量子力學

开篇：量子力学简史

杨焕雄

中国科学技术大学物理学院近代物理系

hyang@ustc.edu.cn

September 4, 2018

欢迎

各位同學進入本課堂, 我們一起學習量子力學.

教师简介：

任课教师信息：

姓名： 杨焕雄
电话： 18949882795
邮箱： hyang@ustc.edu.cn
教学经历： 已主讲过 7 次本科生的量子力学，本次是第 8 次.

课程助教：

1. 马林昊
2. 手机： 17775056009
3. 电子邮箱： fluorine@mail.ustc.edu.cn
4. 课程 QQ 群： 621418358

教材暨参考书推荐：

1. D. J. Griffiths, Introduction to quantum mechanics, 2nd Edition, Pearson, 2005. 中译本：量子力学概论，贾瑜等译，2009. (教材)
2. P. Kok, A first introduction to quantum physics, Springer, 2018. (强烈推荐)
3. R. P. Feynman, The Feynman lectures on physics, Vol3, 新千年版中译本，李洪芳等译，2013.
4. 张永德，量子力学，科学出版社，2008.
5. 朱栋培，量子力学基础，中国科学技术大学出版社，2012.
6. M. Longair, Quantum concepts in physics, CUP, 2013.
7. 曹天元，上帝掷骰子吗？北京联合出版公司，2013.

作业与考试的计划:

1. 每次课将布置 3 道左右习题 (有例外), 尽量不涉及课本上的题目. 作业应在布置后一周内完成并提交评阅.
2. 作业将作为平时成绩的一部分评分. 评分标准着重是否独立完成, 习题答案的正确与否不作过分强调.
3. 平时成绩也包括对课堂提问的参与. 平时成绩比重为 20%.
4. 考试分期中考试和期终考试两次, 期中闭卷 (期终为教学组统一试题, 开闭暂未知), 比重分别为 20% 和 60%.

备注:

考题的难易程度与作业持平、但不会考习题原题. 考题命题的原则是: 只要考生平时学习中认真听讲、积极复习、独立完成作业, 就可以取得 75 分以上的好成绩.

学校制定的课程总成绩与 GPA 值之间的换算方法如下,

Score	GPA	Score	GPA
100-95	4.3	74-72	2.3
94-90	4.0	71-68	2.0
89-85	3.7	67-65	1.7
84-82	3.3	64	1.5
81-78	3.0	63-61	1.3
77-75	2.7	60	1.0

显然,总成绩相差一分,GPA 值有可能就差了一个档次.

加分规则：

1. 附加分 s 将直接加到上报成绩中，取值范围是：
$$1 \leqslant s \leqslant 9$$
但上报成绩最高为 100.

2. 欲获取附加分，须积极参与对量子力学问题的思索和研究，及时反馈学习过程中就某些具体物理问题的心得体会、解答老师布置的思考题. 课程结束后补交无效.

3. 获得的附加分的高低与求解的思考题的数目无关、但与某个具体求解过程的质量有关. 所以，解答思考题不是写随笔、不能靠拍脑袋，切忌敷衍，务必要认真思考、必要时还要查阅物理文献做调研.

4. 附加分不会凭空授受. 例如，甲同学没有参加过思考题的解答、也没有提交过学习体会，他通过作业及两次考试得到的总成绩为 89，则上报成绩就是 89.

教学特点：

1. 大局观与计算技能并重，清晰性、启发性或许可以保证.
2. 通俗性欠佳，做不到深入浅出.
3. 语言能力一般，不会讲故事、不风趣.

以教学风格论，我以为只有

主觀上真正想學習量子力學

的同学选修在下主讲的这门量子力学课比较合适.

劝学建言：

1. 布置的作业须按时完成并提交助教老师批阅，切忌期末突击完成作业（那样做太俗、不会带来真正的收获）.
2. 强烈鼓励大家在平时学习过程中相互讨论甚至争论，但做作业时严禁相互借鉴. 严禁抄习题解上他人给出的同类题目的解答.
3. 每次作业助教老师可能都会找出一些疑似抄袭人员，然后单独确认. 如果发现三次抄袭，作业成绩清零(包括抄袭者和被抄袭者双方).
4. 对助教老师的建议：作业成绩不完全看作业本身是否正确，更多地是看学生在解题过程中的思维逻辑是否合理.

来自教学秘书的通知

各位老师：

新学期好！请您按照教务处课表规定的上课时间、上课地点准时到课.

1. 2018 年度秋季学期于 9 月 1 日开学注册，9 月 3 日上课. 其中 1-18 为授课周. 上课教室使用期限不应超过课堂对应的起止周.
2. 本科生课程的任课教师在一个学期内，因出差等原因调课的次数不应超过该课程每周上课的次数.
3. 本科生课程考试结束后，任课教师应按时登录综合教务系统提交学生成绩，未按规定时间报送成绩单，则属于重大教学事故.
4. 为进一步加强本科生教学过程的规范管理，要求同一课程期末考试统一出卷，未能按照要求统一出卷的视为教学事故.

李雯，近代物理系教学秘书，Email：lixin@ustc.edu.cn，(O)：0551—63601174

宏观世界中的经典物理学:

20 世纪前发展起来的经典物理学主要由

- Newton 力学
- Boltzmann 热力学统计力学
- Maxwell 电磁场理论

构成, 只适于描写宏观条件下物质的运动.

经典物理学对于宏观世界中物理现象的基本认识:

1. 由原子、分子构成的物质在本质上以粒子的形式存在, 其运动本质上是轨道运动.
2. 电磁场本质上是以波动的形式存在和演化.

现代物理学的里程碑:

原子、亚原子尺度上的物理现象以及极低温度条件下的超导超流和 Bose-Einstein 凝聚等涉及物质属性及其微观结构的问题，例如:

- 物体为什么有导体、半导体和绝缘体之分?
- 原子为什么能够存在? 原子核外的电子为什么没有掉进原子核?
- 原子是怎样结合成分子的? 化学键的本质什么?

只有在量子力学的基础上才能理解.

量子力学已被无数事实证明是有史以来最成功、并为实验精确检验了的物理理论，至今仍未发现一例不能被其说明的物理现象. 量子力学还引发了许多新技术的问世，例如激光器、半导体芯片和计算机、电子通讯、核能发电等. 不夸张地说: 没有量子力学和相对论的出现，就不会有人类的现代物质文明.

量子力学的精神领袖：尼尔斯.玻尔

Danish Physicist, Niels Bohr (1885-1962)

那么，量子力学是怎么出现的呢?

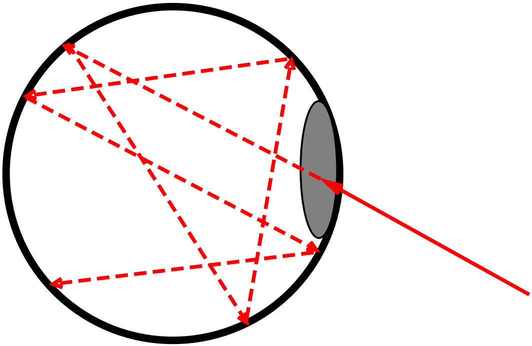
> The beauty and clearness of the dynamical theory, which asserts heat and light to be modes of motion, is at present obscured by two clouds[a].
>
> [a] 两朵乌云分别指经典物理学在光以太与麦克斯韦-玻尔兹曼能量均分定理上遇到的困难.

让我们简短地回顾一下 19 世纪末经典物理学在解释黑体辐射、光电效应和原子光谱等问题时所遭遇的困难.

量子物理正是在解决这些困难的过程中诞生的.

经典物理的缺陷首先表现为不能解释黑体辐射能量密度随频率的分布规律.

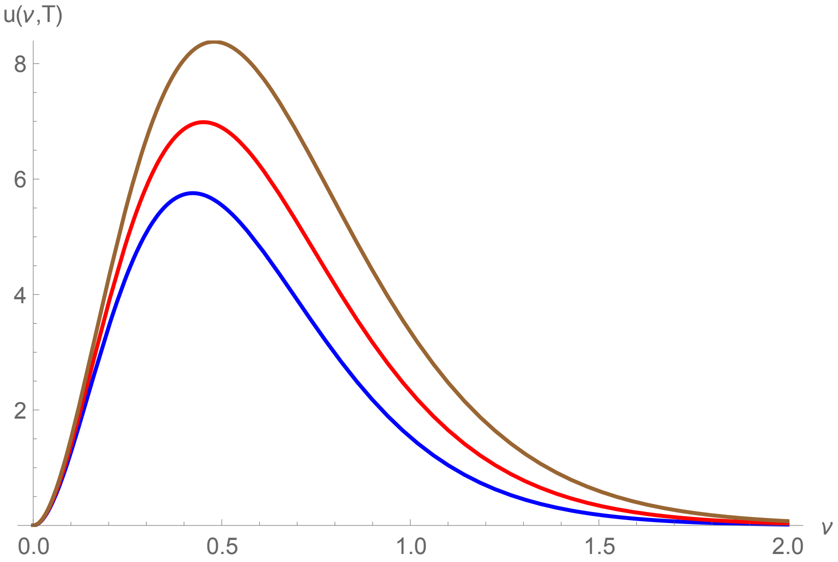
黑体模型：



Blackbody Model: cavity with a small hole

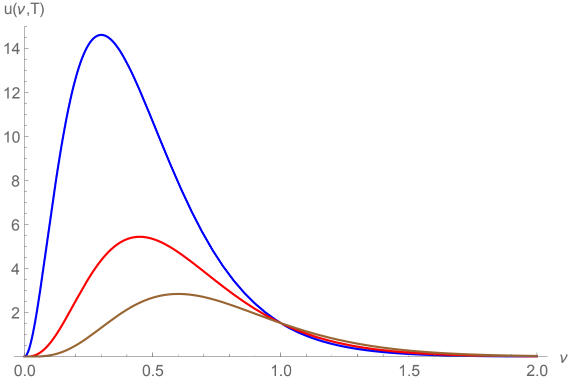
1. 黑体的特点是能吸收所有照射其上的电磁辐射.
2. 具有一定温度时，黑体也能向外发射电磁波.

黑体辐射的实验发现:



Wein 的理论拟合：

$$u(\nu, T) \sim \nu^n e^{-\alpha\nu}, \quad (n \geqslant 0)$$



- 计及热力学的 Boltzmann 分布律，Wein 进一步猜测：

$$\alpha \sim c/kT$$

Rayleigh-Jeans 的理论解释：

- 通过与实验曲线的比较，Wein 猜测：$n = 3$.

所以，Wein 对于黑体辐射的半经验公式的最终形式是：

$$u(\nu, T)d\nu = c_1 \nu^3 e^{-c_2\nu/T} d\nu$$

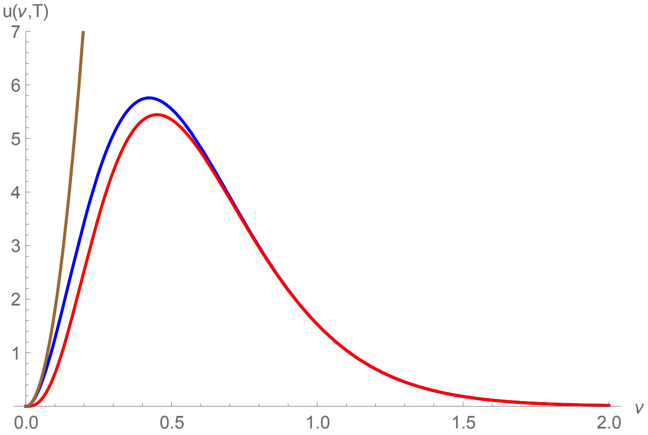
其中含有两个待定的实验参数 (Wein 因此获得 1911 年 Nobel 奖).

1900 年前后，Rayleigh 和 Jeans 根据经典电动力学和经典统计力学的能量均分定理也曾提出了一个黑体辐射公式：

$$u(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3}\nu^2 d\nu$$

式中 $k = 1.38 \times 10^{-23}$J/K 是 Boltzmann 常数. 与 Wein 公式不同，此式是基于物理学第一原理的推论.

实验观测与理论解释之间的比较：



1. Wein 公式在高频区与实验曲线符合得很好，但其在低频区与观测结果有明显偏离.
2. Rayleigh-Jeans 公式在低频区符合实验，但在高频极限下是发散的（紫外灾难）.

Planck 公式闪亮登场:

- 对于黑体辐射问题的解释是经典物理的重大困难之一，曾有人将其形容为笼罩在经典物理学天空中的一朵乌云.
- 1900 年，Planck 幸运地同时获知了 Wein 的两参数半经验公式:
$$u(\nu, T)d\nu = c_1\nu^3 e^{-c_2\nu/T}d\nu$$
和 Rayleigh-Jeans 黑体辐射公式:
$$u(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3}\nu^2 d\nu$$

Planck 巧妙地把 Wein 公式和 Rayleigh-Jeans 公式缝合在一起，提出了一个在全波段都与实验结果精确符合的黑体辐射公式 (1918 年 Nobel 奖):
$$u(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}$$

点评：

1. Planck 公式中引人注目地出现了一个新常数，Planck 常数，

$$h = 6.626 \times 10^{-34}\ \mathsf{J \cdot s}$$

2. 在高频段，$\frac{h\nu}{kT} \gg 1$, Planck 公式退化为 Wein 公式，

$$u(\nu, T)\Big|_{h\nu/kT \gg 1} \approx \frac{8\pi h}{c^3}\nu^3 e^{-h\nu/kT}$$

3. 在低频段，$\frac{h\nu}{kT} \ll 1$, Planck 公式退化为 Rayleigh-Jeans 公式，

$$u(\nu, T)\Big|_{h\nu/kT \ll 1} \approx \frac{8\pi kT}{c^3}\nu^2$$

Planck 公式不仅正确地表达了黑体辐射实验曲线，它也给出了正确的黑体辐射能量密度：

$$
\begin{aligned}
u(T) &= \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu \\
&= \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu = T^4 \frac{8\pi h k^4}{c^3 h^4} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}
\end{aligned}
$$

即：

$$
u(T) = \sigma T^4
$$

这个结论称为 Stefan-Boltzmann 公式，很有名。虽然 Boltzmann 很早就基于经典热力学分析得出了 $u(T)$ 对于黑体温度的四次方依赖关系，但经典物理学不能从理论上计算系数 σ.

按照 Planck 公式，

$$
\sigma = \frac{8\pi h k^4}{c^3 h^4} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}
$$

上式中的积分可以精确算出:

$$\int_0^{\infty}\frac{x^3dx}{e^x-1}=\int_0^{\infty}dx\frac{x^3\,e^{-x}}{(1-e^{-x})}\;=\int_0^{\infty}dx\,x^3\,\sum_{n=1}^{\infty}e^{-nx}$$

$$=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^4}\int_0^{\infty}dy\,y^3\,e^{-y}$$

$$=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^4}\,\Gamma(4)$$

$$=\frac{\pi^4}{15}$$

于是[1],

$$\sigma\approx 7.5662\times 10^{-16}\;\;J/m^3K^4$$

这一理论计算值高度符合于观测值.

[1] 与这里不同, 热力学教材中常称:

$$\widetilde{\sigma}=\frac{1}{4}\sigma c\approx 5.67\times 10^{-8}\;\;W/m^2K^4$$

为 Stefan-Boltamann 常数.

Planck 公式能在全波段与观测结果如此惊人地符合，很难说它只是一个经验公式.

Planck 发现，如果在经典物理学之外引入下述假设，就可以从理论上导出他的黑体辐射公式[2]:

> 对于具有确定频率 ν 的电磁辐射而言，物体只是以 $h\nu$ 为单位吸收或发射它，h 是一个普适常数，$h = 6.626 \times 10^{-34}\ Js$.

换言之，物体吸收或发射电磁辐射只能以整数个量子的方式进行. 每一个量子的能量为 $E = h\nu$.

[2] 参考林宗涵，热力学与统计物理学，北京大学物理学丛书，北京大学出版社，2007 年 1 月第 1 版.

说明:

按照经典电动力学可以计算空腔内频率介于 $\nu \rightsquigarrow \nu + d\nu$ 的电磁振动的数密度. 结论是:

$$\mathcal{N}_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu$$

式中已计入了电磁波有两个独立的偏振模式的事实. 现设空腔内电磁振子与空腔内壁达到了温度为 T 的热平衡, 振子的能量分布服从玻尔兹曼分布律:

$$\rho(E) \propto e^{-E/kT}$$

1. 若电磁振子的能量是连续分布的, $0 \leqslant E < \infty$, 则其平均能量为:

$$\bar{E} = \frac{\int_0^\infty dE\, E\, e^{-E/kT}}{\int_0^\infty dE\, e^{-E/kT}} = kT$$

此正是经典能量均分定理的结论.

1. Planck 假设空腔内电磁振子的能量分布是离散化的，

$$E = n\,h\nu, \qquad n = 0,\ 1,\ 2,\ 3, \cdots, \infty$$

如此，其平均能量应按下式计算：

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu\ e^{-nh\nu/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty}\ e^{-nh\nu/kT}}$$

回忆著名的数学恒等式，若 $x \ll 1$，则有：

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \qquad \rightsquigarrow \qquad \sum_{n=0}^{\infty} n\,x^n = \frac{x}{(1-x)^2}$$

取 $x = e^{-h\nu/kT}$ 计算上面的和式，可得：

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}$$

把此式与振子数密度的表达式相乘，就得到了 Planck 黑体辐射公式.

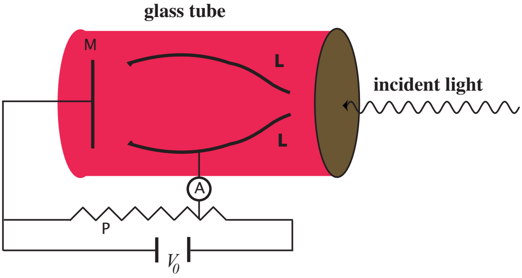
Planck 量子假设的要点：

电磁辐射的能量不连续.

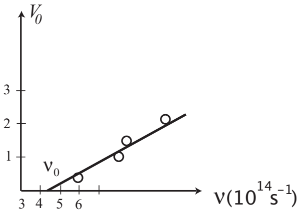
点评：

- 从经典力学来看，能量不连续的概念是绝对荒谬的.
- 所以，尽管从 Planck 量子假设可以推导出精确描写了实验观测的黑体辐射公式，量子假设本身在很长的一段时间内却不为物理学界所接受.
- 量子假设成为物理学界的共识要等到 1905 年 Einstein 在光电效应方面论文的发表.

所谓光电效应，指的是单色电磁波照射到金属表面打出电子的现象.



(a)



(b)

实验曲线表明：

$$V_0 \propto \nu - \nu_0$$

实验发现:

对于一种确定的金属，入射光的频率存在着一个阈值 ν_0.

1. 若 $\nu < \nu_0$，则无论如何增大光的强度，都不会打出电子.
2. 若 $\nu > \nu_0$，则无论如何减小光的强度，都会打出电子，此时增大光强只会增加所打出电子的数目.

通过光电效应所产生的电子的动能与入射光频率差值 $(\nu - \nu_0)$ 成正比，而与光强无关:

$$\frac{1}{2}mv^2 \propto \nu - \nu_0 \ .$$

点评:

光电效应的实验结果无法按照经典物理学理论理解.

- 按照经典电动力学,光的本质是电磁波,其能量正比于电磁场强度而与频率无关,

$$u = \frac{1}{2}\epsilon_0 \vec{E}^2 + \frac{1}{2\mu_0}\vec{B}^2$$

- 当光强增加时,光波中电场振幅增大,从而通过牛顿第二定律把电子加速到较高的速度,使之获得较大的动能以挣脱金属表面的束缚. 所以光的强度越大,所打出电子的动能越大.
- 电子的动能理应与入射光的频率无关.

显然,经典物理的理论分析与光电效应的实验结果完全不匹配.

Einstein 敏锐地意识到对于光电效应的正确理解必须突破经典物理学的理论框架.

通过提出“光子”的概念，Einstein 进一步发展了 Planck 量子假设.

Einstein 的光子假说:

辐射电磁场由一系列光子组成. 每一个光子都具有能量 E 和动量 $\vec{p}$，它们与单色平面电磁波的频率 ν、波长 λ 之间存在着对应关系:

$$E = h\nu$$
$$\vec{p} = \frac{h}{\lambda}\,\vec{n}$$

式中的 h 是 Planck 常数，$\vec{n}$ 是电磁波传播方向的单位矢量.

点评：

Einstein 光子假说的要害是认为电磁场具有波粒二象性. 方程

$$E = h\nu, \quad \vec{p} = (h/\lambda)\vec{n}$$

给出了反映电磁场波动性的物理量 ν, λ 与反映其粒子性的物理量 E, $\vec{p}$ 之间的联系.

从光子的概念出发，Einstein 把光电效应的实验结果理解为光子、电子之间发生碰撞所对应的能量守恒定律：

$$h\nu = W + \frac{1}{2}mv^2$$

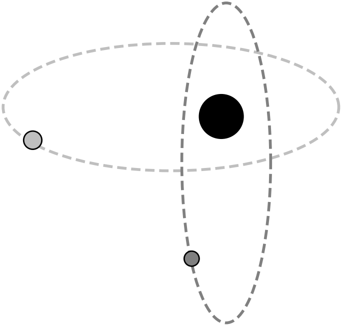
式中 $W = h\nu_0$ 称为功函数，代表金属表面对电子的束缚能.

Planck 和 Einstein 的工作揭示出了电磁辐射的粒子性，从而拉开了量子物理时代的序幕. 不过，电磁场的量子理论是量子场论 (QFT)，超出了本课程的范围.

Rutherford 的原子模型与 Bohr 的旧量子论:

1911 年, Rutherford 根据 α 粒子对原子散射实验中出现的大角度偏转现象, 提出了原子的有核模型:

> 原子中的正电荷以及几乎全部的质量都集中在原子中心很小的区域, $r < 10^{-14}$ 米, 形成原子核, 而电子则围绕原子核旋转.



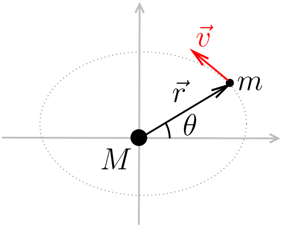
Rutherford 模型很好地解释了 α 粒子的散射实验，但却遇到了如下两大困难：

1. 电子绕核的旋转是加速运动．按照经典电动力学，作加速运动的电子将因不断辐射电磁波、损失能量而减速，轨道半径将会不断减小，最后电子将掉到原子核上去，原子随之塌缩． 因此，Rutherford 原子是很不稳定的．但物理的现实是：原子稳定地存在于自然界．

2. 按照统计力学的估算，原子的几何尺度大约为 10^{-10} 米．但是在 Rutherford 模型中，却找不到一个合理的特征长度来表征原子的大小．利用电子质量、电荷和光速，可以构造一个特征长度：

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \approx 2.8 \times 10^{-15}\ \mathrm{m} \ll 10^{-10}\ \mathrm{m}$$

显然r_c 完全不适合用以表征原子的大小．



按照牛顿第二定律，氢原子中电子的运动方程是：

$$\mu\vec{a} = \vec{F}(r)$$

式中，

$$\mu = \frac{Mm}{M+m}, \qquad \vec{F}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\, r^2}\vec{e}_r$$

取球坐标，$\vec{r} = r\vec{e}_r$. 注意到

$$\frac{\partial\vec{e}_r}{\partial\theta} = \vec{e}_\theta, \qquad \frac{\partial\vec{e}_\theta}{\partial\theta} = -\vec{e}_r$$

电子的速度、加速度可以分别表示为：

$$\vec{v} = \dot{\vec{r}} = \dot{r}\vec{e}_r + r\dot{\theta}\vec{e}_\theta \quad \rightsquigarrow \quad \vec{v}^2 = \dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2$$

$$\vec{a} = \dot{\vec{v}} = (\ddot{r} - r\dot{\theta}^2)\vec{e}_r + (r\ddot{\theta} + 2\dot{r}\dot{\theta})\vec{e}_\theta$$

因此，氢原子中电子的牛顿第二定律可在球坐标系中表达为：

$$\mu(\ddot{r} - r\dot{\theta}^2) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\, r^2}$$
$$\mu(r\ddot{\theta} + 2\dot{r}\dot{\theta}) = 0$$

完成此二式对时间 t 的一次积分，得：

$$\frac{1}{2}\mu(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\, r} = E, \qquad \mu r^2\dot{\theta} = L$$

积分常数 E 与 L 的物理意义分别是电子体系的总机械能与轨道角动量．以

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{\alpha}{r}, \quad \alpha := \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} > 0$$

表示氢原子中电子与原子核之间的静电相互作用势能，则电子的总机械能又可写为：

$$E=\frac{1}{2}\mu\dot{r}^2+\frac{L^2}{2\mu r^2}+V(r)$$

注意到在电子的运动轨道上，$r=r(\theta)$，我们有：

$$\dot{r}=\frac{dr}{d\theta}\dot{\theta}=\frac{L}{\mu r^2}\frac{dr}{d\theta}$$

所以，机械能守恒方程给出：

$$\frac{L}{\mu r^2}\frac{dr}{d\theta}=\dot{r}=\sqrt{\frac{2}{\mu}[E-V(r)]+\frac{L^2}{\mu^2 r^2}}$$

即，

$$d\theta=\frac{\frac{L}{\mu r^2}dr}{\sqrt{\frac{2}{\mu}[E-V(r)]+\frac{L^2}{\mu^2 r^2}}}$$

积分之，即得电子围绕原子核运动的轨道方程：

$$\frac{p}{r}=1+e\cos(\theta-\theta_0)$$

此处 θ_0 是积分常数，参数 p 与 e 定义如下：

$$p = \frac{L^2}{\mu\alpha}, \qquad e = \sqrt{1 + \frac{2EL^2}{\mu\alpha^2}} \geqslant 0$$

点评：

- 若 $E < 0$，则 $e < 1$，电子的轨道是一个椭圆。按照解析几何，此椭圆轨道的长半轴、短半轴分别为：

$$a = \frac{p}{1-e^2} = -\frac{\alpha}{2E}, \qquad b = \frac{p}{\sqrt{1-e^2}} = \frac{L}{\sqrt{-2\mu E}}$$

- 电子绕原子核运行一周所扫过的面积是：

$$\mathscr{A} = \pi ab = \frac{\pi\alpha L}{2\sqrt{-2\mu E^3}}$$

- 电子的轨道角动量守恒方程 $\mu r^2\dot{\theta} = L$ 可重新表为：

$$2\mu \cdot \frac{1}{2} r^2 d\theta = L dt$$

把此式沿电子轨道积分一周，即有：

$$LT = L\int_0^T dt = 2\mu \oint \frac{1}{2} r^2 d\theta = 2\mu \mathscr{A}$$

式中 T 是电子在椭圆轨道中运行的周期. 联合以上几式可知：

$$T = \pi\alpha\sqrt{\frac{\mu}{-2E^3}} \qquad \rightsquigarrow \quad \omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2}{\alpha}\sqrt{-2E^3/\mu}$$

- 虽然电子在椭圆轨道上运动时其动能、势能各自都是随时随地变化的，但牛顿力学认为其总能量是守恒量. 注意到，

$$V(r) = -\frac{\alpha}{r} \sim r^{-1}$$

按照 Virial 定理，有：

$$2\langle K\rangle = -\langle V(r)\rangle$$

所以，

$$E = K + V(r) = \langle K + V(r) \rangle = \frac{1}{2}\langle V(r) \rangle \approx -\frac{\alpha}{2r}$$

忠告：

不同于绕太阳做轨道运动的地球，绕原子核做轨道运动的电子是带电粒子.

1. 电子在椭圆轨道上的运动时加速运动.
2. 经典电动力学预言，带电粒子做加速运动时会产生电磁辐射. 电子沿椭圆轨道运动时单位时间内的能量损失是[3]：

$$\mathcal{P} = -\frac{dE}{dt} = \frac{e^2 \vec{a}^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 \mu^2 c^3}[\vec{F}(r)]^2 = \frac{e^2 \alpha^2}{6\pi\epsilon_0 \mu^2 c^3 r^4}$$

因此，电子在绕原子核的椭圆轨道上运行时其总能量并不能保持守恒.

[3]即辐射功率，相应公式请参阅郭硕鸿《电动力学》P243.

根据 $E \approx -\alpha/2r$ 知，

$$\frac{dE}{dt} \approx \frac{\alpha}{2r^2}\dot{r}$$

所以，

$$\dot{r} = -\frac{e^2\alpha}{3\pi\epsilon_0\mu^2c^3r^2}, \qquad \rightsquigarrow \ dt = -\frac{3(4\pi\epsilon_0)^2\mu^2c^3}{4e^4}r^2dr$$

设氢原子中电子初始的轨道半径平均值为 R，则电子因为加速运动过程中向外发射电磁辐射、损失能量而导致其轨道半径缩小．如此，经典电动力学所预言的氢原子寿命是：

$$t_c = -\frac{3(4\pi\epsilon_0)^2\mu^2c^3}{4e^4}\int_R^0 r^2dr = \frac{(4\pi\epsilon_0)^2\mu^2c^3R^3}{4e^4}$$

原子大小的实验测量值为 $R \sim 10^{-10}$ 米． 因此，

$$t_c \approx 10^{-10}\ \text{秒}$$

Rutherford 原子的稳定性从经典电动力学的角度是无法理解的．

1912 年，获得博士学位不久的 N. Bohr 有幸到 Rutherford 所在的实验室工作，深深地为这些矛盾所吸引.

受 Planck 黑体辐射公式的启发，Bohr 猜测 Planck 常数 h 应出现在原子结构的理论中.

点评：

若把 h 引入原子结构模型，按照量纲分析，即可找到一个合理的原子特征长度（Bohr 半径）:

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.53 \times 10^{-10}\ \mathrm{m}$$

式中

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \approx 1.055 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$$

称为约化的 Planck 常数. 在量子理论中，它比原始的 Planck 常数使用的更流行.

注释：

描写原子内部电子的运动时，相关的物理量显然是电子的电量与质量．采取 SI 单位制，二者的量纲分别为：

$$\left[e^2/4\pi\epsilon_0\right] = ML^3T^{-2}, \qquad [m_e] = M$$

再注意到 Planck 常数的量纲：

$$[\hbar] = ML^2T^{-1}$$

现在按如下方式构造一个物理量 a，

$$a = \left(e^2/4\pi\epsilon_0\right)^x m_e^y\, \hbar^{\,z}$$

则其量纲是：

$$[a] = M^{x+y+z}\, L^{\,3x+2z}\, T^{\,-2x-z}$$

欲使 a 具有长度的物理意义，需令 $x+y+z=0, 3x+2z=1$ 和 $2x+z=0$，其解为：$x=-1$，$y=-1$，$z=2$. 所以，

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

从实验物理的角度看，自然界中的氢原子的确是稳定地存在着的.

为了建立与实验事实相符合的原子理论，Bohr 认为必须在如下两种可能性之间做出选择：

Which is right ?

1. 或者 Rutherford 原子有核模型是正确的，但经典电动力学理论在原子尺度上不成立.
2. 或者经典电动力学在原子尺度上仍然有效，但 Rutherford 原子有核模型是失真的.

基于 Rutherford 原子有核模型在解释 α-粒子散射实验方面取得的巨大成功，Bohr 选择了他设想的第一种可能性.

Bohr 的关于原子结构理论:

1. 原子能够、而且只能稳定地存在于由一系列离散的能量 $E(n)$ $(n = 1, 2, \cdots)$ 所标志的状态中. 这些状态称为定态,
$$E(n) = \hbar\omega(n)F(n)$$
这里, $\omega(n)$ 为对应于 $E(n)$ 的电子轨道角频率, $F(n)$ 是一个待定的无量纲函数.

2. $n \to \infty$ 情形下, 对应状态的行为可以用经典物理理论描写 (对应原理). 特别地, 对于氢原子而言:
$$\omega(n)\Big|_{n\to\infty} \approx \frac{2}{\alpha}\sqrt{-2E^3(n)/\mu}$$

3. 原子能量的任何变化, 包括吸收和发射电磁辐射, 都只能在两个定态之间以跃迁的方式进行. 原子在两个能量分别为 $E(m)$ 和 $E(n)$ 的定态之间跃迁时, 发射或吸收的电磁辐射的频率 ω_{mn} 决定于能量守恒定律
$$\hbar\omega_{mn} = |E(m) - E(n)|$$

$F(n)$ 的确定:

根据 Bohr 理论中的第三假设,

$$\hbar\omega_{n,n-1} = E(n) - E(n-1)$$

$n \to \infty$ 情形下,上式可近似表达为:

$$\hbar\omega(n) \approx \hbar\omega_{n,n-1} \approx E'(n)\Delta n = E'(n)$$

按照 Bohr 的第一假设,$E(n) = \hbar\omega(n)F(n)$. 所以,

$$E'(n) = \hbar\omega'(n)F(n) + \hbar\omega(n)F'(n) = E(n)\frac{d\ln\omega(n)}{dE(n)}E'(n) + \hbar\omega(n)F'(n)$$

即在 $n \to \infty$ 情形下有:

$$\hbar\omega(n) = E'(n) = \hbar\omega(n)F'(n)\left[1 - E(n)\frac{d\ln\omega(n)}{dE(n)}\right]^{-1}$$

从而:

$$F'(n) = 1 - E(n)\frac{d\ln\omega(n)}{dE(n)} = 1 - \frac{E(n)}{\omega(n)}\frac{d\omega(n)}{dE(n)}$$

按照 Bohr 倡导的对应原理，对于氢原子而言：

$$\omega(n)\Big|_{n\to\infty} \approx \frac{2}{\alpha}\sqrt{-2E^3(n)/\mu}$$

显见，

$$\frac{E(n)}{\omega(n)}\Bigg|_{n\to\infty} = \frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{\mu}{-2E(n)}}, \qquad \frac{d\omega(n)}{dE(n)}\Bigg|_{n\to\infty} = \frac{3}{\alpha}\sqrt{-2E(n)/\mu}$$

即：

$$\frac{E(n)}{\omega(n)}\frac{d\omega(n)}{dE(n)}\Bigg|_{n\to\infty} = \frac{3}{2}, \qquad \rightsquigarrow\ F'(n)\Big|_{n\to\infty} = -\frac{1}{2}$$

$$\rightsquigarrow\ F(n)\Bigg|_{n\to\infty} = -\frac{n}{2} + D$$

式中的 D 为一待定常数．由此知：

$$E(n)\Bigg|_{n\to\infty} = \hbar\omega(n)\left(-\frac{n}{2}+D\right) = \frac{2\hbar}{\alpha}\sqrt{\frac{-2E^3(n)}{\mu}}\left(-\frac{n}{2}+D\right)$$

即：

$$\sqrt{-2E(n)/\mu}\Big|_{n\to\infty} = \frac{\alpha}{\hbar(n-2D)}, \qquad \alpha = e^2/4\pi\epsilon_0$$

或者等价地，

$$E(n)\Big|_{n\to\infty} = -\frac{\mu\alpha^2}{2\hbar^2(n-2D)^2}$$

画龙点睛：

在得到这些结果之后，Bohr 并不知道如何使用它们. 幸运的是有好友 Hansen 适时的敦促，使 Bohr 在合适的时间了解到了氢原子光谱学的进展. Bohr 很快意识到参数 D 应该取为零，且能级公式

$$E(n) = -\frac{\mu\alpha^2}{2\hbar^2 n^2}$$

对于一般性的正整数 n 均应该成立. 如此，电子跃迁过程中的能量守恒定律 $\hbar\omega_{mn} = |E(m) - E(n)|$ 就可以解释为氢原子光谱学中的巴尔末公式.

点评:

Bohr 的量子论打开了人们认识原子结构的大门，取得了很大的成功.

但它的局限性和逻辑上的不自洽也非常明显.

1. 首先，Bohr 理论虽然成功地说明了氢原子光谱的规律，但对于更复杂的原子的光谱却完全无能为力.
2. 第二，光谱学中除了谱线的波长之外，谱线的相对强度也是一个重要的可观测量. Bohr 理论不能提供处理谱线强度的系统方法.
3. 第三，Bohr 理论只能处理原子中电子的周期性运动，不能处理散射等非束缚态问题.
4. 最后，Bohr 的定态假设 (电子只加速而不辐射) 有悖于经典电动力学，但 Bohr 理论并未给出相应的物理原因.

这些不足表明 Bohr 的原子论还只是一个过渡性理论.

在 Einstein 的"光具有波动粒子二重性"的光量子论和 Bohr 的关于原子结构的旧量子论的启发下，法国物理学家 de Broglie 依据对称性的考虑设想静止质量非零的实物粒子也应具有波动粒子二重性.

de Broglie 的假设：

与一定能量 E、动量 p 的实物粒子相联系的波（物质波）的频率、波长分别为：

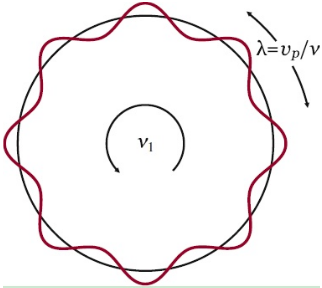
$$\nu = E/h, \quad \lambda = h/p.$$

点评：

de Broglie 假设的价值，

1. 一方面是揭示了光与实物粒子在本质属性上的对称性.
2. 另一方面则是发现了微观粒子的角动量量子化条件、从而为旧量子论发展为量子力学提供了最后一块基石.

French Physicist, Louis-Victor de Broglie (1892-1987)



在 de Broglie 的原始工作中，他把氢原子中作稳定的圆周运动的电子联系于一列驻波．这样圆周轨道的周长应是电子波波长的整数倍，

$$2\pi r = n\lambda, \qquad n = 1, 2, 3, \cdots$$

即：

$$r/\lambda = n/2\pi$$

按照 de Broglie 关系，氢原子中电子的角动量只能有离散化的取值：

$$\begin{aligned} J &= rp \\ &= r\left(h/\lambda\right) \\ &= \left(r/\lambda\right) h \\ &= n\left(h/2\pi\right) = n\hbar, \qquad n = 1, 2, 3, \cdots \end{aligned}$$

物质波概念出现之后，一个自然而然的问题是：

> 既然实物粒子具有波动性，为什么过去在 *Newton* 力学中将子弹、铅球等实物抽象为仅仅具有粒子性的质点并没有犯错？

de Broglie 对此诘问的回答可以通过下列例题领会．考虑一个质量为 m、动能为 E（$E \ll mc^2$）的自由运动的实物粒子，其物质波波长为：

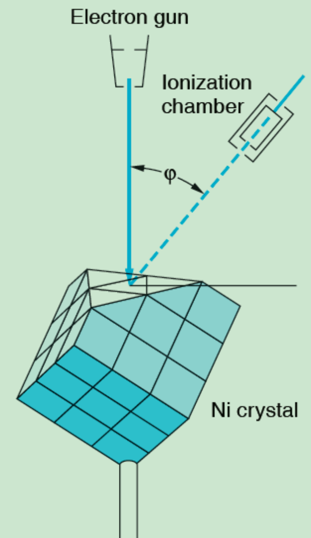
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

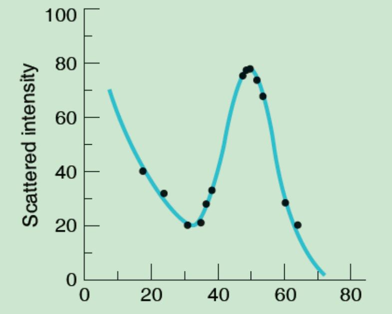
由于 h 是一个很小的量，从宏观尺度看（m 很大），实物粒子的物质波波长太短了，以致于其波动性难以被实验观察到．

1. 但对于微观粒子而言，例如对于电子，m 很小，其波动性就有机会表现出来，此时经典力学就失效了．

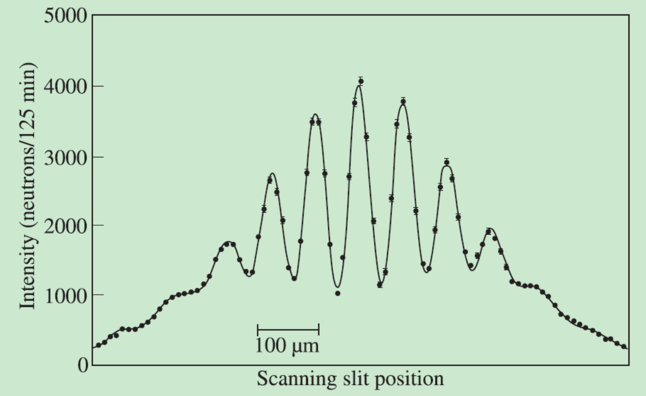
物质波的实验验证:

1927 年, Davisson 和 Germer 第一次在实验上直接观测到了电子的波动性.





后来，无数的实验事实进一步表明：不仅电子，而且质子、中子、原子、分子等微观粒子都能表现出可观测的波动性.



波粒二象性已被确认为是实物粒子的本质属性.

Question :

那么，以电子为代表的实物粒子到底是粒子、还是波动?

请问：你从右边的图片上看到了什么?

从某种意义上讲，de Broglie 物质波假设中出现的数学公式

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

可以看作是民科界在物理学史上的一次辉煌.

- 一个训练有素的职业物理学家，即使在普朗克、爱因斯坦关于电磁场粒子性工作的启发下悟出了实物粒子的波动性，也很难写出上面这个联系动量与波长的公式[4]. 接受了实物粒子波粒二象性的概念与 $E = h\nu$ 后，自然的想法是假设实物粒子的运动速度 v 就是物质波的传播速度. 倘若 $v \sim c$,

$$E^2 = p^2c^2 + m^2c^4, \quad E = \frac{mc^2}{\sqrt{1-(v/c)^2}}, \quad p = \frac{mv}{\sqrt{1-(v/c)^2}} \quad \rightsquigarrow \quad v = \frac{pc^2}{E}$$

[4] 如此，自然会错失一次重大的物理规律的发现.

如此，物质波的波长可计算如下：

$$\lambda = \frac{v}{\nu} = \frac{hpc^2}{E^2} = \frac{hp}{p^2 + m^2c^2}$$

把上式看作未知数 p 的代数方程，其解为：

$$p = \frac{h}{2\lambda}\left[1 \pm \sqrt{1 - (2\lambda mc/h)^2}\right]$$

它仅仅在 $m = 0$ 的特殊情形下才可能给出正确的关系式 $p = h/\lambda$.

- 倘若 $v \ll c$，

  $$E = \frac{p^2}{2m}, \quad p = mv$$

  非相对论情形下，粒子能量表达式中习惯上不计静止能量的贡献. 此情形下若计算物质波的波长，则有：

  $$\lambda = \frac{v}{\nu} = \frac{hp}{mE} = \frac{2h}{p}$$

  它与 de Broglie 给出的正确结果仍然相距甚远.

矩阵力学：

> 量子力学诞生于 1925 年，其标志是在这一年 Heisenberg 及其合作者发表了他们有关原子结构的矩阵力学理论.

1. 通过仔细的分析和研究，Heisenberg 发现 Bohr 的氢原子模型中除了原子的离散化能级、定态、量子跃迁和频率条件等概念受实验支持外，还引入了电子轨道这样一些没有实验根据的传统概念.
2. 从实证哲学的观点出发，Heisenberg 强调：在一个物理理论中，只应出现可观测的物理量. 按照这种哲学改造 Bohr 的旧量子论，Heisenberg 发现需要用矩阵描写微观粒子的各个物理量，如电子的位置坐标、动量和能量等.
3. 量子体系的运动方程形式上与经典力学相似，但由于矩阵的乘积一般不满足交换律，矩阵力学在物理内容上完全不同于经典力学.

波动力学：

1926 年，奥地利物理学家 Schrödinger 发表了他关于物质波波动方程的工作，提出了以波动力学形式表述的量子力学.

传说 Schrödinger 曾在苏黎世做过一个介绍 de Broglie 物质波思想的报告. 期间老资格的 Debye 曾诘难道：

> You speak about waves, but where is the wave equation ?

通过一段时间的研究，Schrödinger 找到了这个波动方程(即著名的 Schrödinger 方程).

1. Schrödinger 把氢原子的量子化能级与 Schrödinger 方程在一定边界条件下的本征值问题联系在一起，成功地说明了氢原子、谐振子等体系的能级和光谱规律.
2. 之后，Schrödinger 进一步证明了波动力学与矩阵力学之间的等价性[5].

[5]鉴于波动力学在数学表述方面的简单性，我们在这门量子力学入门课程中将主要学习波动力学.

路径积分：

1949 年，Feynman 通过对电子衍射实验的深入分析，发现了量子力学的路径积分表述.

1. 路径积分理论深化了人们对于微观粒子波粒二象性的认识，其中粒子轨道的概念在一定程度上复活了.
2. 路径积分以经典力学的 Lagrange 程式为依托，较易处理含有非独立自由度的约束体系，因此在建立规范场的量子理论和粒子物理学标准模型的历史进程中发挥了不可替代的作用.
3. 路径积分、矩阵力学和波动力学三者在物理内容上是完全等价的，它们是使用了不同语言表述的同一个量子力学理论.

微观粒子具有无可争辩的波动、粒子二重性. 那么，量子力学是怎样理解其研究对象的波动性的呢?

换句话说，在 Schrödinger 建立的波动力学中，微观实物粒子的状态用所谓“波函数” $\Psi(\vec{r},t)$ 描写：

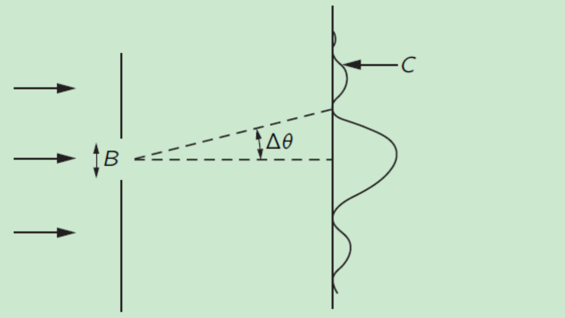
$$i\hbar\partial_t\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\vec{r},t)\right]\Psi$$

那么，波函数的物理意义是什么呢?

Copenhagen 诠释：

Born 通过对电子散射实验中散射电子角分布的分析，提出了“波函数的概率诠释”：

> $|\Psi(\vec{r},t)|^2$ 是 t 时刻在位置矢量为 $\vec{r}$ 的场点处发现粒子的概率密度.



Diffraction of particles passing through a slit.

物质波的 Born 概率诠释是量子力学对于实物粒子波动性的正统理解:

1. 它把波粒二象性统一到概率波的概念上，否定了经典力学意义下的因果律.
2. 颠覆了经典物理学关于物理测量的若干常识，却得到了无数实验事实的支持.

反派观点：

1. Einstein 对波函数的 Copenhagen 概率诠释保持了完全排斥的反对态度. 他对经典力学所具有的决定论性因果律情有独钟，希望此因果律能够在量子力学中得以继承.

2. de Broglie，Schrödinger 和 Bohm 等人也极度排斥概率波的观点，他们倾向于认为微观粒子是一个物质波的波包，波函数本身代表了物质波包的一个物理可观测量 (类似于光场的波函数代表电场强度).

3. Einstein，Schrödinger 等人对于量子力学 Copenhagen 诠释的批评，集中反映在所谓Schrödinger 猫佯谬和EPR佯谬[6] 中，其目的是想通过这些佯谬说明波函数对于物理实在的描述是不自洽的，至少是不完备的.

[6] i.e., Einstein-Podolsky-Rosen paradox.

Bell 判据：

1964 年，Bell 基于定域实在论和存在隐变量的观点，分析了自旋单态下两个自旋为 1/2 粒子构成的纠缠态. 对于这两个粒子的自旋沿不同方向的投影的关联，Bell 建立了一个著名的不等式[7].

实验结果：

1981 年，Aspect 等人通过实验直接检测了 Bell 不等式. 他们的观测以及后来的所有有关的实验都证明：Copenhagen 学派的预言是正确的，而定域实在论给出的不等式和隐变量的观点与实验结果相悖.

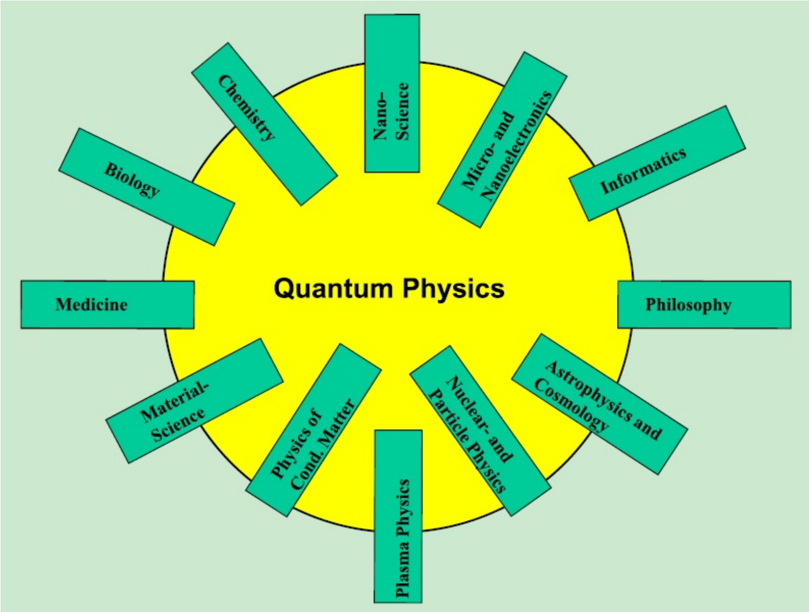
哥本哈根学派的反对者会就此认输吗?

[7]这个不等式的重要性在于它提供了在实验上直接检验究竟是 Copenhagen 正统量子力学正确还是定域实在论正确的可能性.

成就简介:

量子力学问世后，这一划时代的物理理论

1. 成功地阐明了原子结构问题.
2. 奠定了分子物理（化学）、凝聚态物理及亚原子物理的理论基础. 例如,
   - Heitler 和 London 对氢分子的量子力学研究，开辟了理解原子之间作用力的道路;
   - Bloch 基于量子力学而提出的能带论，阐明了固体为什么有导体、半导体和绝缘体之分;
   - Gamow 用量子力学所特有的粒子势垒贯穿概念，说明了 α 粒子衰变的机理，成为人类利用核能的先导.
3. 不言而喻，激光器的发明也离不开量子跃迁的理论指导.



量子力学已发展成为现代科学技术之母.

理论发展:

建立在 Schrödinger 方程基础之上的现代量子力学是描写实物粒子 ($m \neq 0$) 波粒二象性的非相对论性量子理论.

显然, 有必要将量子力学与狭义相对论结合起来, 建立相对论性量子理论, 使之一方面能描写以近光速运动的实物粒子的波动性, 另一方面也能描写电磁辐射场的粒子性.

1927 年, Dirac 完成了他关于电磁场量子化的开创性工作. 次年, 他又建立了电子的相对论性量子力学方程 (Dirac 方程). 这些工作的积极成果是:

1. 从理论上推导出了量子化电磁场能量的不连续性.
2. 对氢原子光谱的精细结构和电子具有内禀自旋的现象给予了较为满意的理论解释.
3. 预言了“反粒子”的存在并为后来的实验所证实.

然而，从量子力学的逻辑结构看，Dirac 的工作却存在着致命的缺陷：

1. 电子的相对论性量子力学存在着负能困难.
2. 为克服负能困难提出的空穴机制意味着电子的相对论性量子理论不能只以电子为研究对象，它实际上涉及电子、正电子与光子之间的相互作用，涉及电子、正电子的产生与湮灭.

这些困难在 (以单粒子为研究对象的) 量子力学理论框架内是不可挽救的.

在融合量子力学与狭义相对论的努力中，物理学家们最终被迫放弃了建立相对论性量子力学的企图，代之以建立相对论性量子场论.

点评：

众所周知，量子场论已发展成为了解自然界强、弱和电磁三种基本相互作用的基本理论工具.

电子教案下载网址:

staff.ustc.edu.cn/~hyang