

清华大学物理系 MOOC

量子力学

量子力学是迄今为止被实验验证得最精确的物理理论
量子力学是现代物理学和现代高、新技术的理论基础

量子力学不同于经典力学

量子力学是几率性的理论

量子力学是相对性的理论

量子力学是思辨性的理论

第一章 量子力学的历史渊源

在历史上,量子力学的诞生来自三个方面的思想,即普朗克(Planck)的光量子假说,玻尔(Bohr)的原子结构模型和德布罗意(de Broglie)的物质波假说。

1.1 Planck 的光量子假说

1.1.1 黑体辐射的能谱

黑体辐射和空腔辐射是等价的。

黑体辐射的特征可以用空腔辐射的空间能量密度(单位体积中的辐射场能量)按频率(或波长)的分布来描写。定义函数 $\rho(\nu)$ 为:

$\rho(\nu)d\nu$ = 空腔辐射的频率在 $\nu \rightarrow \nu + d\nu$ 内的空间能量密度,

那么它只与温度有关,而与空腔的体积、形状、构成腔壁的物质种类等等都无关,所以一定是由**基本物理定律**所决定的。维恩(Wien)、瑞利(Rayleigh)和金斯(Jeans)都曾经对 $\rho(\nu)$ 的理论形式进行过研究并提出了自己的公式,但是都和实验不符合。Wien 公式是

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

它在低频端与实验不符, Rayleigh-Jeans 公式是

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

它在高频端与实验不符。尤其是,从经典物理理论的角度看来, Rayleigh-Jeans 公式是无懈可击的,但它在高频端却是发散的,这被称为经典物理的“紫外灾难”。

1.1.2 Planck 假说

这个问题因 Planck 提出了光量子假说而得以解决。Planck 假说(1900)是:

频率为 ν 的电磁辐射的能量以 $h\nu$ 为单位(h 是 Planck 常数)不连续地变化。 $h\nu$ 称为**量子**或**光子**。

h 的现代测量值(CODATA 2010 年推荐值)是

$$h = 6.626\,069\,57(29) \times 10^{-34} \text{ J s},$$

或者

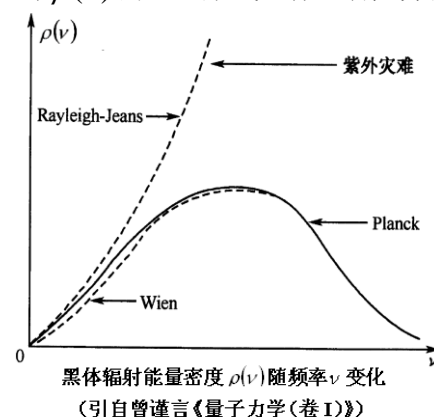
$$hc \approx 1.24 \text{ meV mm} = 1.24 \text{ eV } \mu\text{m}.$$

由 Planck 假说就可以导出 Planck 公式:

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

其中 c 是光速, k_B 是波尔兹曼 Boltzmann 常数, T 是绝对温度。它与实验完全符合。Planck 公式的高频近似($h\nu \gg k_B T$)给出了 Wien 公式, 低频近似($h\nu \ll k_B T$)给出了 Rayleigh-Jeans 公式。 k_B 的现代测量值是

$$k_B = 1.380\,6488(13) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1},$$



或者, 当 $T = 300 \text{ K}$ (室温) 时

$$k_B T \approx (1/40) \text{ eV}.$$

1.1.3 光电效应

光电效应的特征: 存在临界(最低)光频率; 光电子能量只与光的频率有关而与光的强度无关; 光的强度只影响光电子的数目; 即使光非常微弱, 也没有可观察的延迟现象。这些都是经典电动力学无法解释的。

爱因斯坦(Einstein)的解释(1905):

$$K_e = h\nu - W_0,$$

K_e : 光电子动能, W_0 : 电子在金属中的脱出功(或称功函数)。

意义: 证明电磁场的能量 $h\nu$ 可以和**单个**的电子相互作用, 从而它本身也可以看成是一种**粒子**, 称为**光子**。

光子的静止质量是零, 所以它的能量-动量关系是

$$E^2 = p^2 c^2,$$

而

$$E = h\nu,$$

所以光子的动量是

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}, \quad \lambda = \frac{c}{\nu} \text{ 是光的波长}.$$

1.1.4 康普顿(Compton)效应

Compton 实验(1923)是观察光(X 射线)在静止的自由电子上的散射, 或者说是光子和电子的碰撞。实验发现: 在散射角 $\theta \neq 0$ 的时候, 散射后的光子波长变长(也就是能量变小), 同时出现反冲电子。这个结果在经典电动力学中是无法解释的。但是按照上述假设, 光子有能量 $E = h\nu = hc/\lambda$ 和动量(大小) $p = h/\lambda$, 如果在碰撞过程中总的能量和动量守恒, 那么就可以算出

$$\lambda' - \lambda = \lambda_C (1 - \cos \theta),$$

其中

$$\lambda_C = \frac{h}{m_e c}$$

称为电子的 Compton 波长。实验完全证实了这个结果。

Compton 实验的意义: 它证明了在光子和电子(或其它粒子)相互作用的**单个**事件中, 能量守恒和动量守恒是被**严格遵守**的。

所以, 实验证明了光是一种既具有波动性又具有粒子性的物质, 这称为光的**波粒二象性**。

但是量子理论在 1900 年以后的十余年中并未得到很大的发展。从现在看来, 这是由于光量子假说涉及的是场(属于无穷多自由度系统)的量子化问题, 这在当时还不具备从理论上解决的条件。幸而此后 Bohr 把问题转向了少自由度系统, 这才使得量子理论又获得了长足的进步。

1.2 Bohr 的原子结构模型

1.2.1 氢原子光谱和弗兰克-赫兹(Franck-Hertz)实验

原子或分子都有自己的特征谱线。如果不计反冲效应, 明线与暗线的位置是重合的。

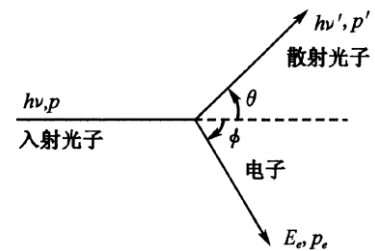
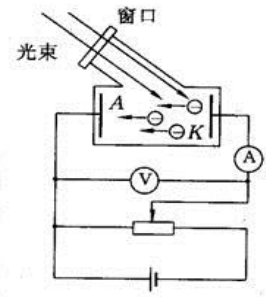
氢原子特征谱线的频率由黎德堡(Rydberg)总结为(1890)

$$\nu = R_H c \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (n_1 < n_2 = 1, 2, 3, \dots)$$

其中的 R_H 称为 Rydberg 常数(量纲是长度的倒数)。谱线公式中的每一项称为光谱项:

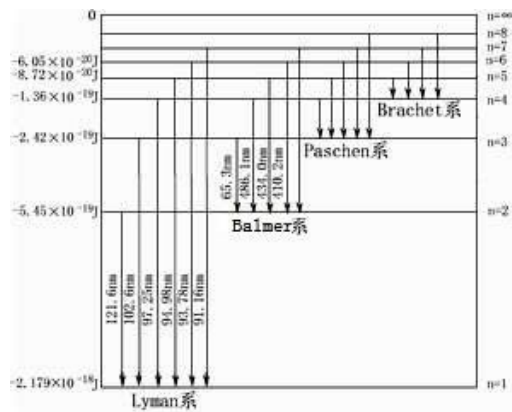
$$\nu_n = R_H c \frac{1}{n^2}.$$

可以认为每个光谱项对应着氢原子的一种能量状态。这样, 氢原子的能量就是**不连续**地变化的, 其可能的值为:



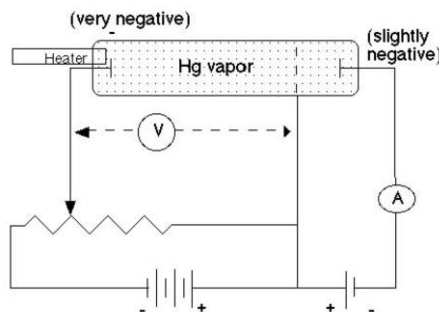
$$E_n = -R_H hc \frac{1}{n^2},$$

这称为氢原子的**能谱**。



氢原子的特征光谱和能谱

Franck-Hertz 完成的电子撞击原子的实验(1914)更直接证明了原子能量的不连续性。



Franck-Hertz 电子-原子非弹性碰撞实验

经典理论的困难。在不考虑电子自身的电场时，氢原子的能量不可能是分立的（离散的）。如果考虑到电子自身还带电并且在做加速运动，则连稳定的氢原子都不可能存在。

1.2.2 Bohr 模型(1913)

Bohr 模型的基本假设：

(1) 电子在原子中只能沿某些特殊的轨道运动，当电子在这些轨道上时，既不发出也不吸收光辐射（**定态假设**）。

(2) 当电子由一个定态“跳”（跃迁）到另一个定态时会发出或吸收光辐射，其频率为：

$$\nu = \frac{|E_1 - E_2|}{h},$$

E_1 和 E_2 为跃迁前、后的能量（**跃迁假设**）。

(3) 电子在原子中的允许轨道满足下面的条件：它的轨道角动量是

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$$

的整数倍（**量子化条件**）（在 Bohr 起初的工作中假设的是对应原理（correspondence principle），轨道角动量的量子化是它的推论）。

对氢原子而言，玻尔模型算得电子的量子化的轨道半径为（假设核质量为无穷大）

$$a_n = \frac{\hbar^2}{m_e k_1 e^2} n^2 \equiv a_0 n^2, \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

$a_0 \equiv \hbar^2 / m_e k_1 e^2$ 称为 Bohr 半径， k_1 是第一电力常数。电子的量子化的能量是

$$E_n = -\frac{m_e k_1^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2},$$

从这个表达式可以知道 Rydberg 常数是

$$R_H = \frac{m_e k_1^2 e^4}{4\pi \hbar^3 c}.$$

这个数值与实验完全符合。

1.2.3 索末菲(Sommerfeld)量子化条件(1915)

Sommerfeld 把 Bohr 的量子化条件推广为：对于周期运动的自由度 (q, p) ,

$$\oint p dq = nh, \quad (n=1,2,3,\dots)$$

其中 q 是广义坐标, p 是与之共轭的广义动量(按分析力学中的定义), 积分对一个周期进行。

利用 Sommerfeld 的量子化条件可以给出氢原子的电子轨道为椭圆时它的偏心率的量子化, 以及轨道平面取向的量子化(空间量子化), 但在氢原子的情况下这两种量子化都不影响能谱。

Bohr 模型(又称为老量子论)的缺点: 不能解释比较复杂的原子(比如氢原子)的能谱, 不能解释谱线的强度, 等等。后来老量子论被证明是量子力学的半经典近似(WKB 近似)。

Bohr 模型提出以后, 面对这个模型的力学根据的问题, Bohr 无法回答。后来薛定谔(Schrödinger)和海森堡(Heisenberg)分别从两个不同的角度研究了这个问题, 前者提出了波动力学, 后者及玻恩(Born)和约登(Jordan)提出了矩阵力学。随后人们发现, 二者其实是同一种力学——量子力学的不同表象。

1.3 de Broglie 的物质波假说

1.3.1 de Broglie 假说(1923)

Planck 的光量子假说是

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

或者写为

$$\begin{aligned} E &= \hbar\omega, & \omega & \text{是圆频率} = 2\pi\nu, \\ \vec{p} &= \hbar\vec{k}, & \vec{k} & \text{是波矢量, } |\vec{k}| = 2\pi/\lambda, \end{aligned}$$

是由波动性决定粒子性。而 de Broglie 提出了如下的假说: 微观粒子也有波动性, 它们的圆频率和波矢量分别为

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{E}{\hbar}, \\ \vec{k} &= \frac{\vec{p}}{\hbar}, \end{aligned}$$

称为 de Broglie 关系。这是由粒子性决定波动性。它适用于自由粒子和平面波之间的关系。平面波是:

$$\Psi(\vec{r}, t) = A e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})},$$

代入 de Broglie 关系成为:

$$\Psi(\vec{r}, t) = A e^{-i(Et - \vec{p} \cdot \vec{r})/\hbar},$$

这称为 de Broglie 波。可以“证明”de Broglie 波一定是复数波, 指数上取正号或负号则是一个约定。这已经显示出 de Broglie 波并不是经典意义上的波。

对质量为 m 的非相对论粒子,

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

反过来说

$$p = \sqrt{2mE},$$

所以 de Broglie 波的波长是

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

对于电子,

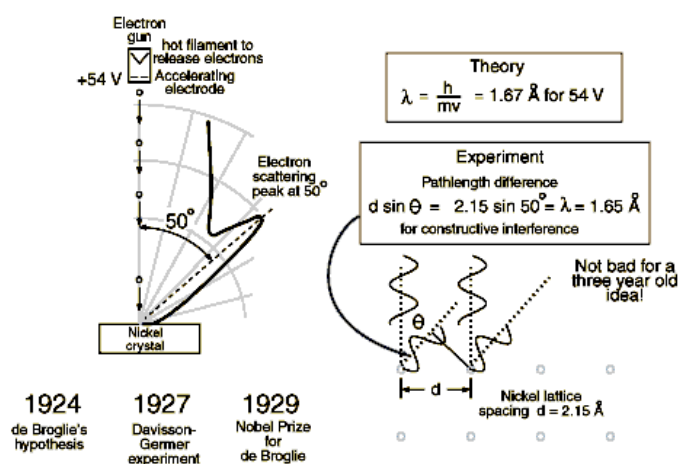
$$\lambda \approx \sqrt{\frac{150}{E}},$$

其中 E 的单位是电子伏特(eV), λ 的单位是埃(Ångström, 即 10^{-10} m, 这是原子的尺度)。

1.3.2 微观粒子波动性的实验

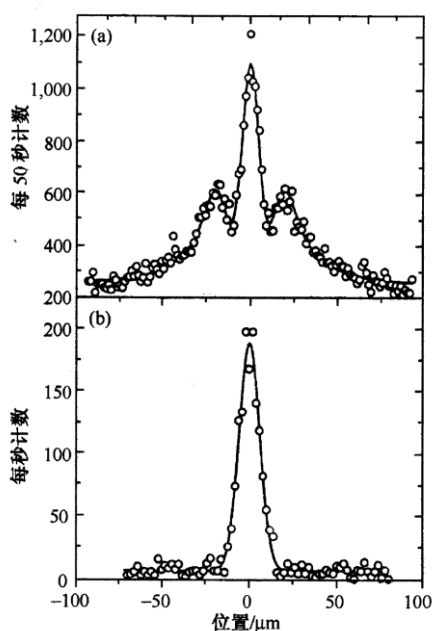
波动性的体现就是衍射、干涉等等。通过观察这些现象还可以测量波长。

历史上第一个微观粒子的衍射实验是戴维孙和革末(Davisson-Germer)进行的电子在镍 Ni 晶体上的背散射实验(1927)，实验结果证实了电子确实有波动性，而且波长与 de Broglie 的预言完全一致。



Davisson-Germer 电子衍射实验

此后，各种不同形式的（类比光学中的单缝衍射、圆孔衍射、双缝干涉、多缝干涉等）以及使用不同种类的微观粒子（电子、原子、分子、原子核、核子等）的粒子波动性实验都证实了 de Broglie 假说。被观察到有波动性的“最大的”微观粒子是 1999 年以色列的实验物理学家所用的 C₆₀ 原子团簇。



C60 衍射现象实验 ((a)有衍射光栅, 缝宽 50nm; (b)没有衍射光栅)

所以，实验证明了在经典物理中被看作是“粒子”的那些微观客体，其实也有波粒二象性。

综上所述可知，波粒二象性是微观客体的共性，不管在经典物理中它们被看作是粒子（比如电子）还是波（比如光辐射）。