空腔壁会发出辐射，只有极小部分能够通过小孔逸出。黑体是理想的吸收体，也是理想的发射体。**黑体辐射**：将来自腔壁小孔类地辐射称为黑体辐射，与材料无关（便于找出规律）。黑体辐射主要研究研究单位时间单位面积单位波长间隔内发射的辐射能量对波长的依赖。

实验发现有以下特征(Fig.2):

- (1) 长波和短波方向都趋于零;
- (2) 某个波长 λ_{\max} 处有极大值，并且与温度有简单关系

$$T\lambda_{\max} = b$$

即Wein位移定律：随着温度的升高，曲线峰值所对应的波长向短波方向移动;

(iii) b 是个普适常数，与腔的形状和腔壁的材料无关。

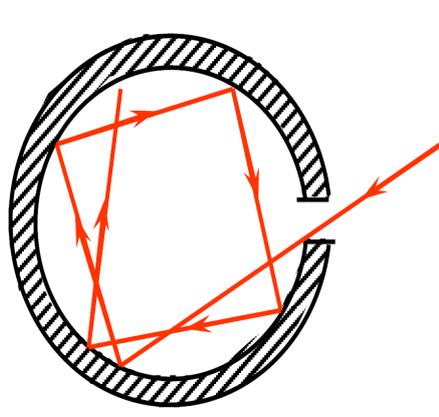


Figure 1: 理想黑体示意图。

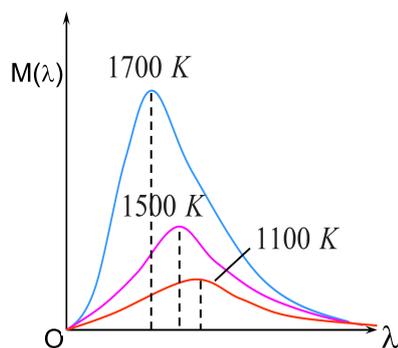


Figure 2: Wein位移定律。

分析：把位移公式改写成

$$\frac{\lambda_{\max}}{c} \times k_B T = X_1 = \frac{bk_B}{c},$$

这里 c 是光速， k_B 是Boltzmann常数， X_1 是一个新的常数。问题是由于腔的辐射与腔的大小形状，腔壁的材料无关，因此新常数很难看出与 m ， e ，以及 M_H 这些经典物理有关的量相关。Planck的量子假定基础上，我们可以知道：

$$\frac{\lambda_{\max}}{c} \times k_B T = X_1 = 0.2014h$$

其中， h 是Planck常数。

更多分析：通过经典统计理论与黑体的辐射经验规律出发，Wein提出了半经验的Wein公式(1896年)

$$\rho(\nu) d\nu = C_1 \nu^3 \exp(-C_2 \nu/T) d\nu,$$

其中， $\rho(\nu)d\nu$ 是在频率范围 $(\nu, \nu + d\nu)$ 中的黑体辐射能量密度， C_1 和 C_2 是两个参数。通过与实验对比，大家发现实际上Wein公式在短波（高频）部分符合的较好，而在长波（低频）部分偏差较大(Fig.3)。为了解释黑体辐射的长波部分的实验数据，Rayleigh (1900年)和Jeans (1905年)，通过经典的电磁场理论和经典的统计物理计算，提出了所谓的Rayleigh-Jeans公式

$$\rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} k_B T \nu^2 d\nu.$$

可见两个公式都只是描述了实验结果的一个部分，尤其是R-J公式是按照经典框架得到的，却发现在高频部分出现了发散的结果，这就是所谓的经典理论的“紫外灾难”。

通过这些分析，我们或许可以得到这样的结论：经典理论已经无法满足新的物理现象，盼望新理论的提出。

Planck假定：一个自然频率为 ν 的振子只能够取得或者释放整数倍基本单元的能量，基本单元能量为 $h\nu$ ，

$$E = nh\nu$$

其中， $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 是Planck常数。在这个基本假定下，我们可以得到黑体辐射的Planck公式

$$\rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} d\nu$$

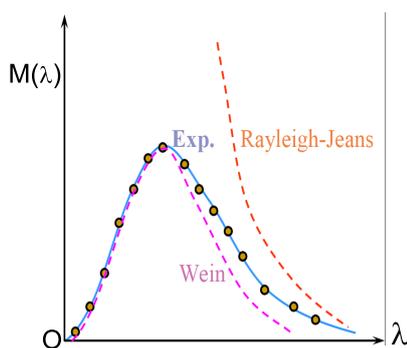


Figure 3: 黑体辐射理论和实验对比。

这个公式和实验符合得很好，无论是高频和低频部分。实际上容易证明 *Planck* 公式的高频极限就是 *Wein* 公式，而低频极限就是 *Rayleigh-Jeans* 公式。（课后完成）。另外重要的一点，可以看出是典型的玻色统计，光子是玻色子。

附：*Planck* 公式的推导：

$$\begin{aligned}
 N(\nu) &= \frac{8\pi\nu^2}{c^3} & \varepsilon_\nu &= h\nu \\
 \bar{\varepsilon}_\nu &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_\nu e^{-\beta\varepsilon_\nu}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_\nu}} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_\nu} \right) \\
 &= \frac{\partial}{\partial\beta} \ln (1 - e^{-\beta h\nu}) = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \\
 \rho(\nu) d\nu &= N(\nu) \bar{\varepsilon}_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} d\nu.
 \end{aligned}$$

其中， $N(\nu)$ 是态密度，单位频率间隔的状态数。

Bohr 关于原子结构的量子假定

实验上发现原子光谱线波数满足如下关系：

$$\tilde{\nu}_{mn} = (E_n - E_m)/hc = R_\infty \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

其中， R_∞ 是 *Rydberg* 常数， m, n 是整数，即谱线是不连续的。

另一方面，*Rutherford* 原子模型遭遇到了挑战：原子中电子绕原子核做圆周运动，由电磁理论可知，电子因加速运动会辐射电磁波，导致能量连续降低，从而运动的半径持续减小，因此：

- (1) 没有稳定的原子；
- (2) 原子光谱是连续的带状谱线；

为了解决这些问题，*Bohr* 提出了关于原子结构的量子假定：

- (1) 定态假定：原子只能存在于分立能量相应的状态中；
- (2) 量子跃迁：原子在两个定态间跃迁时，发射或者吸收的电磁辐射频率满足

$$h\nu = E_n - E_m.$$

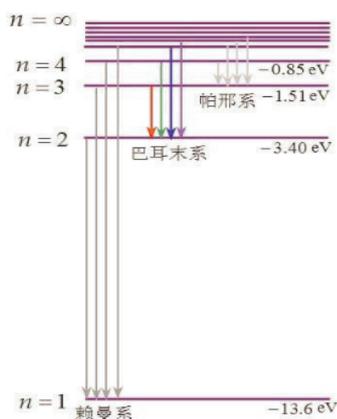


Figure 4: 氢原子光谱

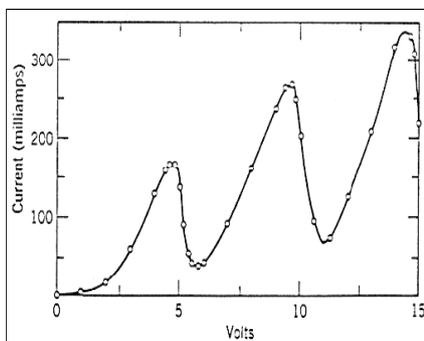


Figure 5: Franck-Hertz实验

根据Bohr的理论，上述原子分立谱线以及Rutherford原子模型的困难很容易解决。同时还预言了Lyman系光谱（紫外）（当时还没有被发现），不久获实验证实。更直接的证据是Franck-Hertz实验：如果原子果真具有分立的能态（量子态），那么必然仅有某些具有特定能量的电子才能引起原子的激发。实验确实证实了这个结论。由此量子的概念逐渐建立起来，并且得到了巨大的发展。

之后，有一些工作对Bohr量子假定进行了推广：

(1) 轨道角动量的量子化：

$$J = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

(2) Sommerfeld的广义量子化条件

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

Bohr理论的局限性：只能解释氢原子或者类氢原子光谱，对复杂原子（甚至是氦原子）就难以说明；可以给出光谱频率，但无法知道光强；是个半经典的理论，保留了轨道的概念；假定是硬加的，无法说明为什么这样；只能处理束缚态。

如果说图5的峰比较宽展，不足以证明离散原子能级的话。今天我们用激光激发可以给出更为清晰的图

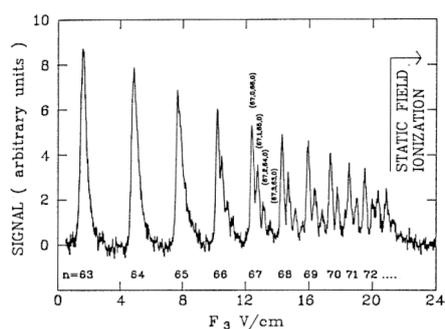


Figure 6: Franck-Hertz实验

像，1988年Koch等人的实验结果清晰地给出了氢原子量子数 $n = 63$ 到 $n = 72$ 的离散能级，甚至在 $n = 67$ 的能级中还可以看到子态的存在。

1.2 波粒二象性

(1)电磁波的粒子性:

(i) 电磁辐射场能量的量子化: $E = h\nu$;

(ii) 光电效应: 金属表面电子的逸出取决于照射光的频率而不是光强, 即

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - A$$

其中, A 是脱出功。如果 $h\nu < A$, 则无电子克服金属表面的吸引而逸出, 这无法用光的电磁理论解释。*Einstein*提出了光量子的概念, 光子的能量和动量分别为

$$E = h\nu \quad p = h/\lambda$$

其中, 光子具有动量被后来的*Compton*实验所证实。由此光的认识经历了: 粒子说 \implies 波动说 \implies 波粒二象性。

(2)*de Broglie*假定: 实物粒子也具有波动性。把光的二象性推广到了实物粒子

$$E = h\nu \quad p = h/\lambda$$

这个假定由*Davisson*和*Germer*的电子衍射实验所证实。

(3) 波粒二象性的讨论:

(i) 双缝衍射实验

单缝衍射

双缝干涉

Question: 双缝干涉能否看成两个单缝衍射结果的叠加?

当光强调到足够小的时候, 假定只有单光子发射, 在足够长的时间后, 两个单缝屏上的结果是否等同于一个双缝?

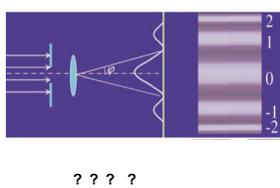


Figure 7: 单缝衍射和双缝干涉实验

换成是电子呢？

结果要说明光子/电子同时通过了两个缝，因此表现的是波动性，放弃光子/电子运动路径的认识

(ii) 几点认识：

- a) 运动过程是波动行为，但是作为测量，接收到的是粒子，从波包的角度理解，传播过程是以波包的形式进行，也就是波动行为，但测量或者观察的时候，是接受整个波包，体现的是粒子性；
- b) 所谓波粒二象性是因为我们仍旧希望沿用经典的描述来理解量子行为；
- c) *Born*：波函数的统计诠释。

1.3 量子力学的建立

波动力学 (*Wave Mechanics*) — 薛定谔(*Schrödinger*)方程

量子力学建立在一些基本假定基础之上的，

- (1) 微观体系的运动状态由相应的归一化波函数确定；
- (2) 微观体系的波函数随时间变化的规律遵从薛定谔方程；
- (3) 力学量由相应的线性厄米算符表示（力学量的观测量由算符描述）；
- (4) 力学量之间有确定的对易关系，称为量子条件；
- (5) 全同多粒子体系的波函数对于任意一对粒子交换具有对称性。

矩阵力学 (*Matrix Mechanics*)

从某种角度讲，波动力学体现了波动性，矩阵力学体现了粒子性，两者实际上是等价的。再次表明了波粒二象性。

附：量子行为的经典实验：*Stern-Gerlach*实验

This experiment illustrates in a dramatic manner by necessity for a radical departure from the concepts of classical mechanics. In a certain sense, a two-state system of the Stern-Gerlach type is the least classical, most quantum-mechanical system.

使银原子在电炉O内蒸发,通过两个狭缝形成细束,经过一个抽成真空的不均匀的磁场区域(磁场垂直于射束方向),最后到达照相底片P上。在显像后的底片上出现了两条黑斑,表示银原子在经过不均匀磁场区域时分成了两束。

对于银原子 ($Ag^{47}, 5s^1$), 46个电子可以看成是一个球对称的电子云, 没有净的角动量, 如果不考虑核子的自旋, 那么整个银原子的角动量正比于第47 ($5s^1$) 个电子的自旋, 但方向相反即 $\vec{\mu} \propto \vec{S}$ 。

由于磁矩在磁场中的相互作用能是 $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, 所以原子 z -方向 (只考虑 z 方向) 受到的作用力为

$$F_z = \frac{\partial}{\partial z} (\vec{\mu} \cdot \vec{B}) \approx \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

因此 $\mu > 0$ ($S_z < 0$) 的原子受到向下的力, 反之, 则受到向上的力, 可以期望原子束按照 μ_z 的值分离, 换句话说, S - G 实验测量了自旋的 z 方向分量。

由于炉子中的原子的角动量的方向是随机的, 如果电子类似于经典的自旋, 那么 $-|\mu| < \mu_z < |\mu|$, 因此可以期望在屏上看到原子是连续分布的, 但实际情况是劈裂成两个不同的分量, 也就是说自旋只有两个可能的值, 自旋朝上 $S_z + (\hbar/2)$ 和自旋朝下 $S_z - (\hbar/2)$ 。因此 S - G 实验告诉我们电子的自旋角动量是量子化的。当然, z 方向并没有特殊性, 同样的结果也可以在 x , 或者 y 方向得到。

注意, 这样的结果是没有经典情况可以参照的, 只有量子力学才可以理解这种行为, 我们以后会讨论。

进一步讨论, (a) 很容易理解, 由于自旋朝下被阻挡, 只有自旋朝上的分量可以通过。如何理解(b)? 是否意味着通过第一个装置后的自旋是由两部分组成: 50%的 $S_z +$ & $S_x +$ 和 50%的 $S_z +$ & $S_x -$? 那么(c)呢? 按理说, 经过装置1后, 自旋朝下的分量被完成隔离了, 怎么会在装置3后再出现自旋朝下的分量了呢?

这个实验告诉我们: 不能同时知道 S_z 和 S_x 的值, 或者说无法同时测量 S_z 和 S_x 的值, 测不准原理。精确的讲, 选择了测量 S_x 的值, 这时候原来 S_z 的信息被完全破坏了, $S_z +$ 和 $S_z -$ 又等几率了。

这种情况类似于偏振光, 正是表明粒子的波动性。