

---

Quantum Mechanics

量子力学

---



Victory won't come to us unless we go to it.

---

整理: 曹庆宏

整理时间: February 22, 2016

Email: [qinghongcao@pku.edu.cn](mailto:qinghongcao@pku.edu.cn)

---

Version: 0.03

# 目 录



1	前言	2
2	经典物理失效和旧量子论的诞生	4
2.1	辐射（光）的微粒性	4
2.1.1	黑体辐射	4
2.1.2	光电效应	13
2.1.3	康普顿散射实验	15
2.2	原子模型和德布罗意物质波	17
2.2.1	元素的光谱线	17
2.2.2	原子模型	18
2.2.3	玻尔模型	22
2.2.4	弗兰克-赫兹实验——能级存在	24
2.2.5	斯特恩-盖拉赫实验：空间量子化	24
2.2.6	德布罗意物质波和角动量量子化	25
2.2.7	德布罗意波的实验检验——戴维森-葛莫实验和汤姆逊实验	29
2.3	普朗克常数——量子化的作用量	32
2.4	德布罗意波包	35
2.4.1	德布罗意波包和态叠加原理	35
2.4.2	不确定关系	36
2.5	波包和傅里叶变换	38
2.5.1	构造波包	38
2.5.2	波包和傅里叶变换	39
2.5.3	线性色散关系	44
2.5.4	非线性色散关系	44
2.5.5	高斯波包	46

# 第 1 章 前言



2013 年英国科学期刊《物理世界》让读者投票评选“最伟大的公式”，结果就在该期刊 2004 年 10 月号公布。具体如下：

1. 麦克斯韦方程组（这组公式融合了电的高斯定律、磁的高斯定律、法拉第定律以及安培定律——宇宙中的任何电磁现象都可以用此方程组解释）
2. 欧拉公式： $e^{i\pi} + 1 = 0$ （将数学中最基本的  $e$ ,  $i$ ,  $\pi$  放在同一个公式中，同时也加入了数学和哲学最重要的 0 和 1）
3. 牛顿第二定律： $\vec{F} = m\vec{a}$
4. 勾股定理： $a^2 + b^2 = c^2$
5. 爱因斯坦质能方程： $E_0 = mc^2$
6. 薛定谔方程：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad (1.0.1)$$

7.  $1 + 1 = 2$
8. 德布罗意关系：

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}, \quad E = \hbar \omega \quad (1.0.2)$$

9. 傅里叶变换

$$\hat{f}(\xi) := \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-2\pi i x \xi} dx \quad (1.0.3)$$

10. 圆周长公式： $c = 2\pi r$

在上述公式中，薛定谔方程和德布罗意关系都是量子力学的基石。上面的公式投票主要是在有物理学基础的读者之间进行的。如果我们到大街上做问卷调查，请路人说出一个他们首先想到的物理学公式，我相信答案应该是“ $E = mc^2$ ”，爱因斯坦在 1905 年提出的狭义相对论。但人人往往忽视了 1905 年爱因斯坦提出的另外一个革命性的公式“ $E = h\nu$ ”。之所以这个公式为公众所不熟悉是因为它是和量子力学联系在一起。与狭义相对论和广义相对论不同的是，量子力学是众多天才集体智慧的结晶。

在 20 世纪初物理学遇到了非常多的难以用经典物理解释的实验现象，而且这些现象越来越多，人们没法找到一个完整统一的解释。没有人预见到量子力学的命运。人们一开始仅仅想要解释各种光谱线数据。在这种意义上，我们更应该感谢天文物理。但是没有人预见到，所有的努力尝试最终捕获到一条大鲸鱼——关于微观尺度物质（分子和原子）物理规律的完整描述。到目前为止，人们还没有发现和量子力学违

背的实验现象，而且在过去的 50 年里，量子力学已经应用到现实生活中。每一次我们注视腕上的石英表时，都是在验证量子力学。

在量子世界中，物质和射线都具有明显的波粒二象性，即它们的行为有时象波动，有时却又象粒子。我们又知道，物质不能同时既是粒子又是波，我们只能认为粒子和波这两个图像仅仅是一种类比：有时候像，有时候又不像。我们的语言无法描述原子过程。这不足为奇，因为通常的语言都是用来描述日常的生活经验的，而这些经验总是包含大量原子的过程，我们对单个原子从未观测过，所以我们对原子过程没有直觉。值得庆幸的是，我们找到了一个完整的数学形式来处理所有的原子实验。事实上，这也正是困惑许多著名物理学家的之所在。玻尔和费曼都曾经说过：“如果你没有对量子力学感到困惑，那么你肯定不懂量子力学。”

量子力学是科学史上最奇怪的理论，注意，没有之一。之所以这么讲是因为：一方面，这个理论是极大成功的，其理论预言在从宇宙级大尺度到原子层次小尺度上被诸多实验所验证；另一方面，这个理论是集体智慧的结晶，但最早期的缔造者们最终却成为坚定的反对者。

量子力学之父——普朗克曾经提出一个“科学利益定律”<sup>1</sup>，非常清楚地说明了这一点。

#### Theorem 1.1 科学利益定律

一个新的科学真理取得胜利并不是通过让它的反对者们信服并看到真理的光明，而是通过这些反对者们最终老去，熟悉它的新一代成长起来。


(A new scientific truth does not triumph by convincing its opponents and making them see the light, but rather because its opponents eventually die, and a new generation grows up that is familiar with it.)

1. Quoted in Thomas Kuhn, *The Structure of Scientific Revolutions* (1970 ed.): p. 150.



## 第 2 章 经典物理失效和旧量子论的诞生



 我们在此章中简单回顾量子理论的发展，希望借此说明：(1) 任何一个物理理论都是从实验中总结出来的，绝不是凭空从理论上推导出来的；(2) 许多重要的科学发现都是寻找其他事物时的副产品。此外，要想了解一门科学，必须知道它的历史<sup>1</sup>。因为不了解一门科学的历史，就无法透彻地理解它的现状。本章介绍和量子力学诞生息息相关的实验结果，这些背景知识对于理解量子力学体系的建立具有重要的意义。

量子力学的建立有两个支柱：一是光（也即辐射）的粒子性；二是实物粒子的波动性。光的粒子性是由普朗克、爱因斯坦、密立根和康普顿等人建立和确认的，而物质的波动性则是德布罗意为解释玻尔原子模型中原子轨道稳定性而提出的。本章分别介绍光的粒子性，原子稳定性和玻尔模型，以及德布罗意物质波，最后讨论德布罗意波包和不确定关系。

### 2.1 辐射（光）的微粒性

- 黑体辐射
- 固体低温比热容
- 光电效应
- 康普顿散射

#### 2.1.1 黑体辐射

光线是我们日常生活中最熟悉的，也是最难以理解的物理对象。20 世纪初的两大物理革命，狭义相对论和量子力学，都是和光紧密相关的。谈到光线，人们首先想到的是“辐射”和“粒子性”。许多幼儿园小朋友画太阳涂鸦时都不由自主地在太阳边缘处画上向外的射线。在现实生活中，我们需要在特殊情况下才可以观测到光线，但当我们看到这些涂鸦时却丝毫不觉得奇怪。

光到底是粒子还是波？这个问题在历史上曾经引起多次争斗。牛顿是光粒子论的倡导者，虽然他是否真的相信光是粒子已经不可考证。在牛顿的光芒下，光波动性学说举步维艰。经过多年的努力，托马斯·杨双缝干涉实验和泊松光斑实验确凿无疑地证实光的波动性。从那以后，光波动论击败了光的粒子说。波动性和粒子性最大的不同在于波传播需要载体。为此人们构造了“以太”（ether）。这场粒子和波的战斗持续

---

1. Auguste Comte

了 200 年之久，但最终结果却是，既没有胜利者，也没有失败者，因为光既是粒子也是波，光既不是粒子也不是波。

#### ◆ 热体如何辐射（Heated Bodies Radiate）

1704 年牛顿在他的《光学》一书中问道：“是不是所有物体被加热到一定温度时都会发光炫目，这种发光是否来自于物体内部的振动模式？”（Do not all fixed Bodies, when heated beyond a certain degree, emit Light and shine; and is not this Emission performed by the vibrating motion of its parts?）时隔 200 年，在 20 世纪初（1900 年），人们认识到（1）加热会引起固体分子或原子振动；（2）分子和原子具有复杂的电荷分布。牛顿的明锐洞察力再次让人感到敬畏。然而，高温物体辐射的物理机制仍然困惑着物理学家。

赫兹和其他人的工作已经验证了麦克斯韦关于“振荡的带电粒子会发出电磁辐射”的理论预言。麦克斯韦方程还告诉我们电磁辐射是以光速运动的，这也就是说，电磁辐射就是光。与此紧密相关的红外辐射，实质上也是电磁波。物理图像是，当一个物体被加热时，其分子或原子的振动将不可避免地产生带电粒子振荡。假设在宏观尺度上成立的麦克斯韦电磁辐射理论在分子或原子尺度上仍然成立，那么这些带电粒子振荡将产生辐射，应该释放出热量和发光。热体辐射似乎可以用麦克斯韦电磁理论解释。

#### ◆ 物体吸收辐射（How is Radiation Absorbed）

我们知道，一个被加热物体的辐射能力依赖于具体物体的内部结构。为了更清楚地说明此点，我们先考虑不同材质的物体是如何吸收辐射的。有些材质的物质是很难吸收光的，例如玻璃，光会穿透玻璃照射到室内。当然，这里我们谈及的是可见光。另外一个例子是闪亮的金属表面，具有非常强的反射功能，也不易于吸收光。也有些材质非常容易吸收光和热，例如煤烟（soot）。我们可以将吸收光的过程解释为“电磁波和材质中的带电粒子相互作用，导致这些带电粒子振动来吸收辐射能量”，显然上述这两类材质都可以发生这样的相互作用。那么，到底是什么造成了它们吸收辐射本领的天壤之别哪？完全理解吸收辐射机制需要量子力学的知识，但我们可以先给出一个粗略的定性解释。

玻璃有电子，这些电子在外部振荡的电场中是可以振荡的。但玻璃的电子被紧紧束缚在原子附近，只能以特定的频率振动。（我们后期课程要学到，这些电子振荡是当电子从一个能级或轨道跃迁到另外一个能级或轨道时发生的。当然了，在 1890 年左右，当黑体辐射能谱开始被精确测量时，人们并不知道这些。）对于我们常见的各种玻璃，它们的电子振动频率都不属于可见光频率范围，所以，光波和玻璃之间不发生共振，也就不会吸收能量了。这也是我们选择玻璃制作窗户的原因。当然，玻璃对于可见光之外的光波（通常称作为红外光或紫外光）是不透明的。

如何理解金属的反射性质哪？金属中的电子可以自由走动，这正是金属是电和热的良导体的原因。金属闪亮反光的原因也在于这些自由电子。当光照到金属表面时，





金属自由电子在振荡的外电场下发生同一频率振荡，形成振荡电流从而辐射电磁波。这些辐射出的电磁波就是反射光。当然金属也会吸收入射光并将其能量转化为热能。如果金属表面足够光滑的话，那么就只有非常少量份额的入射光被金属吸收。

现在考虑吸光性能良好的物质，它既不反射也不透射光。例如煤烟，它也导电，但导电性能没有金属好。这是因为煤烟虽然也有未束缚电子，但这些电子的自由程非常短，会经常撞到煤烟原子晶格。经过多次碰撞后，自由电子的动能将被转化为煤烟的热能，入射辐射光几乎完全被吸收了。

#### ◆ 吸收和辐射之间的关联：基尔霍夫定律

当煤烟被加热时，煤烟原子核晶格有非常强的振动。当电子和原子相互碰撞时，电子被突然加速，从而辐射出光。金属中电子具有长自由程，所以金属晶格振动对电子影响非常小，所以这些电子不容易聚集热能并辐射光。所以我们得出一个结论：“吸收辐射强者，其辐射亦强”。

#### Theorem 2.1 基尔霍夫定理

任何物体对电磁辐射的发射本领  $E(\nu, T)$  和吸收率  $A(\nu, T)$  的比值与物体特性无关，是波长和温度的普适函数  $f(\nu, T)$ ，

$$\frac{E(\nu, T)}{A(\nu, T)} = f(\nu, T) \quad (2.1.1)$$

辐射本领是单位时间内，从辐射体表面的单位面值上发射出的辐射能量的频率分布，而吸收率是找到物体上的辐射能量分布被吸收的份额。

基尔霍夫根据热平衡理论给出证明：我们可以在一个房间内摆放不同物体。每个物体都会吸收其他物体辐射的能量，同样也会辐射能量给其他物体。假设一个物体的吸收能力优于辐射能力，那么这个物体从其他物体吸收能量将大于它辐射回到其他物体的能量。这就意味着，这个物体将越来越热，而房间内的其他物体将变冷，这与热力学第二定律相悖。热力学第二定律，又称“熵增定律”，内容是：“不可能把热从低温物体传到高温物体而不产生其他影响；不可能从单一热源取热使之完全转换为有用的功而不产生其他影响；不可逆热力过程中熵的微增量总是大于零”。当室内各个物体之间达到热平衡时，物体吸收辐射的能力和其释放辐射的能力必然要关联起来。因为上述结论适用于不同材料的物体，因此这两者的比值一定是和具体物性材料无关的函数。具体证明要比较复杂，我们就不在啰嗦了。

🔍 基尔霍夫判断：太阳光谱的暗线是太阳大气中元素吸收的结果。这给太阳和恒星成分分析提供了重要的研究方法，天体物理由于应用光谱分析方法而进入新阶段。



### ◆ 黑体：带孔的热炉

任何在绝对温度以上的物体都会辐射，其辐射的亮度和频率取决于物体在微观尺度上的组成结构。为了分析热辐射，我们需要定义一个标准的物体——黑体 (black body)：最理想的物体是一个完美的吸收者，所以它也是一个完美的辐射者。对于黑体， $A(\nu, T) = 1$ ，所以  $f(\nu, T) = E(\nu, T)$ 。测量黑体的辐射本领  $E(\nu, T)$  就可以帮助我们测量与物体特性无关的普适函数。这个普适函数可以告诉我们物质内部的细致结构——例如物质和辐射相互作用是否可以用振动模式来解释等。因为  $f(\nu, T)$  与具体物体无关，所以人们可以从第一原理出发计算它。特别需要指出的是，与一般物体不同，黑体可以吸收所有频率的辐射，可以被用来研究低频到高频（红外到紫外）所有辐射的性质。

但现实生活中，我们怎么样才能制造一个完美的吸收者哪？1859 年基尔霍夫想到了一个绝妙的想法：“在一个大箱子侧面打一个小洞，这个大箱子就是一个非常好的吸收者，因为任何穿过小洞进入到箱子中的光都会发生多次折射，最终被箱子吸收。多次反射后在从小洞中射出的概率非常小。如果我们采用逆向思维，在热炉侧面开一个小洞，那么这个小洞将发出辐射，所以这个小洞就是一个非常接近完美辐射者的辐射源。”在基尔霍夫正式提出了“黑体辐射”一词（1862 年）后，“壁炉”就成为了 19 世纪下半叶的物理科学前沿之一。实验物理学家按照基尔霍夫的空腔辐射想法设计各种实验，双眼通红地盯着火炉测量辐射光的能量（频率）与温度的依赖关系。所有这些努力最终在 40 年后开花结果——它成为量子力学诞生的摇篮。

其实，黑体辐射研究有着深刻的社会背景，它的直接驱动力是工业革命的需要。19 世纪，欧洲的钢铁工业迅速发展，冶炼过程中需要用科学的方法进行精密的控制。铁块辐射是一个典型的黑体辐射，深入理解黑体辐射问题可以更好地帮助钢铁工业——这正是科技推动生产力的典型例子。

### ◆ Stefan-Boltzmann 定律和 Wien 位移定律

1879 年 Stefan 观测到：“单位时间内，黑体的单位面积所辐射能量和黑体温度  $T$  的四次方成正比”，即

$$\int \rho(\nu, T) d\nu = \sigma T^4, \quad \sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ J}/(\text{K}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2). \quad (2.1.2)$$

五年后，玻尔兹曼尝试将热力学原理应用于黑体辐射问题。他将黑体辐射问题理想化成一个充满电磁波的箱子，利用麦克斯韦方程组将压强和电磁能量密度联系起来后，通过经典热力学推导出此  $T^4$  依赖关系。

当热炉温度变化时，它发出最大亮度的辐射所对应的频率也随温度变化。例如铁匠打制铁棍。将铁棍在火炉上加热，当温度为 900K 左右时，铁棍会变成深红色——这是最低频率的可见光。当温度进一步升高时，铁棍会逐渐变为橙色，之后变回黄






色，最终在 10000K 左右变为蓝色。1893 年维恩 (Wien) 采用玻尔兹曼理想化模型，通过热力学理论推导出维恩位移定律。在此之前美国天文学家 Langley 已经半定量地观测到这条定律了。维恩位移定律告诉我们，黑体辐射最大亮度所对应的频率随着温度升高而升高。

### Theorem 2.2 维恩位移定理

在给定温度  $T_0$  时，黑体辐射能量密度分布  $\rho(\lambda, T_0)$  存在一个最大值，并且这个最大值所对应的波长  $\lambda_0$  和温度  $T_0$  的乘积是常数， $\lambda_0 \cdot T_0 = 0.2898 \times 10^{-2} K \cdot m$ 。

 维恩位移定律对于我们使用太阳能至关重要。在制造温室时，我们需要选择特殊的材料使可见光透过，但不让红外光穿透，这样就可以将太阳能保留在温室中。

### ◆ 黑体辐射定律和普朗克公式

到了 1890 年，实验技术的改进使得人们可以精确测量黑体辐射的能谱。1895 年维恩和 Lummer 在全封闭的热炉壁上打了一个小洞，从小洞中出射的辐射光将通过一个格栅。此格栅将不同频率或波长的辐射光透射到格栅后屏幕的不同位置。一个探测器沿着屏幕上下移动来探测不同频率区间的辐射光能量。这里所描述的仅仅是实验方案的核心所在，真正的实验是异常复杂的；例如，为了测量非常难测的极低频红外光谱，维恩必须通过一系列精巧的验设计将频率略高一点的红外光去除掉。1896 年维恩又基于热力学普适理论和数据提出一个两参数的经验公式

$$\rho(\nu, T) d\nu = c_1 \nu^3 \exp\left(-\frac{c_2 \nu}{T}\right) d\nu, \quad (2.1.3)$$

但这个公式仅适用于短波 (大  $\nu$ )，并不适用于长波 (小  $\nu$ )。

1900 年在普朗克提出他的公式之前的几个月，Rayleigh 爵士 (John William Strutt) 使用经典电动力学推导黑体辐射公式<sup>2</sup>。黑体腔内密布电磁波，遵从麦克斯韦方程组。因为黑体是导体，所以这些电磁波还需要满足边界条件：黑体内腔表面处电场为零。黑体内腔壁内的电荷振荡将发出辐射电磁波。这些电磁波满足驻波条件。和那些含混不清的黑体内壁的谐振子假设比起来，黑体腔内的电磁驻波图像显得异常清晰、干净。瑞利采用这种简化模型是一点都不奇怪的，因为 25 年前他就用同样的模型解决了在立方室内声音的驻波问题。

经典统计力学的一个核心结论就是能均分定理：“在给定温度  $T$  的热力学平衡态下，物体的每一个自由度都对应于一个平均能量  $k_B T/2$ ，其中  $k_B$  为玻尔兹曼常数”。所以自由分子气体的动能是  $3k_B T/2$ ，每一个运动方向的自由度都对应着动能  $k_B T/2$ ，而简谐振子系统的每个谐振子的对应于一个方向的平均能量是  $k_B T$  (其中  $k_B T/2$  是动能， $k_B T/2$  是势能)。假设微观黑体辐射也遵从能均分定理，只要计算出黑体腔内

2. J. W. Strutt, Verh. d. deutsch. phys. Ges. 2, 65 (1900).



辐射的自由度数目后，就可以得到黑体辐射的能量密度了。瑞利将黑体腔内辐射看做简谐振子，在利用周期性边界条件得到驻波的简谐振子波函数

$$\psi(x) \sim e^{i\vec{q}\cdot\vec{x}}, \quad \vec{q} = \frac{2\pi}{L}\vec{n}, \quad (2.1.4)$$

其中  $\vec{n} = (n, m, l)$  是矢量。每一个振动模式的波长为  $\lambda = 2\pi/|\vec{q}|$ ，频率为

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{|\vec{q}|}{2\pi}c = \frac{|\vec{n}|}{L}c. \quad (2.1.5)$$

这样黑体腔内辐射在  $(\nu, \nu + d\nu)$  之间的振动模式密度为

$$N(\nu)d\nu = 2 \times 4\pi|\vec{n}|^2 d|\vec{n}| = 8\pi\left(\frac{L}{c}\right)^3 \nu^2 d\nu, \quad (2.1.6)$$

其中一个因子“2”代表电磁波具有两种极化自由度。统计力学的能均分定理告诉我们，每一个振动模式所对应的能量为  $\bar{E}(T) = k_B T$ ，所以黑体辐射能量密度为

$$\rho(\nu, T)d\nu = \frac{\bar{E}(T)N(\nu)d\nu}{L^3} = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2 d\nu. \quad (2.1.7)$$

1905 年金斯 (Jeans) 修正了瑞利文章中的大量错误，但最重要的结果  $\rho(\nu, T)d\nu \sim \nu^2 d\nu$  还是保持不变。后人将上面公式称作为瑞利-金斯公式。

瑞利-金斯公式在低频时工作非常好，给出了  $\nu^2$  依赖关系，但在高频部分和实验完全不符合。因为  $\rho(\nu) \sim \nu^2$  表明，黑体辐射在高频部分（高能区）密度大，黑体将会在瞬间将所有能量都辐射掉。1911 年保罗·埃伦费斯特将之称作为“紫外灾难” (ultraviolet catastrophe) 来形容经典理论的困境。这个灾难来源于黑体腔内电磁波有无限多的振动模式。为了得到有限的能量密度分布函数，高频端的辐射必须要有一个截断或者有另外一个物理机制修正高频的振动模式。

瑞利-金斯公式也无法解释实验观测到黑体辐射的颜色随温度而变化（即维恩位移定律）。从实验观测上看，当热炉加热时，我们首先观测到红光，之后才是黄光等高频辐射。这说明高频振子在低温时没有得到激发，因为黑体腔内的能量是有限的，低温时黑体腔内没有足够能量去激发高频辐射。非常明显，**经典统计物理的能均分定理并不适用于黑体辐射过程**，但什么地方出错了哪？

在 1900 年，人们已经有两套相互矛盾的黑体辐射公式——(1) 维恩公式；(2) 瑞利-金斯公式。维恩公式在高频处工作非常好，但无法解释低频物理；瑞利-金斯公式在低频处工作，但无法解释高频。那么有没有可能找到一个公式同时解释低频和高频哪？这正是普朗克研究黑体辐射的动机。因为维恩公式在高频处工作的非常好，所以维恩公式中的指数函数形式应该予以保留，它也是得到能量密度分布曲线的拐点的关键所在。另一方面，瑞利-金斯公式在低频处工作， $\nu^2$  依赖关系告诉我们低频处的辐射出是自由场。注意，这个平方关系来源于经典电磁场振动模式密度。那么中间区域



怎么办哪？虽然不清楚黑体辐射背后的物理机制，普朗克利用插值法得到一个两参数的黑体辐射公式<sup>3</sup>：

$$\rho(\nu, T)d\nu = \frac{c_1 \nu^3}{\exp(c_2 \nu/T) - 1} d\nu, \quad (2.1.8)$$

其中  $c_1$  和  $c_2$  是经验参数。这个简单公式和实验符合的非常好，这绝非偶然，在它背后一定隐藏着非常重要的物理学规律。六个星期之后，更准确地讲，在 1900 年 12 月 4 日<sup>4</sup>普朗克基于如下两个假设推导出他之前报告的拟合公式：

1. Radiation was the same as if it were in equilibrium with a large number of charged oscillators with different frequencies

⇒ 态密度  $\propto \nu^2 d\nu$ ;

2. The energy of any oscillator of frequency  $\nu$  being an integer multiple of  $h\nu$

⇒  $E = h\nu$  (这给出了另外一个  $\nu$ ，同时也解决了能均分定理疑难)。

普朗克的第一个假设实质上是构造了一个黑体辐射的理想化模型。他将黑体辐射想象为一个封闭系统，在此封闭系统内壁表面上存在着带电粒子，这些带电粒子不同频率的振动发出辐射，而且这些辐射和黑体内部的辐射处于热平衡状态。在这个假设下，黑体内部辐射可以简化为黑体腔内的驻波，其处于  $(\nu, \nu + d\nu)$  间隔的状态密度正比于  $\nu^2 d\nu$ 。这样，普朗克将他的拟合公式分解为两部分：

$$\rho(\nu, T)d\nu = \frac{c_1 \nu^3 d\nu}{\exp(c_2 \nu/T) - 1} = \frac{k_B c_2 \nu}{\exp\left(\frac{k_B c_2 \nu}{k_B T}\right) - 1} \times \frac{c_1}{k_B c_2} \nu^2 d\nu, \quad (2.1.9)$$

其中第一项是频率为  $\nu$  的电磁辐射的平均能量  $\varepsilon_\nu$ ，而第二项为态密度。这样普朗克将两个经验参数分离开。可以进一步将  $\varepsilon_\nu$  改写为

$$\varepsilon_\nu = \frac{k_B c_2 \nu}{\exp(k_B c_2 \nu / k_B T) - 1} = -\frac{d}{d\beta} \ln \left[ 1 - \exp(-\beta k_B c_2 \nu) \right], \quad \beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (2.1.10)$$

将上式和统计力学中的平均能量公式

$$\langle E \rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln \mathcal{Z} = -\frac{d}{d\beta} \ln \left( \sum_{\varepsilon} e^{-\beta \varepsilon} \right) = \frac{\sum_{\varepsilon} \varepsilon e^{-\beta \varepsilon}}{\sum_{\varepsilon} e^{-\beta \varepsilon}} \quad (2.1.11)$$

对比后可得，黑体辐射的统计配分函数为

$$\ln \mathcal{Z} = -\ln(1 - e^{-\beta k_B c_2 \nu}) = \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta k_B c_2 \nu}}, \quad (2.1.12)$$

即，频率为  $\nu$  的驻波配分函数为

$$\mathcal{Z}(\nu) = \frac{1}{1 - e^{-\beta k_B c_2 \nu}} = 1 + e^{-\beta k_B c_2 \nu} + e^{-2\beta k_B c_2 \nu} + \dots$$

3. 普朗克在德国物理协会上报告这个公式，发表在 Verh. d. deutsch. phys. Ges. 2, 202 (1900)。

4. 普朗克的工作发表在 Verh. d. deutsch. phys. Ges. 2, 237 (1900)。1919 年索末菲在他的《原子构造和光谱线》一书中最早将 1900 年 12 月 14 日称为“量子理论的诞辰”，后来的科学史家们将这一天定为了量子的誕生日。



$$= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta k_B c_2 \nu}. \quad (2.1.13)$$

这就意味着黑体腔内频率为  $\nu$  的电磁辐射的能量是分立的，并且这些能量是最小单位  $\varepsilon_\nu = h\nu$  的整数倍——这正是普朗克第二个假设。普朗克得到了常数

$$h = k_B c_2,$$

后人命名为普朗克常数。但普朗克本人并不知道这个常数是什么，有什么意义。爱因斯坦在 1905 年注意到普朗克公式的低频极限 ( $\nu \rightarrow 0$ ) 和瑞利-金斯公式相同，从而得到  $c_1/c_2 = 8\pi k_B/c^3$ ，将另外一个经验参数也固定下来，

$$c_1 = 8\pi k_B c_2 / c^3 = 8\pi h / c^3.$$

这样就得到了大家所熟悉的普朗克公式，


$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} d\nu. \quad (2.1.14)$$

普朗克黑体辐射公式中除辐射频率和温度外，仅包含物理学常数  $c$  和  $h$ ，因此它是与具体物性无关的普适函数。这也正是我们一开始定义黑体的目的所在。我们也可以将上述的黑体辐射能谱用波长和温度来表示。因为电磁辐射速度为光速  $c$ ，辐射的波长和频率之间关系为  $\lambda = c/\nu$ 。变换频率为波长的雅克比因子为

$$d\nu = \left| \frac{d\nu}{d\lambda} \right| d\lambda = \left| \frac{d(c/\lambda)}{d\lambda} \right| d\lambda = \frac{c}{\lambda^2} d\lambda, \quad (2.1.15)$$

所以  $\rho(\nu, T)$  和  $\rho(\lambda, T)$  之间转换关系为

$$\rho(\lambda, T) = \frac{\nu^2}{c} \rho(\nu, T) = \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k_B T \lambda}\right) - 1}. \quad (2.1.16)$$

 有趣的是，普朗克在他文章没有提到能均分定理，这是因为当时人们已经知道能均分定理有问题，无法解释固体比热容问题。事实上，普朗克甚至不确定是否存在原子，他甚至比较倾向没有原子。即使原子论的孤独角斗士——玻尔兹曼——也不太清楚荷电振子是如何同电磁辐射达到平衡的。

普朗克公式在高频极限和低频极限下可以分别得到维恩公式和瑞利-金斯公式。当  $\nu \rightarrow \infty$  时， $e^{h\nu/k_B T} \gg 1$ ，这样就很容易得到维恩公式

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-h\nu/k_B T} d\nu. \quad (2.1.17)$$

当  $\nu \rightarrow 0$  时，更严格的极限条件是  $h\nu \ll k_B T$ （热运动能量远远大于黑体壁内振子能够吸收辐射的量子），

$$e^{h\nu/k_B T} \simeq 1 + \frac{h\nu}{k_B T} + O(\nu^2), \quad (2.1.18)$$





所以

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{1 + \frac{h\nu}{k_B T} - 1 + O(\nu^2)} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T d\nu. \quad (2.1.19)$$

此时因为热动能远大于壁内振子可以吸收的量子，所以所有的壁内振子的振动模式都被激发，从而使能均分定理适用。另外，低频极限下能量密度分布函数中不包含普朗克常数，说明这是经典物理的结果。

普朗克公式可以定性地解释维恩位移定律。黑体内腔壁内振子从黑体内部分子附近的热振动中获得能量，一般而言，这种热振动的能量大小在  $\sim k_B T$  级别上。按照经典统计物理，分子热振动态处于高能级的概率是指数衰减的， $\sim e^{-E/k_B T}$ 。这就意味着，如果黑体腔内壁内振子只能吸收量子  $h\nu$ ，那么在  $k_B T \ll h\nu$  时，这些壁内振子就很难吸收热能量  $k_B T$ ，从而无法激发来发出辐射。另一方面，在热炉中的驻波振动模式密度正比于频率平方， $\rho(\nu) \sim \nu^2$ ，所以当  $h\nu \ll k_B T$  时驻波振动模式非常少，对于辐射贡献也小。综上所述，黑体辐射的最大亮度处所对应的辐射频率应该满足

$$h\nu \sim k_B T. \quad (2.1.20)$$

温度升高时能量密度分布极值点对应的频率位置也要升高，辐射颜色会从红变为蓝色。

普朗克仅仅认为：物质和辐射之间的能量交换不是以连续方式进行的，而是量子化的，但辐射场本身是连续额的。这就像我们在超市买酱油，酱油是连续的，但超市只能一瓶瓶销售。在普朗克提出黑体辐射公式后的几年内，人们并没有意识到量子的重要意义。虽然量子假设可以导出已被广泛公认的普朗克公式，但量子假设被视作为一个临时性的、过渡性的漂亮技术，人们相信一定有办法将黑体辐射公式重新纳入到经典物理框架中。关于大家对他的理论的看法，普朗克并不觉得沮丧，因为他本人也不相信量子假设。另外一点是，普朗克得到黑体辐射公式的方法非常冗长、晦涩难懂，甚至普朗克在论文的不同部分做了完全相悖的假设。

爱因斯坦对普朗克的推导感到非常困惑，普朗克首先假定黑体腔壁谐振子和辐射之间存在经典相互作用，但最后又论证这个相互作用和经典物理完全不一样，只能一份份的发射辐射。这是自相矛盾的。然而普朗克公式和实验符合的非常好，它一定是对的，所以普朗克的推导过程中一定有某个关键保证了这个公式的正确性，而且这个关键的地方绝对不会依赖于黑体腔壁谐振子和辐射之间的具体相互作用形式。通过将高频处的黑体辐射公式 ( $h\nu \gg k_B T$ )

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2 h\nu}{c^3} e^{-h\nu/k_B T} \quad (2.1.21)$$


和经典统计力学中原子气体的能量密度公式作比较，

$$f(E) = \left[ 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \nu^2 \right] E e^{-E/k_B T} \quad (2.1.22)$$





作比较，爱因斯坦得出结论：“与普朗克所猜想不同的，能量量子并非是黑体腔壁谐振子的特殊性质。黑体腔内的辐射自己本身的能量是量子化的（一份份的）”。不得不说，和黑体腔壁谐振子的含混不清假设相比，光量子的图像要干净多了。

 真正将爱因斯坦光量子 and 普朗克黑体辐射公式连接起来的是 Hendrik Lorentz。1910 年洛伦兹使用 Gibbs 系综统计计算了黑体辐射的平均能量，得到了上述的普朗克黑体辐射公式。洛伦兹的工作发表在 Phys. Z. 11m 1234 (1910) 上。

### 2.1.2 光电效应

人们不相信普朗克能量子假设的另外一个原因是：黑体辐射实验是一个间接实验，人们没有直接观测到热炉和辐射之间的相互作用。当爱因斯坦将光量子假设和光电效应联系起来时，所有的疑惑都迎刃而解了。

光电效应最早是赫兹观测到的。麦克斯韦在 1865 年建立的电磁理论的最特殊的理论预言是以光速传播的电磁波，并且光也是电磁波。在 1886 年赫兹观测到电磁波，从而证实了麦克斯韦电磁理论。他的实验是首先在一个电磁线圈产生电火花，这个电火花会伴随着电磁波辐射，当电磁波传播到另外一个电线圈时也会产生电火花。实验的困难是如何探测或观测在第二个线圈产生的小火花。在试图改善火花识别技术时，赫兹发现了将紫外光照射到金属表面上会产生电火花，但当时赫兹并不知道原因。经过数月的探索，1887 年赫兹总结道：“... I confine myself at present to communicating the results obtained, without attempting any theory respecting the manner in which the observed phenomena are brought about”。这个谜团直到 1899 年汤姆逊发现紫外光可以从金属中打出电子来才解开。

但当时人们没有想到光量子，而是试图用经典电磁理论解释此现象：“阴极原子中包含电子，这些电子在外电磁场中受迫振动。最终部分电子变得松散，摆脱阴极束缚而发生出来（注意，当时人们并不清楚金属的原子结构）”。这种解释听起来也合情合理。根据这种解释，出射电子的数目和速度应该依赖于入射光的强度和频率（颜色）。增加光强度将会更加剧烈地晃动电子，从而导致更多的电子以更大的速度出射；增加入射光频率将更加快速地晃动电子，从而使电子更迅速地出射。如果入射非常暗的光，那么应该需要更长的时间才可以看见电子出射。

1902 年李纳德 (Lenard) 采用不同频率和强度入射光进行光电效应实验。实验装置如书上所示。Lenard 用光照到发射金属板上，并用另外一个金属板收集入射光所打出来的电子。为了测量这些电子能量，Lenard 在发射金属板和收集板中间加了负电压来阻碍电子到达收集板。他定义阻碍所有电子到达的电压为阻断电压  $V_{\text{stop}}$ 。如果经典物理解释是正确的，那么出射电子动能依赖于入射光强度，这必然导致阻断电压要依赖于入射光强度。然而，实验结果出人意外，Lenard 发现  $V_{\text{stop}}$  与入射光强度没有任何关系。虽然增加强度可以使出射电子数目增加，但并不影响阻断电压。这说



明出射电子动能与入射光强度无关。当调节入射光颜色（频率）时，Lenard 发现出射电子能量依赖于入射光颜色——波长越短的光打出的电子能量越大。注意：这个结论仅仅是定性的，因为当时实验技术所限，电子能量是无法多次重复测量的。电子能量测量非常依赖于发射金属板表面的氧化状态。即便在当时最好的真空管内，金属表面也会在十分钟左右出现显著的氧化。出射电子分布在金属表面，当金属氧化时这些电子的束缚行为还要依赖于金属和氧原子的混合性质。氧化金属和未氧化金属的出射电子能量是不同的。

1905 年爱因斯坦给出了一个非常简单的解释，并凭此获得了 1925 年诺贝尔奖。他认为入射光的能量是量子化的，其能量为  $h\nu$  ( $\nu$  是频率)，也就是说，辐射本身就是能量为  $h\nu$ 、速度为  $c$  的粒子。发生光电效应时，每一个光量子都被一个电子吸收，其中部分能量被电子用来摆脱金属的束缚，称作为逸出功 ( $W$ )。所以出射电子的能量是

$$E = h\nu - W. \quad (2.1.23)$$

当电子能量无法克服外加的阻断电压时，电子就无法到达收集板。此时有

$$eV_{\text{stop}} = h\nu - W. \quad (2.1.24)$$

使用不同频率的光照射并测量与之相应的阻断电压，人们就可以普朗克常数和电荷的比值，

$$\frac{h}{e} = \frac{V_{\text{stop}}^1 - V_{\text{stop}}^2}{\nu_1 - \nu_2}. \quad (2.1.25)$$

如果我们接受爱因斯坦理论，那么我们就有了另外一个完全独立的测量普朗克常数的方法。美国物理学家罗伯特·密立根 (Robert Millikan) 根本不相信爱因斯坦的理论，他认为爱因斯坦理论是对光波动理论的一个挑战。为了证明爱因斯坦是错的，密立根花了整整 10 年时间 (1905-1916) 在光电效应实验上，甚至设计了在真空管内清洗金属表面的技术。密立根是个非常有毅力的科学家，但非常遗憾的是，他最终得到了一个非常令他失望的结果——他完美地验证爱因斯坦的理论，甚至将普朗克常数的测量误差减至小于 0.5%<sup>5</sup>。正所谓“失之东隅，收之桑榆”，密立根因为这一系列工作最终获得了 1923 的诺贝尔物理学奖 (“for his work on the elementary charge of electricity and on the photoelectric effect”)。做科研工作选题很重要，但天道酬勤，更重要的是要将工作做到极致！



光电效应中测量出射电子能量和测量黑体辐射能量谱都可以给出普朗克常数，而且两个独立实验得到的普朗克常数是相符的， $\sim 6.6 \times 10^{-34} \text{Joule} \cdot \text{Sec}$ 。这个常数代表着电磁辐射的普遍性质，而且也被后来的康普顿 (Compton) 实验所证实。

5. R. Millikan, Phys. Rev. 7 (355), 1916.



### 2.1.3 康普顿散射实验

虽然密立根花费 10 年时间来“验证”爱因斯坦光量子假设，但光电效应实验也是间接地支持光量子假设。特别是，光电效应仅仅验证了光量子能量量子化。如果电磁辐射确实具有“粒子”性，那么光量子也应该有动量，并且光量子的能量和动量之间关系要保证光量子是无质量的。这是因为所有的实验都告诉我们电磁相互作用是长程力，需要相互作用的传播子——光量子——没有质量。狭义相对论告诉我们，光量子的能量和动量为

$$E = h\nu = \hbar\omega, \quad \vec{p} = \frac{h\nu}{c}\vec{n} = \frac{h}{\lambda}\vec{n} = \hbar\vec{k}, \quad (2.1.26)$$

其中  $\vec{n}$  为描述光量子运动方向的单位矢量， $\vec{k}$  是波矢

$$\vec{k} = \frac{2\pi\nu}{c}\vec{n} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{n}. \quad (2.1.27)$$

注意：(1)  $|\vec{p}| = E/c$  是光量子无质量的要求， $m_\gamma^2 c^4 = E^2 - p^2 c^2 = 0$ ；(2) 普朗克常数是联系光量子的粒子性  $(E, \vec{p})$  和波动性  $(\omega, \vec{k})$  的标度因子 (scaling factor)。

如果要验证光量子具有“粒子”性，那么我们必须通过实验真正检验到光量子的动量。这就是康普顿散射实验——证实光粒子性的一锤定音工作。1922 至 1923 年期间，康普顿将高频的 X 射线照射到金属表面，因为 X 射线光量子的能量  $h\nu$  远远大于金属的逸出功，所以我们可以将金属内的电子视作为自由粒子。我们也可用如下图像来解释：“入射光量子的频率非常高、波长非常小，它的“分辨率”也高，从而可以看到小尺度上的物理对象；当入射光波长非常长时，入射光“看到”整个金属中的自由电子，那么这些电子就在入射光的电磁场作用下振荡并发出辐射，这就是在上一节中提到的金属反光现象”。康普顿散射在非常短的时间内完成 ( $t_s < 10^{-10}$  秒)，整个散射可视作为入射 X 射线光量子 and 自由静止电子之间发生的弹性散射。整个散射过程都是通过电磁相互作用发生的，但因为散射时间非常短，和这个实验探测时间相比可以忽略，所以我们可以使用经典力学中的弹性碰撞来计算康普顿散射的空间分布。

假设散射过程中能量和动量是严格守恒的（注意，能动量守恒定律仅仅是在宏观物理过程中得到验证），那么入射 X 射线的部分能量会传递给静止的电子，从而导致散射的 X 射线的频率减少、波长增大。电子获得能量越多，反射 X 射线的波长就越大。考虑特殊情况，入射 X 射线被完全反射，即反射 X 射线运动方向和入射 X 射线相反，散射后电子沿着入射 X 射线方向运动。设反射 X 射线的频率为  $\nu'$ ，有动量守恒可得，散射后电子动量为

$$p_e = \frac{h\nu}{c} + \frac{h\nu'}{c}; \quad (2.1.28)$$

能量守恒给出

$$h\nu + m_e c^2 = h\nu' + \sqrt{m_e^2 c^4 + \left(\frac{h\nu}{c} + \frac{h\nu'}{c}\right)^2 c^2}, \quad (2.1.29)$$



其中  $m_e$  是电子质量。从能量守恒和动量守恒关系中，我们可以解除反射 X 射线的频率为

$$\nu' = \nu \frac{m_e c^2}{2h\nu + m_e c^2}. \quad (2.1.30)$$

通常人们采用入射 X 射线波长  $\lambda = c/\nu$  和反射 X 射线波长  $\lambda'$ ,

$$\lambda' = \lambda + 2 \frac{h}{m_e c}, \quad (2.1.31)$$

其中  $\frac{h}{m_e c} = 2.425 \times 10^{-10} \text{cm}$  被称作为电子的康普顿波长。将上式中的数字“2”替换为  $(1 - \cos \theta)$  就可以得到一般散射角度的康普顿散射公式：

$$\lambda' = \lambda + \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta). \quad (2.1.32)$$

其中  $\theta$  角定义为散射光子方向和入射光子方向的夹角。

康普顿实验的重要意义在于：(1) 它验证了普朗克-爱因斯坦关系 ( $E = \hbar\omega$ )；(2) 证明了光量子的微粒性，但并没有排除光量子的波动性；(3) 首次在微观散射过程中证实了能量-动量守恒是严格成立的，并不是像人们猜测的，在微观世界中，能量-动量的平均值是守恒的，但有可能在单个散射过程中破坏。

任何物理过程都遵守能量和动量守恒，在今天看来似乎是不言自明的，但历史上有许多著名的物理学家都曾经质疑过这一点。例如，玻尔就一直对微观尺度上能量动量守恒持怀疑态度。在 1911 年 Lise Meitner 和 Otto Hahn 测量到  $\beta$  衰变过程产生的电子具有连续分布的能量，这和“1 到 2” ( $a \rightarrow b + c$ ) 的过程等能量动量守恒相矛盾。玻尔写了一篇文章阐述在微观尺度上能量和动量有可能是不守恒的。1930 年泡利认为  $\beta$  衰变过程并不是一个“1 到 2”衰变过程，而是“1 到 3”衰变过程，引入不可见的中微子解释了这个问题。

1926 年化学家 G. N. Lewis 给光量子取名为“光子” (photon) (Nature, Dec 18, 1926)。





## 2.2 原子模型和德布罗意物质波

- 元素的光谱线（标志频率）
- 原子模型
- 卢瑟福散射实验
- 玻尔模型
- 弗兰克-赫兹实验
- 斯特恩-盖拉赫实验
- 德布罗意物质波
- 玻尔-索末菲量子化条件
- 戴维森-葛莫实验和汤姆逊实验

### 2.2.1 元素的光谱线

1835 年法国著名哲学家奥古斯特·孔德 (Auguste Comte, 社会学和实证主义的创始者) 写到: “我们只能知道星体的存在与否、它们大小尺寸和放射能力等, 但我们无法确定它们的化学组成或者它们的密度, 因为我们无法到这些星球上去实地探测。” 然而, 自然界明显对我们是非常慷慨的。虽然我们无法到遥远星体上实地测量, 但我们可以观测到这些星体发出的光谱, 而这些光谱蕴含了星体组分的详细信息。因为热原子气体可以辐射和吸收光, 这些光的频率  $\nu$  是固定的而且依赖于原子特性, 所以原子光谱线是识别原子性质的“指纹”, 是一个非常有用的化学分析工具。

1853 年, Anders Angstrom (瑞典的 Uppsala) 首先观测到氢原子光谱。在 1855 年至 1863 年期间, 化学家布森 (Bunsen) 和基尔霍夫做了一系列系统的光谱测量。即便以今天实验水平来看, 布森和基尔霍夫的工作都是高水准的。他们测量了上千种光谱, 精度达到了万分之一。他们发现了新元素: rubidium 和 cesium。他们的方法还被用来发现其他 15 种新元素。

虽然人们已经利用这些光谱线得到许多重要的科学发现, 但没有人明白这些原子为什么辐射出这些谱线。这些光谱线意味着原子可能具有内部结构, 但当时人们并不确定原子的存在。1852 年 Stokes 提出, 这些光谱有可能是由于分子 (当时分子含义也包含了原子) 的振动引起的。1875 年麦克斯韦仔细研究了原子为产生各种光谱必须具有的各种可能的内部运动或振动等, 他发现原子内部必须要有非常多的自由度才能够解释那些让人眼花缭乱的光谱。然而, 固体比热容的测量结果直接否决这种可能性, 因为在固体加热时这些振动模式会吸收热量的。

毫无疑问, 如果一个给定原子的所有光谱线模式都被分辨出来, 那么它就有可能为人们探索原子内部结构提供启示, 甚至可以启发人们构造具体的原子模型来解释这些光谱。1860 年之后人们越来越重视光谱数据分析。最重要的发现来自于一个瑞士的女子学校的数学和拉丁语教师巴尔默 (Johann Balmer)。他将注意力集中在氢原子 (最轻的原子), 因为氢原子看起来最有可能是原子。在文章中, 巴尔默写道: “在我看来, 与其他任何原子相比, 氢原子更有可能打开通往物质深层次结构的窗户”。Angstrom 已经测量到 4 个可见光谱, 其波长分别为

$$6562.10\text{\AA}, 4860.74\text{\AA}, 4340.1\text{\AA}, 4101.2\text{\AA}, \quad (2.2.1)$$





其中  $\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$ 。令人难以置信的是，巴尔默居然找到这 4 个谱线中存在的规律，

$$\lambda = b \left( \frac{n^2}{n^2 - 4} \right), \quad (2.2.2)$$

其中  $b = 3645.6\text{Å}$  且  $n = 3, 4, 5, 6$ 。这太神奇了！我无法想象当年巴尔默是如何猜到这个公式。巴尔默还建议，有可能还存在着对于  $n = 7, 8$  的其他红外谱线。事实上，有些谱线当时已经被观测到了，只不过巴尔默并不知道而已。他甚至还建议，可以将 4 替换成 9, 16, 25 等，虽然他的猜测是正确的，但这些红外光谱一直到 20 世纪初才被观测到。将 4 换成 1 所产生的各种紫外光谱也一直到 20 世纪初才测到。

有时候，一个公式的正确表述方式能够更清晰地揭示其物理含义。1888 年 Rydberg 将巴尔默公式改写作

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (2.2.3)$$

其中  $n$  和  $m$  都是整数， $R_H = 109737\text{cm}^{-1}$  被称作为 Rydberg 常数。1905 年 Ritz 还发现一个有趣的光谱线组合规律 (Rydberg-Ritz rule): “同一光谱的两条谱线的频率之和或之差所对应的谱线也往往出现在这个光谱中”，这说明原子内部有更复杂的结构。这条组合定律引导海森堡发现著名的矩阵力学。

Rydberg 公式告诉我们光谱线波长倒数是两个毫无关联的正整数级数  $1/n^2$  之差，这其中必然有我们所不知的物理规律。时至今日，当我们审视这个公式时，我们不得不对大自然的精巧设计感到震撼。Rydberg 常数的出现令人们大吃一惊。物理学规律描述的是不同量纲的物理量之间的动力学关系，例如  $G = mg$ 。Rydberg 常数具有长度量纲，它刻画了原子层面上的量尺的刻度。但它肯定不是刻画动力学规律的基本常数，一定可以表示为其他物理学常数的组合。找到正确的组合形式可以帮助我们了解更深层次的物理学规律。这正是玻尔工作的意义。

### 2.2.2 原子模型

在 1890 年左右，物理学界有个非常奇怪现象：虽然无人知晓原子的物理图像，但绝大部分物理学家都相信原子是存在的。原子应该不是传统意义上的微小固体，因为我们总可以在适当条件下对原子施力来打碎它或者令其发生特殊的化学反应。随着电子的发现，人们相信氢原子中应该包含“一个”电子，因为氢原子是元素周期表中第一个元素。但人们无法解释原子的基本性质——它的“永久性”(permanence)。原子的电中性要求原子内部一定还有未知的正电荷物质。但不幸的是，电磁相互作用——当时已知的微观世界中唯一的相互作用——是无法得到一个稳定的原子。例如，仅凭静态电磁力是无法将这些正电荷物质和电子结合在一起并稳定存在。1842 年数学家 Samuel Earnshaw 用严格的数学方法证明了：“置于静电场中的电荷，在没有其他外力作用时，不可能处于平衡态”，所以通过静电场结合在一起的多体系统是亚稳态，无法长时间稳定存在。另一方面，如果正电荷物质和电子通过电磁相互作用结合



的话，原子也不会稳定，因为麦克斯韦已经证明了圆周运动的电子会辐射出能量，这必然导致原子塌缩。

有的同学或许已经听说过汤姆逊的“布丁模型”，又称为“枣糕模型”。大部分教科书上列举“布丁模型”都是为了说明卢瑟福散射实验的重要意义，但并没有说明当时汤姆逊提出这个模型的背景，而且也没有说明为什么这个“错误”的模型会引起物理学家的关注和重视。从今日学生的角度来看，教科书的任何物理理论都是合理和异常简单的，似乎不需要多少努力就可以猜测或推导出来，而重要的革命性的新理论似乎又难以揣摩。如果回顾一下科学发展史，我们会发现其实历史上每一个时期都是类似的——自然界永远都是将其运行规律深深掩藏在种种谜团和疑惑背后。在这些谜团面前，物理学家往往像无头苍蝇一样四处撞壁。物理学家会根据当时的各种实验现象和理论工具来做出最佳的猜测，这些猜测大部分都以失败而告终，最终被淹没在故纸堆中。但值得指出，这些努力其实并没有失败，无论被实验验证或否定，所有的科学尝试对我们得以找到正确方向是极其重要的。汤姆逊的“布丁模型”就是众多失败模型之一，但它的构造过程是非常曲折和吸引人的。

#### ◆ 早期的原子模型

1867年 William Thomson (也即 Kelvin 爵士<sup>6</sup>) 首先构造了一个原子模型。1958年亥姆赫兹 (Helmholtz) 在一篇关于“涡旋”的工作中指出：“理想流体中一个涡旋线始终有相同粒子组成，并且一直保持为环形，不被破坏。不同的涡旋还可以形成不同的组合，例如沿同一方向传播的涡旋相互吸引”。现实生活中，熟练的“老烟枪”吐出的连环烟圈就是一个涡旋的例子。汤姆逊在亥姆赫兹工作的启发下，构造了一个原子的涡旋模型。当然，在空气这样的非理想流体中，涡旋仅能短暂存在，所以 Helmholtz 关于涡旋稳定的数学理论仅仅是一个近似而已。但 Kelvin 非常兴奋，因为当时人们认为自然界中存在以太 (ether)<sup>7</sup>，而以太被认为是理想流体，以太中的涡旋可以永久存在。这个想法让当时的所有人都非常兴奋。但 1897年另外一个 Thomson (J. J. Thomson<sup>8</sup>) 发现了电子，而电子明显是所有原子中的组分，所以涡旋模型不再吸引人，而非涡旋模型开始逐渐引人注目。

1878年 Alfred Mayer 提出一个实验方法描述他对“分子中原子分布”的理解。他将相同磁化的细针穿过软木，并将这些磁针放入水中，使这些磁针的北极都超出水面相同高度。这样，这些磁针之间相互排斥。随后他手持另外一个强磁铁，使其南极高于水面。由于强磁铁会吸引这些磁针，这些磁针将移动到强磁铁附近，但又因为磁针之间的排斥作用，这些磁针最终会以强磁铁为中心形成特定的稳定平衡分布。Mayer 发现首先有三个磁针形成三角形，四个磁针形成正方形，五个磁针加入形成五角形。但有六个磁针时，五个磁针形成五角形，第六个磁针则移动到五角形中心位置。更多的磁针将逐渐在五角形之外的排列成不同的层次分布，类似于我们玩的跳棋。对

6. 绝对零度的提出者，Kelvin 之名来自于他在苏格兰格拉斯 (Glasgow) 大学实验室附近的开尔文河。


7. 1887年以太被迈克尔逊-莫雷实验否定，迈克尔逊因此获得 1907年诺贝尔奖。

8. J. J. Thomson 因发现电子于 1906年获诺贝尔物理学奖。



于 Mayer 的工作, Thomson 的第一反应是这似乎为涡旋原子模型提供了一定的启示。虽然这种尝试注定是失败的,但这为 25 年后 J. J. Thomson 提出他的新原子模型埋下了种子。

在电子被发现之后, 1903 年开尔文提出了一个新原子模型: 电子嵌入在弥散的、均匀的正电荷物质球体中, 整个球体构成了原子。当然, 整个球体必须通过某种不为人知的非电相互作用来结合束缚起来。注意, 此时人们并不知道带正电的物质其电荷是否和电子一样, 甚至有可能正电荷物质的电荷是连续而非离散的。这个模型被 J. J. Thomson 起名为“布丁模型”, 并进一步发扬光大。在 1906 年, J.J. Thomson 分析了 (1) X-rays 和气体散射实验和 (2) 固体吸收  $\beta$ -rays 实验, 在假定主要由电子参与上述散射过程的前提下, 他得出结论: “原子中的电子数目大致和原子数相等”。这不禁让人联想到“在原子中电子或许就像 Mayer 的磁针一样排列”。或许, 这些不同电子排列方式所导致的电子振动模式可以解释人们所观测的光谱线。毫无疑问, 最简单的研究对象是氢原子, 因为按照 Thomson 的推论, 氢原子仅有一个电子。


 在 J.J. Thomson 的工作之前, 人们猜测原子或许包含了成千上万的电子。这些电子会为原子质量提供给可观的份额。

按照布丁模型, 原子光谱明显依赖于原子的大小, 因为布丁大小和电子振荡频率之间有着直接关联, 从而导致布丁大小和辐射出的光谱之间也存在着直接的关联。在布丁模型中, 均匀分布的正电物质的总正电荷和电子们的总负电荷相等。在最低能态, 电子位于球体中心处。当整个球体被外力振动时, 电子围绕其最低能态点振动。Thomson 甚至利用可见光谱计算出原子尺寸在  $2 \times 10^{-10}$  米, 非常接近正确答案。但这仅仅是一个巧合。

布丁模型遇到的最大困难是解释复杂原子的稳定性。人们尝试用 Mayer 磁针方式排列电子, 或将电子置于一个环上, 希望特定数目的“磁针”可以形成不参与化学反应的原子, 但这些尝试注定是失败的。理论家们一筹莫展。人们希望找到一个可以直接探测原子“内部”的实验方法来观察电子是如何排列的。这就是卢瑟福进行他著名的散射实验的原因。

#### ◆ 卢瑟福散射实验

卢瑟福散射实验开启了核物理和粒子物理时代, 它是人类首次系统地探测单个粒子的散射过程。卢瑟福是世界上首屈一指的  $\alpha$  粒子专家, 他确认了  $\alpha$  粒子就是离子化的氦原子。卢瑟福曾经在汤姆逊领导下工作过, 他本人相信汤姆逊布丁模型。1906 年卢瑟福和他的助教 (Geiger) 及学生 (Marsden) 将一个  $\alpha$  粒子入射到一个薄金箔上, 他意外地发现大约有万分之一的  $\alpha$  粒子出现在大角度的探测器上。这虽然是小概率事件, 但人们无法用布丁模型解释。

 1908 年卢瑟福获得了诺贝尔化学奖, 没错, 是化学奖。他的授奖原因是: “for his



investigations into the disintegration of the elements, and the chemistry of radioactive substances”。卢瑟福本人在颁奖典礼上讲：“虽然在人生不同时刻，我经历过许许多多的变更。但最快的变化是我从一个物理学家变成了化学家”。但能拿诺贝尔奖还是很不错的，所以卢瑟福将颁奖典礼报告题目定为《辐射产生的  $\alpha$  粒子的化学性质》。1919 年卢瑟福成功利用  $\alpha$  粒子轰炸氮核 (nitrogen) 产生一个氢原子，这终于圆了古代化学家们的炼金梦。卢瑟福还创造了“质子”一词来描述氢原子核 (1920 年发表)。

如果布丁模型是正确的，卢瑟福散射可以视作为入射的  $\alpha$  粒子和自由电子之间的散射。设入射  $\alpha$  粒子的质量为  $M$ 、速度为  $v$ ，电子质量为  $m_e$ ，令出射  $\alpha$  粒子速度和电子速度分别为  $v'$  和  $u$ 。此散射过程的能量和动量守恒关系为

$$Mv = m_e u + Mv', \quad \frac{1}{2}Mv^2 = \frac{1}{2}Mv'^2 + \frac{1}{2}m_e u^2. \quad (2.2.4)$$

消去  $u$  后得到一个平庸解  $v = v'$  (即没有散射发生) 和一个非平庸解

$$v' = -v \left( \frac{m_e - M}{m_e + M} \right). \quad (2.2.5)$$

注意： $v'$  的符号代表散射末态  $\alpha$  粒子的运动方向， $v' > 0$  意味着发生散射后  $\alpha$  粒子出现在前方，而  $v' < 0$  则表示散射后  $\alpha$  粒子被反射回来。因为电子质量远远小  $\alpha$  粒子质量， $m_e \approx M_\alpha / 7300$ ，所以枣糕模型中  $v'$  永远不可能为负，换言之， $\alpha$  粒子不可能被反射回来。

实验观测到的大角度散射现象说明原子中存在未知的正电荷组分  $X$ ，而且  $X$  必须满足如下两个条件：

1.  $M_X \gg M_\alpha$ ;
2.  $X$  的空间尺度必须非常小 (密度非常大)。

第一点可以通过上面  $\alpha$  粒子和电子散射的关系式推出，

$$v' = -v \left( \frac{M_X - M}{M_X + M} \right) < 0 \implies M_X \gg M. \quad (2.2.6)$$

第二点可以通过  $\alpha$  粒子和未名正电荷物质在电磁相互作用下发生散射得到。在  $\alpha$  粒子入射过程中，它的动能逐渐转化为电磁势能。当  $\alpha$  粒子速度为零时，它和未名正电荷物质的距离可以简单理解为正电荷物质的空间分布的半径上限。因为  $M_\alpha \ll M_X$ ，两体约化质量约等于  $M_\alpha$ ，所以我们有如下关系式：

$$\frac{1}{2}M_\alpha v_\alpha^2 = \frac{(2e)(Ze)}{r} \implies r = \frac{4Ze^2}{M_\alpha v_\alpha^2}. \quad (2.2.7)$$

因为  $v_\alpha \sim 2 \times 10^7 m/s$  且金原子原子数  $Z \sim 100$ ，所以

$$r_X \approx 3Z \times 10^{-14} cm \sim 3 \times 10^{-12} cm, \quad (2.2.8)$$

这就是原子核的半径。






这和人们原来对自然界的认识相差甚远。在卢瑟福散射实验之前，人们从未观测到带正电荷的粒子，例如正电子。我们的世界是由物质组成，在宇宙演化过程中正物质和反物质都淹没了，仅仅残留下非常少量的正物质。由于原子是电中性的，所以在 1897 年汤姆逊发现电子后，人们就意识到在微观尺度上必然还有带正电荷的不知名成分。但通常人们假定这些正电荷均匀稀疏地分布在原子内部。甚至人们假定这些正电荷物质的电荷有可能是连续分布的，并不是像电子电荷一样量子化的。卢瑟福发现了正电荷物质分布在非常小的空间内，而原子内部的大部分空间是空的。经过深思之后，卢瑟福提出了他的“行星模型”——类似于太阳（质子）和地球（电子）。但这个模型也存在着稳定性问题，因为做圆周运动的电子会发出辐射损失能量。按照经典电动力学理论，带电粒子做圆周运动时会产生电磁辐射——单位时间内辐射的能量是

$$I = \frac{2q^2 a^2}{3c^3}, \quad (2.2.9)$$

其中  $q$  是粒子电荷而  $a$  是粒子的加速度。此电磁辐射导致电子能量减少，回旋半径变小，最终会落到原子核上造成原子塌缩。此外，经典电动力学中电子发出的辐射是连续的，无法解释各种光谱线，但卢瑟福行星模型是在经典物理框架下最好的理论模型。理论物理学家的任务就是找到令原子稳定存在的物理机制，但没有人想到最终的答案出乎所有人的意料。

 卢瑟福自己本人也清楚行星模型的弊端。他在文章开头小心翼翼地说：我们目前还无法讨论原子的稳定性问题。所有人都不相信卢瑟福的行星模型，但除了一个人——玻尔。玻尔对行星模型一见钟情。

### 2.2.3 玻尔模型

行星模型中电子的宿命是坠落到原子核上。但没有人问：经典物理是否在原子尺度仍然成立？1913 年玻尔提出了他著名的原子模型，基于如下两条假设：

1. 原子存在着定态。在定态中电子在稳定的圆形轨道上运动，但不发出辐射。（玻尔假设，经典物理对于这些电子定态失效。）这些稳定的轨道是离散的，满足

$$mvr = nX, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.2.10)$$

因为普朗克常数具有角动量量纲，所以玻尔猜测  $X$  和  $h$  之间可能有关联。

2. 量子跃迁：原子辐射过程中能量守恒，辐射的光量子能量满足

$$E_f - E_i = \pm \hbar\omega \quad (2.2.11)$$

考虑绕原子核做圆周运动的电子，设其速度为  $v$ ，半径为  $r$ 。我们有轨道角动量子化条件

$$mvr = nX, \quad (2.2.12)$$





和库伦力下的电子运动方程和电子能量

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{Z e^2}{r^2}, \quad E = \frac{m v^2}{2} - \frac{Z e^2}{r}. \quad (2.2.13)$$

在此我们保持原子数  $Z$ ，对于氢原子  $Z = 1$ 。公式 (2.2.12) 给出

$$v = \frac{Z e^2}{n X}, \quad r = \frac{n^2 X^2}{Z m e^2}. \quad (2.2.14)$$

将上式代入到能量公式中得

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m}{2 n^2 X^2}. \quad (2.2.15)$$

当电子从轨道  $n$  跃迁到轨道  $n'$  时发出辐射的能量为

$$\begin{aligned} \Delta E = h\nu &= \frac{Z^2 e^4 m}{2X} \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right), \\ \Rightarrow \nu &= \frac{Z^2 e^4 m}{2hX^2} \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right). \end{aligned} \quad (2.2.16)$$

这个公式和里德伯公式非常相似，但是玻尔并不知道  $X$  的取值是什么。为此玻尔提出了对应性原理来得到  $X$ 。

### Theorem 2.3 玻尔对应性原理

在大量子数的极限情况下，量子理论必须逐渐逼近经典理论。

玻尔考虑当  $n' = n - 1 \gg 1$  的极限情况下，电子在  $n' \rightarrow n$  跃迁时发出辐射的频率是

$$\nu_{n' \rightarrow n} = \frac{Z^2 e^4 m}{2hX^2} \left[ \frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2} \right] = \frac{Z^2 e^4 m}{hX^2} \frac{1}{n^3}. \quad (2.2.17)$$

轨道量子化条件给出，电子在第  $n$  轨道上运动的频率是

$$\nu_n = \frac{v}{2\pi r} = \frac{Z^2 e^4 m}{2\pi n^3 X^3}. \quad (2.2.18)$$

另一方面，在经典电磁理论中以频率  $\nu_n$  沿着第  $n$  条轨道做圆周运动的电子所发出辐射的频率也是  $\nu_n$ 。对应性原理告诉我们，当  $n \gg 1$  时，量子计算结果要等于经典物理结果，也即  $\nu_{n' \rightarrow n} = \nu_n$ ，

$$\frac{Z^2 e^4 m}{hX^2} \frac{1}{n^3} = \frac{v}{2\pi r} = \frac{Z^2 e^4 m}{2\pi n^3 X^3}. \quad (2.2.19)$$

这样玻尔就得到了  $X$ ，

$$X = \frac{h}{2\pi}. \quad (2.2.20)$$



将  $X$  代入到光谱频率公式 (2.2.16) 中, 可得里德伯公式

$$\nu = Z^2 \underbrace{\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3}}_{\text{里德伯常数}} \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (2.2.21)$$

玻尔模型最重要的地方在于它通过轨道角动量量子化揭示了巴尔默公式、普朗克常数和核子 (原子) 之间的联系, 并从理论上推导了里德伯常数, 并作出可被进一步验证的预言。

使用黑体辐射中测量的普朗克常数, 玻尔计算了氢原子的能级和电子轨道半径 (定义精细结构常数  $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$ ):

- 电子速度:

$$v_n = \frac{Ze^2}{n\hbar} = \frac{Z}{n}\alpha c \quad (2.2.22)$$

- 电子轨道半径

$$r_n = \frac{n^2\hbar}{Zme^2} = n^2 \frac{\hbar}{m(\alpha c)} \quad (2.2.23)$$


- 氢原子能级

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m}{2n^2 \hbar^2} = -\frac{1}{2} m(\alpha c)^2 \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{1}{2} m v_n^2 \quad (2.2.24)$$

虽然玻尔只是将各种不相关的已知实验现象结合起来, 但玻尔计算所得氢原子能量值和实验符合的非常好, 而且在考虑原子核质量效应后, 玻尔公式还可以解释氦离子 (类氢原子) 的光谱。虽然玻尔模型并没有解释原子为何稳定、电子跃迁机制, 也无法回答电子为什么不能从一个能级平滑地过渡到另外一个能级, 但种种迹象表明玻尔模型是对的, 在这个“简单粗暴”的理论模型背后一定隐藏着未知的深刻的物理机制。

## 2.2.4 弗兰克-赫兹实验——能级存在

1914 年。。大家在现代物理实验课程中会亲手做这个实验, 在此就不啰嗦了。

 弗兰克和赫兹于 1925 年获得诺贝尔物理学奖, 得奖原因是“发现那些支配原子和电子碰撞的定律 (for their discovery of the laws governing the impact of an electron upon an atom)”。

## 2.2.5 斯特恩-盖拉赫实验: 空间量子化

到 1921 年时, 最先进的量子力学模型还是玻尔模型。玻尔-索末菲量子化条件给出了角动量量子化 (当时, 自旋尚未发现, 所以角动量是指轨道角动量), 那么我们应该如何验证角动量量子化哪?



简单的想，既然是电子做圆周轨道运动，那么我们是否可以参照康普顿散射实验的方法，用光子入射到原子内部去探测轨道呢？答案是不行。通过简单估算可得，为了分辨氢原子不同轨道之间差异，要求入射光子的频率非常高（波长非常短），甚至高于氢原子的结合能。这会将电子从原子中打出来，所以无法观测轨道。

### 2.2.6 德布罗意物质波和角动量量子化

德布罗意是法国贵族的后裔，生于 1892 年。他善于从历史的观点出发研究自然科学问题，其最杰出的贡献就是在思考光学史的时候提出了物质波的思想。虽然听起来非常简单，但不得不说，德布罗意关系实在是观念上巨大的转变。德布罗意仔细考虑了爱因斯坦的相对论和光量子概念，并把问题倒过来考虑。他提出了一个崭新的观点：电子不仅是一个粒子，也是一种波，它还有“波长”。这一观点后来为两个美国物理学家证实，他们在一次实验事故中意外发现了电子产生的衍射，而衍射是典型的波动特性。德布罗意由于在物质的波动性方面做出了杰出贡献而获得了 1929 年诺贝尔物理学。

早在爱因斯坦提出狭义相对论之前，人们就已经假设电磁波遵从洛伦兹变换。例如，时空某点的电磁波和该时空点的洛伦兹变换后的时空点的电磁波相同。1923 年德布罗意将洛伦兹不变性应用到物质波的相位上来得到物质波的波长。这是一个大胆的假设。在闵氏空间中，坐标和时间形成一个 4 位置矢量  $x^\mu = (ct, \vec{x})$ ，而能量和动量也形成一个四动量矢量  $p^\mu = (E, \vec{p}c)$ 。在洛伦兹变换下，洛伦兹矢量是变化的，但洛伦兹标量保持不变。例如，四动量和自己的标记就是一个标量，

$$p^\mu p_\mu = -E^2 + p^2 c^2 = -m^2 c^4. \quad (2.2.25)$$

为得到物质波的波长，德布罗意采用四动量矢量和四坐标矢量的标积

$$p^\mu x_\mu / c = -Et + \vec{p} \cdot \vec{x} \quad (2.2.26)$$

来定义物质波的相位。物质波

$$e^{i(\vec{p} \cdot \vec{x} - Et) / \hbar} \quad (2.2.27)$$

明显是洛伦兹不变的。可以将上述的物质波波函数改写为熟悉的行波

$$e^{i(\vec{x} \cdot \vec{k} - \omega t)}, \quad (2.2.28)$$

德布罗意假设，有质量的物质粒子也具有波动性，而且波动性和粒子性之间通过普朗克常数  $h$  联系起来，

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \hbar \vec{k}, \\ E &= \hbar \omega. \end{aligned} \quad (2.2.29)$$



通常把具有一定动量的自由粒子所联系的平面波称为德布罗意波。物质粒子的德布罗意波的波长为

$$\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{p}{\hbar} \quad \Longrightarrow \quad \lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{h}{p}. \quad (2.2.30)$$

这个公式代表了人们在 1923 年之前对量子物理的全部认识，也是旧量子论的巅峰。

事实上，德布罗意开始认为光子满足狭义相对论的能动关系  $E = cp$ ，这意味着光子质量必须非常小。他怀疑，如果可以测量一个能量足够低的光子，就有可能发现光子的速度小于  $c$ 。当然在这一点上，德布罗意完全是错的。但关于光子错误的理解使得德布罗意认为光子具有一个静止系，促使他研究在光子静止系中粒子性和波动性之间的关系。这也启发德布罗意猜测所有物质粒子都具有波动性。

### 德布罗意对玻尔轨道量子化条件的精妙解释

自玻尔提出原子模型后过了 10 年之久，人们仍然不知道为什么玻尔原子的电子轨道的角动量只能是普朗克常数的整数倍。但德布罗意提出，如果电子具有波动性，那么人们就可以设想，电子波函数可以绕电子轨道形成一个驻波，不然电子波函数就会绕着轨道和自己相干相消了。设电子动量为  $p$ ，沿着半径为  $r$  的轨道运行。为了形成驻波，要求电子的德布罗意波长应该满足

$$n\lambda = 2\pi r, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.2.31)$$

代入  $p = h/\lambda$  可得

$$2\pi r = n\lambda = nh/p \quad \Longrightarrow \quad L = pr = n\frac{h}{2\pi}. \quad (2.2.32)$$

BINGO! 此“驻波”条件解释了玻尔角动量量子化条件。爱因斯坦是德布罗意的博士论文的外审专家，他的评语是：“I believe it is a first feeble ray of light on this worst of our physics enigmas”。

德布罗意的解释还是依赖于圆形轨道假设（势能是一个常数），但做椭圆轨道运动的电子的库伦势能是变化的。例如索末菲和德拜所考虑的氢原子中沿椭圆轨道运动的电子，它沿着轨道运行时动量要变化，这必然导致电子德布罗意波长也要随之变化，那么，我们是否还可以用驻波来解释索末菲轨道量子化呢？

玻尔模型的轨道角动量量子化要求电子轨道是圆形的。但人们注意到：电子和原子核之间的库仑力形式上类似于地球和太阳之间的引力，既然地球绕太阳运行的轨道是椭圆性，我们有什么道理认为电子的轨道一定是圆形哪？1916 年索末菲将玻尔的圆轨道角动量量子化模型推广到一般性的椭圆轨道情形。

$$\oint p dq = nh \quad (2.2.33)$$





仅有特定的椭圆轨道才是允许的，在数学上可以严格证明：“每一个允许的椭圆轨道都必须和已知量子化的圆形轨道具有相同的能量”。这正是玻尔模型可以给出氢原子所有能级的原因。

#### Theorem 2.4 玻尔-索末菲量子化条件

当一个体系的哈密顿量  $H(q_a, p_a)$ ， $q_a$  和  $p_a$  分别为广义坐标和正则共轭动量，

$$\dot{q}_a = \frac{\partial H}{\partial p_a}, \quad \dot{p}_a = -\frac{\partial H}{\partial q_a}. \quad (2.2.34)$$

如果所有的  $q_a$  和  $p_a$  都随时间周期性变化，形成闭合轨道，那么

$$\oint p_a dq_a = n_a h. \quad (2.2.35)$$

首先我们要注意到，德布罗意假设所涉及的粒子性和波动性是通过普朗克常数联系在一起，所以德布罗意波为

$$\psi_{\text{德布罗意}} \sim e^{i(kx - \omega t)} \sim e^{i(px - Et)/\hbar}, \quad (2.2.36)$$

所以当电子沿着椭圆轨道  $\ell$  从  $q$  运行到  $q + \Delta q$  时，它的波函数相位 ( $\phi$ ) 变化为  $\Delta\phi = p\Delta q/\hbar$ 。因为椭圆轨道是闭合的（这是因为氢原子具有比 3 维空间旋转对称性  $SO(3)$  更高的对称性  $SU(2) \times SU(2)$  造成的），所以我们可以沿着椭圆轨道积分得到电子绕轨道一周后的相位变化为

$$\Delta\phi_\ell = \frac{1}{\hbar} \oint_\ell p dq. \quad (2.2.37)$$

“驻波”量子化条件告诉我们，满足  $\Delta\phi_\ell = n(2\pi)$  的特定轨道才是允许的，并且数学上可以严格证明：满足量子化条件时沿椭圆轨道运动的电子的能量和沿圆周运动的电子的能量相等。

Example 2.1: 使用玻尔-索末菲量子化条件推导在势场  $V(x) \sim a|x|^s$  中运动粒子的第  $n$  个能级  $E_n$  在  $n \gg 1$  时对  $n$  的依赖关系。

答：玻尔-索末菲量子化条件为

$$2\pi n\hbar = 4 \int_0^{x_c} \sqrt{2m(E - V(x))} dx = 4 \times \sqrt{2mE} \int_0^{x_c} \sqrt{1 - \frac{ax^s}{E}} dx, \quad (2.2.38)$$

其中  $E = ax_c^s$ 。定义  $y^2 = \frac{a}{E}x^s$ ，则有  $x = (Ey^2/a)^{1/s}$  和

$$dx = \frac{1}{s} \left( \frac{Ey^2}{a} \right)^{\frac{1}{s}-1} \frac{2Ey}{a} dy = \frac{2}{s} \left( \frac{E}{a} \right)^{1/s} y^{(2-s)/s} dy. \quad (2.2.39)$$



所以我们得

$$4 \times \sqrt{2mE} \left(\frac{E}{a}\right)^{1/s} \int_0^1 \sqrt{1-y^2} y^{(2-s)/s} dy = 2\pi n\hbar, \quad (2.2.40)$$

其中积分结果和能量无关。所以我们得到了能量和量子数  $n$  的依赖关系为

$$E(n) \sim n^{2s/(s+2)}. \quad (2.2.41)$$

在量子力学课程中我们经常遇到如下特例：

- 谐振子势  $s = 2$ ,  $E(n) \sim n$
- 库伦势  $s = -1$ ,  $E(n) \sim \frac{1}{n^2}$
- 无限深势阱  $s = \infty$ ,  $E(n) \sim n^2$
- 四次方势  $s = 4$ ,  $E(n) \sim n^{4/3}$

考虑简谐振子情况，

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2, \quad (\omega = \sqrt{k/m}), \quad (2.2.42)$$

公式 (2.2.40) 为

$$8E \sqrt{\frac{m}{k}} \int_0^1 \sqrt{1-y^2} dy = 8E \sqrt{\frac{m}{k}} \frac{\pi}{4} = 2\pi n\hbar, \quad (2.2.43)$$

从而得

$$E_n = n\hbar \sqrt{\frac{k}{m}} = n\hbar\omega. \quad (2.2.44)$$

📌 1916 年 Peter Debye 也独立将玻尔模型推广到氢原子。

#### ◆ 关于程檀生老师教科书的玻尔-索末菲量子化条件的氢原子椭圆轨道的例题

例题中有一个积分

$$\oint p_r dr = \oint \sqrt{2mE - \frac{p_\phi^2}{r^2} + \frac{2mZe^2}{4\pi\epsilon r}} dr = -2\pi p_r + \frac{\pi Ze^2}{4\pi\epsilon} \sqrt{\frac{2m}{-E}} = n_r h \quad (2.2.45)$$

在此我们写下主要积分过程，具体计算请同学们自行完成。定义  $p_\phi = L$  和  $K = Ze^2/4\pi\epsilon$ ，则有

$$\oint p_r dr = \oint \sqrt{2mE - \frac{L^2}{r^2} + 2m\frac{K}{r}} dr. \quad (2.2.46)$$

因为是闭合轨道，所以  $E < 0$ 。令  $E = -|E|$ ，则有

$$\oint p_r dr = \oint \sqrt{-2m|E|r^2 + 2mKr - L^2} \frac{dr}{r}$$



$$= \oint \sqrt{\frac{mK^2}{2|E|} - L^2 - 2m|E|\left(r - \frac{K}{2|E|}\right)^2} \frac{dr}{r}. \quad (2.2.47)$$

做变量替换,

$$r' = r - \frac{K}{2|E|}, \quad (2.2.48)$$

可得

$$\oint p_r dr = \oint \sqrt{\frac{mK^2}{2|E|} - L^2 - 2m|E|r'^2} \frac{dr'}{r' + \frac{K}{2|E|}}. \quad (2.2.49)$$

再作一次变量替换,

$$\sqrt{2m|E|}r' = \sqrt{\frac{K^2m}{2|E|} - L^2} \sin \eta, \quad (2.2.50)$$

有

$$\oint p_r dr \propto \int_0^{2\pi} \frac{\cos^2 \eta d\eta}{a + b \sin \eta}, \quad (2.2.51)$$

其中

$$a = \frac{K}{2|E|}, \quad b = \sqrt{\left(\frac{K}{2|E|}\right)^2 - \frac{L^2}{2m|E|}}. \quad (2.2.52)$$

再利用如下积分公式

$$\int_0^{2\pi} \frac{\cos^2 \eta d\eta}{a + b \sin \eta} = \frac{2\pi}{ab^2} \left[ (b^2 - a^2) \sqrt{\frac{a^2}{a^2 - b^2}} + a^2 \right] \quad (2.2.53)$$

就可以得到书上的公式了。

### 2.2.7 德布罗意波的实验检验——戴维森-葛莫实验和汤姆逊实验

人们对德布罗意的工作持怀疑态度, 因为如果电子真的具有波动性, 那么就应该观测到电子的干涉或衍射行为, 但从未有实验显示电子的波动性。德布罗意对此指出, “正如光波在日常生活或者几何光学实验中仅仅表现出粒子性一样, 电子的波动性在宏观大尺度上会减弱, 甚至无法观测到, 例如电子在云雾室里留下轨迹; 但在原子尺度上当电子德布罗意波长接近或大于电子运动的空间尺度时, 电子的波动性就会表现显著”。总而言之, 物质粒子的波动性仅仅在其德布罗意波长和仪器的特征长度相若时才会显著地表现出来。

下面我们具体计算各种物质的德布罗意波长。质量为  $m_0$ , 动能为  $T$  的粒子满足

$$E = T_K + m_0c^2$$



$$E^2 = (T_K + m_0c^2) = m_0^2c^4 + p^2c^2, \quad (2.2.54)$$

可得

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{hc}{\sqrt{T_K(T_K + 2m_0c^2)}} = 2\pi \frac{197.3\text{MeV} \cdot \text{fm}}{\sqrt{T_K(T_K + 2m_0c^2)}} = 2\pi \frac{197.3\text{MeV} \cdot \text{fm}}{\sqrt{2m_0c^2T_K}} \\ &= \frac{h}{m_0v}. \end{aligned} \quad (2.2.55)$$

在第一行公式的最后一步我们用到  $T_K \ll m_0c^2$ 。直接计算可得，

- 宏观物质微粒的波长  $< 10^{-10}\text{\AA}$ ,
- 电子波长  $\approx 1\text{\AA}$ ,
- 氧原子波长  $\approx 0.4\text{\AA}$ 。
- 一颗子弹的质量约为 100g，速度约为 900m/s，它的波长约为

$$\lambda_{\text{bullet}} = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34}\text{Joule} \cdot \text{s}}{0.1\text{kg} \times 900\text{m/s}} = 7.4 \times 10^{-36}\text{m}. \quad (2.2.56)$$

显然，子弹的德布罗意波长要远远小于电子的波长，所以日常生活中不需要考虑子弹的波动性。但我们不妨想象一下，子弹波动性显著的世界应该是什么样的？

在高温或低密度时，气体分子（或原子）可视作为沿着经典轨道运动，所以气体行为可以用经典统计力学描述。但在低温或高密度情况下，气体分子的量子效应会变得显著了，特别是，当气体分子的德布罗意波长（ $\lambda$ ）和气体原子运动的粒间平均距离（ $d$ ）接近时，经典统计力学就失效了。设气体粒子数密度是  $n$ ，自由程约为  $d \sim n^{-1/3}$ 。 $\lambda \ll d$  时，经典物理适用； $\lambda \sim d$  时，量子效应显著。当气体分子处于热力学平衡态时，根据热力学能均分定理可知，气体分子的每一个自由度都对应于平均动能  $k_B T/2$ ，所以我们有

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2}k_B T \quad \Longrightarrow \quad p = mk_B T \quad \Longrightarrow \quad \lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{mk_B T}}. \quad (2.2.57)$$

(1) 以氮双原子分子  $N_2$ （质量  $m \sim 28u$ ）为例，它在室温（ $T = 300\text{k}$ ）下的德布罗意波长为  $\lambda \sim 0.45\text{\AA}$ 。在一个大气压下， $p_{\text{atm}} = nk_B T \sim 10^5\text{N/m}^2$ ，所以可得  $n \sim 2.4 \times 10^{25}\text{m}^{-3}$  或者  $d = n^{-1/3} \sim 35\text{\AA}$ 。因为  $d \gg \lambda$ ，所以室温下氮双原子分子可以按经典粒子对待。

(2) 在许多物理模型中，金属中的导电电子可视作为气体。电子质量远远小于氮双原子分子质量， $M/m_e \sim 5.18 \times 10^4$ ，所以自由电子的德布罗意波长为  $\lambda_e \sim \sqrt{M/m}e\lambda_{N_2} \approx 225\lambda_{N_2} \sim 100\text{\AA}$ 。大密度固体的粒间平均距离要小。考虑每个原子平均具有少量的导电电子，导电电子的密度一般为  $n_e \approx (1-10) \times 10^{28}\text{m}^{-3}$ ，所以得到  $d = n^{-1/3} \approx 2-5\text{\AA} \ll \lambda_e$ ，此时量子效应显著。

1925 年 4 月，美国贝尔实验室发生了一次实验事故。克林顿·戴维森（Clinton Davisson）和葛莫（L.H. Germer）试图寻找改善真空管的方法。他们仔细观测真空管





内电子枪射出的电子和镍金属板的散射过程。当进行实验时，旁边的一个用于吸收多余气体的碳阱管爆炸了，将其中一个真空管炸破，氧气非常迅速地进入真空管内。因为镍金属板非常热，所以它立即就氧化了。这块镍金属板就无法再使用了。他们在氢原子气中加热这块镍金属板后再放入真空中，进行长时间净化，镍金属板看起来非常好，他们重新开始实验。但出乎他们意料的是，电子散射的模式完全不同于事故之前。他们仔细研究镍金属板，发现原先的镍金属板是杂化的晶体（镍金属晶格任意分布），但经过长时间净化处理后，镍金属形成一个大的整齐排列的晶格。这种全新的电子散射模式来源于入射电子波函数和镍金属晶格之间发生的干涉作用。

戴维森和葛莫在他们发表的文章<sup>9</sup>中写道：“... Because of these similarities ... a description ... in terms of an equivalent wave radiation ... is not only possible, but most simple and natural. This involves the association of a wavelength with the incident electron beam, and this wavelength turns out to be in acceptable agreement with the value  $h/mv$  of the undulatory mechanics, Planck's action constant divided by the momentum of the electron. ”

1927 年在戴维森和葛莫发表了研究成果后不久，小汤姆逊（George Paget Thomson, J. J. Thomson 的儿子）发表了他对电子衍射实验的独立成果。像劳厄使 X 射线能透过一块晶体那样，小汤姆逊用快速电子穿过金属箔得到了电子衍射图像，此图像和劳厄的 X 射线衍射图像一样，并严格遵从德布罗意理论。小汤姆逊的电子衍射实验原理是：电子束经高达上万伏的电压加速，能量相当于  $10\text{keV} \sim 40\text{keV}$ ，电子有可能穿透固体薄箔，直接产生衍射花纹，不必像戴维森的低能电子衍射实验那样，要靠反射的方法逐点进行观测，而且衍射物质也不必用单晶材料，可以用多晶体代替。因为多晶体是由大量随机取向的微小晶体组成，沿各种方向的平面都有可能满足布拉格条件，所以可以从各个方向同时观察到衍射，衍射花纹必将组成一个个同心圆环，和 X 射线德拜粉末法所得衍射图形类似。为了说明观察到的现象正是电子衍射，而不是由于高速电子碰撞产生的 X 射线衍射，小汤姆逊用磁场将电子束偏向一方，发现整个图象平移，保留原来的花样。由此肯定是带电粒子的射线，而不是 X 射线。接着，小汤姆逊和他的同事对高速电子衍射进行了一系列的实验，进一步得到了电子衍射的衍射花样，从而比戴维森更为直接地对电子衍射做出了验证。

1937 年戴维森和小汤姆逊分享诺贝尔物理学奖，获奖原因是“for their experimental discovery of the diffraction of electrons by crystals”。迄今为止，人们已经在较大的原子（例如中子、氦原子、氢分子）的实验中观测到了德布罗意波干涉效应。1999 年 Markus Arndt 等人<sup>10</sup>用碳 60 ( $\text{C}_{60}$ ) 分子穿过栅极发生干涉，并且实验支持每一个  $\text{C}_{60}$  分子都是和自己干涉的。 $\text{C}_{60}$  分子直径约为  $7.1\text{\AA}$ ，密度是  $1.68\text{g}/\text{cm}^3$ ，基本上可近似地视作为一个经典宏观对象。

9. Physical Review 30, 705 (1927)

10. Markus Arndt, et al, "Wave-Particle Duality of  $\text{C}_{60}$  Molecules", Nature, V401, n6754, 680 (Oct. 14, 1999)。



真是奇妙的命运交织，波粒二相性在汤姆逊家族体现出来。汤姆逊父子都因为电子获得了诺贝尔奖，但极具戏剧性的是：父亲因为发现电子的粒子性获奖，儿子是因为电子的波动性获奖。

## 2.3 普朗克常数——量子化的作用量

自从爱因斯坦指出光波粒子性和德布罗意发现电子波动性后，粒子和波动的百年战争戏剧性地结束了。在这场战争中，无数的物理大牛小牛中牛不牛都赤膊上阵，打得头破血流，结果发现敌我双方居然是友军。电子既是粒子又是波。神奇的大自然选择了一个常数——普朗克常数——来联系波粒二象性，

$$E = \hbar\omega, \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}, \quad (2.3.1)$$

同时普朗克常数还为微观尺度上设置了一个测量精度的下限

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (2.3.2)$$

普朗克常数具有经典物理中作用量的量纲

$$[h] = [\text{作用量 (Action)}] = [L] \times [P] = [J] = [E] \times [T], \quad (2.3.3)$$

其中

$$[L] \equiv [\text{长度}], [P] \equiv [\text{动量}], [J] \equiv [\text{角动量}], [E] \equiv [\text{能量}], [T] \equiv [\text{时间}].$$

现实世界中大部分物理问题处理的对象都是可观测的具有量纲的物理量。只用具有相同量纲的物理量之间才可以相互比较。物理学是找出不同类物理量之间相互关系和因果关系的一门科学，物理规律是关于有量纲的物理量的运动规律，是将不同量纲的物理量进行转换的规律。每一个物理学规律都含有一个或多个物理学常数。这些物理学常数将不同量纲的物理量联系起来，同时这些物理常数也自然地设置该物理规律适用的尺度，术语称作标度 (scale)。标度是人们为了度量物性变化程度而选取的带刻度尺子。我们通常所说的“大与小”和“快与慢”等都是相对而言的，所以为了定量地描述大与小，我们必须制定一把尺子。但这把尺子的使用范围是有限的：一方面我们无法使用最小精确到厘米刻度的尺子测量毫米级别的长度；另一方面，虽然我们可以用这把尺子测量地球赤道周长  $\sim 4,000,000,000\text{cm}$ ，但比起 40000 千米，取厘米作为度量单位明显是非常不便的。所以在每一个尺度或标度上，自然界都有一个非常自然的标尺。另外一个例子是重力公式  $G = mg$  中的重力加速度常数，在地球上  $g_{\text{地球}} = 9.8\text{m/s}^2$ ，而在月球表面上  $g_{\text{月亮}} = g_{\text{地球}}/6$ 。物理学常数是依赖于具体的研究对象，并且为所研究对象设定了“标度” (scale)。在微观尺度上，普朗克常数就是这样一个单位。如果一个物理体系的具有普朗克常数量纲的物理量的大小和普朗克常数



相若，那么这个体系的量子效应就不可忽略。

物理学最神奇的地方是，物理规律是敏感依赖于标度，在不同的标度上我们有不同的物理学规律。

在经典物理中，任意的物理量  $A$  都可以用质量 ( $M$ )，长度 ( $L$ ) 和时间 ( $T$ ) 表示，

$$[A] = M^a L^b T^c. \quad (2.3.4)$$

下面我们以简谐振子为例做一个简单的量纲分析，这样可以看出在量子世界中引入普朗克常数的作用。简谐振子的能量为

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2, \quad (2.3.5)$$

其中弹性常数  $k$  的量纲为  $[k] = MT^{-2}$ 。弹性常数仅仅将质量和时间联系起来，因为还有质量  $m$ ，所以我们可以构造一个时间常数，但我们无法构造一个长度常数。以简谐振动周期  $\tau$  为例，

$$[\tau] = T = [m^a k^b] = M^a (MT^{-2})^b, \quad (2.3.6)$$

所以

$$\begin{aligned} M &: 0 = a + b \\ L &: 0 = 0 + 0 \\ T &: 1 = 0 - 2b \end{aligned} \quad (2.3.7)$$

从中我们得到  $a = 1/2$  和  $b = -1/2$ 。这样我们就得到了一个系统的时间特征常数，其形式为

$$\tau \propto \sqrt{\frac{m}{k}}, \quad (2.3.8)$$

其精确解为

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega} = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}}. \quad (2.3.9)$$

因为除了质量  $m$  和弹性常数  $k$  之外，我们没有任何其他常数，所以我们无法构造和长度有关的特征物理量。

在量子力学中，我们有另外一个带有量纲的常数——普朗克常数，

$$[\hbar] = ML^2 T^{-1}, \quad (2.3.10)$$



它将质量  $M$ ，长度  $L$  和时间  $T$  三个物理量联系起来，使我们可以构造量子简谐振子的特征长度 ( $A$ )。设  $A \propto m^\alpha k^\beta \hbar^\gamma$ ，则

$$[A] = L = M^\alpha (MT^{-2})^\beta (ML^{-2}T^{-1})^\gamma, \quad (2.3.11)$$

满足


$$\begin{aligned} M &: \alpha + \beta + \gamma = 0 \\ T &: -2\beta - \gamma = 0 \\ L &: 2\gamma = 1. \end{aligned} \quad (2.3.12)$$

从中可得  $\alpha = \beta = -1/4$  和  $\gamma = 1/2$ ，这样我们就可以利用粒子质量，弹性常数和普朗克常数得到了体系的特征长度

$$A \propto \left( \frac{\hbar^2}{mk} \right)^{1/4}, \quad (2.3.13)$$

从而简谐振子能量为

$$E = [kA^2] \propto \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \propto \hbar \omega. \quad (2.3.14)$$

 当我们处理涉及电磁相互作用的物理问题时，我们还会遇到电荷的量纲，为库伦（或安培）；处理热力学问题是会遇到带有温度的量纲，为开尔文。



## 2.4 德布罗意波包

- 态叠加原理和波包
- 不确定关系

### 2.4.1 德布罗意波包和态叠加原理

虽然德布罗意用物质波很好地解释玻尔-索末菲量子化规则，而且戴维森-葛莫实验也确凿无疑地证实电子具有波动性，但我们知道有时候电子确实像一个粒子。因为电子具有质量和电荷，它可以缓慢运动，可以通过探测器直线传播。实验上我们每次都探测到一个完整的电子。那么，电子的粒子性和波动性之间有什么关系呢？

如果简单地认为电子同时具有粒子性和波动性，那么我们可以写出粒子属性和波动属性之间的关系

$$\frac{1}{2}mv_e^2 = E = h\nu, \quad mv_e = p = h/\lambda. \quad (2.4.1)$$

我们可以得出电子物质波的速度 ( $v_{\text{波}}$ ) 为

$$v_{\text{波}} = \lambda\nu = \frac{h}{mv_e} \cdot \frac{mv_e^2}{2h} = \frac{v_e}{2}, \quad (2.4.2)$$

也即是说，电子物质波的传播速度只是电子粒子速度的一半而已。那么，电子的波动性和粒子性怎么可能结合在一起呢？上述计算什么地方错了哪？

为了回答这个问题，让我们仔细思考一下真空管内传播的电子波函数。整个物理过程是阴极辐射的电子在真空传播一段距离后打到栅格上。首先，在电子传播过程中，电子仅仅存在于空间某个小局域内，所以电子波函数仅仅在这个小局域空间内才不为零，但在已经走过的空间和未曾到达的空间处电子波函数为零。另一方面，如果电子具有确定的能量和动量 ( $p$ )，那就意味着电子具有确定的波长。具有单一确定波长 ( $\lambda$ ) 的电子波函数为平面波

$$\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}, \quad (2.4.3)$$

其中  $k = 2\pi/\lambda$  和  $\omega = 2\pi\nu$ 。因为平面波覆盖全部空间 (从  $x = -\infty$  到  $x = \infty$ )，所以平面波无法描述定域的电子。

为了得到描述局域电子，我们必须将不同波长的波叠加在一起，这就是德布罗意“波包” (wave packet)。例如，考虑波长 (频率) 稍稍不同的两个波的叠加，

$$\begin{aligned} & \sin[(k - \Delta k)x - (\omega - \Delta\omega)t] + \sin[(k + \Delta k)x - (\omega + \Delta\omega)t] \\ &= 2\sin(kx - \omega t)\cos[(\Delta k)x - (\Delta\omega)t], \end{aligned} \quad (2.4.4)$$

其中第一项表示叠加后一个波是以两个分波频率平均值进行振荡传播，而这个波的振幅受到缓慢变化的第二项的调制。这个缓慢调制在  $\pi/\Delta k$  尺度的空间范围内进行振





荡。在经过  $\pi/\Delta k$  距离之后，初始波的相位关联就完全失去了，但又经过  $\pi/\Delta k$  距离后相位关联又出现了。这样，频率接近的两个波的叠加就将原来各自连续的波分解成一些列的波包。为了描述在空间中运动的单个电子，我们需要一个波包。这需要我们将波长连续分布的很多个波叠加起来。为了使波包外的波相干相消，我们要求波数变化在  $\Delta k \sim k$  范围之内。这样，整个波包的分布在距离中心值为  $\pi/\Delta k$  处就相干相消了。又因为波包是由不同波长的许多个波组成的，所以它们再也不会出现相干相长的。

波包也可以解释我们刚才观测到得波速和电子速度不相等的佯谬。问题的症结在于电子的德布罗意波的群速度和相速度不相等，正如水波或介质中电磁波。叠加后波包的第一项  $\sin(kx - \omega t)$  的速度为相速度，

$$v_{\text{相}} = \frac{\omega}{k} = \frac{v_e}{2}, \quad (2.4.5)$$

包络线的速度为描述波包整体的运动的群速度，

$$v_{\text{群}} = \frac{\Delta\omega}{\Delta k} = \frac{\hbar\Delta\omega}{\hbar\Delta k} = \frac{dE}{dp} = \frac{d(p^2/2m)}{dp} = \frac{p}{m} = v_e, \quad (2.4.6)$$

所以波包传播速度等于电子的速度，但波包峰值的速度是电子速度的一半。

## 2.4.2 不确定关系

刚刚我们看到，为了构造局域化的电子波包，波包中各个分波必须有非常快的相位差。这就意味着各个分波的波长不能太接近。下面我们以两个拍频波叠加为例来半定量性地估算电子波包中各分波波长的分布。考虑在区域  $\Delta x$  中的波包（即此波包的两个最小值之间距离约为  $\Delta x$ ），设其各分波的波数位于  $\Delta k$  区域内，那么， $\Delta x \sim \pi/\Delta k$  或  $\Delta x\Delta k \approx \pi \geq O(1)$ 。所以，将不同波长的波通过干涉效应形成波包时，此波包局限在  $\Delta x$  空间内的程度是反比于各个波的波数上的范围  $\Delta k$ 。因为  $p = \hbar k$ ，所以波数和空间位置的展宽为  $\Delta k = 2\pi\Delta p/h$  和  $\Delta x \sim \pi/\Delta k \sim h/\Delta p$ ，这里我们丢掉了引子 2，所以

$$\Delta x\Delta p \sim h. \quad (2.4.7)$$

德布罗意波包已经暗含着一个非常重要的信息——量子世界中存在永远无法同时精确测量的两个（或多个）物理量。这就是海森堡 1924 年正式提出的测不准原理——更准确的说法是不确定关系。这也是量子力学与经典物理不同之处。

我们在后面课程还会严格推导海森堡不确定关系，现在先看一下它的应用。

### 1. 原子稳定性

虽然玻尔模型非常成功，但它无法解释原子能级的稳定性。海森堡的不确定关系



## Theorem 2.5 海森堡的不确定关系 (又名测不准原理)

测量客体的动量若有一个不确定度  $\Delta p_x$  (即客体动量在这区域中得概率最大), 则我们在同时不可能预它的位置比  $\hbar/\Delta p_x$  更精确, 即同一时刻测量动量和位置, 其不确定度必须满足

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (2.4.8)$$

保证了物质的稳定性, 它解决了由原子核和电子构成子的经典物理行星模型的不稳定问题。以氢原子为例, 库仑势场为  $V(r) = -e^2/r$ , 运动平衡条件是

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}, \quad (2.4.9)$$

由此给出电子能量是

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(r) = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{r}. \quad (2.4.10)$$

明显这个能量是没有下限的, 它可以是  $-\infty$ , 对应于  $r \rightarrow 0$  (电子塌缩到原子核上)。又因为电子辐射, 所以经典物理理论无法解释原子的稳定性。但不确定关系可以帮助我们。令  $\langle r \rangle$  是质子和电子之间的平均距离, 这个距离标记了电子位置的不确定性。库仑势能的量级为  $e^2/\langle r \rangle$ 。从不确定关系知, 电子动能应该满足

$$T_K \geq \frac{\hbar^2}{2m_e \langle r \rangle^2}. \quad (2.4.11)$$

电子总能量为

$$E \geq \frac{\hbar^2}{2m_e \langle r \rangle^2} - \frac{e^2}{\langle r \rangle}, \quad (2.4.12)$$

是有下限的, 其最小值为

$$\begin{aligned} E_{\min} &= -\frac{m_e e^2}{2\hbar^2} = -13.6 \text{ eV}, \\ \langle r \rangle &= \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \sim 0.53 \times 10^{-10} \text{ m}. \end{aligned} \quad (2.4.13)$$

注意, 我们这里的计算并不严格, 在后面课程中我们还会讲解精确计算。

## 2. 我们可否“看到”原子内部?

简单起见, 我们设原子内部的电子轨道是圆形的。注意, 电子轨道的概念是完全错误的, 因为不确定关系告诉我们无法同时确定位置和动量。但这里我们仅仅采用此模型做事例说明不确定关系的应用。如果我们想确定电子是处于第  $n$  条轨道或临近



的  $n+1$  轨道，那么入射光子的波长必须小于两条轨道的半径之差，否则光子会同时看到两条轨道，也就不妨区分这两条轨道了。这要求

$$\lambda \ll r_{n+1} - r_n = \frac{\hbar}{m_e \alpha c} [(n+1)^2 - n^2] \simeq \frac{\hbar}{m_e \alpha c} n, \quad (2.4.14)$$

这里我们忽略  $2\pi$  因子，因为它不会影响数量级估算。入射光子要和电子相互作用，否则就无从谈及测量了，它传递给电子的动量为

$$p_\gamma \sim \frac{h}{\lambda} \gg \frac{m_e \alpha c}{n} \quad (2.4.15)$$

从而它传递给电子的能量为

$$\Delta E \sim \frac{p \Delta p}{m_e} \simeq \frac{p p_\gamma}{m_e} \gg \underbrace{\frac{m_e (\alpha c)^2}{n^2}}_{\text{电子束缚能}}. \quad (2.4.16)$$

具有高分辨率的光子不可避免地要将电子从原子中轰炸出来，也无法测量轨道了。量子世界中我们是无法“看到”原子内部的。

## 2.5 波包和傅里叶变换

量子力学中，粒子可以用波包描述。在很多情况下，我们希望制备一个具备粒子性和波动性的量子态，在不确定关系允许的条件下使这个量子态局域化，使其非常接近经典物理中的粒子——在一定不确定范围内具有轨道和动量。这要求此波包的德布罗意波仅仅在粒子轨道附近不为零，远离轨道处为零。同时还要满足

1. 波函数的空间尺度远小于实验装置的特征长度，
2. 动量的不确定性比平均动量小很多。

同时满足以上两点的波包称作为窄波包 (Narrow Wave Packet)。在本节中我们讨论一下 (1) 如何形成波包；(2) 波包如何在空间中运动；(3) 量子和经典的链接；(4) 波包发散和不发散的条件。

### 2.5.1 构造波包

波包的构造是通过将一组波长略微不同的波进行叠加，选择它们的相位和振幅 ( $\phi(k)$ ) 使得它们仅仅在中心值  $k_0$  附近的小  $\Delta k$  范围内具有相同符号，从而达到相干相长。前面我们以两个平面波叠加作为示例，但仅有两个平面波的叠加并不会产生局域波包，因为叠加后的波还是周期性波，从  $-\infty$  到  $+\infty$  传播。现在我们以多个余弦波的线性叠加为例，看一看是否可以构成在无穷远处为零的局域波包。

考虑波数如下所示的余弦波的线性叠加，

$$k_n = \frac{nK}{N}, \quad \text{其中 } n = -N, -(N-1), \dots, (N-1), N. \quad (2.5.1)$$



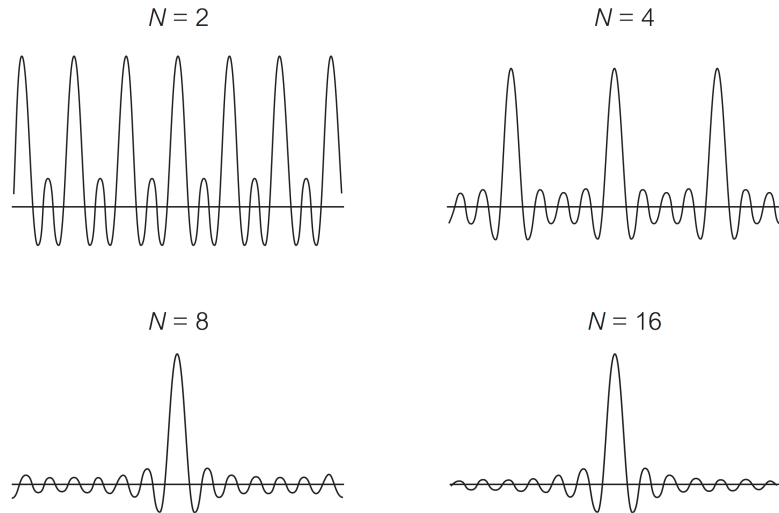


图 2.1:  $\psi_N(x)$  的线性叠加, 其中分别选取  $N = 2, 4, 8, 16$  为例说明增加  $N$  时  $\psi_N(x)$  更加局域分布。

为简单起见, 我们设这些波数均匀分布在  $(-K, K)$  区间内, 即每个波的权重为  $1/N$ 。这  $N$  个波叠加结果是

$$\begin{aligned}\psi_N(x) &= \frac{1}{N} \sum_{n=-N}^{n=+N} \cos\left(\frac{nKx}{N}\right) = \frac{1}{N} \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^N \cos\left(\frac{nKx}{N}\right) \right) \\ &= \frac{1}{N} \left( 1 + \frac{2 \cos\left[\frac{Kx}{2} \left(1 + \frac{1}{N}\right)\right]}{\sin\left(\frac{Kx}{2N}\right)} \sin\left(\frac{Kx}{2}\right) \right).\end{aligned}\quad (2.5.2)$$

容易验证,  $\psi_N(x)$  任然是  $x$  的周期函数, 它的空间周期为  $T_N = 2\pi N/K$ , 所以当  $N \rightarrow \infty$  时,  $T_N \rightarrow \infty$ , 这意味着  $\psi_N(x)$  可以是局域分布的, 如图2.1所示。令  $N \rightarrow \infty$ ,

$$\psi(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \psi_N(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2 \cos\left[\frac{Kx}{2} \left(1 + \frac{1}{N}\right)\right]}{N \sin\left(\frac{Kx}{2N}\right)} \sin\left(\frac{Kx}{2}\right) = \frac{2 \sin(Kx)}{Kx}.\quad (2.5.3)$$

为了实现平面波在大  $|x|$  处相干相消, 我们必须使用不可数 (连续的) 波数集合——傅里叶变换。

## 2.5.2 波包和傅里叶变换

考虑一维的波包,

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) e^{i(kx - \omega t)} dk, \\ \psi_0(x) &= \psi(x, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) e^{ikx} dk,\end{aligned}\quad (2.5.4)$$



其傅里叶变换为

$$\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0(x) e^{-ikx} dx. \quad (2.5.5)$$

$\phi(k)$  是在波数或动量空间的波包的调制函数。了解  $\phi(k)$  可以帮助我们更好地理解波包在衍射或干涉实验中的行为。下面我们简要介绍一下如何得到  $\phi(k)$ ，同时讲解一个数学工具——狄拉克  $\delta$  函数。

为了得到公式 (2.5.5)，我们在公式 (2.5.4) 两边同时乘以  $\exp(-ik'x)/\sqrt{2\pi}$  并对  $x$  积分，

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) e^{-ik'x} dx &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) e^{ikx} e^{-ik'x} dk \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dk \phi(k) \left[ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(k-k')x} dx \right] \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dk \phi(k) \delta(k-k') \\ &\stackrel{?}{=} \phi(k'). \end{aligned} \quad (2.5.6)$$

在上边推导中我们定义了狄拉克  $\delta$  函数

$$\delta(k-k') \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(k-k')x} dx, \quad (2.5.7)$$

同时要使得公式 (2.5.6) 中的等式成立， $\delta(k-k')$  必须从连续积分中“挑选”出  $k=k'$  处的  $\phi(k)$  值，所以  $\delta$  函数必须满足如下所示关系

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) \delta(k-k') dk = \phi(k'). \quad (2.5.8)$$

为了研究  $\delta$  函数的性质，我们不妨令  $k'=0$ ，即

$$\delta(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dx. \quad (2.5.9)$$

显然  $\delta$  函数并不是传统意义上的函数，因为

$$\delta(k) = \begin{cases} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} 1 dx = \infty & \text{当 } k=0 \\ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} [\cos(kx) + i \sin(kx)] dx = 0 & \text{当 } k \neq 0 \end{cases} \quad (2.5.10)$$

当  $k \neq 0$  时  $\delta(k) = 0$  是因为  $\sin(kx)$  和  $\cos(kx)$  的积分由于三角函数的振荡性质相互抵消。

下面我们构造辅助函数  $\delta_\epsilon(k)$  来对  $\delta(x)$  做更严格地研究。定义  $\delta_\epsilon$  为

$$\delta_\epsilon(k) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\epsilon x^2} e^{ikx} dx = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi}{\epsilon}} e^{-k^2/4\epsilon}, \quad (2.5.11)$$





使得

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \delta_\epsilon(k) = \delta(k). \quad (2.5.12)$$

当  $\epsilon \rightarrow 0$  时,

$$\delta_\epsilon(k) \propto \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \rightarrow \infty & \text{当 } k = 0, \\ \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} e^{-\frac{k^2}{2\epsilon}} \rightarrow 0 & \text{当 } k \neq 0. \end{cases} \quad (2.5.13)$$

图2.2中显示了  $\delta_\epsilon(k)$  在小  $\epsilon$  极限下的奇异行为。

对  $\delta_\epsilon(k)$  进行积分可得

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta_\epsilon(k) dk = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi}{\epsilon}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-k^2/4\epsilon} dk = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2} dq = 1, \quad (2.5.14)$$

即  $\delta_\epsilon$  函数下的总面积为 1, 所以我们取

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(k) dk = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta_\epsilon(k) dk = 1. \quad (2.5.15)$$

此外,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} k \delta(k) dk = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} k \delta_\epsilon(k) dk = 0. \quad (2.5.16)$$

利用上述的各种  $\delta$  函数性质, 我们得到

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) \delta(k - k') dk &= \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(q + k') \delta(q) dq \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \phi(k') + q \phi'(k') + \frac{q^2}{2} \phi''(k') + \dots \right) \delta(q) dq \end{aligned}$$

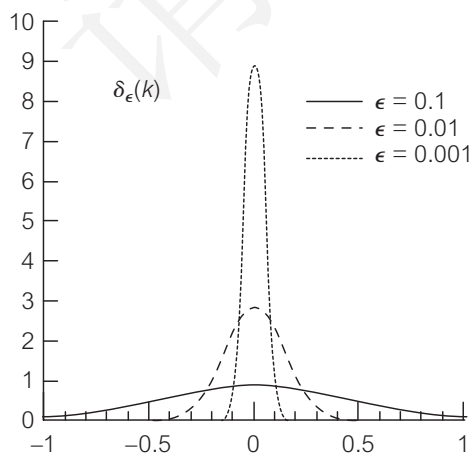


图 2.2:  $\delta_\epsilon(k)$  的极限行为



$$= \phi(k') \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(q) dq \right] + \phi'(k') \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} q \delta(q) dq \right] + \dots = \phi(k') \quad (2.5.17)$$

其中我们重新定义  $q = k - k'$ ，并且将  $\phi(k)$  在  $k = k'$  附近做泰勒级数展开。利用  $\delta$  函数性质我们可以推导出坐标空间波函数和波数空间（或动量空间）波函数的相似性：


$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^*(x) \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) e^{ikx} dk \right) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) dk \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) e^{ikx} dx \right) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) dk \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) e^{-ikx} dx \right)^* \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) \phi^*(k) dk = \int_{-\infty}^{+\infty} |\phi(k)|^2 dk, \end{aligned} \quad (2.5.18)$$

上式是帕斯维尔 (Parseval) 定理的特殊情况，意味着模方守恒。

#### Theorem 2.6 帕斯维尔 (Parseval) 定理

平方可积函数的标积在傅里叶变换中保持不变，

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1^*(x) \psi_2(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_1^*(k) \phi_2(k) dk . \quad (2.5.19)$$

  $\delta$  函数有被称作为狄拉克 delta 函数，是用英国物理学家 Paul Adrien Maurice Dirac 命名的。狄拉克在 1927 年发表的经典文献<sup>11</sup>和 1930 年的经典著作《量子力学原理》<sup>12</sup>中提出了  $\delta$  函数，狄拉克的定义是

$$\delta(x) = 0 \text{ if } x \neq 0 \text{ and } \int \delta(x) dx = 1. \quad (2.5.20)$$

通过上面讨论我们可以看出：忽略数学上的严格性， $\delta$  函数在处理物理问题时是非常有用的，所以你会觉得很奇怪，在狄拉克之前没有人想到这个函数。事实上 Oliver Heaviside 在 1895 年 3 月 15 日的英国刊物《The Electrician》<sup>13</sup>发表一篇文章的算子

11. P. A. M. Dirac, "The physical interpretation of the quantum mechanics," Proc. R. Soc. London, Ser. A 113, 621-641(1927).
12. P. A. M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics (Oxford U. P., Oxford, 1930), Sec. 22; Sec. 20 (2nd ed., 1935); Sec. 15 (3rd ed., 1947).
13. O. Heaviside, Electromagnetic Theory (Dover, New York, 1950), Sec. 249, p. 133, "Theory of an impulsive current produced by a continued impressed force." First published in The Electrician, March 15, 1895.



演算中，引入了脉冲函数  $p\mathbf{1}$ ,

$$p\mathbf{1} \text{ where } p = d/dt \text{ and } \mathbf{1} = \Theta(t), \quad (2.5.21)$$

其中  $\Theta(t)$  是 Heaviside 函数或阶跃函数 ( $\Theta(t) = 0$  for  $t < 0$  and  $\Theta(t) = 1$  for  $t > 0$ , and  $\Theta(0) = 1/2$ .) 在 1895 年的 6 月 7 日, Heaviside 将有限间隔 ( $L$ ) 傅里叶级数展开的间隔  $L$  取无穷大极限 ( $L \rightarrow \infty$ ) 得到

$$u = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos[s(y-x)] ds \quad (2.5.22)$$

并指出“它的含义是仅在  $y = x$  处存在的单位脉冲”。

$\delta$  函数的历史还可以追溯到 19 世纪早期<sup>14</sup>。柯西和泊松以及后来的厄米都在傅里叶积分定理的证明过程中在双重积分中使用了函数  $D_1$ :

$$D_1(t) = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{\lambda}{\pi(\lambda^2 t^2 + 1)}, \quad (2.5.23)$$

并在计算结尾取  $\lambda \rightarrow \infty$  极限。在 19 世界下半叶基尔霍夫, 开尔文和亥姆赫兹也使用过

$$D_2(t) = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{\lambda}{\sqrt{\pi}} \exp(-\lambda^2 t^2). \quad (2.5.24)$$

虽然这些函数的尖峰行为都预示着  $\delta$  函数, 但 Heaviside 和狄拉克才真正给出  $\delta$  函数明确的定义。

$\delta$  函数和狄拉克联系在一起的主要原因在于狄拉克于 1930 年-1940 年期间发表的经典巨作《量子力学原理》。该书影响深远, 是人们了解和学习量子力学的必读之物。虽然狄拉克知道 Heaviside 的脉冲函数, 但他并没有在书中引用或提及 Heaviside 的工作。这丝毫不奇怪, 因为狄拉克的书几乎没有什么引文。新生代物理学家们都是从狄拉克书中中学到量子力学, 对 Heaviside 的工作了解甚少甚至一无所知。科学家们总是向前看, 从不向后看。35 年或 40 年对于科学发展来说可能不是一个很长的时间, 例如黑体辐射测量进行了将近半个世纪, 但 40 年时间对于科学家来说意味着一生或两代人, 从知识结构上看甚至是四代人!

#### Theorem 2.7 自然科学史的第零定律 (数学界的 Arnol'd 原理)

用人名命名的科学发现 (定律、规则、预言等), 通常都不是以真正的发明者来命名的。(A discovery (rule, regularity, or insight) named after someone often did not originate with that person.)

14. B. Van Der Pol and H. Bremmer, Operational Calculus (Cambridge U. P., Cambridge, 1950), Sec. 5.4.



### 2.5.3 线性色散关系

假定  $\phi(k)$  是在  $k_0$  附近的窄峰（例如一个动量恒定的自由粒子），

$$\phi(k) = g(k - k_0), \quad (2.5.25)$$

那么在小  $\Delta k$  范围内，波包能量  $h\omega(k)$  可以用  $\omega(k)$  在  $k_0$  附近的泰勒级数描述，

$$\begin{aligned} \omega(k) &= \omega(k_0) + (k - k_0) \left( \frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} + \dots \\ &= \omega(k_0) + (k - k_0)v_g + \dots, \end{aligned} \quad (2.5.26)$$

其中  $v_g$  描述波包整体运动速度。

我们先讨论线性的波包色散关系， $\omega(k) = v_0 k$ 。这对光波严格成立  $\omega = ck$ 。在极端相对论情况下，线性色散关系对有质量粒子也是一个非常好的近似。这意味着  $\phi(k)$  非常狭窄，仅在  $k_0$  附近不为零，

$$\omega(k) = \omega(k_0) + (k - k_0)v_g + O(k^2). \quad (2.5.27)$$

此时波包将保持形状进行传播，

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik_0(x - v_{ph}t)} \int_{-\infty}^{+\infty} dk g(k - k_0) e^{i(k - k_0)(x - v_g t)} \\ &= e^{ik_0(x - v_{ph}t)} \psi(x - v_g t, 0) = e^{ik_0(x - v_{ph}t)} \psi_0(x - v_g t). \end{aligned} \quad (2.5.28)$$

因为  $|\psi(x, t)|^2 = |\psi_0(x - v_g t)|^2$ ，所以此时波包沿着  $+x$  方向传播，并且在任意时刻都和原始时刻相同。

### 2.5.4 非线性色散关系

当色散关系的非线性项（例如在  $\omega(k)$  的泰勒级数展开中  $k^2$  项）不可忽略时，波包就会展现出量子效应。原因是波包中不同部分的群速度因为非线性项的存在而变得不同。将波包分解成不同组分，这些组分的运动速度存在细微差异。随着时间的积累，原来在空间上非常接近的不同组分沿着粒子轨道将移动不同的距离，这将导致波包不可避免地弥散开来，彻底改变波包的形状。

$$\begin{aligned} \omega(k) &= \omega(k_0) + (k - k_0) \left( \frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} + \frac{1}{2} (k - k_0)^2 \left( \frac{d^2\omega}{dk^2} \right)_{k_0} + \dots \\ &= \omega(k_0) + (k - k_0)v_g + (k - k_0)^2 \alpha + \dots, \end{aligned} \quad (2.5.29)$$

其中  $v_g$  描述波包整体运动速度，而  $k^2$  项

$$\alpha \equiv \frac{1}{2} \left( \frac{d^2\omega}{dk^2} \right)_{k_0} = \frac{1}{2} \left( \frac{dv_g}{dk} \right)_{k_0} \quad (2.5.30)$$



描述波包整体运动速度的弥散。对于自由粒子，

$$v_g = \frac{p}{m} = \frac{\hbar k}{m}, \quad \alpha = \frac{1}{2} \frac{dv_g}{dk} = \frac{\hbar}{2m}. \quad (2.5.31)$$

将  $\omega(k)$  的展开式代入到波包公式中得

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik_0(x - \frac{\omega(k_0)}{k_0}t)} \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} dk g(k - k_0) e^{i(k-k_0)(x-v_g t)} e^{-i(k-k_0)^2 \alpha t + \dots} \\ &= \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik_0(x-v_{ph}t)}}_{\text{单频谱振波}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk g(k - k_0) e^{i(k-k_0)(x-v_g t)} e^{-i(k-k_0)^2 \alpha t}, \end{aligned} \quad (2.5.32)$$

其中最后一步我们忽略  $O(k^3)$  项。

如果波包并不仅仅分布在  $k_0$  附近的狭窄空间内，而是具有一定宽度  $\Delta k$ ，即  $k \in (k_0 - \Delta k, k_0 + \Delta k)$ ，那么我们必须考虑  $\omega(k)$  展开式中的高级项。定义

$$q \equiv k - k_0 \in (-\Delta k, \Delta k),$$

波包函数为

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= e^{ik_0(x-v_{ph}t)} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk g(k - k_0) e^{i(k-k_0)(x-v_g t)} e^{-i(k-k_0)^2 \alpha t} \\ &= e^{ik_0(x-v_{ph}t)} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dq g(q) e^{iq(x-v_g t)} e^{-iq^2 \alpha t} \\ &= e^{ik_0(x-v_{ph}t)} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dq g(q) e^{iq[x - (v_g - q\alpha)t]}. \end{aligned} \quad (2.5.33)$$

从上式中可以看出， $q\alpha$  表示群速度沿波矢扩散的程度， $v_g \rightarrow v_g - q\alpha$ 。假设  $\alpha \approx$  常数（自由运动的非相对论粒子满足这个假设），那么群速度在  $q \in (-\Delta k, \Delta k)$  区间上扩散的最大程度为

$$(q\alpha)_{Max} \approx \pm \Delta k \alpha \approx \pm \Delta k \frac{1}{2} \left( \frac{dv_g}{dk} \right)_{k_0} \approx \pm \Delta v_g. \quad (2.5.34)$$

我们注意到，波包的峰值是由傅里叶积分中的  $x - v_g t \approx 0$  处所主导的，所以如果  $\omega(k)$  的泰勒级数展开的第二项满足如下条件

$$q^2 \alpha t \approx (\Delta k)^2 \alpha t \ll 1 \quad (2.5.35)$$

那么波包扩散就是非常小的。我们定义一个特征时间尺度

$$\tau_0 \equiv \frac{1}{\alpha(\Delta k)^2}, \quad (2.5.36)$$

则有

$$q^2 \alpha t \approx \frac{t}{\tau_0}. \quad (2.5.37)$$

当  $t \gtrsim \tau_0$  时，波包扩散开始变得显著。





## 2.5.5 高斯波包

下面我们以高斯波包为例讨论它的具体扩散行为。高斯波包定义为

$$\phi(k) = \left(\frac{a^2}{2\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2}, \quad (2.5.38)$$

所以有

$$\begin{aligned} \psi(x, t=0) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{a^2}{2\pi}\right)^{1/4} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2 + ikx} dk, \\ &= \underbrace{\left(\frac{a^2}{2\pi}\right)^{1/4} e^{-x^2/a^2}}_{\text{调制振幅}} e^{ik_0x}. \end{aligned} \quad (2.5.39)$$

我们看到高斯波包经过傅里叶变换后的形式还是高斯波包。

因为

$$-\frac{a^2}{4}(k-k_0)^2 + ikx = -\left[\frac{a}{2}(k-k_0) - \frac{ikx}{a}\right]^2 - \frac{x^2}{a^2} + ik_0x \quad (2.5.40)$$

定义  $y = \frac{a}{2}(k-k_0) - ikx/a$ , 则  $dk = \frac{2}{a}dy$ , 代入波包公式可得

$$\begin{aligned} \psi_0(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{a^2}{2\pi}\right)^{1/4} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{a^2}} e^{ik_0x} e^{-y^2} \frac{2}{a} dy \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{a^2}{2\pi}\right)^{1/4} e^{-x^2/a^2} e^{ik_0x} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy}_{\sqrt{\pi}} \end{aligned} \quad (2.5.41)$$

图2.3显示高斯波包在坐标空间（左图）和动量空间（右图）的分布，其峰值位置分别为  $x=0$  和  $k=k_0$ 。通常人们定义高斯波包的半宽度  $\Delta x$  和  $\Delta k$  为满足如下条件

$$\frac{|\psi(\pm\Delta x, 0)|^2}{|\psi(0, 0)|^2} = e^{-1/2}, \quad \frac{|\phi(k_0 \pm \Delta k, 0)|^2}{|\phi(k_0)|^2} = e^{-1/2}. \quad (2.5.42)$$

我们从上式中得到

$$\Delta x = \frac{a}{2}, \quad \Delta k = \frac{1}{a}, \quad (2.5.43)$$

从而有

$$\Delta x \Delta k = \frac{1}{2} \implies \Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}. \quad (2.5.44)$$



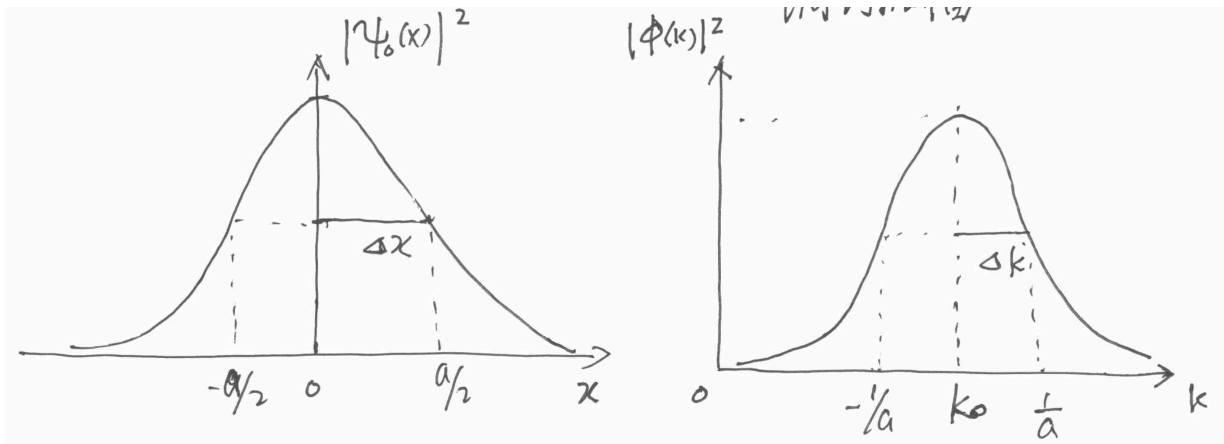


图 2.3: 高斯波包分布, 其峰值位置分别为  $x = 0$  和  $k = k_0$ 。

明显高斯波包是满足不确定关系的最低下限的。

位置  $x$  的不确定性  $\Delta x$  严格定义是  $x$  的均方差,

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sqrt{\langle x^2 \rangle}, \quad \Delta k = \sqrt{\langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2} = \sqrt{\langle k^2 \rangle}. \quad (2.5.45)$$

所以,

$$\begin{aligned} (\Delta x)^2 &= \langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \left( \frac{2}{\pi a^2} \right)^{1/2} e^{-2x^2/a^2} dx = \frac{a^2}{4} \\ \Rightarrow \Delta x &= \frac{a}{2}. \end{aligned} \quad (2.5.46)$$

同理可得  $\Delta p = \hbar \Delta k = \frac{\hbar}{a}$ 。

现在考虑高斯波包随时间的演化情况。将高斯波包的定义式 (2.5.38) 代入到含时波包函数 (2.5.32) 中得

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left( \frac{a^2}{2\pi} \right)^{1/4} e^{ik_0(x-v_g t)} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{[iq(x-v_g t) - (\frac{a^2}{4} + iat)q^2]} dq. \quad (2.5.47)$$

定义  $\beta \equiv a^2/4 + iat$ , 则有

$$\begin{aligned} iq(x-v_g t) - \left( \frac{a^2}{4} + iat \right) q^2 &= -\beta \left[ q^2 - \frac{i(x-v_g t)}{\beta} q \right] \\ &= -\beta \left[ \left( q - \frac{i(x-v_g t)}{2\beta} \right)^2 - \left( \frac{i(x-v_g t)}{2\beta} \right)^2 \right] \\ &= -\beta \left( q - \frac{i}{2\beta} (x-v_g t) \right)^2 - \frac{1}{4\beta} (x-v_g t)^2. \end{aligned} \quad (2.5.48)$$



所以,

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left( \frac{a^2}{2\pi} \right)^{1/4} e^{ik_0(x-v_{\text{ph}}t)} e^{-\frac{(x-v_g t)^2}{4\beta}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \left[ q - \frac{i}{2\beta}(x-v_g t) \right]^2} dq. \quad (2.5.49)$$

利用积分公式

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta(q+\delta)^2} dq = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \quad \text{其中 } \beta, \delta \text{ 是复数而且 } \text{Re}(\beta) > 0, \quad (2.5.50)$$

可得

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left( \frac{a^2}{2\pi} \right)^{1/4} e^{ik_0(x-v_{\text{ph}}t)} e^{-\frac{(x-v_g t)^2}{4\beta}} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\beta}} \left( \frac{a^2}{8\pi} \right)^{1/4} e^{ik_0(x-v_{\text{ph}}t)} e^{-\frac{(x-v_g t)^2}{4\beta}}. \end{aligned} \quad (2.5.51)$$

因为  $\beta$  是复数, 我们可以将其写作为模和相角的形式

$$\beta = \frac{a^2}{4} \left( 1 + i \frac{4\alpha t}{a^2} \right) = \frac{a^2}{4} \sqrt{1 + \frac{16\alpha^2 t^2}{a^4}} e^{i\theta}, \quad \theta = \arctan\left(\frac{4\alpha t}{a^2}\right), \quad (2.5.52)$$

这样就有

$$\frac{1}{\sqrt{\beta}} = \frac{2}{a} \left( 1 + \frac{16\alpha^2 t^2}{a^4} \right)^{-1/4} e^{-i\theta/2}, \quad (2.5.53)$$

带入到波包函数中,

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \left[ \frac{2}{a} \left( 1 + \frac{16\alpha^2 t^2}{a^4} \right)^{-1/4} e^{-i\theta/2} \right] e^{ik_0(x-v_{\text{ph}}t)} \times \left( \frac{a^2}{8\pi} \right)^{1/4} e^{-\frac{(x-v_g t)^2}{(a^2+i4\alpha t)}} \\ &= \left( \frac{2}{\pi a^2} \right)^{1/4} \left( 1 + \frac{16\alpha^2 t^2}{a^4} \right)^{-1/4} e^{i \left[ k_0(x-v_{\text{ph}}t) - \frac{\theta}{2} \right]} e^{-\frac{(x-v_g t)^2}{(a^2+i4\alpha t)}} \end{aligned} \quad (2.5.54)$$

现在求解高斯波包的模方 (我们很快就会了解这样做的原因),

$$\begin{aligned} |\psi(x, t)|^2 &= \sqrt{\frac{2}{\pi a^2}} \left( 1 + \frac{16\alpha^2 t^2}{a^4} \right)^{-1/2} e^{-\frac{2a^2(x-v_g t)^2}{a^4+16\alpha^2 t^2}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\frac{a}{2} \sqrt{1 + \frac{16\alpha^2 t^2}{a^4}}} e^{-\frac{(x-v_g t)^2}{2 \left[ \frac{a}{2} \sqrt{1 + \frac{16\alpha^2 t^2}{a^4}} \right]^2}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\Delta x(t)} e^{-\frac{(x-v_g t)^2}{2[\Delta x(t)]^2}}, \end{aligned} \quad (2.5.55)$$



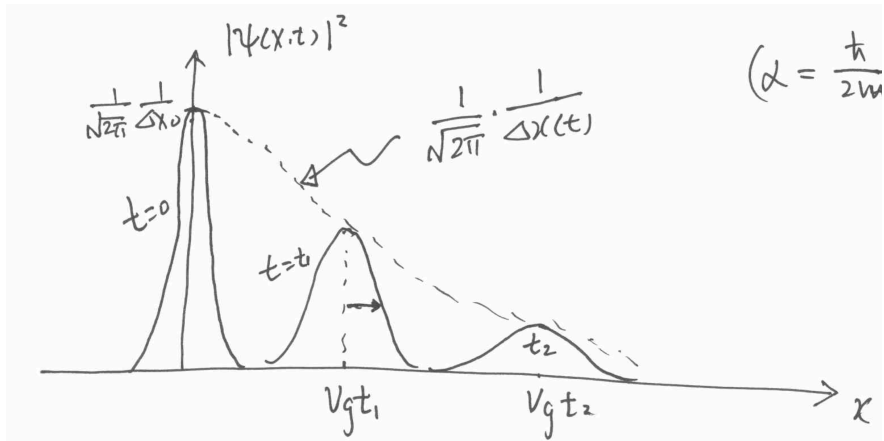


图 2.4: 高斯波包随时间演化

其中

$$\Delta x(t) = \frac{a}{2} \sqrt{1 + \frac{16\alpha^2 t^2}{a^4}} = \Delta x_0 \sqrt{1 + \frac{16\alpha^2 t^2}{a^4}} = \Delta x_0 \sqrt{1 + \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^2},$$

$$\tau_0 \equiv \frac{a^2}{4\alpha} = \frac{(\Delta x_0)^2}{\alpha} = \frac{2m(\Delta x_0)^2}{\hbar}. \quad (2.5.56)$$

当  $t = 0$  时, 高斯波包的模方为

$$|\psi(x,0)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\Delta x_0} e^{-\frac{x^2}{2(\Delta x_0)^2}}, \quad \Delta x_0 = \frac{a}{2}. \quad (2.5.57)$$

在  $t$  时刻, 弥散的高斯波包为

$$|\psi(x,t)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\Delta x(t)} e^{-\frac{(x-v_g t)^2}{2[\Delta x(t)]^2}}, \quad (2.5.58)$$

图2.4显示高斯波包随时间演化: 波包的峰位置以群速度  $v_g$  向右方传播, 峰高度按照函数  $1/(\sqrt{2\pi}\Delta x(t))$  变化。当  $t \rightarrow \infty$  时, 峰高趋于零, 同时波包的宽度随时间线性增加

$$\Delta x(t) = \Delta x_0 \sqrt{1 + \left(\frac{t}{\tau}\right)^2} \xrightarrow{t \gg \tau} \Delta x_0 \left(\frac{t}{\tau}\right). \quad (2.5.59)$$

对于电子,  $\Delta x_0 \sim 1\text{\AA}$ ,  $\tau \sim 1.7 \times 10^{-16}\text{s}$ 。质量 1 克的宏观微粒,  $\Delta x_0 \sim 1\text{mm}$ ,  $\tau \sim 2 \times 10^{25}\text{s} \gg$  宇宙年龄  $\sim 4.7 \times 10^{17}\text{s}$ 。按照玻尔模型, 电子绕氢原子一周时间约为  $10^{-16}\text{s}$ , 所以波包无法描述氢原子的电子。显然, 电子波包非常地扩散, 一个 25eV 的电子在运行 100 米后其波包宽度将扩散  $10^9$  倍, 但现实生活中我们没有观测到任何“胖”电子, 不管什么时候什么实验我们都观测到点电子——电子的半径、质量密度、电荷密度都没有变化。这些实验事实告诉我们, 我们构造描述局域电子的波包函数和电子的物理属性没有任何关系, 那么德布罗意波到底是什么波, 它有什么物理意义?

