

第二十一章 量子力学简介

§ 21.1 实物粒子的波粒二象性

一、德布罗意假设(1923年)

德布罗意(1892-1987, 法国贵族子弟)从对美(对称)的追求出发觉得实物该有波动性。他假设能量、动量为 E 、 p 的粒子对应着频率和波长为

$$\nu = \frac{E}{h}, \quad \lambda = \frac{h}{p}.$$

的波。这种波叫德布罗意波或物质波。

德布罗意还假设粒子的能量 E 和动量 p 指的是相对论力学中的总能和动量。

$$E = mc^2 = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v^2 / c^2}} c^2 = m_0 c^2 + E_k.$$

电子的静能 $m_0 c^2 \approx 51$ 万eV.

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

$$\underline{p} = \sqrt{E^2 / c^2 - m_0^2 c^2} = \sqrt{\frac{(m_0 c^2 + E_k)^2}{c^2} - m_0^2 c^2} = \sqrt{2m_0 E_k + \frac{E_k^2}{c^2}}.$$

$\frac{E_k^2}{c^2} \ll 2m_0 E_k$ 时, 即 $E_k \ll 2m_0 c^2$ (102万eV, 电子) 时, 能量与动量的关系可以简化为 $p = \sqrt{2m_0 E_k}$ 或 $m_0 v$, 即低速情况下牛顿力学中的动能-动量关系 $E_k = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m}$.

低速情况 ($E_k \ll 2m_0 c^2$) 的总能表达式 $E = m_0 c^2 + E_k$ 可以简化成 $E = m_0 c^2$, 但并不是牛顿力学中的能量。

例1. (1) 细菌 $m = 1.0 \times 10^{-15} \text{ Kg}$, $v = 2.0 \times 10^{-3} \text{ m/s}$; (2) 电子 $E_k = 54 \text{ eV}$ 。求相应的德布罗意波长。

解: (1) $\lambda_1 = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{1 \times 10^{-15} \times 2 \times 10^{-3}} = 3.3 \times 10^{-16} \text{ m}.$

(2) $\lambda_2 = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 E_k}} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 54 \times 1.6 \times 10^{-19}}} = 1.67 \times 10^{-10} \text{ m}.$

例1表明物体质量越小其波动性越显著。电子、质子、中子等微观粒子的物质波波长通常和其所处的环境(比如在固体中)的某些特征线度(比如晶体的晶格常数或原子的大小)相近, 需考虑其波动性。

例2. (1) 求初速为0 的电子通过电势差 $U = 100V$ 后的物质波波长; (2) 证明相对论性粒子的德布罗意波长与加速电势差 U 之间有如下的关系,

$$\lambda = \frac{hc}{\sqrt{eU(eU + 2m_0c^2)}}.$$

解: (1) $E_k = eU = 100eV \ll 102 \text{ 万 eV}$, $p = \sqrt{2mE_k} = \sqrt{2meU}$.

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meU}} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 1.6 \times 10^{-19} \times 100}} \\ &= 1.2 \times 10^{-10} m.\end{aligned}$$

$$(2) \quad p = \sqrt{2m_0E_k + \frac{E_k^2}{c^2}} = \sqrt{2m_0eU + \frac{e^2U^2}{c^2}}.$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU + \frac{e^2U^2}{c^2}}} = \frac{hc}{\sqrt{2m_0c^2eU + e^2U^2}} = \frac{hc}{\sqrt{eU(eU + 2m_0c^2)}}.$$

二、德布罗意波的验证

德布罗意的假设能推导出玻尔1913年提出的原子内电子轨道的角动量量子化。

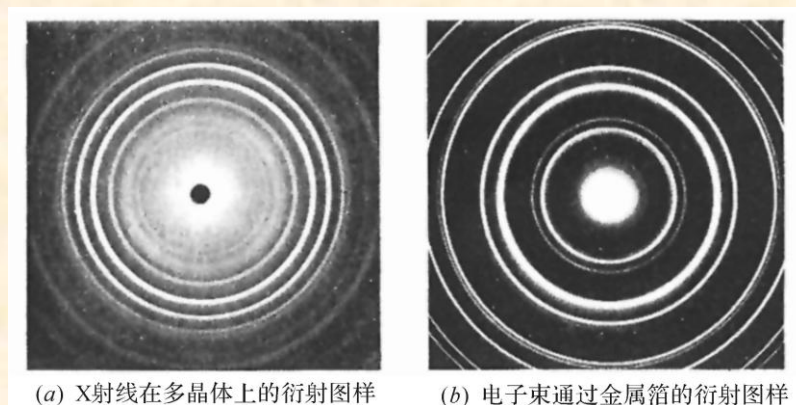
导师郎之万：“我们不能肯定物质波假说是完全错误的，这个理论还是比较美的，使世界更对称”。

学位论文通讯评议人爱因斯坦：“这是一个天才的假设”。

答辩委员会：“也许应该授予他博士学位，那就授吧”。

历史上的著名实验验证(戴维孙-革末实验，1927年)，课本p185-187。

实验结果非常漂亮的实验(汤姆逊实验，1927年)，课本p187-188。



电子、质子、中子、 C_{60} 分子的干涉、衍射实验都是成功的，表明物质波概念是正确和有效的。



德布罗意(1892-1987): 法国物理学家, 1929年获诺贝尔物理学奖。

戴维孙和汤姆逊共享1937年诺贝尔物理学奖。

第20章和 § 21.1节的内容给当时(1923年)的科学界提供了如下的研究背景:

电子、质子等微观粒子具有波粒二象性。尤其是电子, 它的物质波波长和原子、分子的大小以及固体内的原子间距可比拟, 波动性必定显著。不能处理电子波动性的物理理论无法解决很多很多的问题。物理学天空的一些乌云就是这么来的。

如何建立微观粒子的力学(即量子力学, 包括运动学和动力学)?

经典力学用运动方程 $r=r(t)$, 或 (r, v) , 或 (r, p) 描述粒子的状态; 用波函数描述波。

在德布罗意提出物质波概念之前, 科学家们理所当然地把电子等微观粒子当成粒子处理。1909年爱因斯坦用量子论初步解释了固体内电子的比热, 1912年德拜完善了爱因斯坦的工作。1913年, 玻尔用 (r, p) 描述原子中的电子, 结果尤其漂亮(详见下一章)。

然而, 海森堡于1925年发现 $rp \neq pr$ (本课程不涉及), 并于1927年发现测不准原理, 宣告玻尔的原子模型有问题。本章 § 21.2 介绍测不准原理。

德布罗意的论文发表后, 德拜建议薛定谔读读这篇论文(他俩当时都在苏黎世大学工作)。薛定谔读后被深深吸引, 立即(1923年)尝试建立微观粒子的波动理论, 在1925年圣诞节期间搞出了动力学方程。本章 § 21.3 和 § 21.4 主要介绍薛定谔的工作。

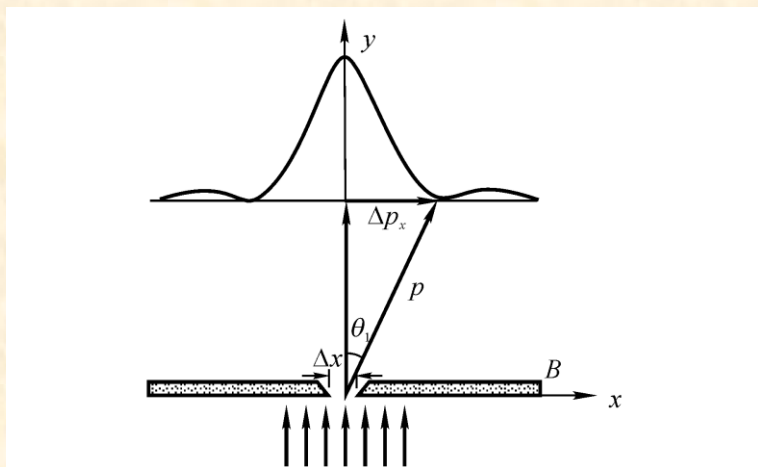
§ 21.2 不确定关系(也叫测不准原理)

——用经典粒子概念描述微观粒子的不尽人意

一、坐标和动量的不确定性

海森堡(1901-1976, 德国)1927年指出, 粒子的波动性明显时, 同时精确测量坐标 x 和动量 p 是不可能的。

以电子的单缝衍射为例,



设单缝宽度为 $a(=\Delta x)$, 考虑到达中央明纹区域的电子,

$$0 \leq |p_x| \leq p \sin \theta_1 = \frac{h}{\lambda} \cdot \frac{\lambda}{a} = \frac{h}{a} = \frac{h}{\Delta x},$$

$$|\Delta p_x| = \frac{h}{\Delta x}, \quad \Delta x \cdot \Delta p_x \sim h.$$

图中坐标 x 测得越准确(狭缝宽度 a 越小), 其动量(方向)越是不确定。

坐标 x 准确度越差(狭缝宽度越大), 其动量越准确(极限情况下电子沿直线传播)。

$$\left. \begin{array}{l} \text{中央明纹区域, } \Delta x \cdot \Delta p_x \sim h \\ \text{对于一级及其以上明纹, } \Delta x \cdot \Delta p_x > h \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta x \cdot \Delta p_x \geq h.$$

根据薛定谔和海森堡本人创立的量子力学数学(逻辑)体系可以严格地推导出(微观粒子在任何环境里):

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta z \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (\Delta x, \Delta p_x \text{等指大小})$$

式中 $\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$, 读作"*h bar*".

二、能量和时间的不确定性关系

量子力学还导出 $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}.$

式中 ΔE 是某能级的能量不确定度, Δt 是粒子处在该能级的时间不确定度。微观粒子处在某一状态的时间越长, 则该状态的能量不确定越小。

例如, 原子的基态 $\Delta t \rightarrow \infty$, $\Delta E \rightarrow 0$; 激发态 Δt 较小, ΔE 较大。

例3. 原子中的电子, $\Delta x \approx 10^{-10} \text{ m}$. 对于原子序数不是很高的原子, 根据经典理论可算出核外电子的速度为 10^6 m/s 量级。请根据不确定性关系(测不准原理)估算速度的不确定量。

解: $\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2\Delta x},$

$$\Delta v_x = \frac{\Delta p_x}{m} \geq \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \dots = 5.8 \times 10^6 \text{ m/s}.$$

玻尔理论的问题。



Δv_x 与速率本身大小相当, 不可能用 (r, v) 精确描述原子中的电子。

例4. *He-Ne* 激光器 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, $\Delta\lambda = 10^{-7} \text{ nm}$. 求光子坐标的不确定量。

解: $p_x = \frac{h}{\lambda}, \quad \Delta p_x = \frac{h}{\lambda^2} \Delta\lambda, \quad (\Delta p_x \neq \frac{h}{\Delta\lambda} !)$

$$\Delta x \geq \frac{\hbar}{2\Delta p_x} = \frac{\hbar}{2 \frac{h}{\lambda^2} \Delta\lambda} = \frac{\lambda^2}{4\pi\Delta\lambda} = \dots \approx 318 \text{ m}.$$

这为经典光学的“波列长度($\lambda^2/\Delta\lambda$)”概念提供了深层次解释。

例5. (1) 习题21.9. 如果一个原子处于某能态的寿命为 $10^{-6} s$, 那么这个原子的这个能态的能量的最小不确定量是多少? (2) 光电效应中电离态的寿命为 $10^{-13} s$, 那么这个能态的能量的最小不确定量是多少?

$$\begin{aligned}\text{解: (1) } \Delta E &\geq \frac{\hbar}{2\Delta t} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{4\pi \times 10^{-6}} = 5.3 \times 10^{-29} J \\ &= 3.3 \times 10^{-10} eV = 3.3 \times 10^{-7} meV.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{(2) } \Delta E &\geq \frac{\hbar}{2\Delta t} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{4\pi \times 10^{-13}} = 5.3 \times 10^{-22} J = 3.3 \times 10^{-3} eV. \\ &= 3.3 \times 10^{-3} eV = 3.3 meV.\end{aligned}$$

用经典粒子概念描述微观粒子的“不尽人意”：

x 和 p , 或 E 和 t 不能同时测准。类似牛顿第二定律、动量定理、动能定理、角动量定理的动力学公式难以建立。然而, 经典粒子概念在很多时候仍然能够帮助人们思考和分析量子力学问题。

§ 21.3, 21.4 物质波波函数 薛定谔方程 玻恩的统计解释

——用波描述微观粒子也不尽人意，但动力学方程搞出来了！

薛定谔(1887-1961, 奥地利)最先提出用波函数 $\Psi(\vec{r}, t)$ 描述粒子状态 (量子力学基本假设之一) 以及获得波函数的方案。

一、物质波波函数的引入

经典物理的平面波函数：

$$Y(x, t) = A \cos 2\pi(\nu t - \frac{x}{\lambda}), \text{ 或 } Y(x, t) = A e^{-i2\pi(\nu t - \frac{x}{\lambda})}.$$

能量为 E 、动量为 p 的一维运动的自由粒子的波长和频率为：

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

相应的物质波波函数似应为：

$$\Psi(x, t) = \Psi_0 e^{-i2\pi(Et - px)/h}.$$

如果粒子不是自由的，而是在势场 $E_p(x, t)$ 中运动，波函数肯定不是平面波，那么怎么得到波函数？自然的想法是求解波动方程。

二、薛定谔方程(量子力学波动方程)

经典物理的波动方程：波函数(振动物理量)对空间的二阶导数和波函数对时间的二阶导数通过波速相联系。

$$\text{机械波的波动方程 } \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \cdot \quad \text{电磁波动方程 } \begin{cases} \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial x^2} = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial t^2}, \\ \frac{\partial^2 \bar{H}}{\partial x^2} = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \bar{H}}{\partial t^2}. \end{cases}$$

然而，薛定谔发现自由粒子波函数不满足这种形式的波动方程，一年多时间百思不得其解。

1925年圣诞节，薛定谔(38岁)在阿尔卑斯山的玫瑰山谷度假时，被美景和“爱情”激发出灵感，猜想量子世界的波动方程是时间的一阶导数和空间的二阶导数之间的联系。

第一步，基于自由粒子的物质波波函数^{← 凑}猜想自由粒子的波动方程：

自由粒子 $\Psi(x, t) = \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)}$ ，计算其对时间的一阶导数和对空间坐标的二阶导数，

$$\Psi(x,t) = \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} \Rightarrow \begin{cases} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi \end{cases} \Rightarrow \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{i\hbar E}{p^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}.$$

第二步，对于在势场 $E_p(x,t)$ 中作一维运动的粒子， $E=E_k+E_p$ 。薛定谔假设波函数对时间、空间坐标的偏导数类似于自由粒子的形式。

$$\begin{cases} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi = -\frac{i}{\hbar} (E_k + E_p) \Psi \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi \end{cases} \Rightarrow \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{i\hbar (E_k + E_p)}{p^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}.$$

势能 E_p 是变量 (x, t) 的某个确定的函数(即使在某个问题中你不知其具体形式)。而由于粒子的波动性，动能 E_k 和动量 p 不知如何定义。

薛定谔(1)采用非相对论近似， $E_k=p^2/2m$ ；(2)将 p^2 用波函数 Ψ 表示。

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{i\hbar E_k}{p^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{i\hbar E_p}{p^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{i\hbar E_p}{-\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} / \Psi} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}.$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{i\hbar E_p}{-\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} / \Psi} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{i\hbar E_p}{-\hbar^2} \Psi.$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + E_p(x, t) \right] \Psi(x, t).$$

第三步，推广到三维运动，

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + E_p(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t).$$

上式就是猜出来的非相对论性量子力学的动力学方程(对应于经典力学的牛顿第二定律)，通常被称为薛定谔方程。这个方程原则上能解出波函数，实际上往往需采用各种近似和计算机技术。

薛定谔方程被大量实验事实证明是正确的。薛定谔1933年获诺贝尔奖(给诺贝尔奖增加光彩)。

三、波函数的统计解释及标准化和归一化条件

薛定谔方程能解出波函数，波函数代表什么？是类似于经典波的某种振动吗？

玻恩(1882-1970, 德国)1926年提出，物质波为概率波，波函数模的平方代表粒子在某处出现的几率。1954年获诺贝尔奖。

$$\begin{aligned}dW(x, y, z, t) &= |\Psi(x, y, z, t)|^2 dV \\ &= \Psi(x, y, z, t)\Psi^*(x, y, z, t)dx dy dz.\end{aligned}$$

式中 $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ 称为概率密度。

按玻恩的统计解释，波函数必须满足下列4个条件。

1. 为单值函数。
2. 为连续函数，且一阶偏导数 $\partial\Psi/\partial x$ 、 $\partial\Psi/\partial y$ 、 $\partial\Psi/\partial z$ 也连续。

第2个条件是二阶微分方程的数学要求，在势能函数发生无限大跳跃处这个要求才是不必要的。

3. 在任一点为有限函数($\neq \infty$)。

4. 平方可积，即波函数的平方在全空间的积分为有限值($\neq \infty$)，通常归一化为1。

前3个条件通常称为标准化条件，第4个条件通常称为归一化条件。

归一化条件(平方可积): $\iiint_{\infty} \Psi(x, y, z, t) \Psi^*(x, y, z, t) dx dy dz = 1.$

用物质波描述微观粒子的“不尽人意”：只能预言概率。

“预言概率”一词，对于坐标，其意义是浅显的，即微观粒子在某处出现的概率。对于其它物理量，需在下面几节以及下一章的学习中领会。能预言概率已经算不错啦！

科学家们对“只能预言概率”的看法：

- 量子世界的本性如此(玻尔学派、玻恩学派、索末菲学派)。
- 上帝不会投骰子(普朗克、爱因斯坦、薛定谔、德布罗意、狄拉克、玻姆反对)。
- 谁对谁错？不知道。

粒子的状态用波函数描述(p.11第三行)，即波函数包含了粒子的一切运动状态的信息。现在波函数已经能得到(通过求解薛定谔方程)，且波函数的物理意义也已明了(玻恩的统计解释)，那么，接下去的事情就是基于薛定谔方程求解一些典型的、重要的物理过程中和物理状态下各式各样的波函数和物理量，做完这些事情就建立了量子力学这门学问。

本课程不是完整的量子力学，只略微详细地讨论势能函数与时间无关时的薛定谔方程，然后介绍这种特殊的薛定谔方程(本节未讲完的内容)的一些简单应用(下几节及下一章)。

最早创立量子力学的是海森堡、波恩、约当。1925年春夏之交，海森堡(24岁)在哥本哈根得花粉过敏病，脸肿得象猪头，被玻尔安排到海边一间农舍里养病。在某个百无聊赖的深夜，他猜想到可观测的物理量的非对易性(比如 $xp - px \neq 0$ ，而是 $=i\hbar$ ，本课程不涉及)，这标志着量子力学的诞生。随后，波恩发现非对易规则就是矩阵乘法规则、与约当一起写了一篇关于矩阵力学的内容，创立了量子力学的矩阵形式。(李老师：矩阵力学类似亚里士多德的几何光学，不考虑微观粒子的本性，即不管它是粒子还是波，照样能取得波动力学的结论)



海森堡(1901-1976)德国物理学家。因创立矩阵形式的量子力学获1932年诺奖。



薛定谔(1887-1961)奥地利物理学家。因创立积分形式的量子力学获1933年诺奖。

作业

21.1, 21.2, 21.5, 21.6, 21.13.