



电子科技大学

University of Electronic Science and Technology of China



量子力学与统计物理

张希仁，孙启明

2021

光电科学与工程学院



整体结构

第一章 量子力学的诞生

第二章 波函数和薛定谔方程

第三章 量子力学中的力学量

第四章 态和力学量的表象

第五章 求解定态薛定谔方程实例

第六章 微扰理论

第七章 自旋与全同粒子

第八章 统计物理

第一章 量子力学的诞生

✓ 经典物理学的困难

➤ **Planck-Einstein**光量子论

➤ 原子结构的Bohr理论

➤ de Broglie波粒二象性

Planck's Law

Wien approximation:

$$\rho_\nu = C_1 \nu^3 e^{-\frac{C_2 \nu}{T}}$$

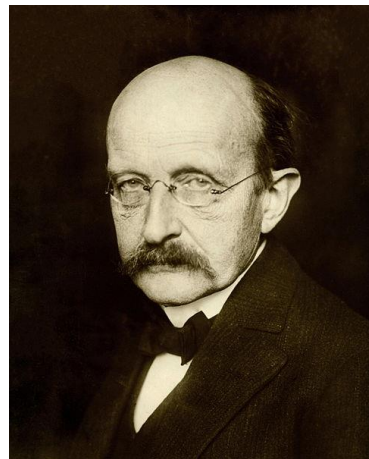
Rayleigh-Jeans approximation:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2$$

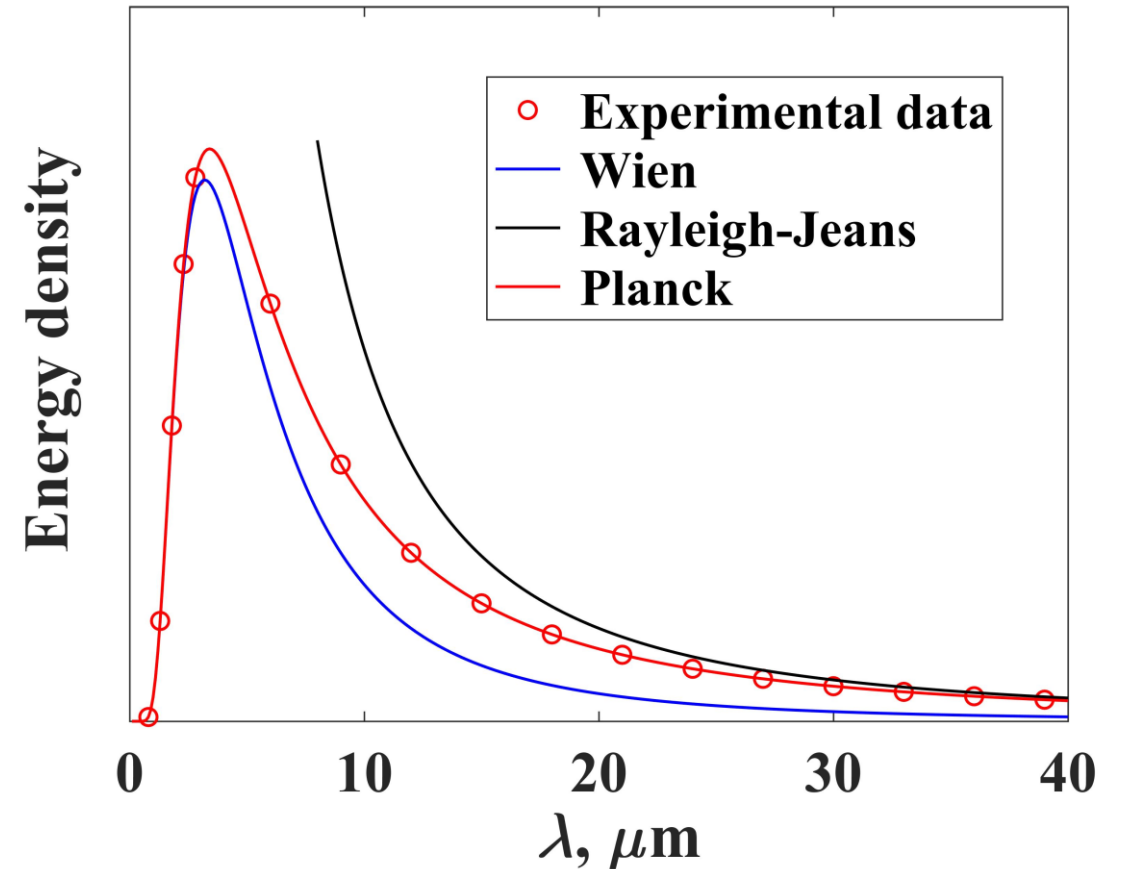
Planck's Law:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

h is the Planck constant



Max Planck
1858 ~ 1947
1918 Nobel Prize



Planck's Law

Wien approximation:

$$\rho_\nu = C_1 \nu^3 e^{-\frac{C_2 \nu}{T}}$$

Rayleigh-Jeans approximation:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2$$

Planck's Law:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

h is the Planck constant

When $h\nu \gg k_B T$:

$$\rho_\nu \rightarrow \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}$$

When $h\nu \ll k_B T$:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

$$\rho_\nu \rightarrow \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{1 + \frac{h\nu}{k_B T} - 1} = \frac{8\pi k_B T \nu^2}{c^3}$$

Planck's Law

Wien approximation:

$$\rho_\nu = C_1 \nu^3 e^{-\frac{C_2 \nu}{T}}$$

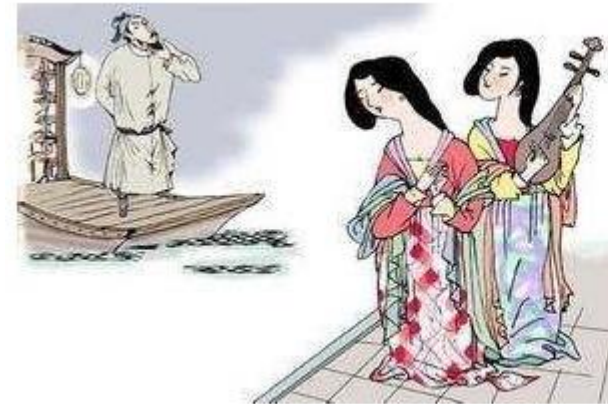
Rayleigh-Jeans approximation:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2$$

Planck's Law:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

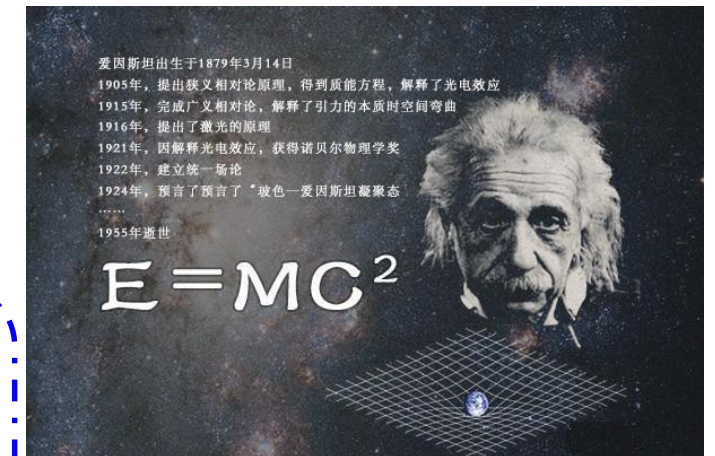
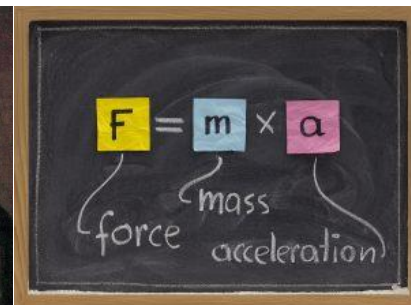
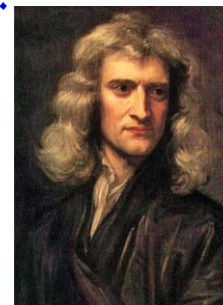
h is the Planck constant



泊秦淮
唐·杜牧

烟笼寒水月笼沙，
夜泊秦淮近酒家。
商女不知亡国恨，
隔江犹唱后庭花。

$$x = \frac{x' + vt'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad t = \frac{t' + \frac{vx'}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$



The dawn of Quantum Mechanics

1900年12月04日

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

1900年10月19日

$$\rho_\nu = C_1 \nu^3 \frac{1}{e^{\frac{C_2 \nu}{T}} - 1}$$

Wien approx. (1896):

$$\rho_\nu = C_1 \nu^3 e^{-\frac{C_2 \nu}{T}}$$

R-J approx. (1900.06):

$$\rho_\nu = CT\nu^2$$

➤ Planck在实验物理学家的鼓励下进一步探索经验公式背后所蕴含的深刻本质。

➤ 假设：对于一定频率 ν 的电磁辐射，物体只能以 $h\nu$ 为单位吸收或发射它， h 为一个普适常量。

➤ 换言之，吸收或发射电磁辐射只能以量子方式进行，每个量子的能量为 $E = h\nu$ 。

The dawn of Quantum Mechanics

1900年12月04日

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

1900年10月19日

$$\rho_\nu = C_1 \nu^3 \frac{1}{e^{\frac{C_2 \nu}{T}} - 1}$$

Wien approx. (1896):

$$\rho_\nu = C_1 \nu^3 e^{-\frac{C_2 \nu}{T}}$$

R-J approx. (1900.06):

$$\rho_\nu = CT\nu^2$$

➤ $h = 6.55 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

➤ Planck强调，为了要与实验符合， h 必须取有限值，而经典物理则要求 $h = 0$ 。

➤ “这个很特别的常数的物理意义的阐明，是极困难的理论问题，它的引进导致经典物理理论失效，这比我最初的认识要**fundamental**得多。”

Annus Mirabilis

《On a heuristic point of view about the creation and conversion of light》

132

6. Über einen
die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes
betreffenden heuristischen Gesichtspunkt;
von A. Einstein.

Zwischen den theoretischen Vorstellungen, welche sich die Physiker über die Gase und andere ponderable Körper gebildet haben, und der Maxwell'schen Theorie der elektromagnetischen Prozesse im sogenannten leeren Raume besteht ein tiefgreifender formaler Unterschied. Während wir uns nämlich den Zustand eines Körpers durch die Lagen und Geschwindigkeiten einer zwar sehr großen, jedoch endlichen Anzahl von Atomen und Elektronen für vollkommen bestimmt ansehen, bedienen wir uns zur Bestimmung des elektromagnetischen Zustandes eines Raumes kontinuierlicher räumlicher Funktionen, so daß also eine endliche Anzahl von Größen nicht als genügend anzusehen ist zur vollständigen Festlegung des elektromagnetischen Zustandes eines Raumes. Nach der Maxwell'schen Theorie ist bei allen rein elektromagnetischen Erscheinungen, also auch beim Licht, die Energie als kontinuierliche Raumfunktion aufzufassen, während die Energie eines ponderablen Körpers nach der gegenwärtigen Auffassung der Physiker als eine über die Atome und Elektronen erstreckte Summe darzustellen ist. Die Energie eines ponderablen Körpers kann nicht in beliebig viele, beliebig kleine Teile zerfallen, während sich die Energie eines von einer punktförmigen Lichtquelle ausgesandten Lichtstrahles nach der Maxwell'schen Theorie (oder allgemeiner nach jeder Undulationstheorie) des Lichtes auf ein stets wachsendes Volumen sich kontinuierlich verteilt.

Die mit kontinuierlichen Raumfunktionen operierende Undulationstheorie des Lichtes hat sich zur Darstellung der rein optischen Phänomene vortrefflich bewährt und wird wohl nie durch eine andere Theorie ersetzt werden. Es ist jedoch im Auge zu behalten, daß sich die optischen Beobachtungen auf zeitliche Mittelwerte, nicht aber auf Momentanwerte beziehen, und es ist trotz der vollständigen Bestätigung der Theorie der Beugung, Reflexion, Brechung, Dispersion etc. durch das

Brownian Movement

549

5. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen;
von A. Einstein.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß nach der molekularkinetischen Theorie der Wärme in Flüssigkeiten suspendierte Körper von mikroskopisch sichtbarer Größe infolge der Molekularbewegung der Wärme Bewegungen von solcher Größe ausführen müssen, daß diese Bewegungen leicht mit dem Mikroskop nachgewiesen werden können. Es ist möglich, daß die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten „Brown'schen Molekularbewegung“ identisch sind; die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, daß ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte.

Wenn sich die hier zu behandelnde Bewegung samt den für sie zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten wirklich beobachten läßt, so ist die klassische Thermodynamik schon für mikroskopisch unterscheidbare Räume nicht mehr als genau gültig anzusehen und es ist dann eine exakte Bestimmung der wahren Atomgröße möglich. Erweise sich umgekehrt die Voraussage dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.

§ 1. Über den suspendierten Teilchen zuzuschreibenden osmotischen Druck.

Im Teilvolumen V^* einer Flüssigkeit vom Gesamtvolumen V seien z -Gramm-Moleküle eines Nichtelektrolyten gelöst. Ist das Volumen V^* durch eine für das Lösungsmittel, nicht aber für die gelöste Substanz durchlässige Wand vom reinen Lösungs-

Special Relativity

891

3. Zur Elektrodynamik bewegter Körper;
von A. Einstein.

Daß die Elektrodynamik Maxwells — wie dieselbe gegenwärtig aufgefaßt zu werden pflegt — in ihrer Anwendung auf bewegte Körper zu Asymmetrien führt, welche den Phänomenen nicht anzuhaften scheinen, ist bekannt. Man denke z. B. an die elektrodynamische Wechselwirkung zwischen einem Magneten und einem Leiter. Das beobachtbare Phänomen hängt hier nur ab von der Relativbewegung von Leiter und Magnet, während nach der üblichen Auffassung die beiden Fälle, daß der eine oder der andere dieser Körper der bewegte sei, streng voneinander zu trennen sind. Bewegt sich nämlich der Magnet und ruht der Leiter, so entsteht in der Umgebung des Magneten ein elektrisches Feld von gewissem Energiewerte, welches an den Orten, wo sich Teile des Leiters befinden, einen Strom erzeugt. Ruht aber der Magnet und bewegt sich der Leiter, so entsteht in der Umgebung des Magneten kein elektrisches Feld, dagegen im Leiter eine elektromotorische Kraft, welcher an sich keine Energie entspricht, die aber — Gleichheit der Relativbewegung bei den beiden ins Auge gefaßten Fällen vorausgesetzt — zu elektrischen Strömen von derselben Größe und demselben Verlaufe Veranlassung gibt, wie im ersten Falle die elektrischen Kräfte.

Beispiele ähnlicher Art, sowie die mißlungenen Versuche, eine Bewegung der Erde relativ zum „Lichtmedium“ zu konstatieren, führen zu der Vermutung, daß dem Begriffe der absoluten Ruhe nicht nur in der Mechanik, sondern auch in der Elektrodynamik keine Eigenschaften der Erscheinungen entsprechen, sondern daß vielmehr für alle Koordinatensysteme, für welche die mechanischen Gesetze gelten, auch die gleichen elektrodynamischen und optischen Gesetze gelten, wie dies für die Größen erster Ordnung bereits erwiesen ist. Wir wollen diese Vermutung (deren Inhalt im folgenden „Prinzip der Relativität“ genannt werden wird) zur Voraussetzung erheben und außerdem die mit ihm nur scheinbar unverträgliche

$$E = mc^2$$

639

13. Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig?
von A. Einstein.

Die Resultate einer jüngst in diesen Annalen von mir publizierten elektrodynamischen Untersuchung¹⁾ führen zu einer sehr interessanten Folgerung, die hier abgeleitet werden soll.

Ich lege dort die Maxwell-Hertz'schen Gleichungen für den leeren Raum nebst dem Maxwell'schen Ausdruck für die elektromagnetische Energie des Raumes zugrunde und außerdem das Prinzip:

Die Gesetze, nach denen sich die Zustände der physikalischen Systeme ändern, sind unabhängig davon, auf welches von zwei relativ zueinander in gleichförmiger Parallel-Translationsbewegung befindlichen Koordinatensystemen diese Zustandsänderungen bezogen werden (Relativitätsprinzip).

Gestützt auf diese Grundlagen²⁾ leite ich unter anderem das nachfolgende Resultat ab (l. c. § 8):

Ein System von ebenen Lichtwellen besitze, auf das Koordinatensystem (x, y, z) bezogen, die Energie l ; die Strahlrichtung (Wellennormale) bilde den Winkel φ mit der x -Achse des Systems. Führt man ein neues, gegen das System (x, y, z) in gleichförmiger Paralleltranslation begriffenes Koordinatensystem (ξ, η, ζ) ein, dessen Ursprung sich mit der Geschwindigkeit v längs der x -Achse bewegt, so besitzt die genannte Lichtmenge — im System (ξ, η, ζ) gemessen — die Energie:

$$l' = l \frac{1 - \frac{v}{c} \cos \varphi}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}},$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Von diesem Resultat machen wir im folgenden Gebrauch.

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17, p. 891. 1905.

2) Das dort benutzte Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit ist natürlich in den Maxwell'schen Gleichungen enthalten.

欧巴 “十八岁”



The dawn of Wave-Particle Duality

- 第一个肯定光具有粒子性的是A. Einstein, 他认为光不仅是电磁波, 而且还是一个粒子。
- 根据他的理论, 电磁辐射不仅在发射和吸收时以能量 $h\nu$ 的粒子形式出现, 而且以这种形式在空间以光速 c 传播, 这种粒子叫做光量子, 或光子 (Photon)。
- 引入光子概念后, 光电效应的物理解释迎刃而解。

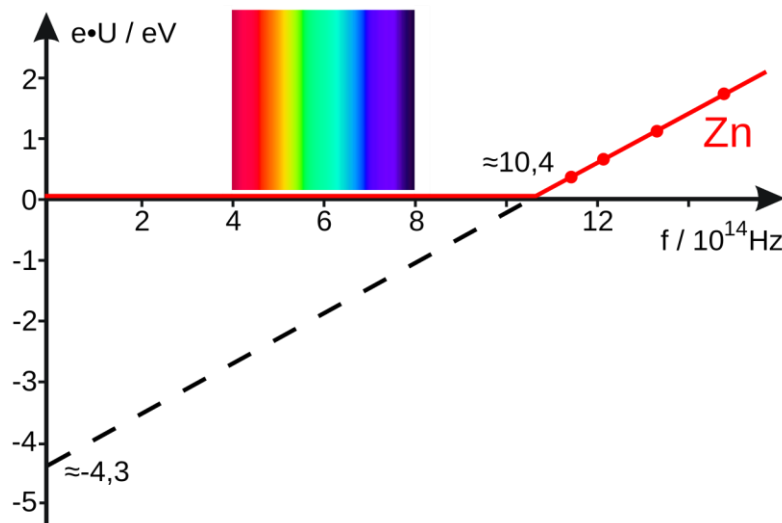


Photoelectric effect

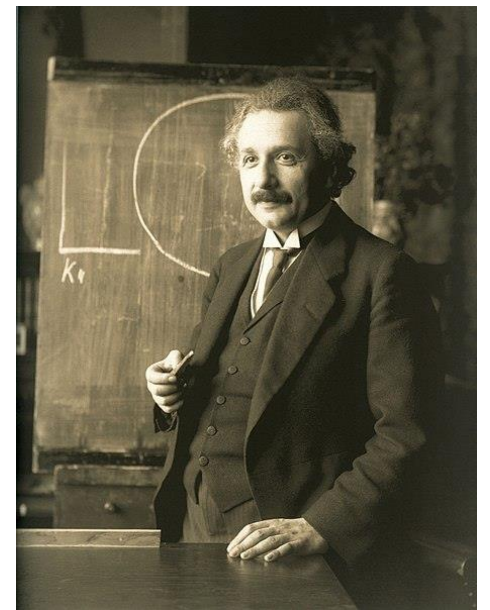
当光照射到金属表面上时，能量为 $h\nu$ 的光子被电子吸收，电子把这能量的一部分用来克服金属表面对它的吸引力，另一部分就是电子离开金属表面后的动能，能量关系可以写成：

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W_0$$

- 只有当光子能量 $h\nu$ 大于 W_0 时才有电子脱离金属表面；
- 光子的频率决定光电子的动能；
- 光的强度只决定光电子的数目。



Albert Einstein
1879 ~ 1955
1921 Nobel Prize



The dawn of Wave-Particle Duality

光子不仅具有确定的能量 $E = h\nu$, 而且具有动量 p !!!

根据相对论:

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \Rightarrow \quad E^2 = m_0^2 c^4 + c^2 p^2$$

光子不但具有确定的能量, 而且具有动量. 由相对论我们知道, 以速度 v 运动的粒子的能量是

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

式中 m_0 是粒子的静止质量, 对于光子, $v = c$, 所以由上式可知光子的静止质量为零. 再由相对论中能量动量关系式

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

于是, 对于光子, 有 $E = cp$;

于是:
$$\begin{cases} E = h\nu = \hbar\omega \\ \mathbf{p} = \frac{E}{c} \mathbf{n} = \frac{h}{\lambda} \mathbf{n} = \hbar \mathbf{k} \end{cases}$$

Planck-Einstein关系式:

✓ 波粒二象性第一次以定量形式出现

✓ h 第一次以名正言顺的物理身份亮相!?

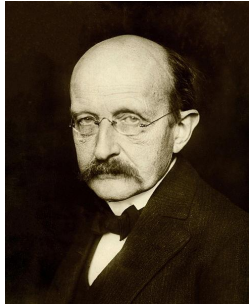


The objections of Wave–Particle Duality

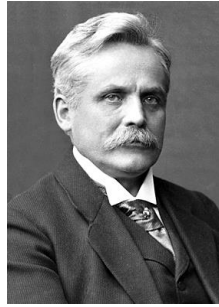
“He considered quantization as being purely a mathematical trick, rather than (as is now known) a fundamental change in the understanding of the world. In other words, Planck then contemplated virtual oscillators.” —— 《Max Planck: the **reluctant** revolutionary》
by H. Kragh (2000)

“总而言之，我们可以说，在近代物理学结出硕果的那些重大问题中，很难找到一个问题是爱因斯坦没有做过重要贡献的，在他的各种推测中，他有时可能也曾经没有中标的，例如，他的光量子假设就是如此，但是这确实并不能成为过分责怪他的理由，因为即使在最精密的科学中，也不可能不偶尔冒点风险去引进一个基本上全新的概念。”

The objections of Wave–Particle Duality



Max Planck
1858 ~ 1947
1918 Nobel Prize



Wilhelm Wien
1864 ~ 1928
1911 Nobel Prize



Niels Bohr
1885 ~ 1962
1922 Nobel Prize

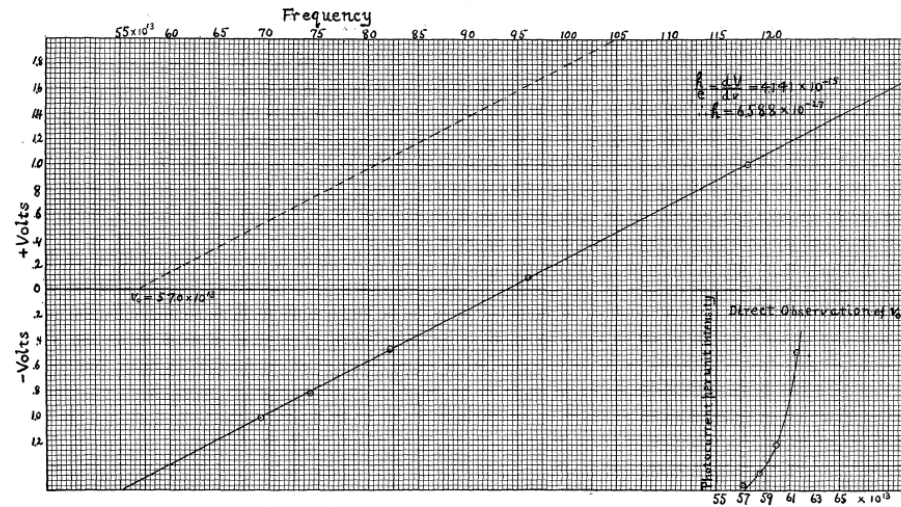


Robert A. Millikan
1868 ~ 1953
1923 Nobel Prize

A Direct Photoelectric Determination of Planck's " h "

R. A. Millikan

Phys. Rev. **7**, 355 – Published 1 March 1916



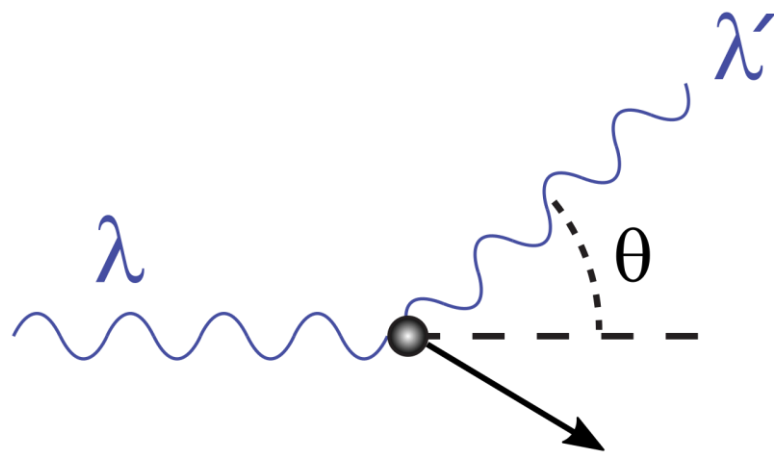
➤ $h = 6.55 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ (Planck)

➤ $h = 6.57 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ (Millikan)

➤ $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ (2019)

“Einstein’s photoelectric equation ... cannot in my judgment be looked upon at present as resting upon any sort of a satisfactory theoretical foundation... even though it actually represents very accurately the behavior...”

Compton effect: 平定天下之战



Arthur H. Compton
1892 ~ 1962
1927 Nobel Prize

前人在实验中发现，X射线被物质散射后会出现两个值得注意的现象：

- 散射光中，除了原来X光的波长 λ 外，还会出现新的波长 λ' ，且 $\lambda' > \lambda$ ；
- 波长增量 $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$ 随散射角的增大而增大。

经典电动力学不能解释这种新波长的出现；

Compton提出把这种现象看成光子与电子碰撞过程的结果，成功解释了该效应。因此后来该效应被称为Compton效应。



Compton effect

$$\begin{cases} \Delta\lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta) \\ \lambda_c = \frac{h}{m_0 c} \end{cases}$$

Compton效应的重要意义：

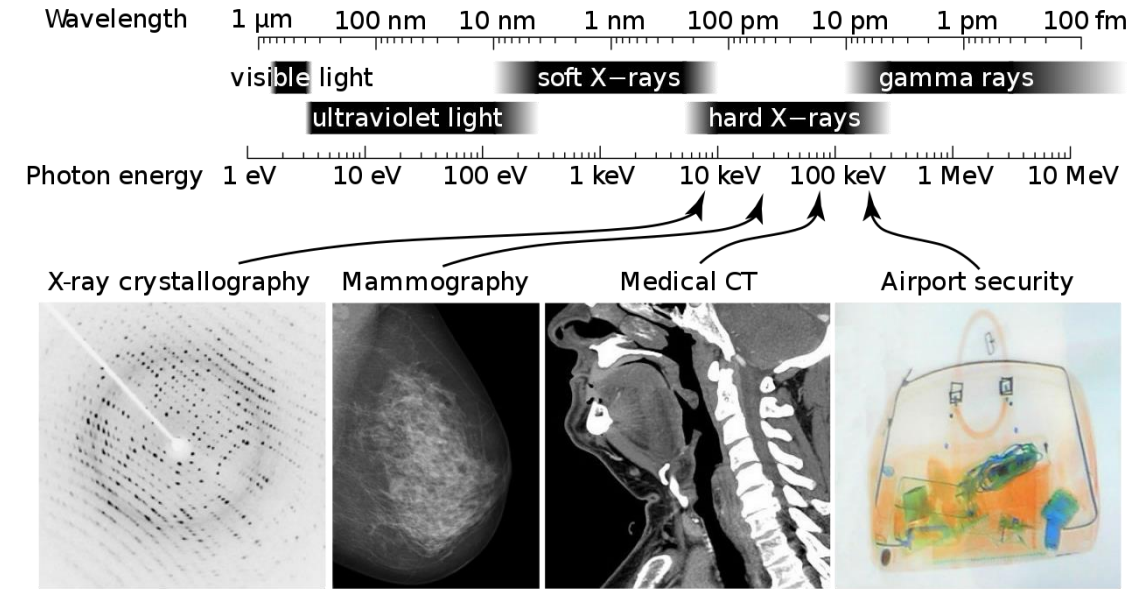
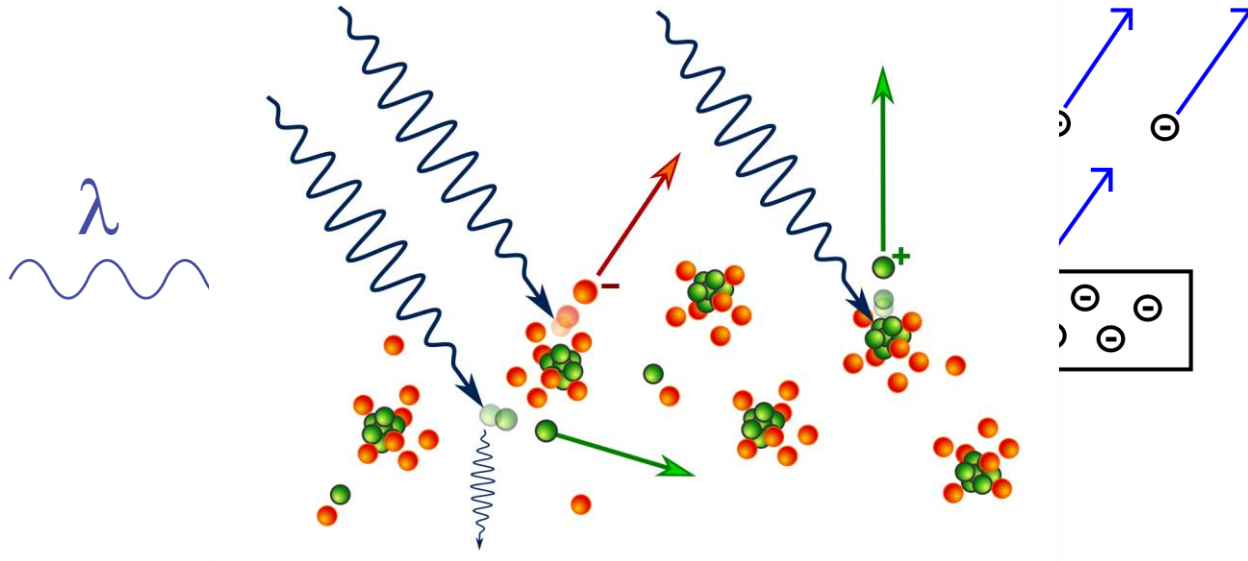
- Planck-Einstein关系式在定量上是正确的
(qualitative vs. quantitative) ;
- 在微观的单个碰撞事件中，动量及能量
守恒定律仍然成立?!?!

$$\begin{cases} E = \hbar\omega \\ \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \end{cases}$$

思考：

- “实验证明，高频率的X射线被轻元素中的电子散射后，波长随散射角的增加而增大”，这句话什么意思，为什么，严不严格？
- Compton效应与光电效应有什么相同与不同之处吗？

Compton effect



Light-matter interaction (competing processes)

- **Low-energy phenomena: Photoelectric effect (absorption)**
- **Mid-energy phenomena: Thomson scattering, Compton scattering (17 keV)**
- **High-energy phenomena: Pair production (> 1 MeV bombardment)**



1.2 节作业

- 教材给出的Planck黑体辐射公式的自变量是 ν ，其物理意义是黑体在 ν 到 $\nu + d\nu$ 之间的辐射能量密度；据此推导黑体在 λ 到 $\lambda + d\lambda$ 之间的辐射能量密度。

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

- 周教材第一章习题1.1、1.5。

讨论题

- Planck黑体辐射公式是怎么来的？
- Compton散射关系的推导；Compton波长的物理意义。