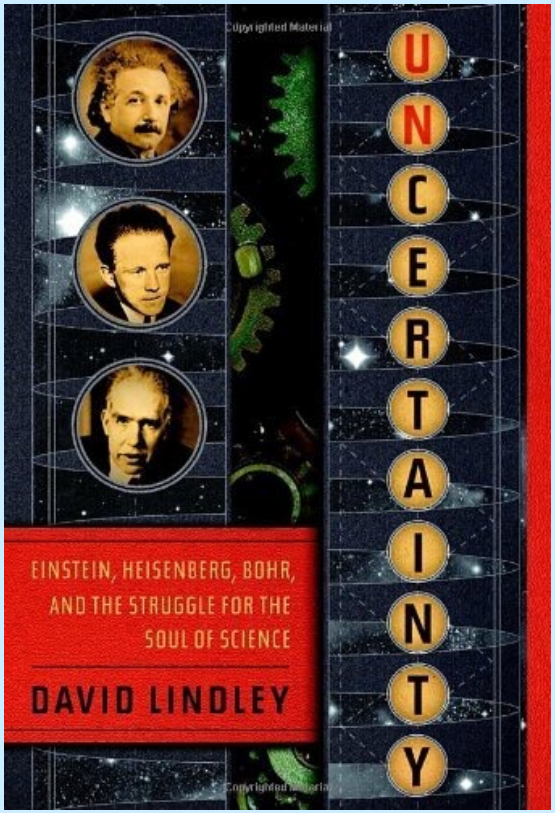
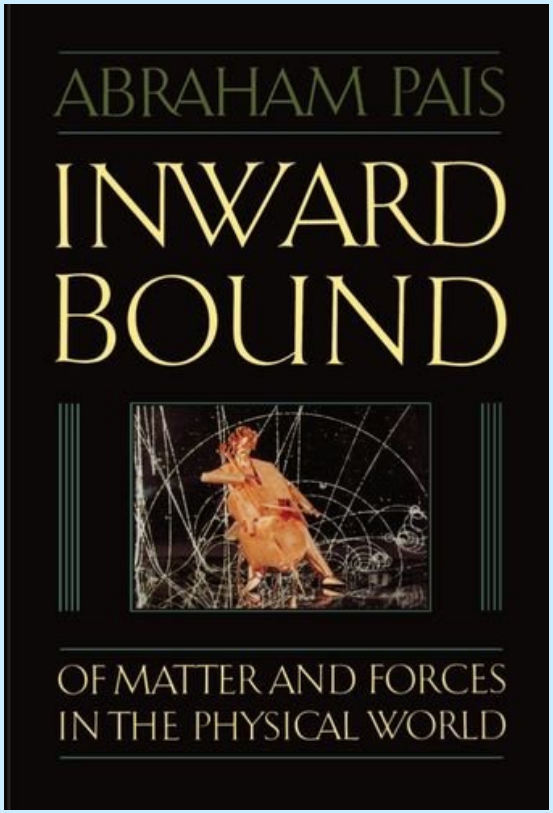
1926，量子物理發展關鍵的一年

談波恩的機率解釋

揭開電子的真面目



Uncertainty: Einstein, Heisenberg, Bohr, and the Struggle for the Soul of Science
David Lindley



Inward Bound: Of Matter and Forces in the Physical World
Abraham Pais

物質世界的各種現象千變萬化，形形色色！

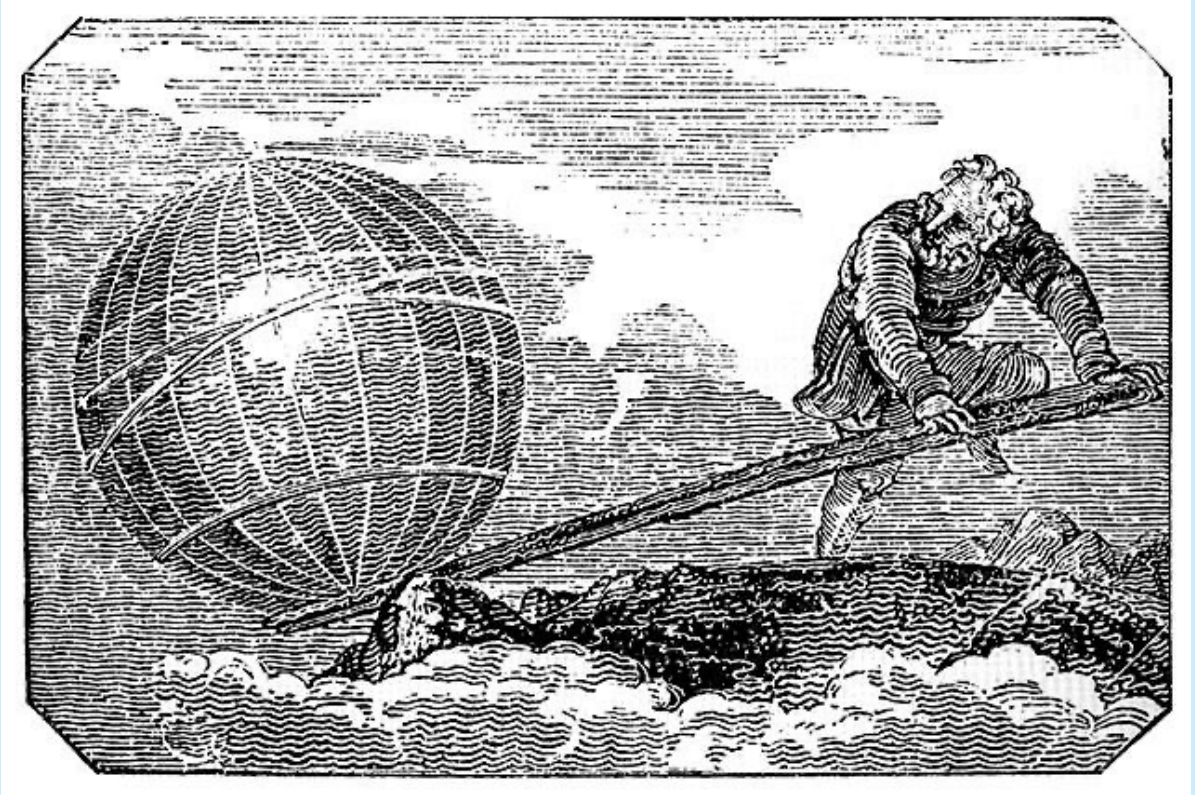
吾生也有涯，而知也無涯。以有涯隨無涯，殆已！　莊子

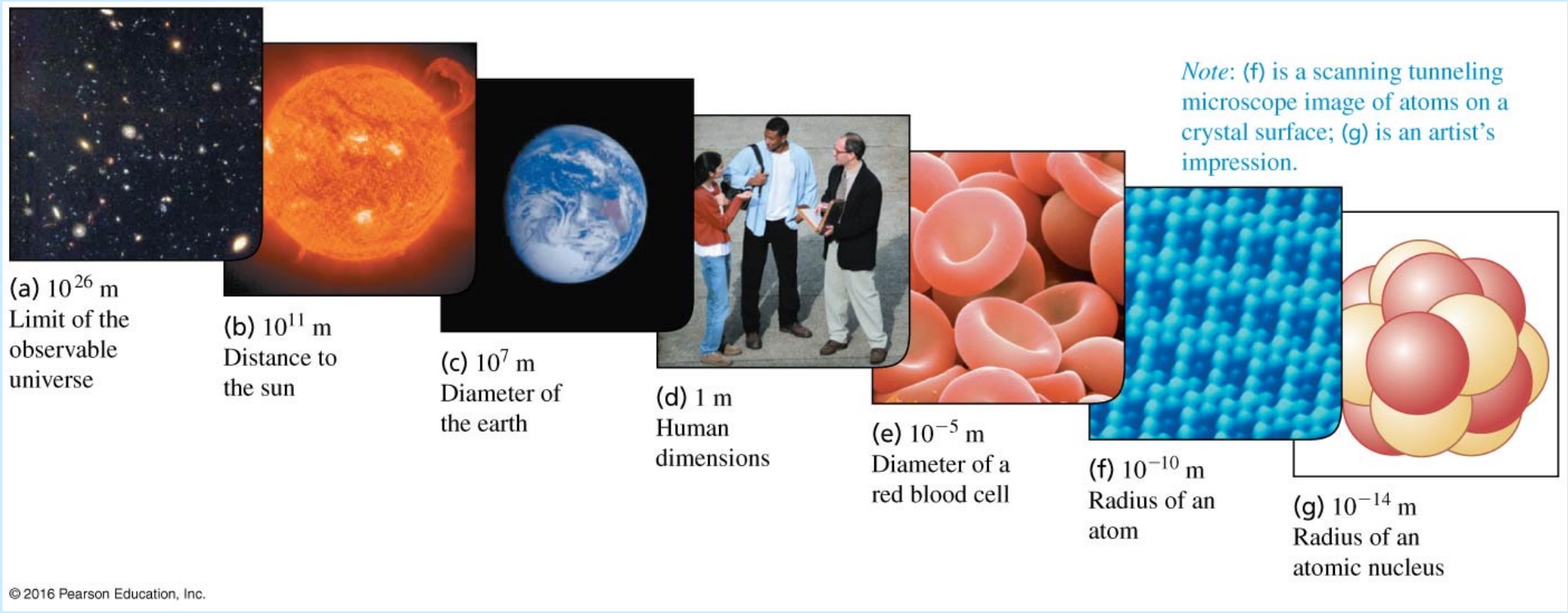
以有限的生命，追尋無盡的知識，必定是失敗的。

但如果這個世界並不是如莊子想像得那樣無窮無盡？

如果知識是有組織、有綱領、有源頭的：

阿基米德「給我一個支點，我就可以舉起整個地球。」





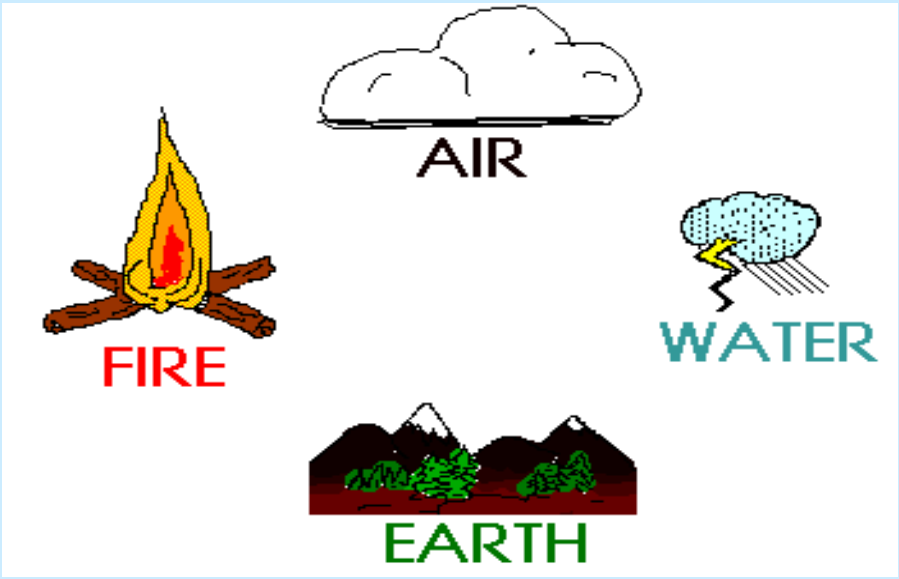
這些自然現象似乎可以依參與物體的典型大小來分類！

較大尺寸的現象似乎可以以較小尺寸的物理來了解與解釋！

於是人開始想.....

了解基本的組成成分就了解整個宇宙

人類開始思索物質的基本組成成分。



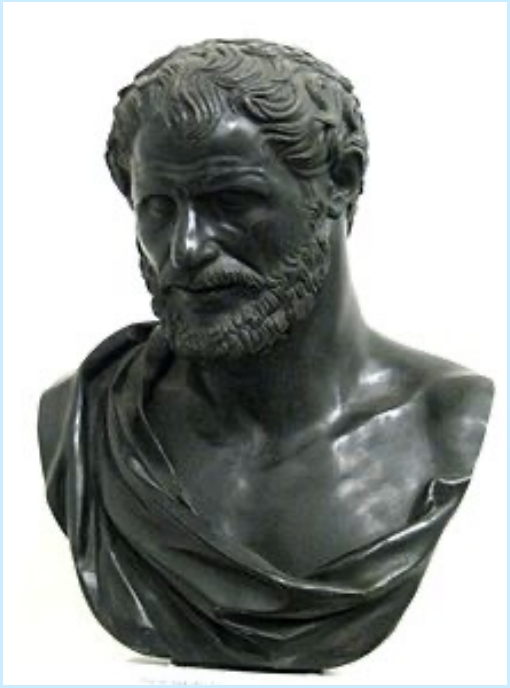
希臘人以為四種元素組成所有物質。

了解這四種元素的性質，就了解整個世界。

進一步地，想像我們將這四種元素再繼續一直分割，

最後一定會出現無法再被分割的單元。

那麼整個世界不是就由這個單元所構成？



Born 460 BC Abdera, Thrace
Died 370 BC (aged approximately 90)

西元前五世紀， Democritus 和 Leucippus 提出：

所有物質分割到最後，將只有微小的、永恆不可分割的粒子。

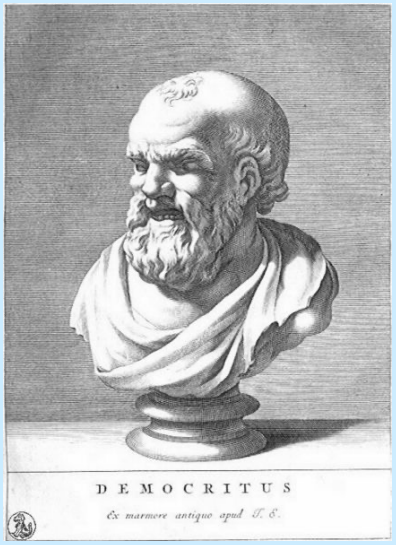
他們叫這粒子Atom—原子，意思就是無法再分割indivisible。

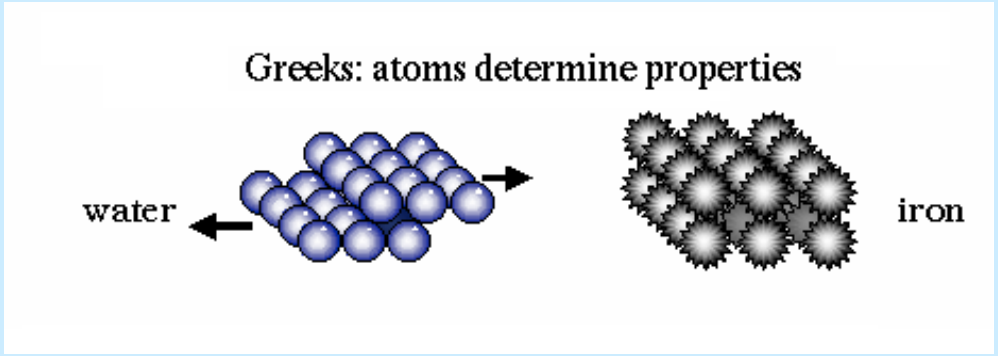
量子力學的量子Quantum指的就是無法再分割的。

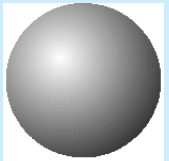
無法再分割的，自然就形成自然界物質的組成單位！世界就由它組成。

而且分割後物質趨向簡化，不斷分割後的成分，將因單純而簡單而容易理解！

所以原子必定是非常簡單單純，種類不多。







Democritus
(400 B.C.)

Atoms, Democritus believed, are too small to be detected by the senses;

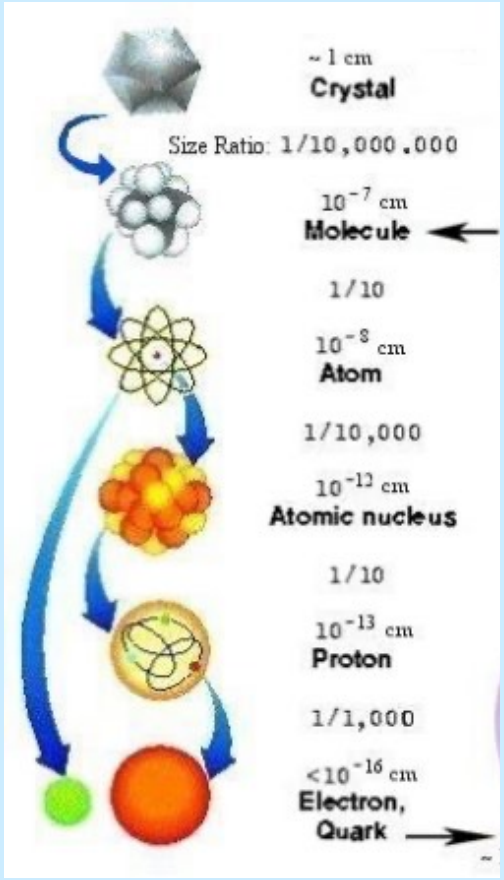
For Democritus, the only true realities are atoms and the void.
What we perceive as water, fire, plants, or humans are merely combinations of atoms in the void.

在這世界上，可以看到顏色，可以聞到氣味，可以嘗到甜味，

可是真實存在的只有原子和原子之間的空間。

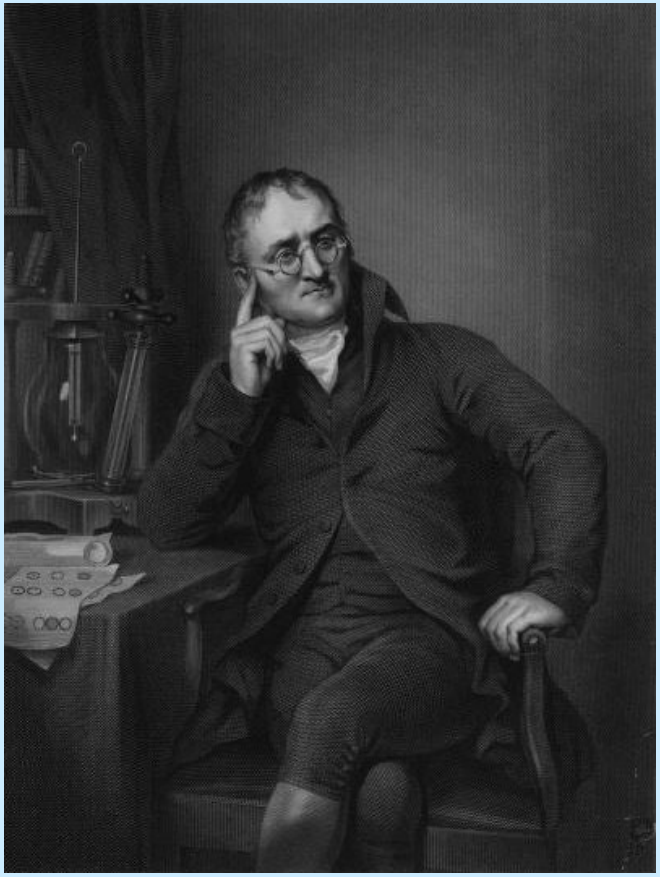
That atoms and the vacuum were the beginning of the universe;
and that everything else existed only in opinion.

一直不斷分割下去，我們的確發現了一層又一層的物質組成結構



現代物理中，不可再分割的物質組成成分就稱為基本粒子。

基本粒子不止一種，而且很可能後來才發現它也可以再分割。



John Dalton 1766-1844

現代的原子論從化學反應的觀察開始：

兩個元素可依不同比例，組成不同的化合物時，

化學家發現，當固定其中一個元素的重量時，

另一個元素的重量比例一定是整數比。

例如：CO or CO_2, but not $CO_{1.3}$

比較油彩調色，我們可以任意連續調整比例，

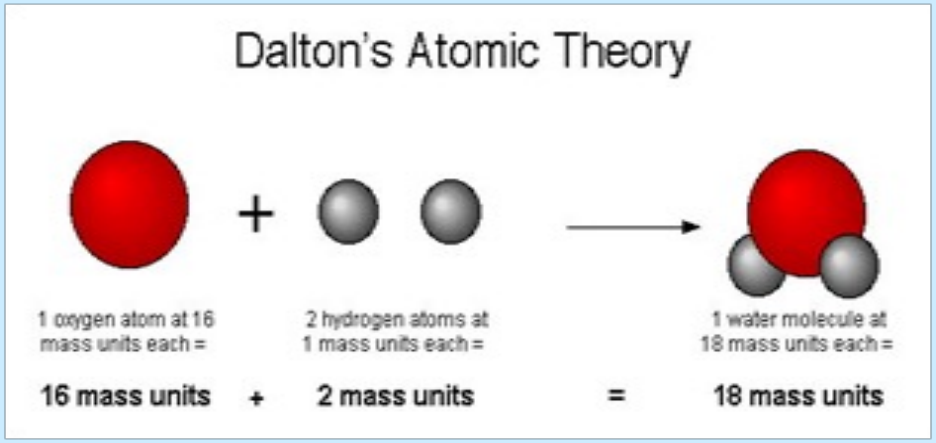
可見元素不像油彩是連續的，

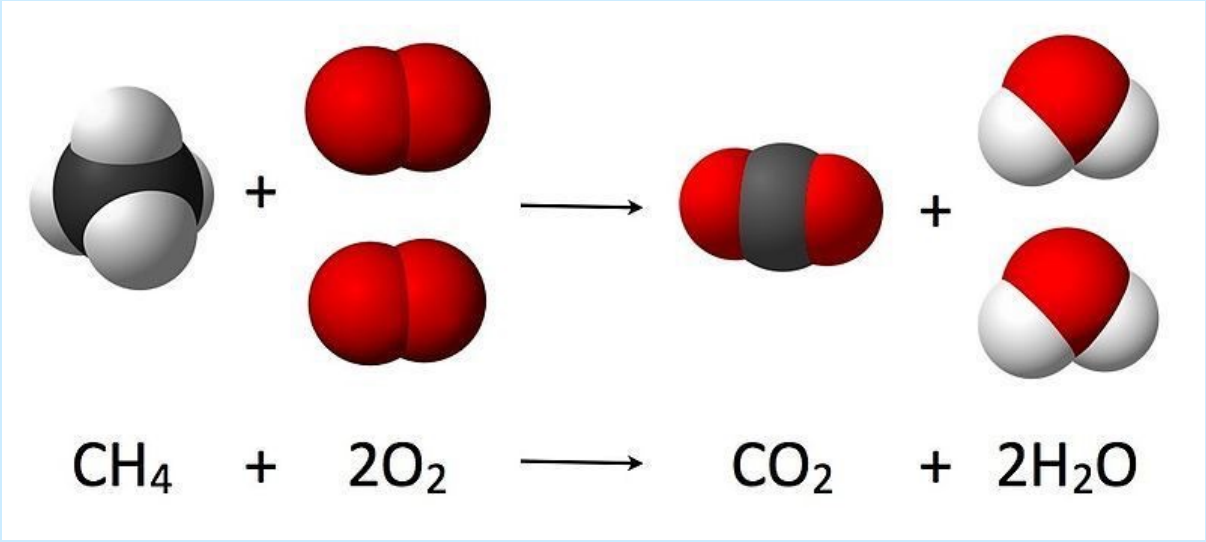
元素有不可分割的單位！

大部分日常的氣體是由原子組成的分子所組成，以雙原子分子最常見

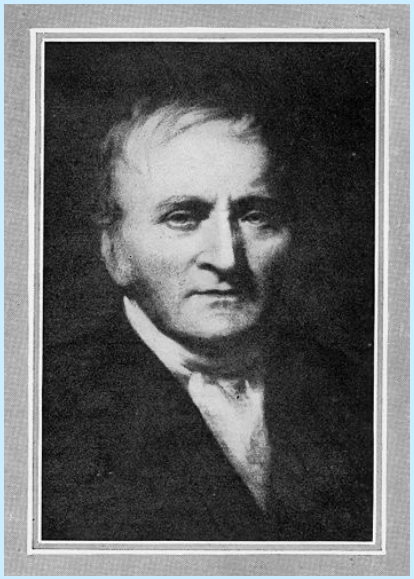
氫氣 H_2, 氮氣 N_2, 氧氣 O_2

化合物的分子是由元素的原子以整數比例組成。

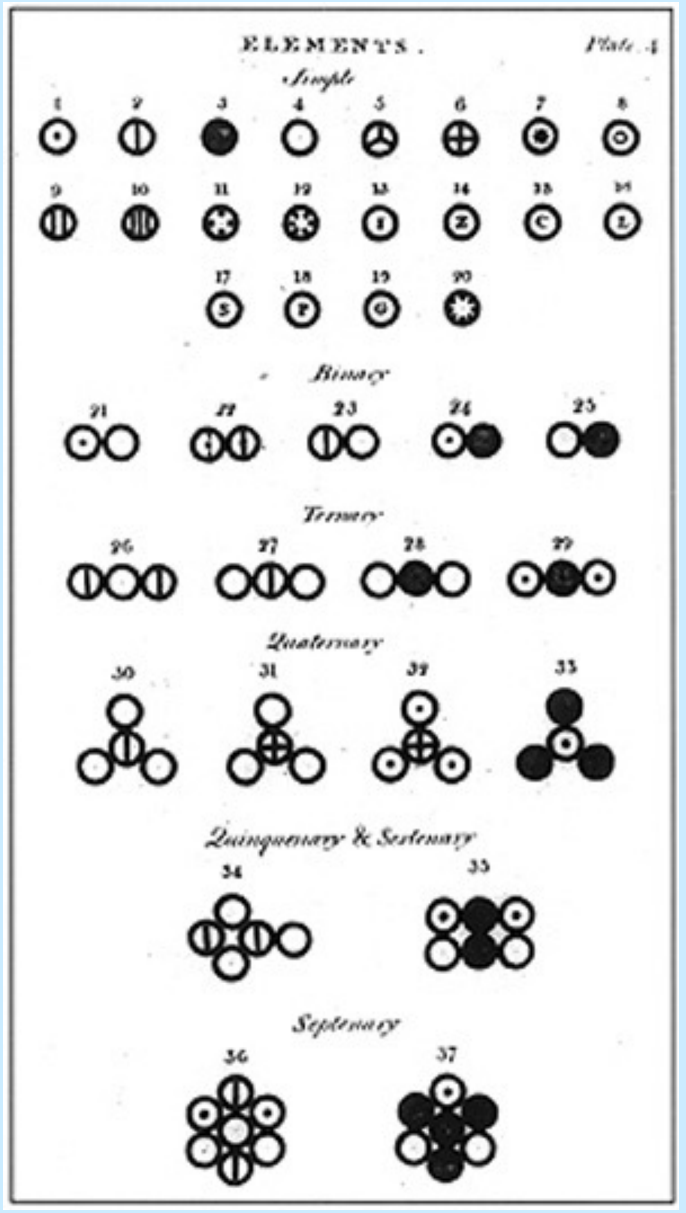




元素是由微小的不可分割的粒子:原子構成。



John Dalton (1808)

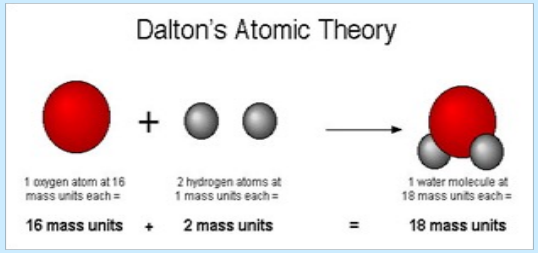


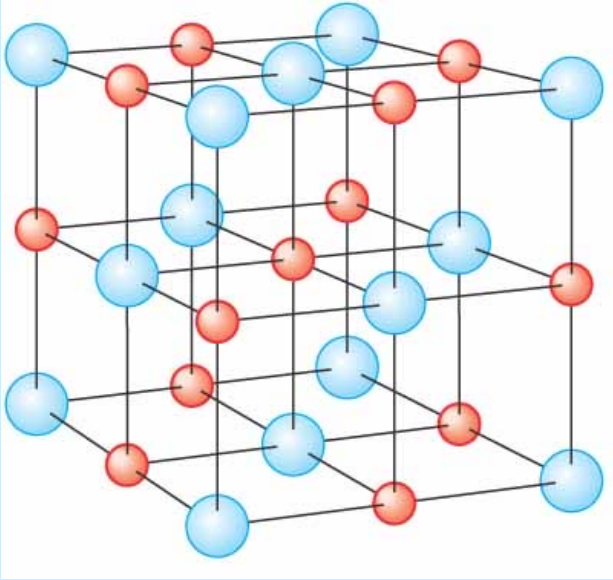
化學家的原子論證實了探索組成成分是真的有用的！

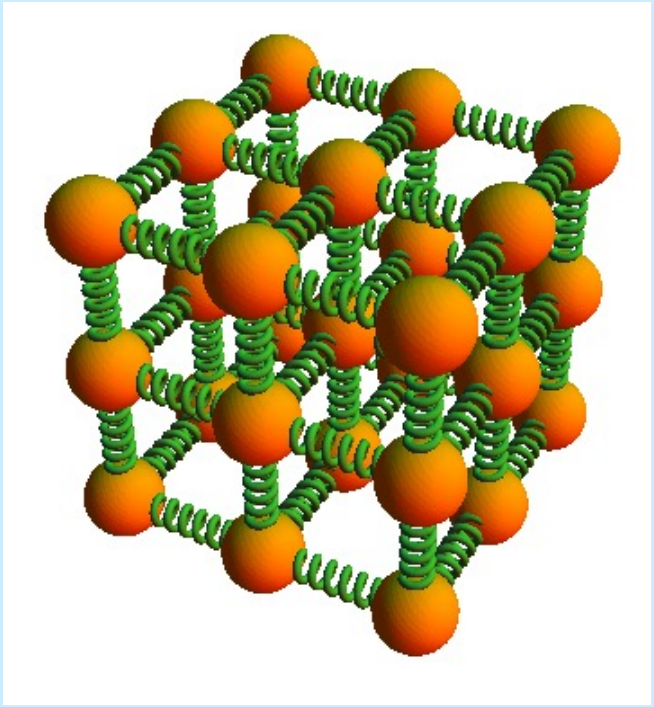
組成化合物的機制不一定只能用在小規模的組合！

這些原子也可以組成有大規模秩序的晶格，

晶格的大小與形狀無法改變，這就是固態！

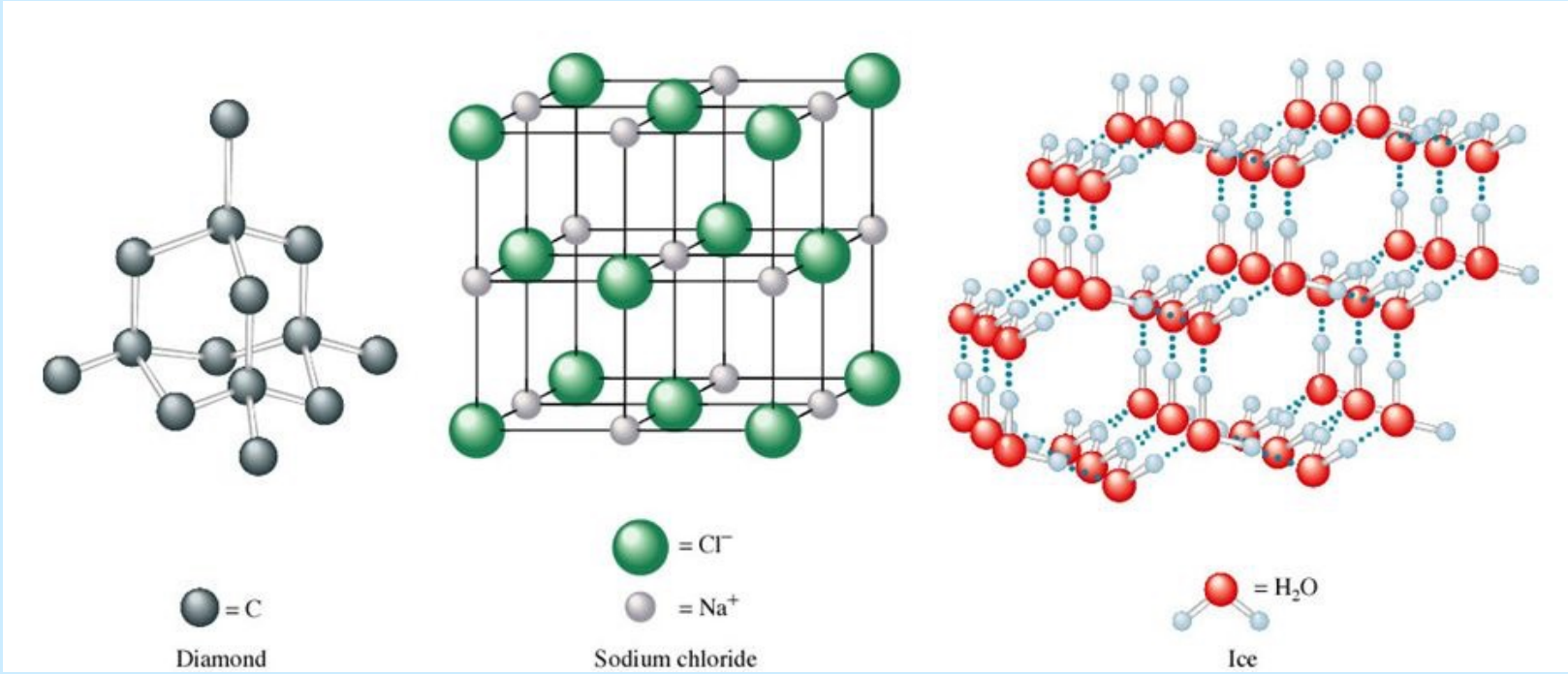






固體中原子彼此之間，如同以彈簧連接。

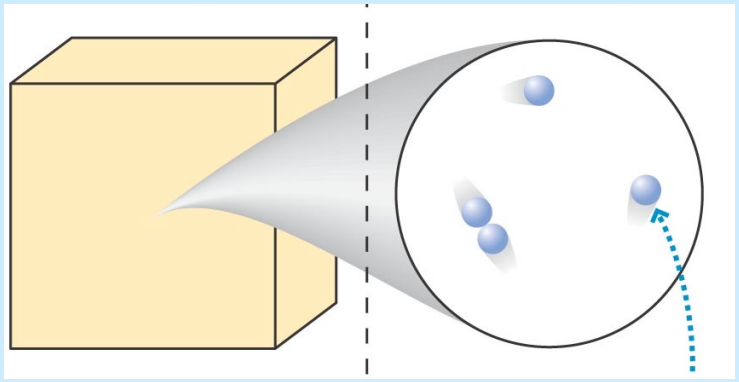
這是固體的彈性的來源。

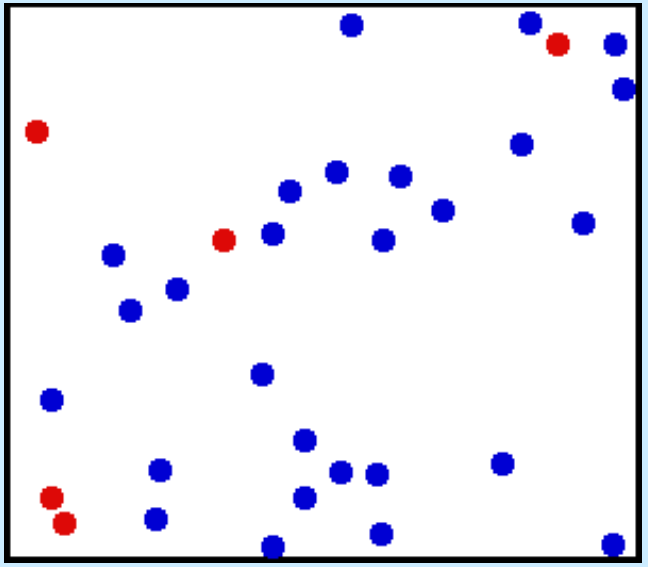


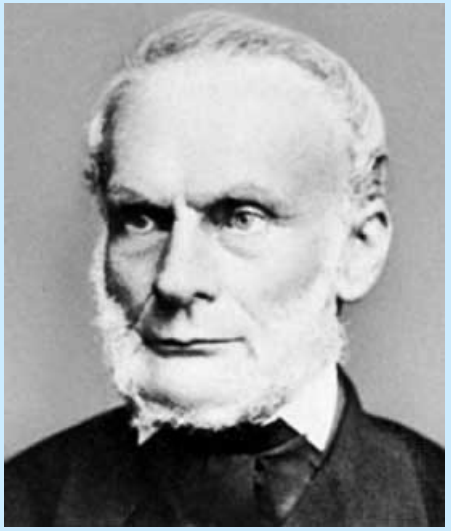
原子對物質的物態有非常自然的解釋

固體有固定大小及形狀　液體有固定大小，無固定形狀　氣體無固定大小及形狀

Kinetic Theory of Gas 氣體動力論





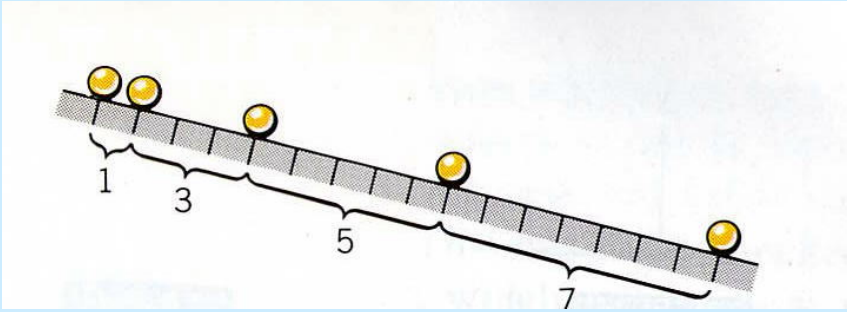


Clausius

原子就是牛頓力學中的粒子！

氣體就是一羣不斷運動碰撞的牛頓粒子！

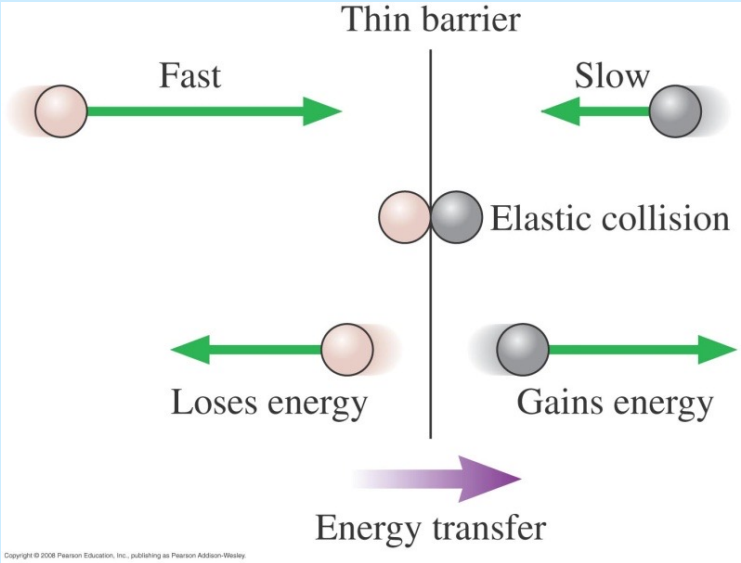
牛頓粒子模型

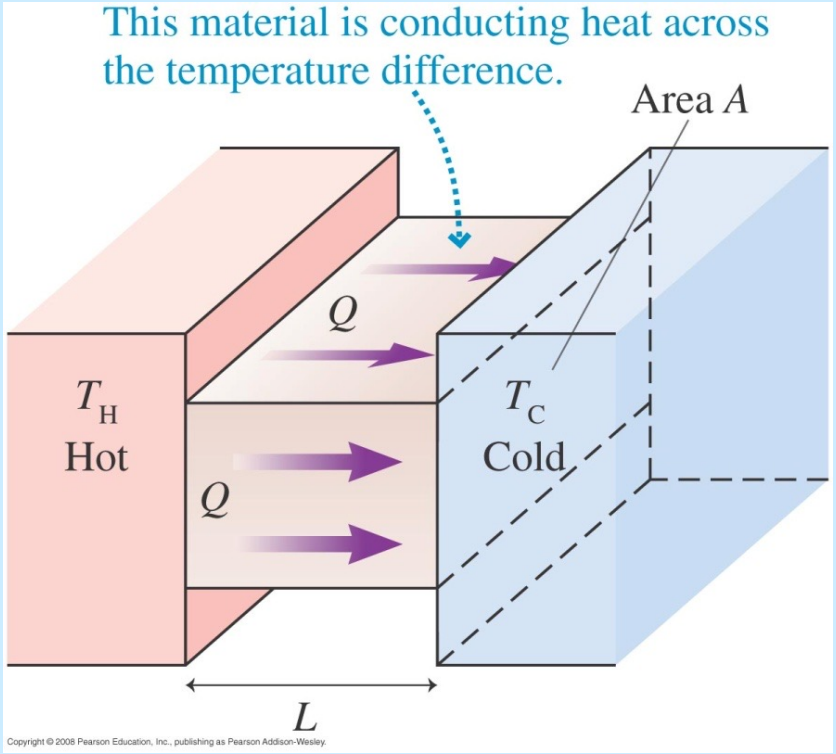


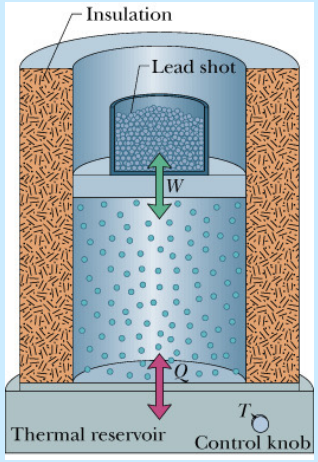
牛頓粒子的標準特性：一個粒子的特性由其特定的位置決定。

$$x(t)$$

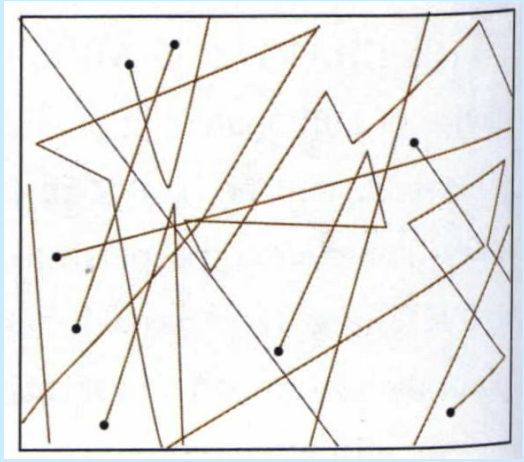
微觀的粒子的碰撞，就是巨觀的熱量流動交換！







巨觀的氣體



微觀是質點系統

$P, V, T, E_{\text{int}}, H$ ⟷ $\vec{r}_i, \vec{v}_i \quad i = 1 \cdots N$ $N \sim 10^{23}$

巨觀物理量是來自微觀物理量！

巨觀物理量本質上是微觀物理量的統計結果！

由巨觀物理量的微觀統計解釋，我們可以找到巨觀物理量彼此的關係！

P

T

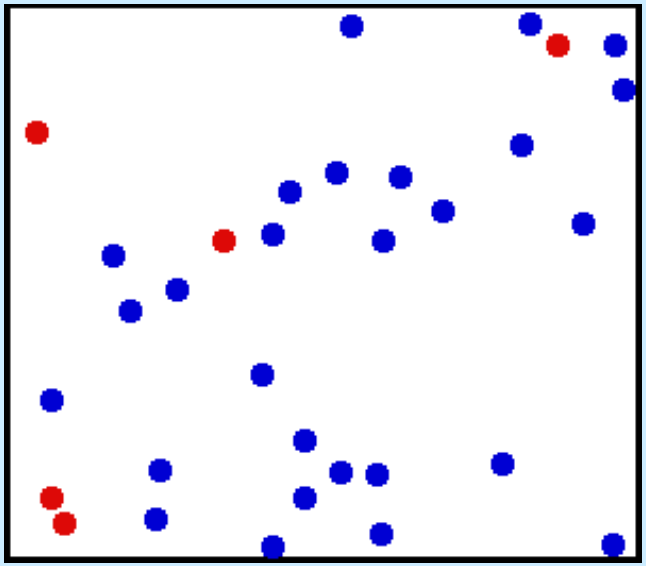
$P \propto T$

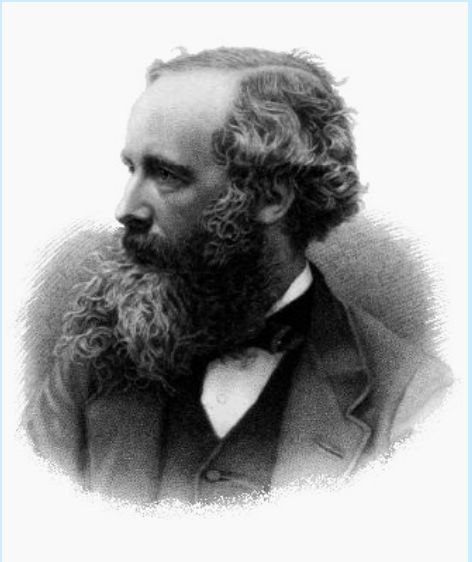
$\langle f(\vec{r}_i, \vec{v}_i) \rangle_{\text{average}}$

理想氣體的性質為何如此簡單而普遍？

$$T = \frac{PV}{nR}$$

$$E_{\text{int}} = nc_V T$$





Maxwell

因為所有稀薄氣體都是一羣不斷運動碰撞的自由牛頓粒子！

以上兩個公式可以推導出來！

Type of Gas	Gas	C_V (J/mol · K)
Monatomic	He	12.47
	Ar	12.47
Diatomic	H_2	20.42
	N_2	20.76
	O_2	20.85
	CO	20.85
Polyatomic	CO_2	28.46
	SO_2	31.39
	H_2S	25.95

© 2012 Pearson Education, Inc.

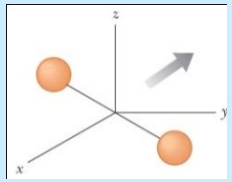
單原子分子組成的理想氣體

$$c_V = \frac{3}{2}R$$

雙原子分子組成的理想氣體

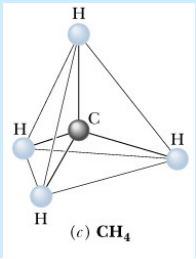
$$E_{\text{int}} = nc_VT$$

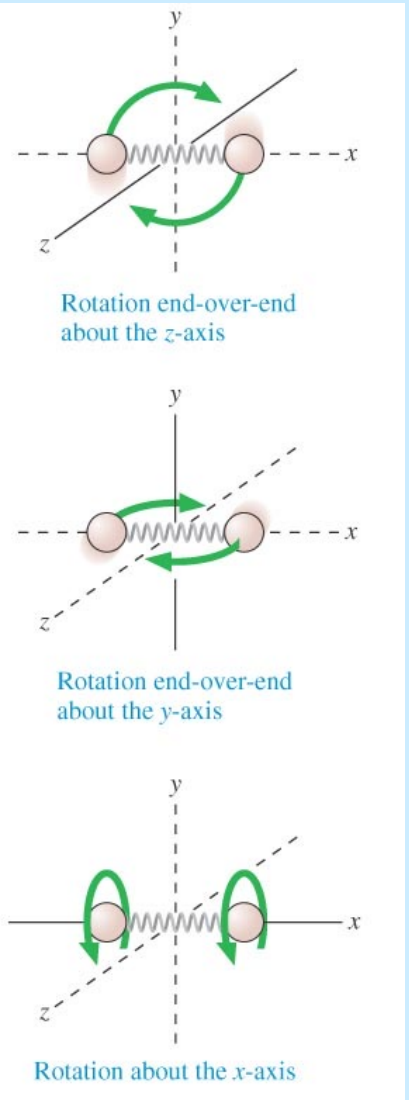
$$c_V = \frac{5}{2}R$$



多原子分子組成的理想氣體

$$c_V = 3R$$



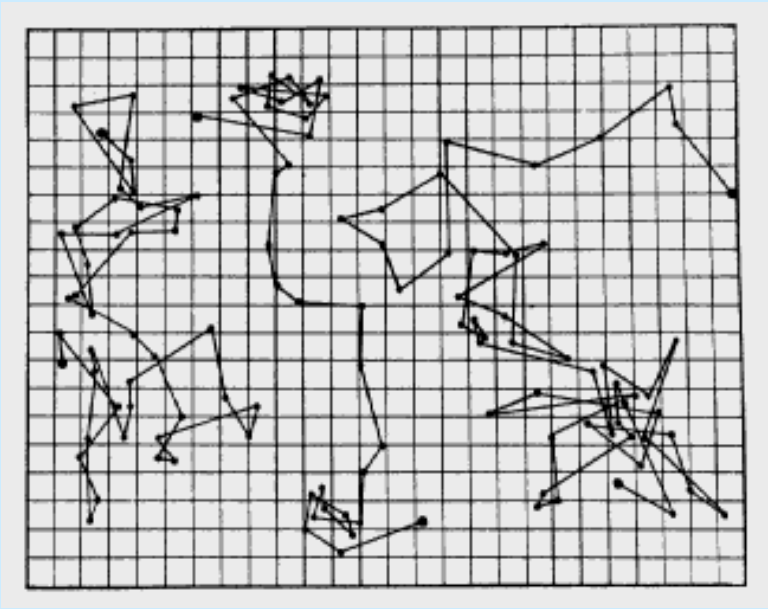


微觀世界無法直接觀察到，它真的存在嗎？ 只有能觀察的才算數！

The answer is yes.

Robert Brown,
植物學家1773–1858

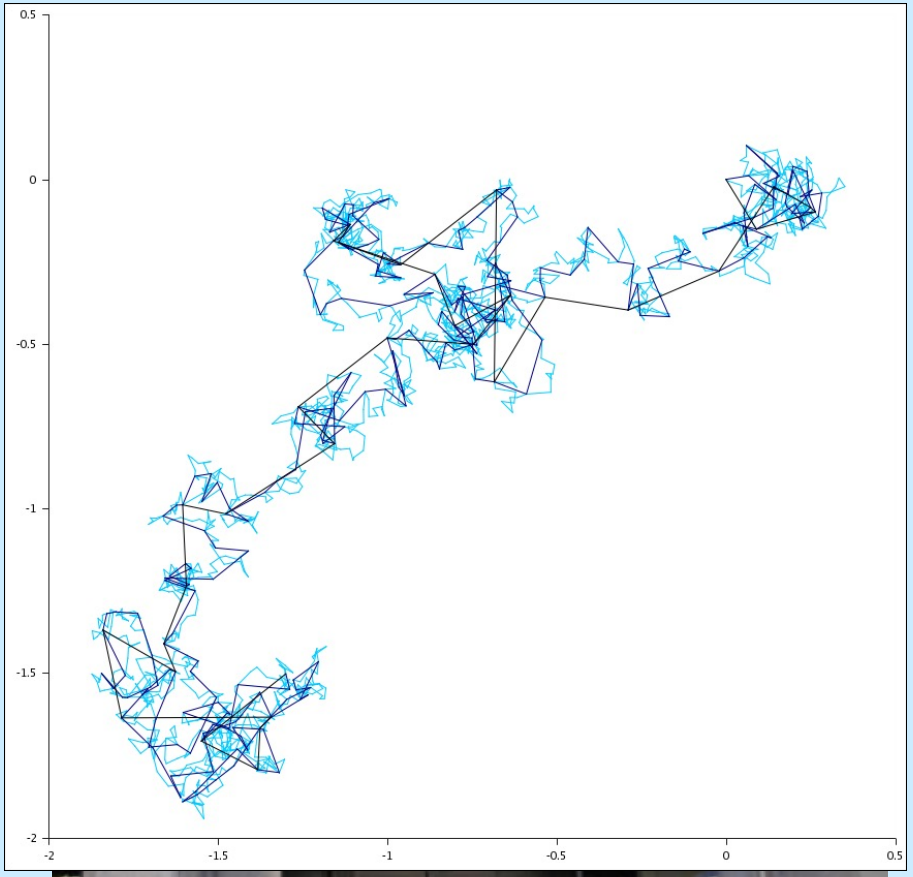
Brownian Motion



Perrin 1913

the motion of colloidal particles of radius 0.53μm,
as seen under the microscope,

Albert Einstein, 1905

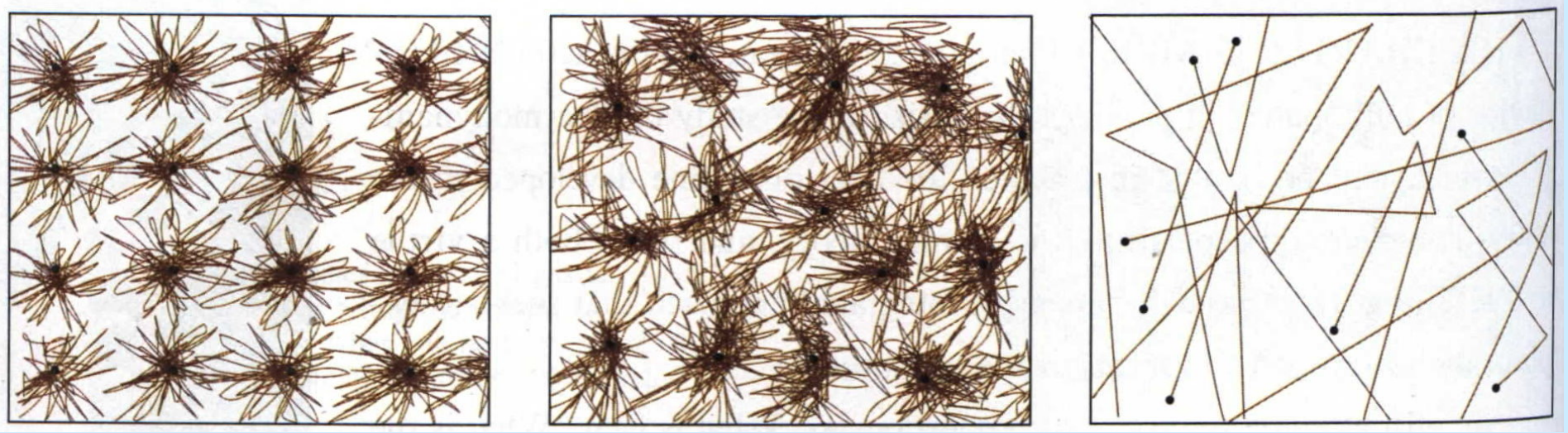


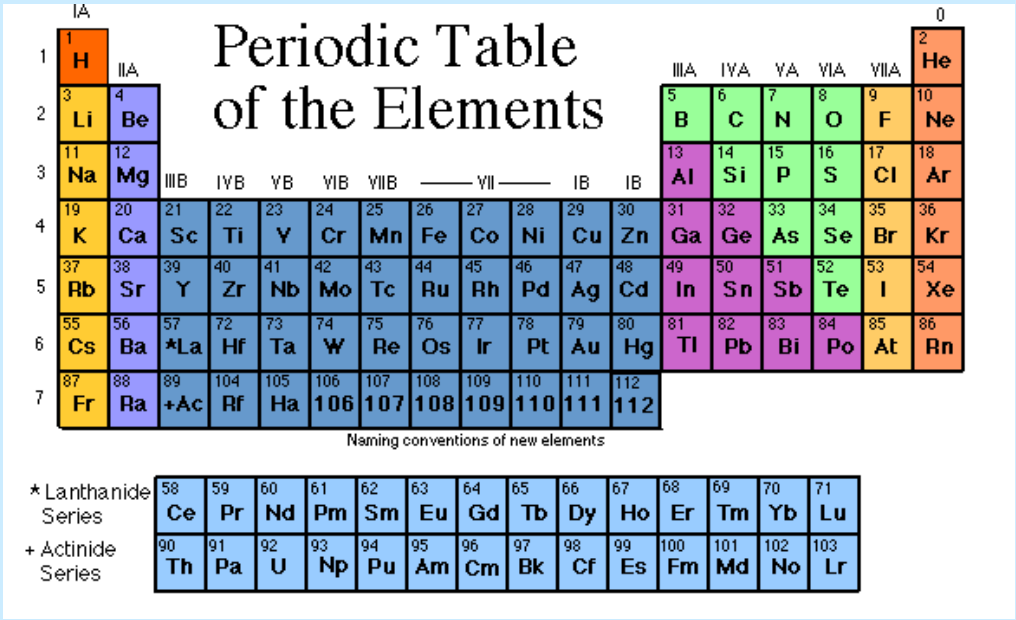
布朗運動是來自液體中分子的離散而隨機的碰撞

這裡就是古典物理與近代物理的邊界！

物質微觀的確可以分解為一個一個似乎是不可分割的古典物理牛頓粒子！

這樣的古典物理非常成功，但.....



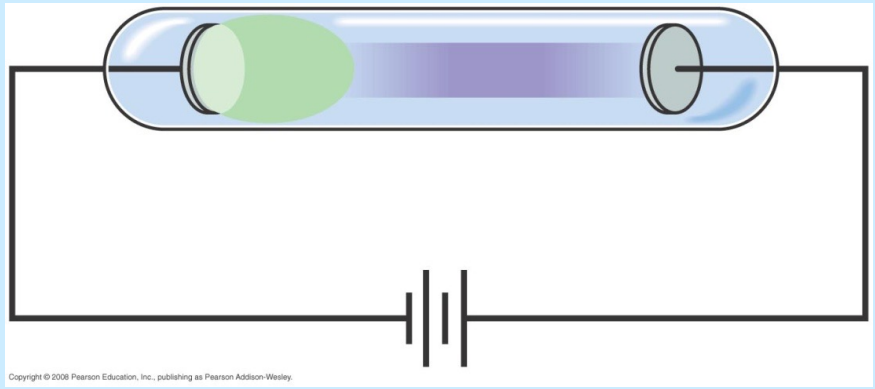


但不同的元素之構成原子不同。　　有多少種元素就有多少種性質非常不同原子！

這與希臘哲學家的理想有些差距！

以有涯隨無涯，殆已！

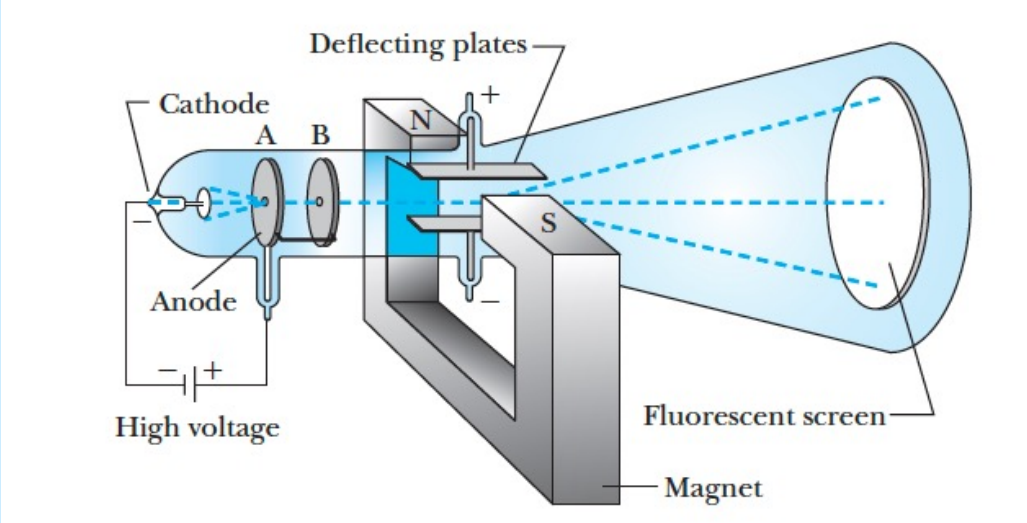
組成物質的基本成分原子是電中性，那電荷從哪來？

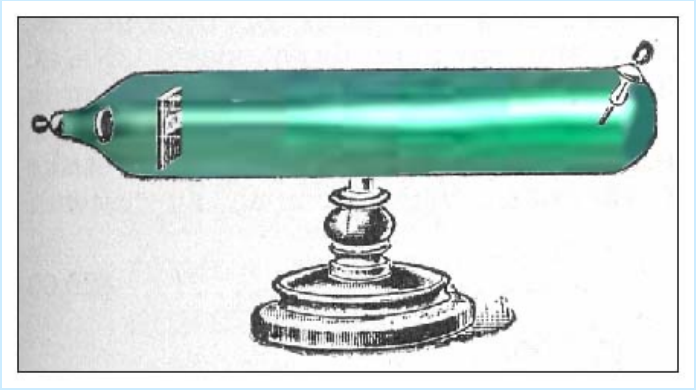


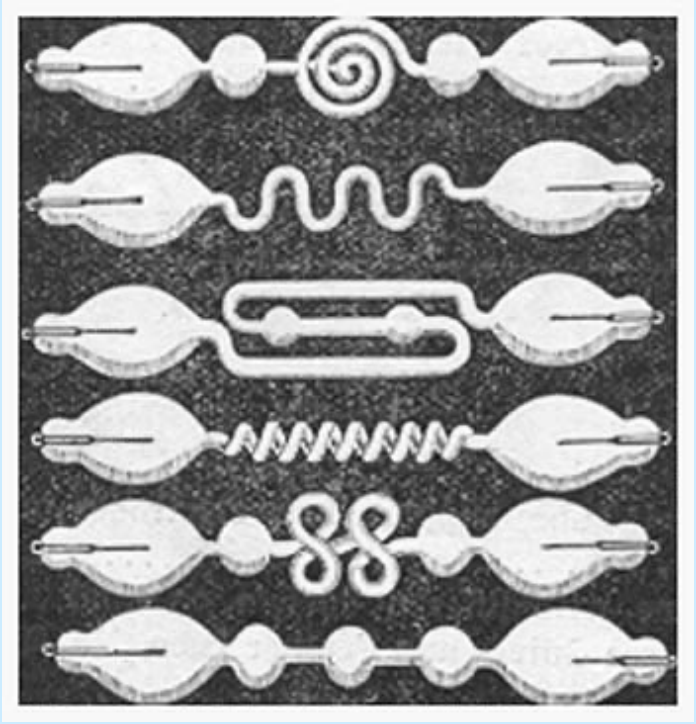
陰極射線 Cathode ray

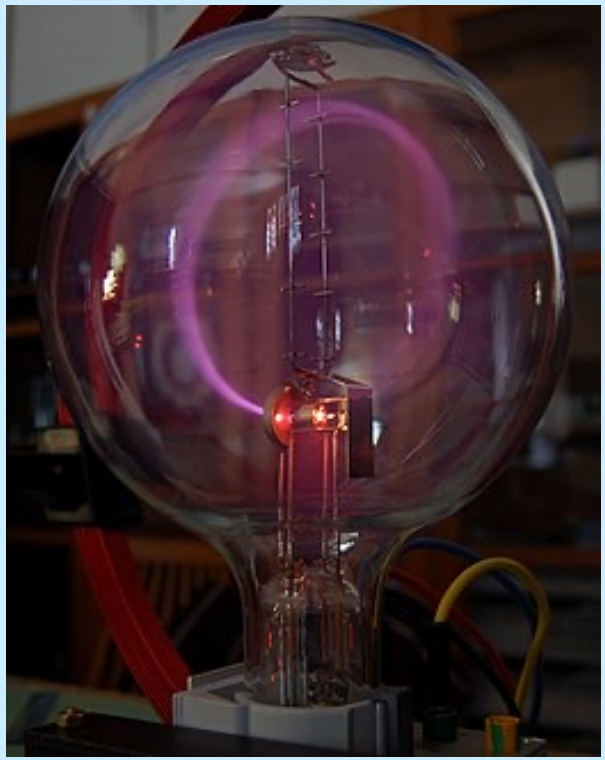
In the 1890s scientists and engineers were familiar with the “cathode rays” that were generated from one of the metal plates in an evacuated tube across which a large electric potential had been established.

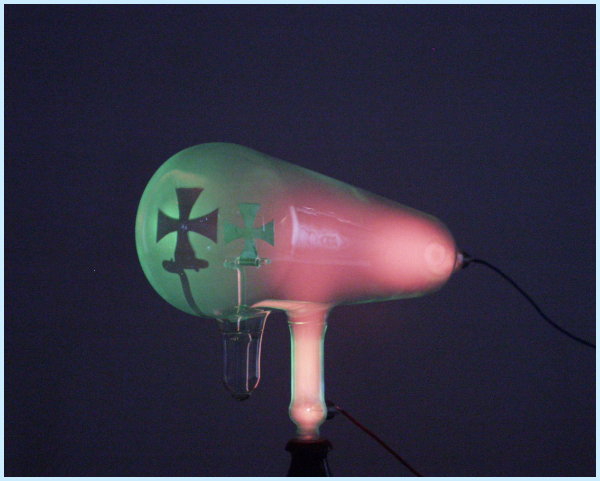
電壓夠大氣體會游離放電，壓力減至極小後，放電會消失但瓶子會發出螢光。







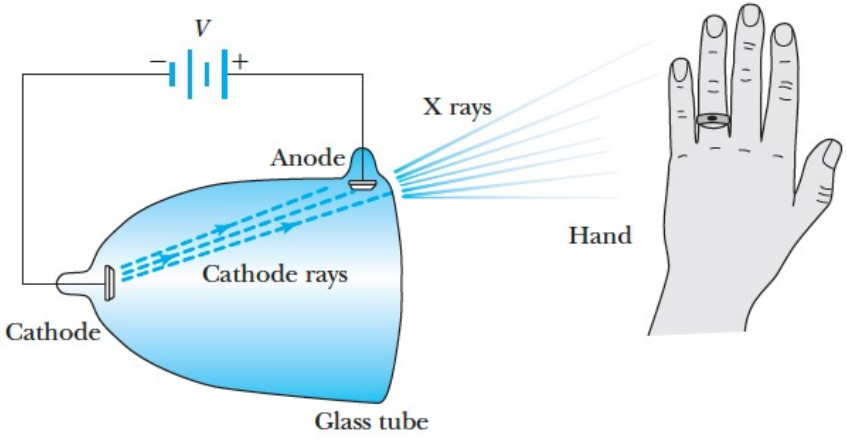




在障礙物後方有影子，

可見是由陰極發出的射線ray, ie. something emitted from cathode.

Radiation X ray was discovered in 1895 as he investigated electric current passing low pressured gases.



Everett Collection Inc./Alamy Stock Photo

Figure 3.1 In Röntgen's experiment, "x rays" were produced by cathode rays (electrons) hitting the glass near the anode. He studied the penetration of the x rays through several substances and even noted that if the hand was held between the glass tube and a screen, the darker shadow of the bones could be discriminated from the shadow of the hand.

Photo Researchers/Science History Images/Alamy Stock Photo

Wilhelm Röntgen (1845–1923),

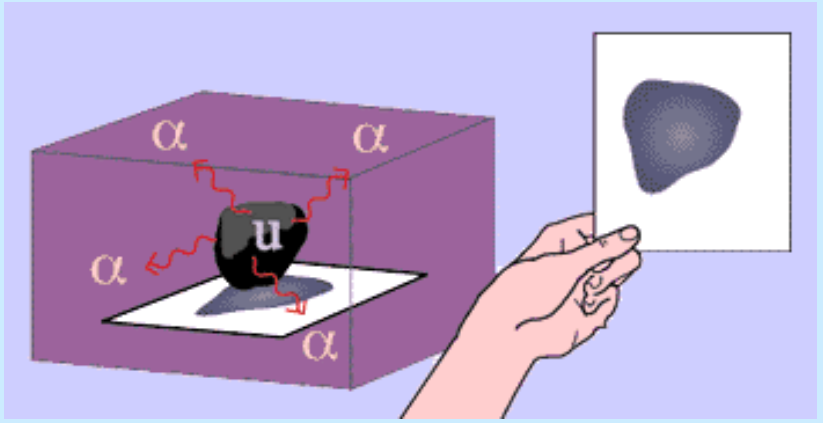
同一時間發現許多放射線：X射線只是電磁波，α射線是放射性原子核衰變。

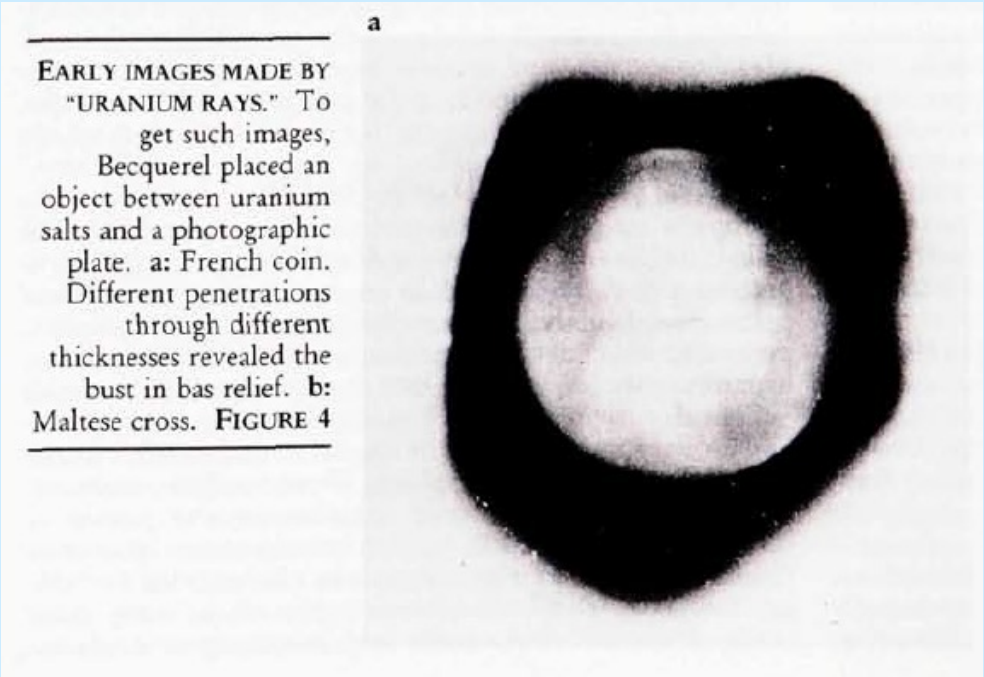
Becquerel 希望證實鈾塊在日光照射下發出的螢光是有穿透性的。

特別將底片與鈾塊間蓋上黑紙。

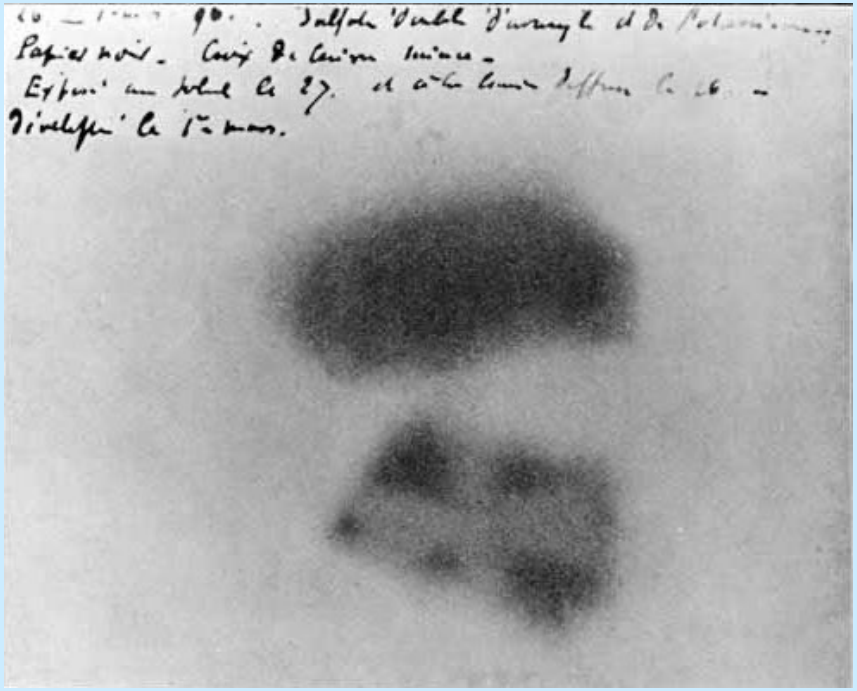
沒想到在沒有日光照射鈾塊時，也會感光。

放射性鈾鹽自發放射的α射線，使底片感光。

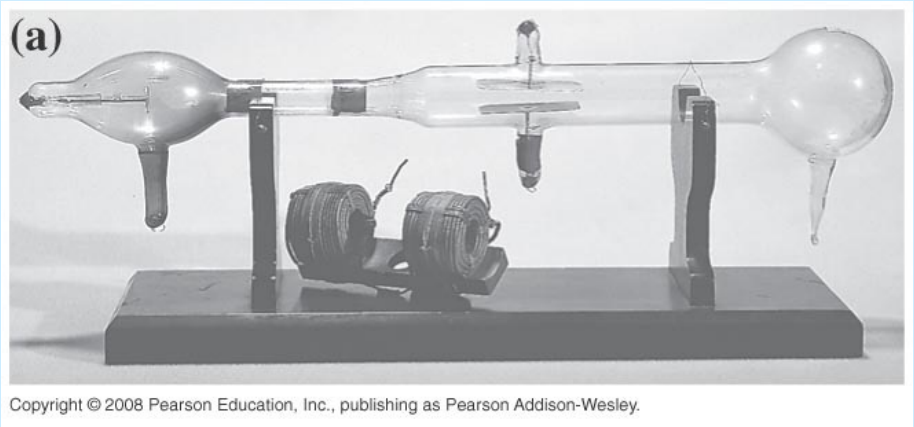



a

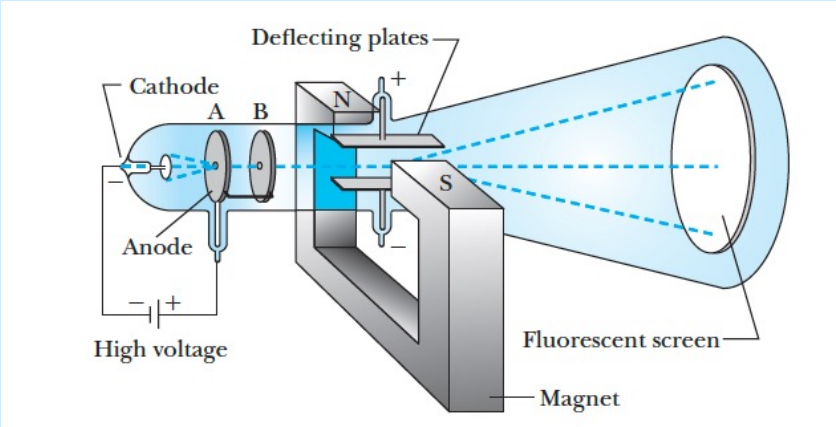
EARLY IMAGES MADE BY "URANIUM RAYS." To get such images, Becquerel placed an object between uranium salts and a photographic plate. a: French coin. Different penetrations through different thicknesses revealed the bust in bas relief. b: Maltese cross. FIGURE 4

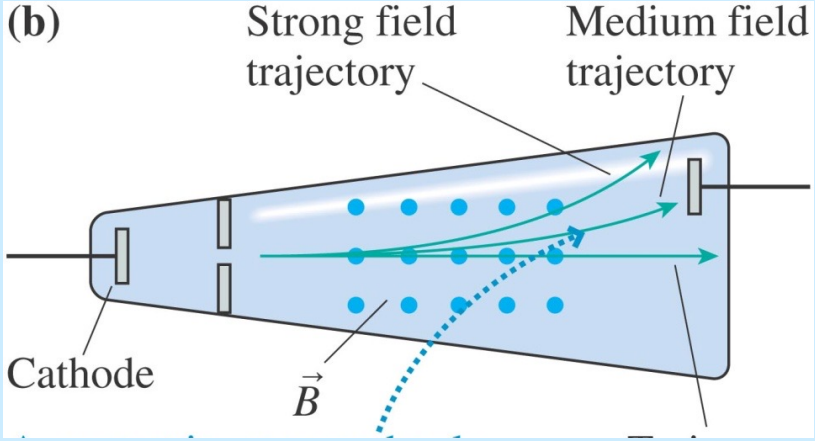


J. J. Thomson 英國



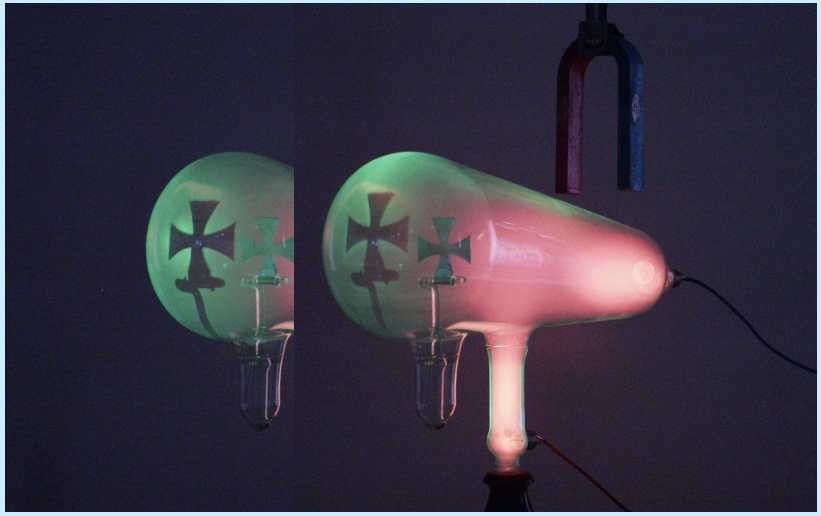
Copyright © 2008 Pearson Education, Inc., publishing as Pearson Addison-Wesley.

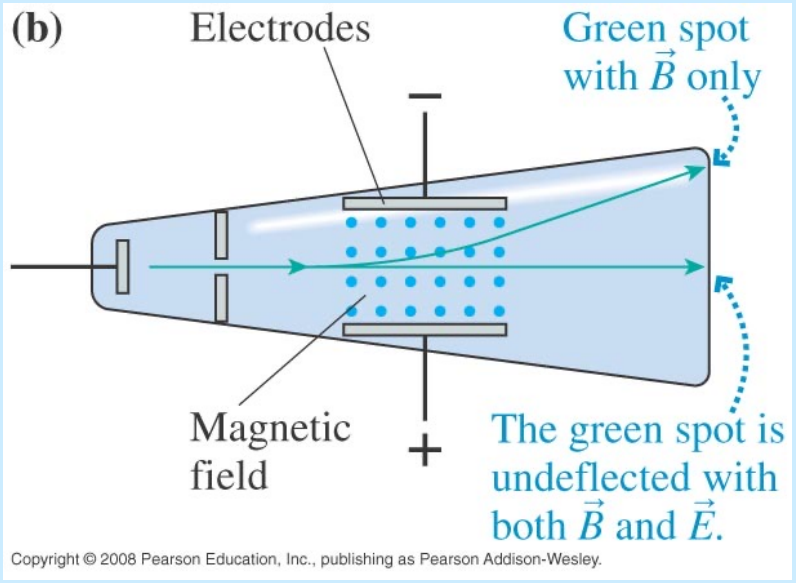


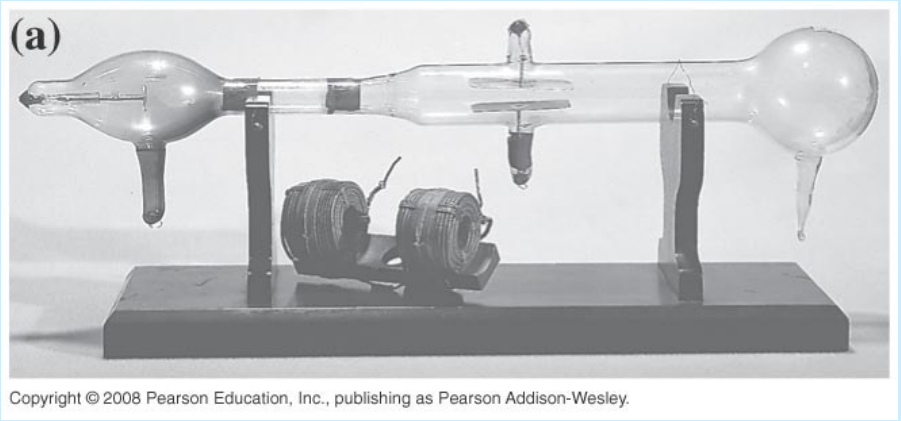


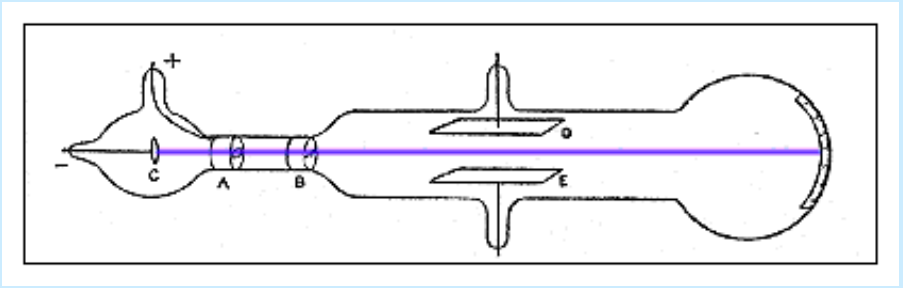
陰極射線加上磁場會發生偏折，

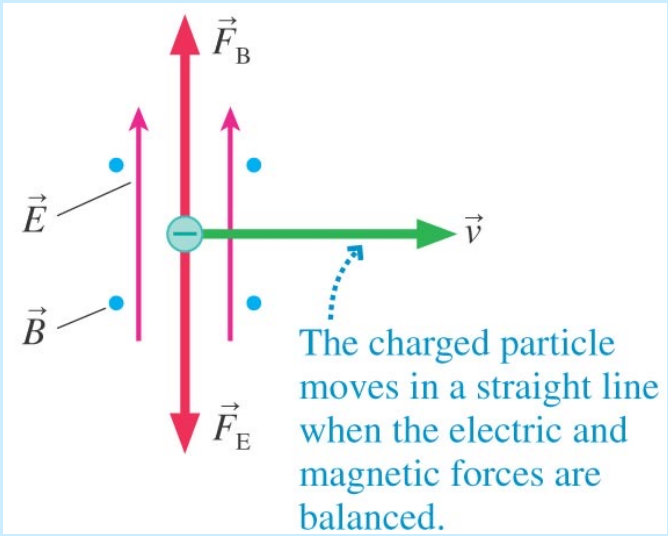
由偏折方向可知陰極射線帶負電，





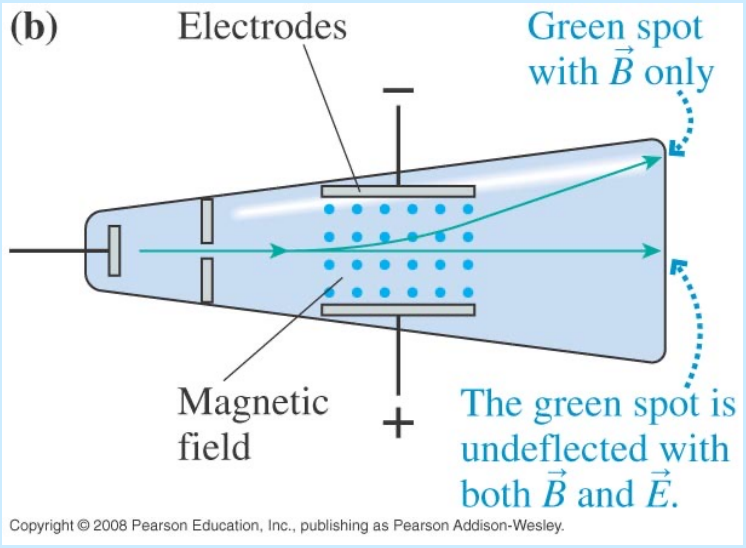




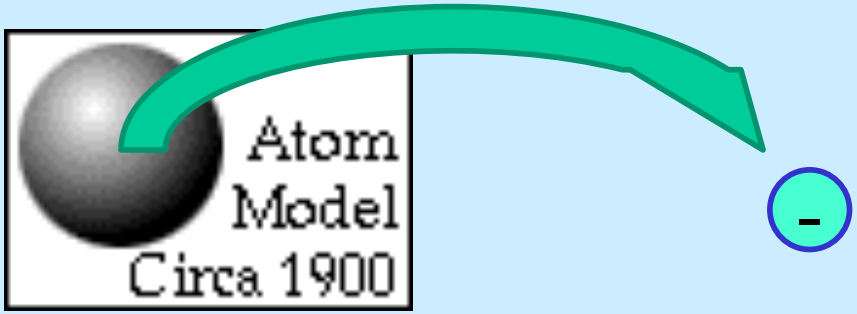


再加上垂直電場可將其折回。

由電場及磁場的值，可得出質量及電荷的比，



英國 J. J. Thomson 1899 測量垂直的電磁場以決定陰極射線的電荷與質量的比。



陰極射線的荷質比遠大於氫離子，所以陰極射線是一束構成原子的組成成分。

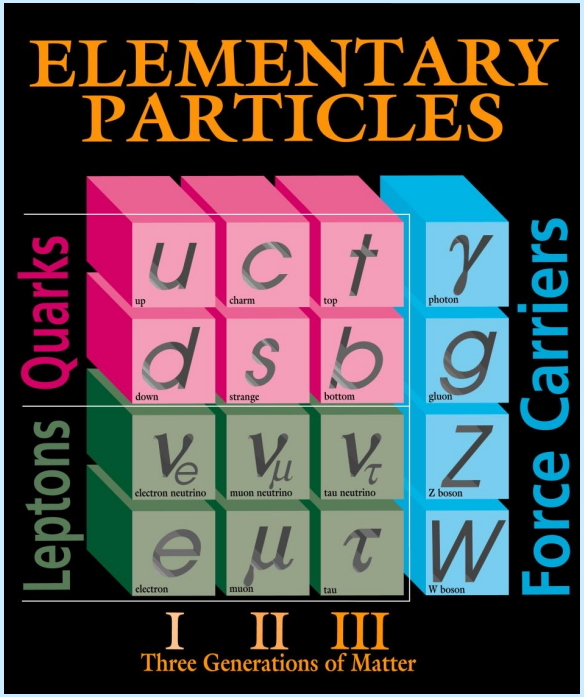
此荷質比對任何材質所發出的陰極射線都相同，可見這個組成成分是共同的。

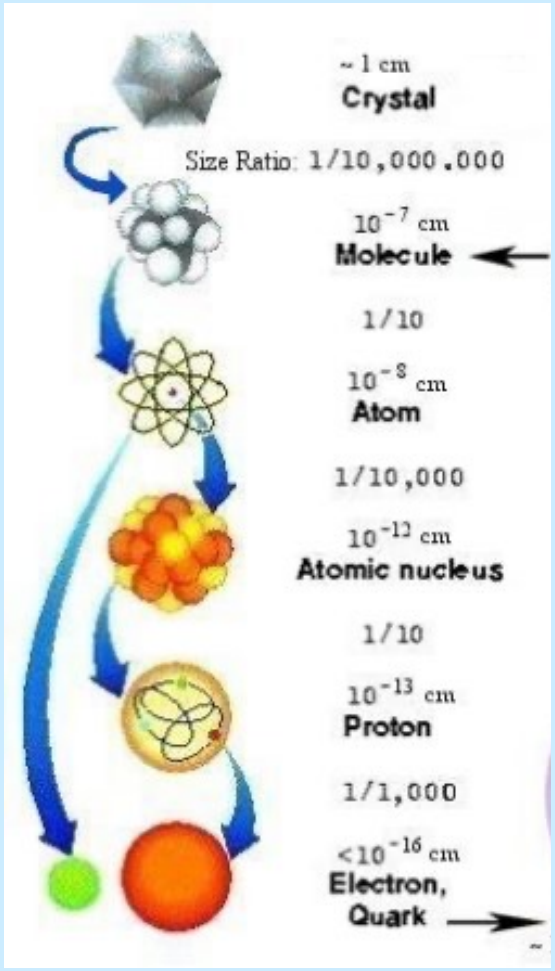
Thomson發現原子可以分割為更加細微的一種物質基本組成成分，

此成分只有一種，此一種成分組成了所有的不同的原子！

這比化學的原子論又跨進了一大步！

電子 Electron e^-



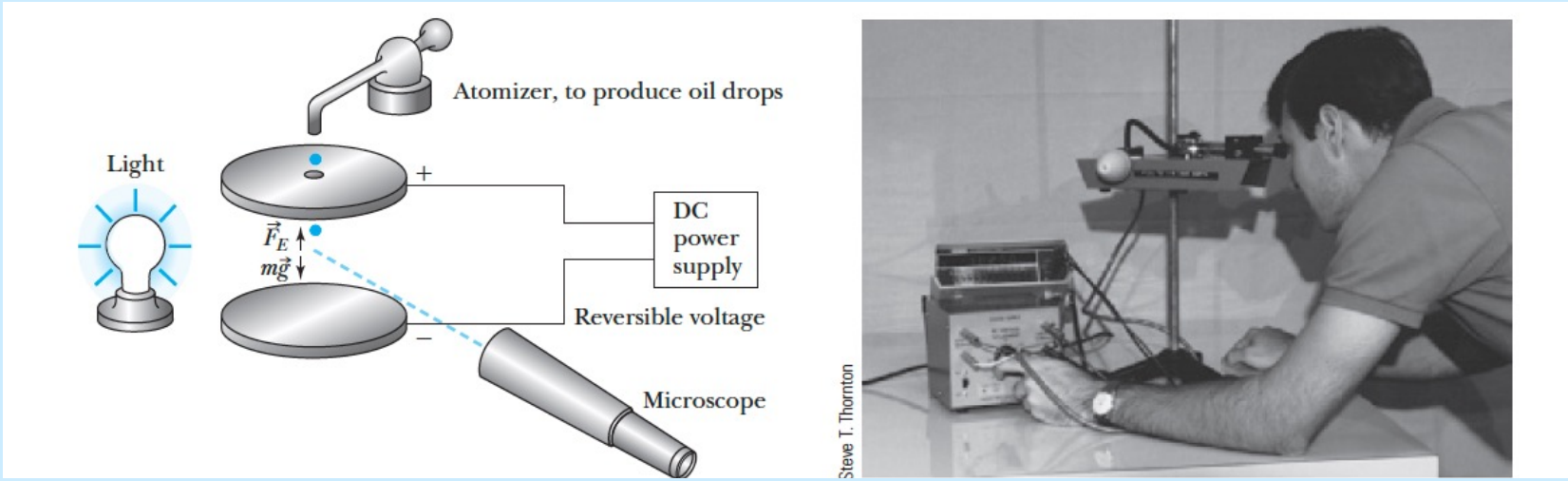


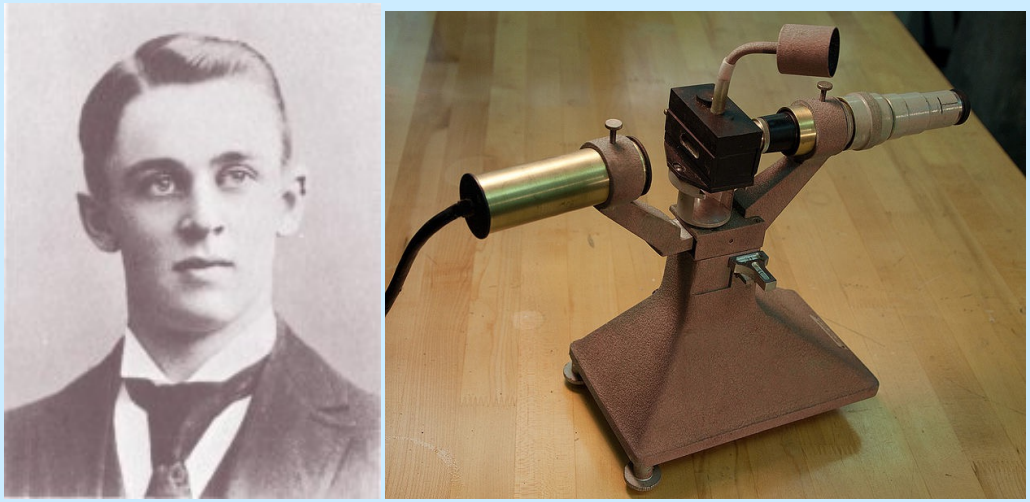
物質組成成分的粒子是否能分割要看分割的能量用得多大。

在某些化學反應的層次，原子的確是不可分割的。

確定電子的粒子性的另一個實驗：

Millikan’s Oil drop experiment 1909

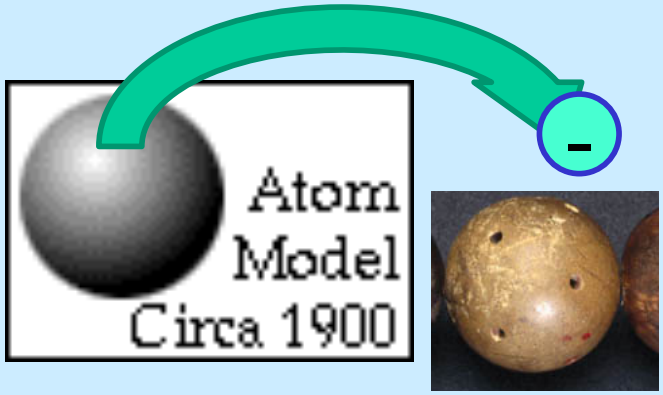


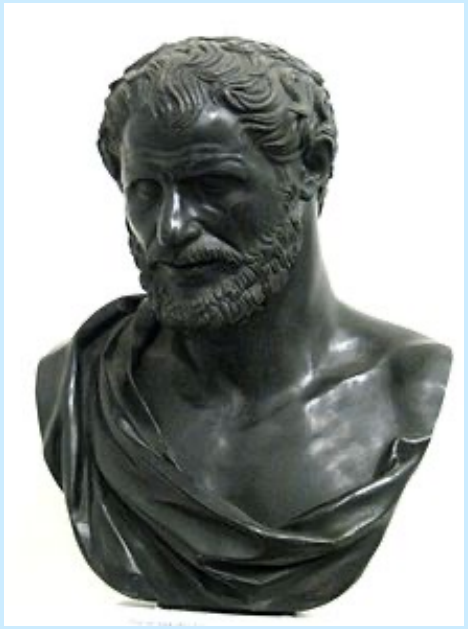


所有油滴所帶電荷都是$1.602176487(40)\times10^{-19}$ C的整數倍

但現在為止，電子還是無法分割的indivisible！

我們似乎已經找到自希臘哲學家以來，期待已久的終極組成成分！



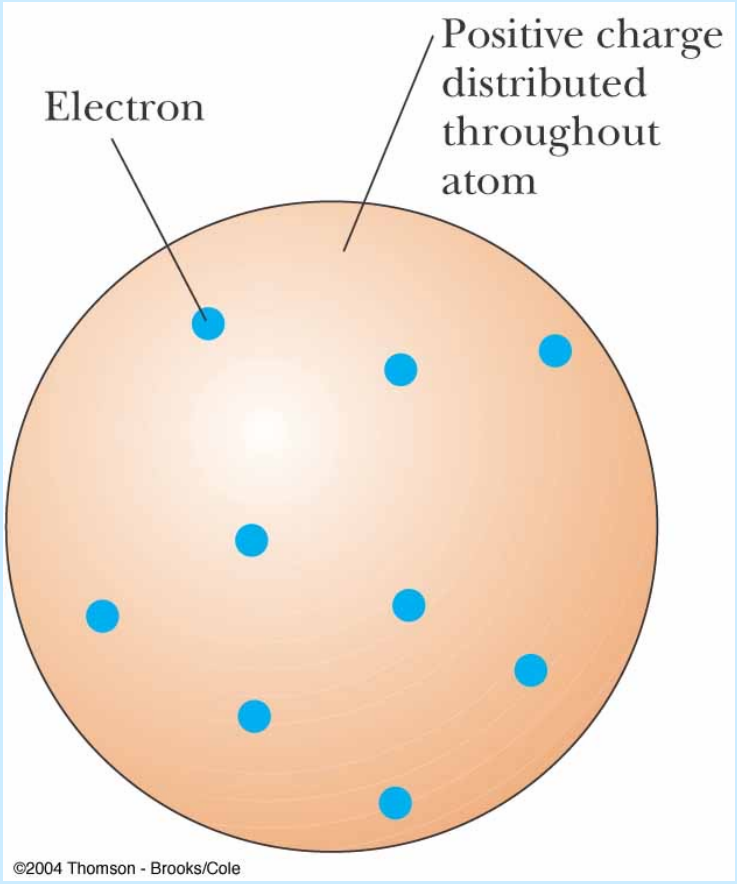


電子，究竟是一個甚麼樣的.....粒子！

很自然地，我們會預期它應該是一個牛頓力學的粒子。

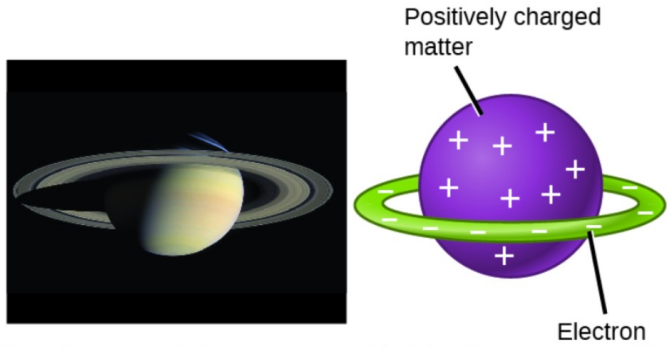
但電子如何擺置於原子內呢？

你可以假設其餘的正電荷均勻分布在原子中！



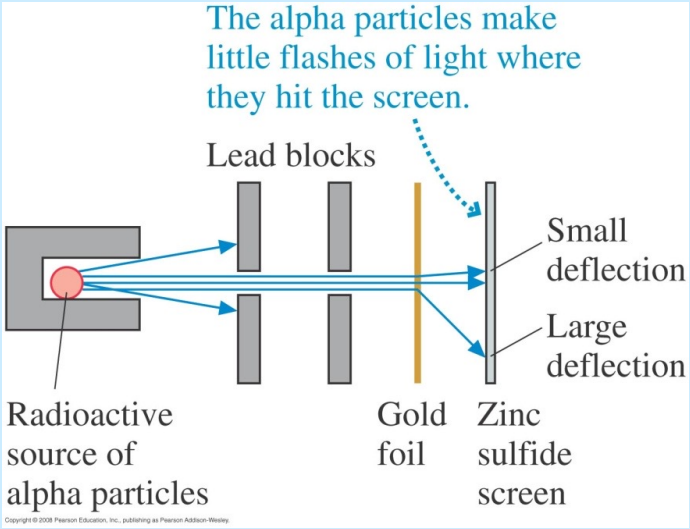
如此電子可以穩定靜止於原子之中！

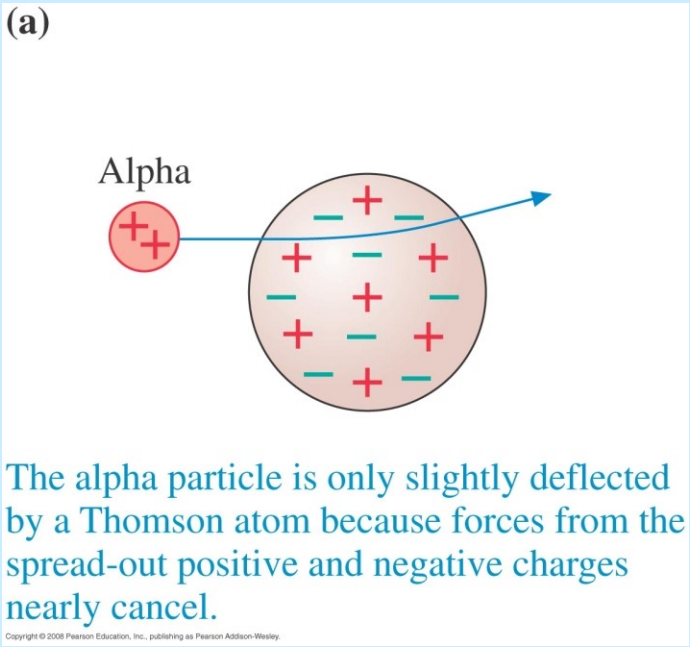
長岡 半太郎 1904

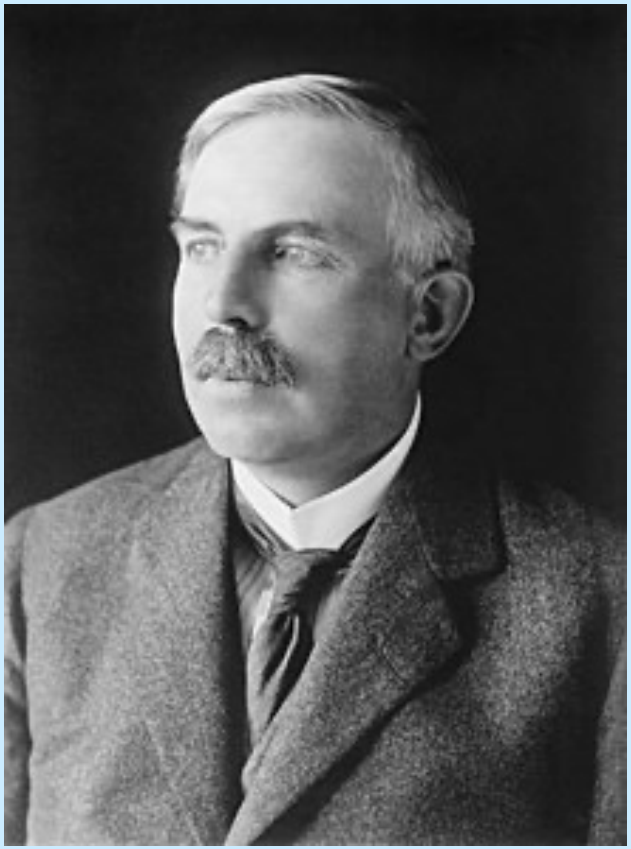


Nagaoka proposed that atoms resembled the planet Saturn, with a ring of electrons surrounding a positive "planet." (credit a: modification of work by "Man vyi"/Wikimedia Commons; credit b: modification of work by "NASA"/Wikimedia Commons)

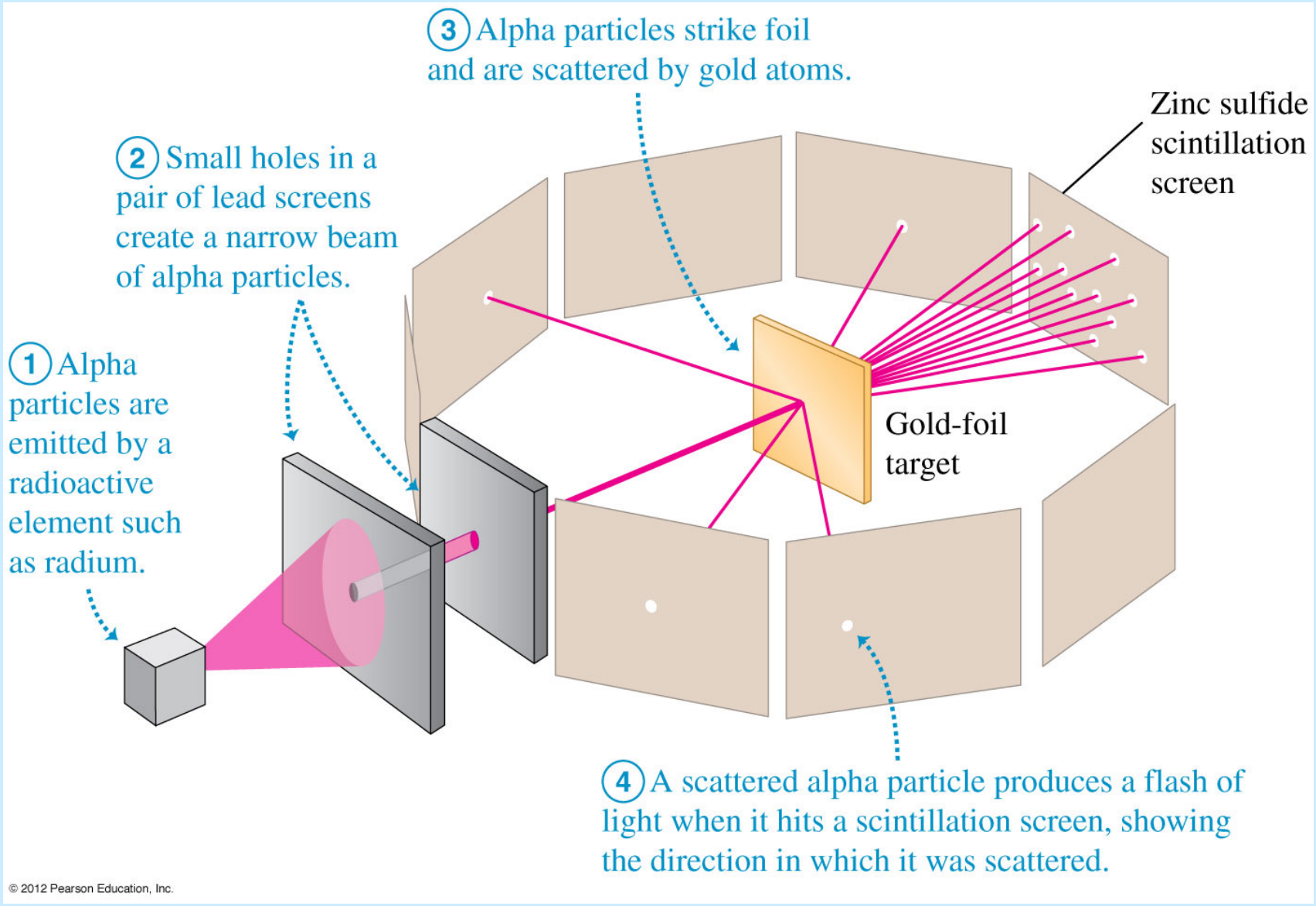
但事不從人願！





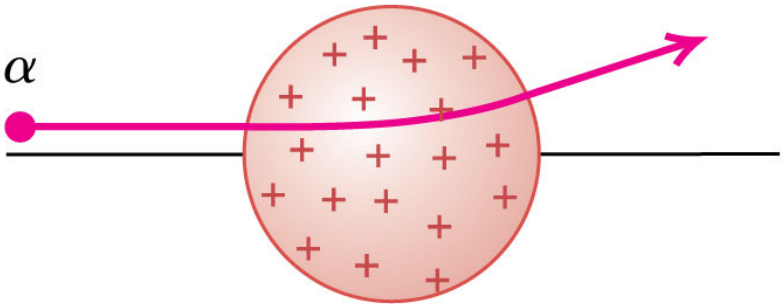


Rutherford 1910

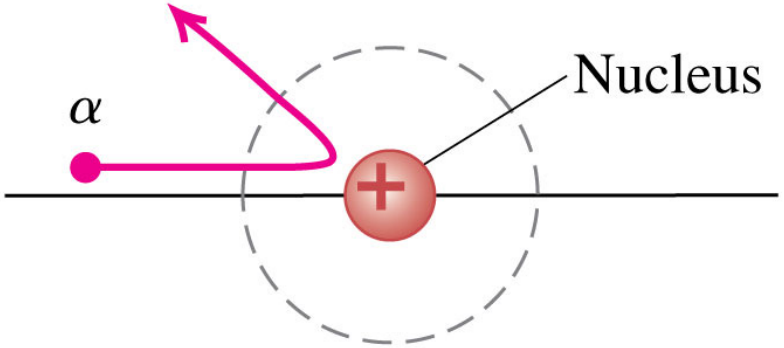


© 2012 Pearson Education, Inc.

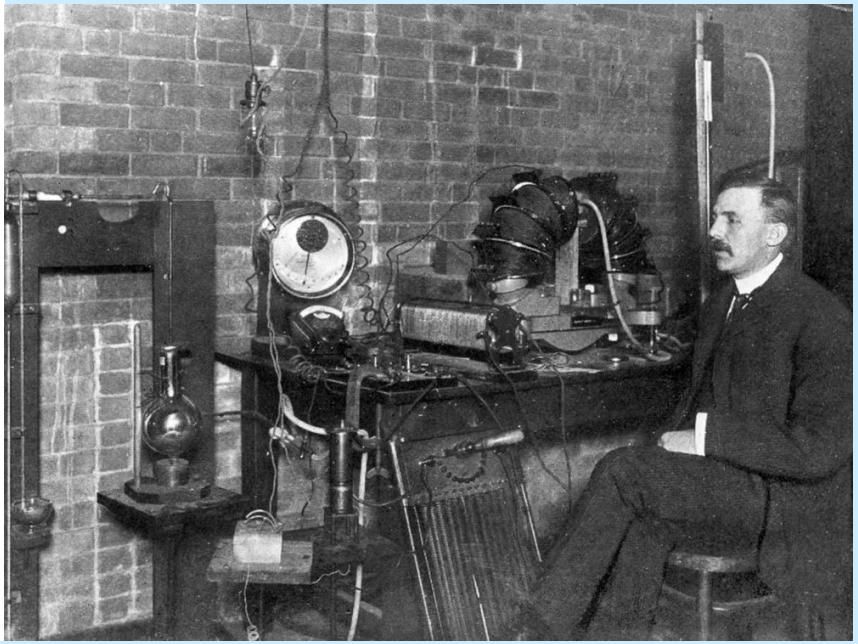
(a) Thomson's model of the atom: An alpha particle is scattered through only a small angle.



(b) Rutherford's model of the atom: An alpha particle can be scattered through a large angle by the compact, positively charged nucleus (not drawn to scale).

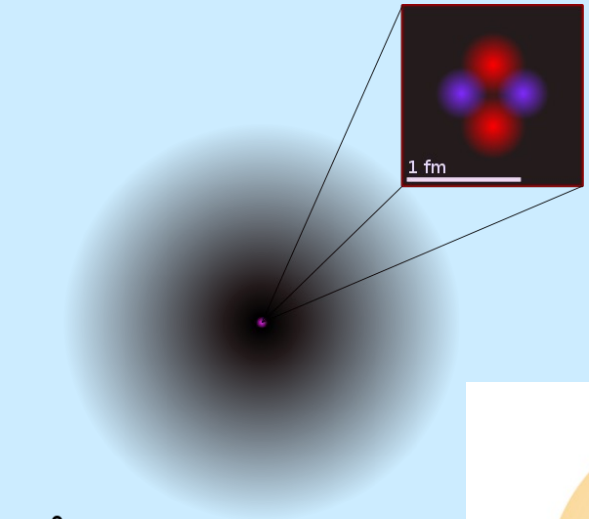


© 2012 Pearson Education, Inc.

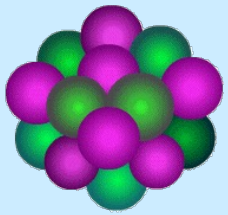


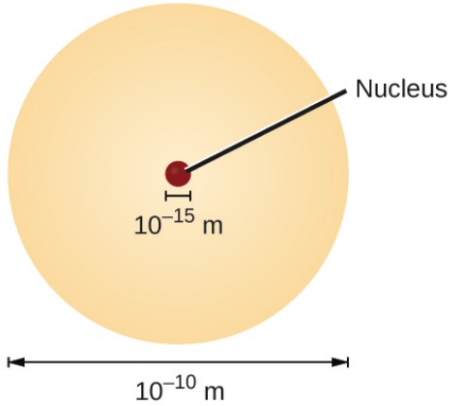
ERNEST RUTHERFORD
(1871–1937)
NOBEL LAUREATE
LED THIS LABORATORY 1907–1919
HEREIN DISCOVERED THE NUCLEAR
ATOM, SPLIT THE ATOM, AND
INITIATED THE FIELD OF
NUCLEAR PHYSICS

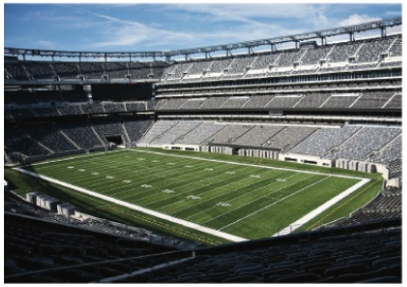
原子內的正電與大部分的質量集中於極小的原子核 Nucleus



1 Ångström (=100,000 fm)



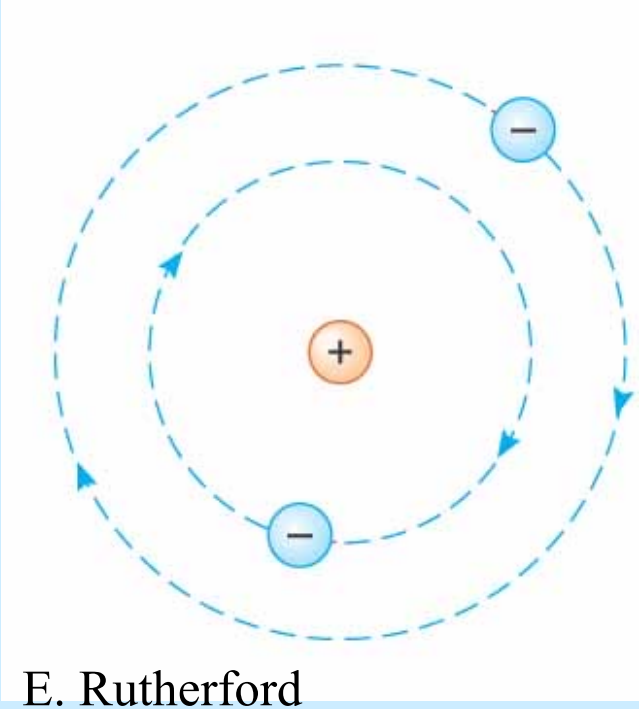




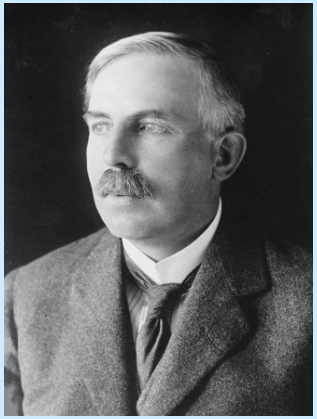
If an atom could be expanded to the size of a football stadium, the nucleus would be the size of a single blueberry. (credit middle: modification of work by "babyknight"/Wikimedia Commons; credit right: modification of work by Paxson Woelber)

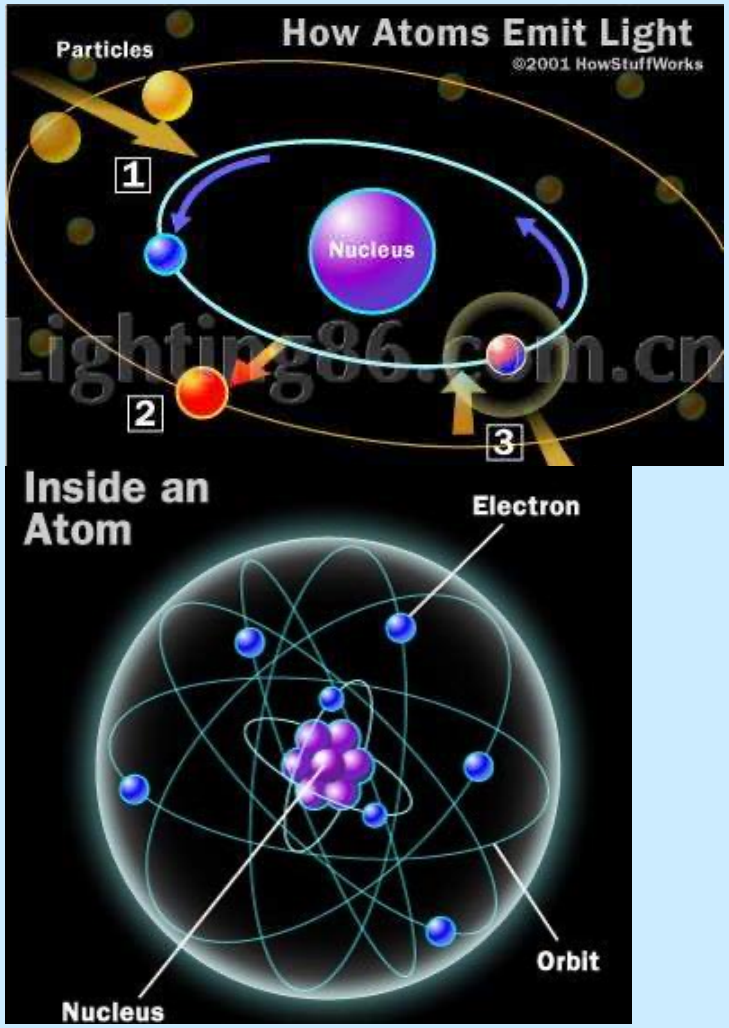
電子在一個很重的帶正電的原子核旁如何維持穩定狀態？

電子可以繞著原子核轉動：



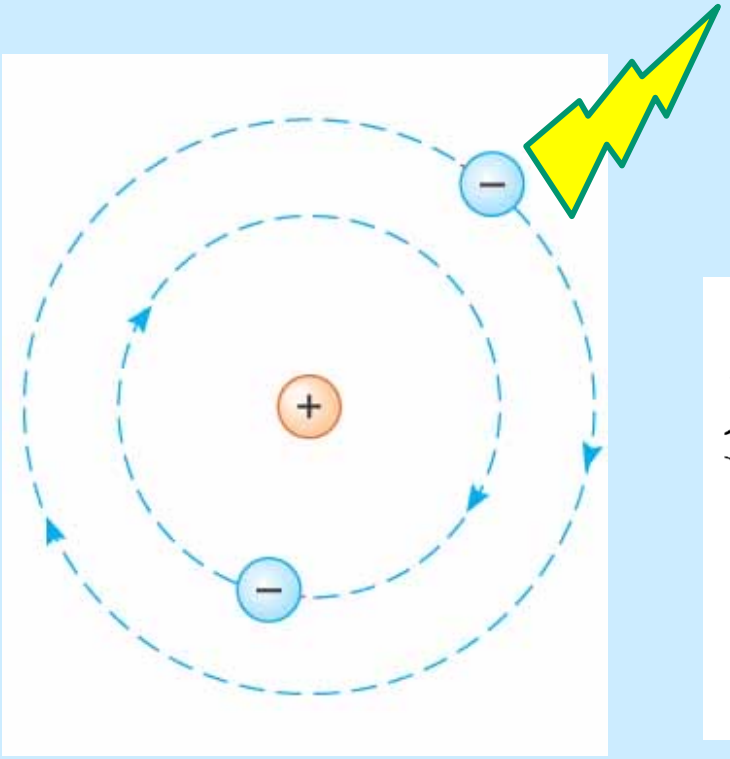
E. Rutherford

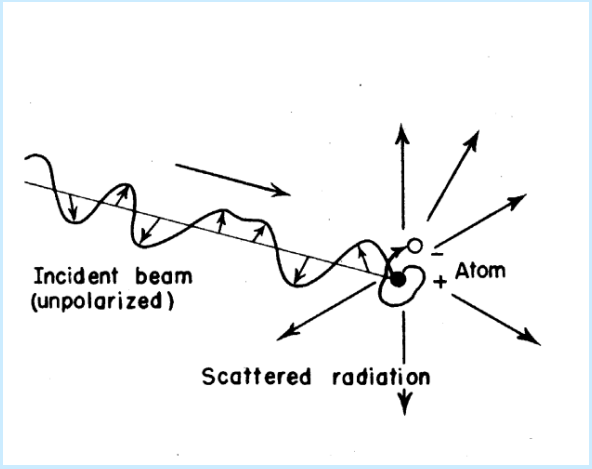




But, this is not right!

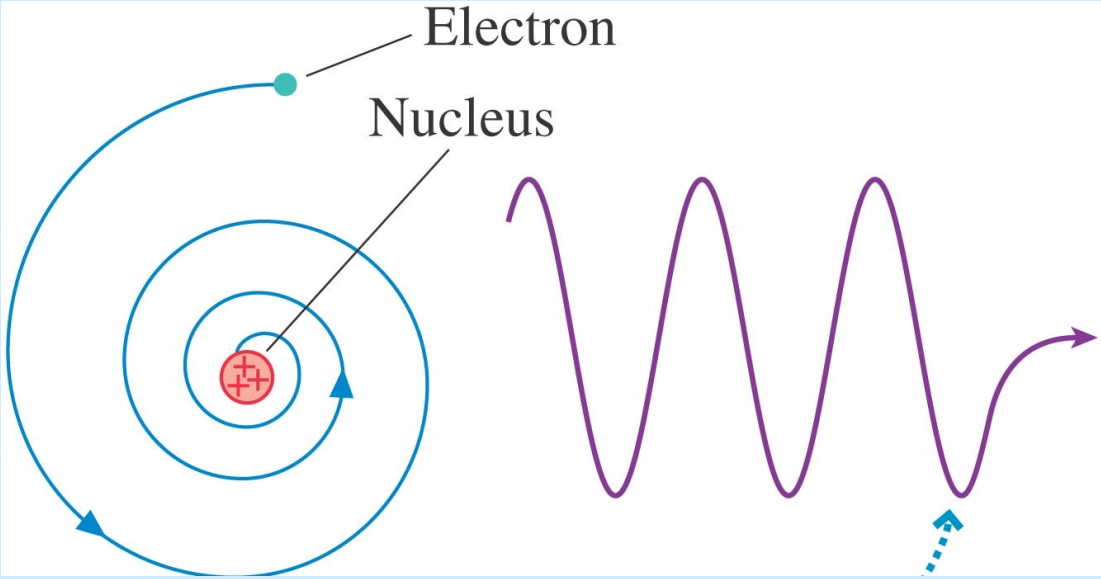
加速的電荷會發出對應頻率的電磁波，也就是光!





光帶走能量!

電子很快就會跌入原子核之中！



這個太陽系般的原子模型並不穩定！

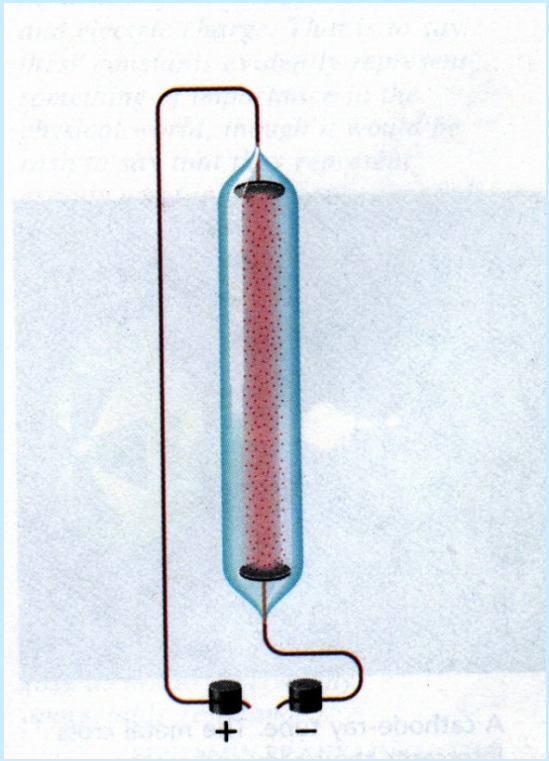
原子的結構有大問題。

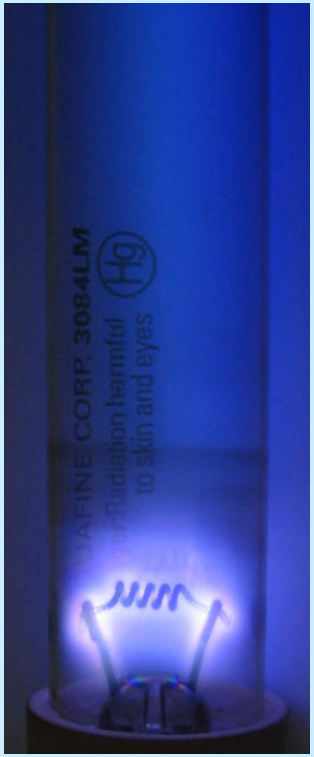
物理學家開始由原子的發光來研究它的結構！

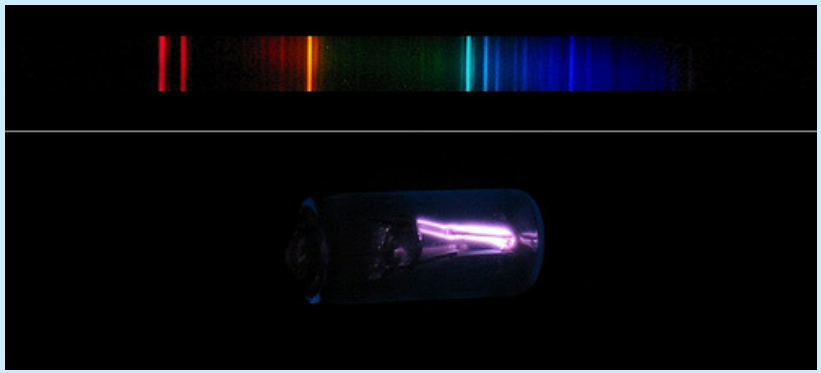
Gas-discharge lamp 氣體放電管，即陰極射線管但內含氣體。

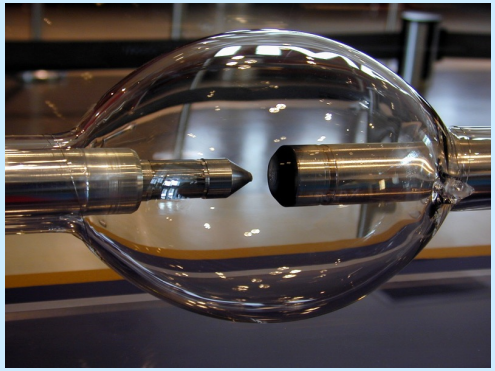
氣體分子在高電壓下會游離而開始導電。

此時分子或原子被通過的電子撞擊會激發開始發出可見光！

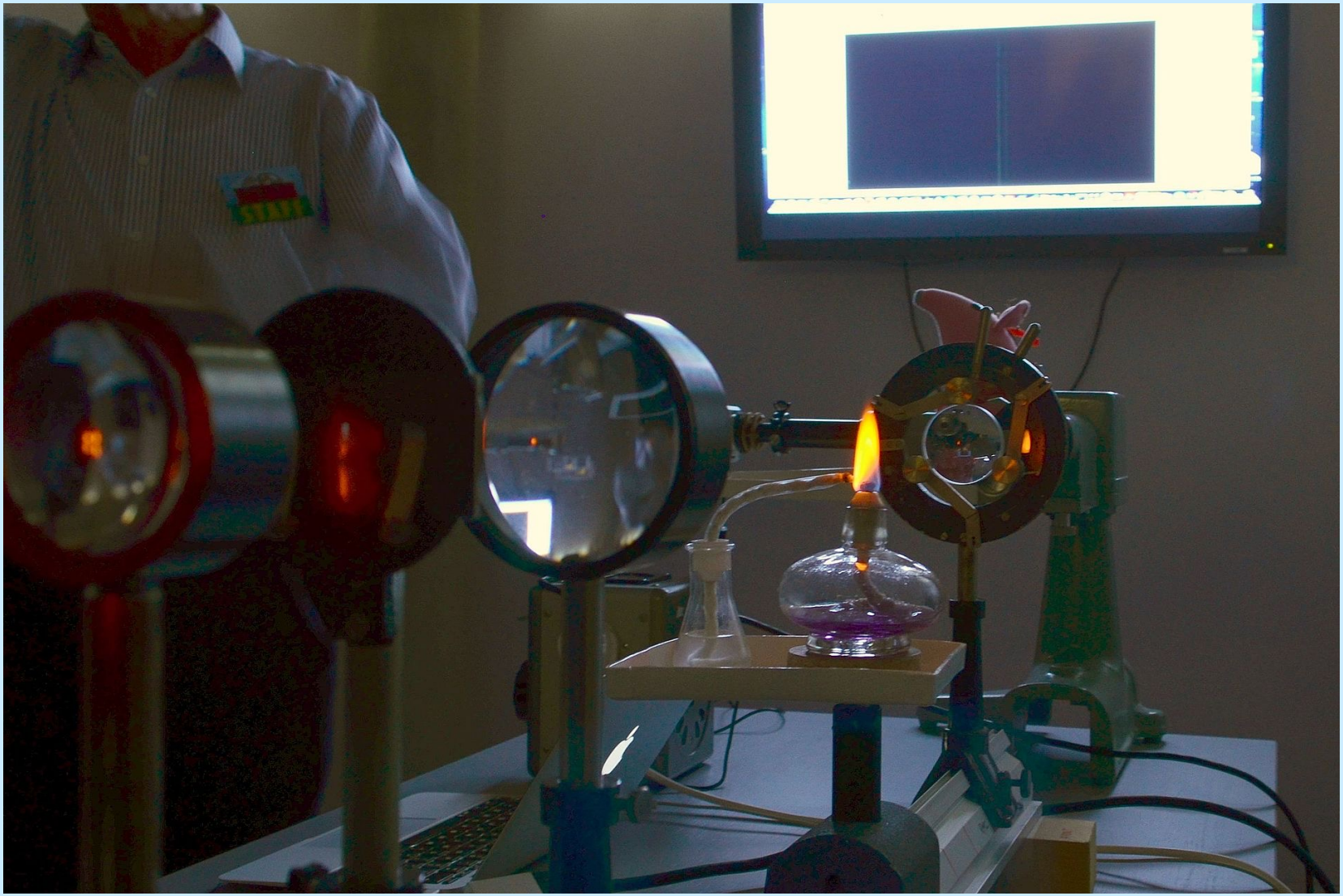




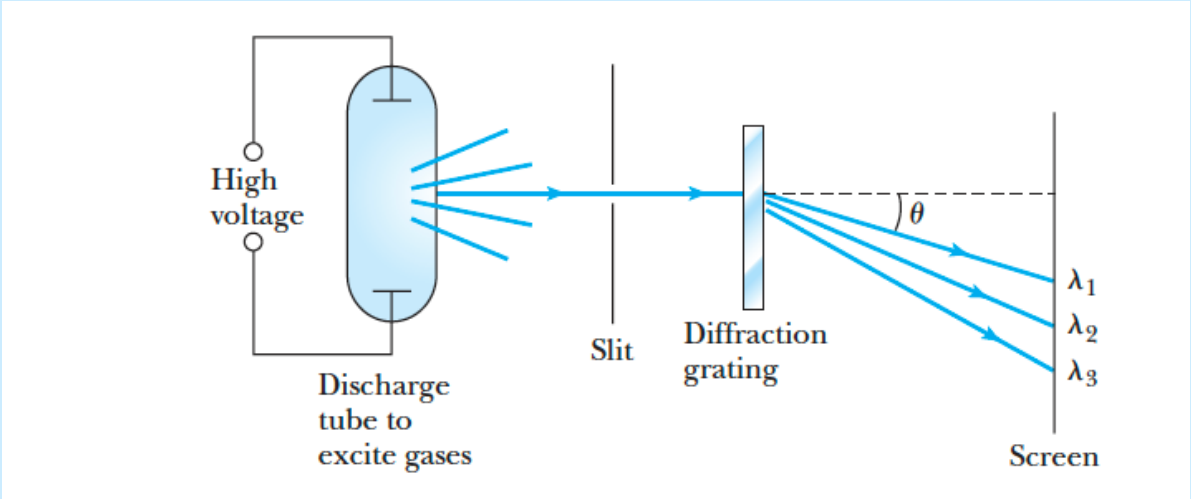


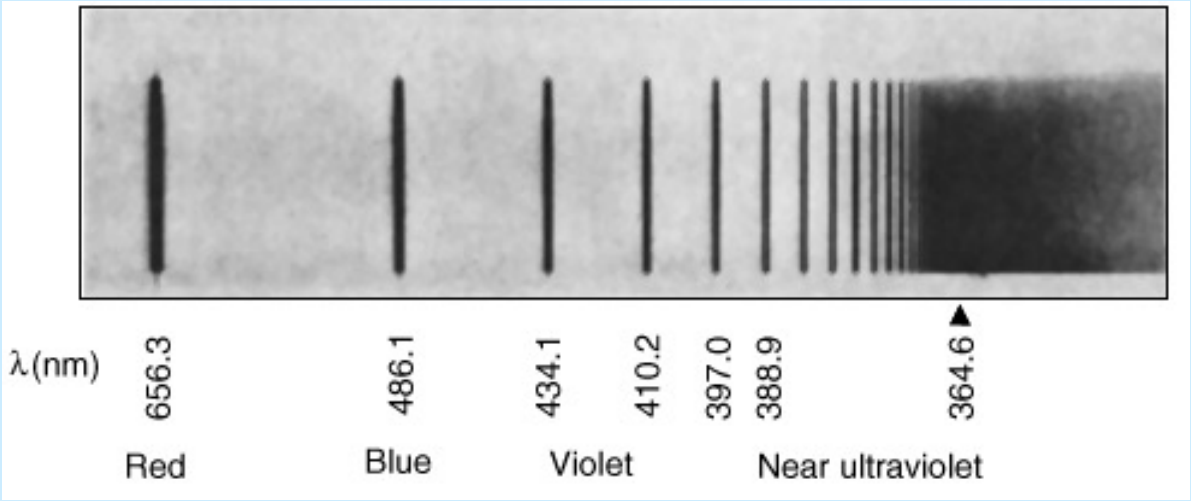


此實驗中氣體並不被加熱，所放出的光非黑體輻射！



將原子發出的光依其波長作分析，得到原子光譜 Spectrum。



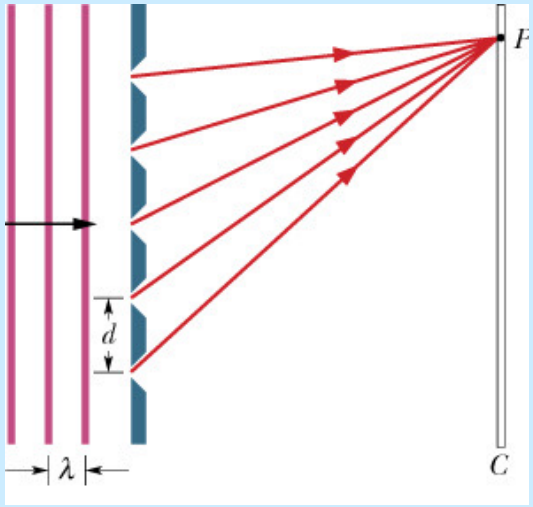


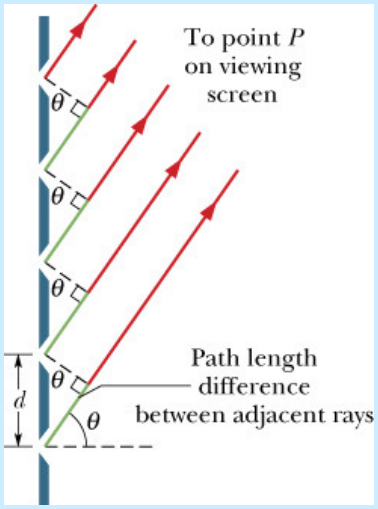
物理學家驚訝地發現，原子放出的光的頻率分布竟然不是連續的！

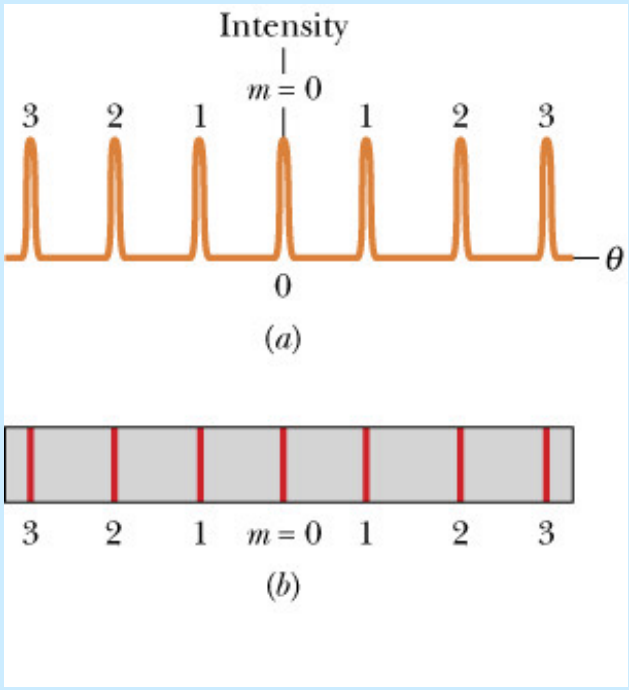
繞射光柵 Diffraction Grating

等同於一系列等距同相光源的干涉疊加！

若只有單一波長：

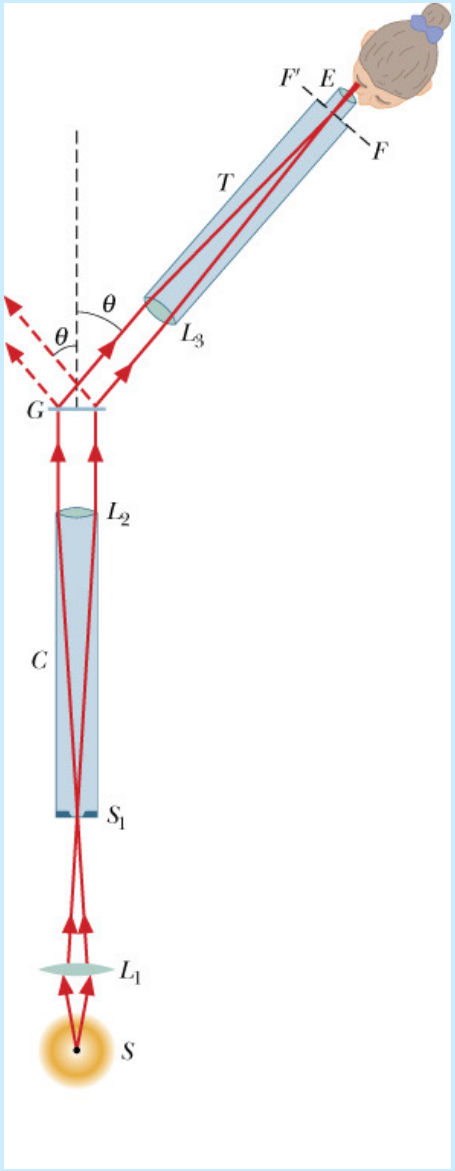


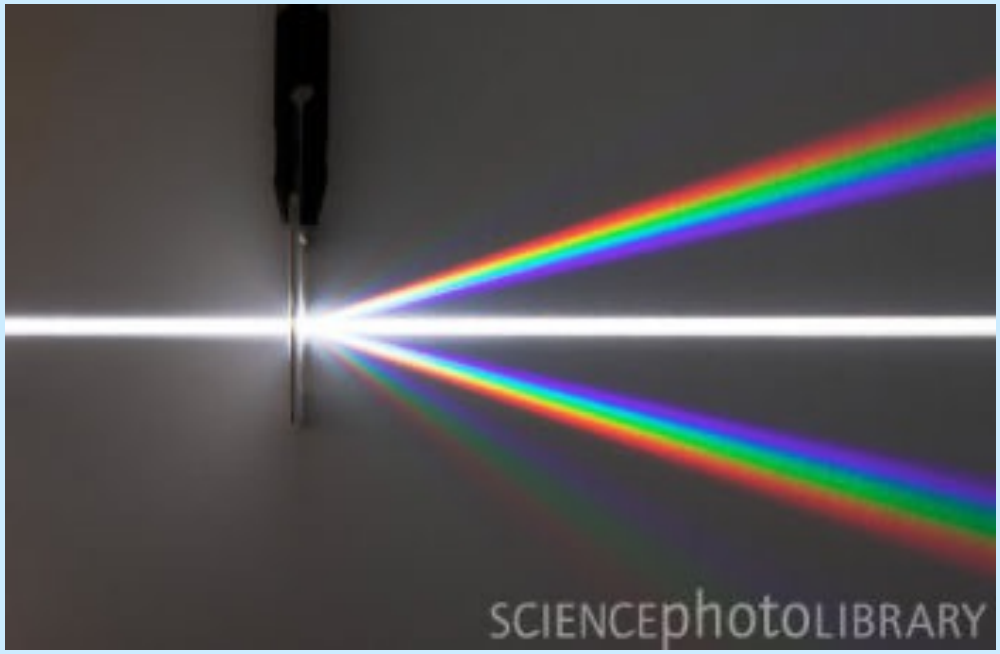


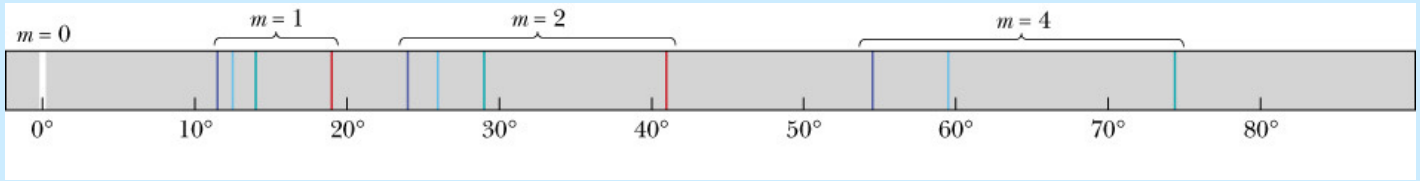


亮紋的角度θ與波長λ滿足以下關係：

$$d \sin\theta = m\lambda$$







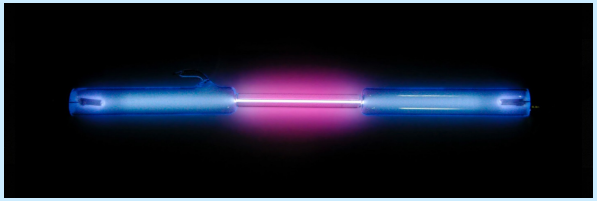
若是有不同波長，

同一個m，不同波長λ就對應不同的亮紋角度θ。

與三稜鏡類似，是分離不同波長光波最好的辦法。

Spectrum of Hydrogen 紅光是它的特徵。

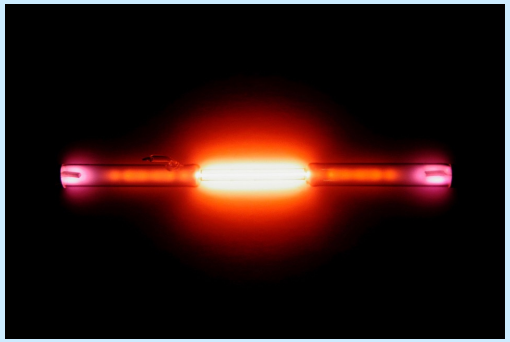
原子放出的光的頻率是離散的。



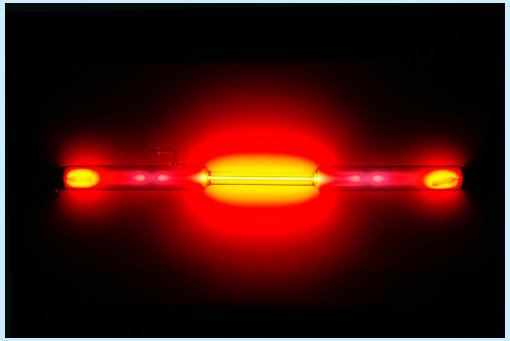
© 2012 Pearson Education, Inc.

Small Megellanic Cloud 以氫氣為主，這是Balmer系列的紅光放射

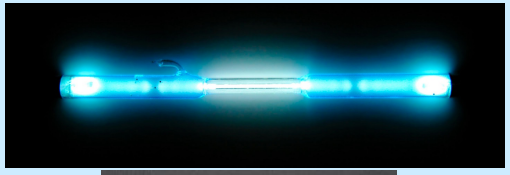
He



Ne

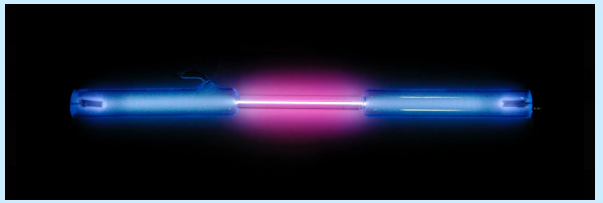


Mercury

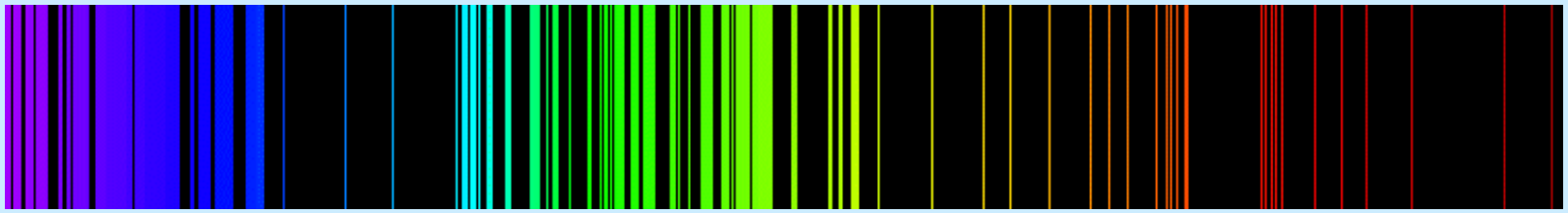


Spectrum of Hydrogen

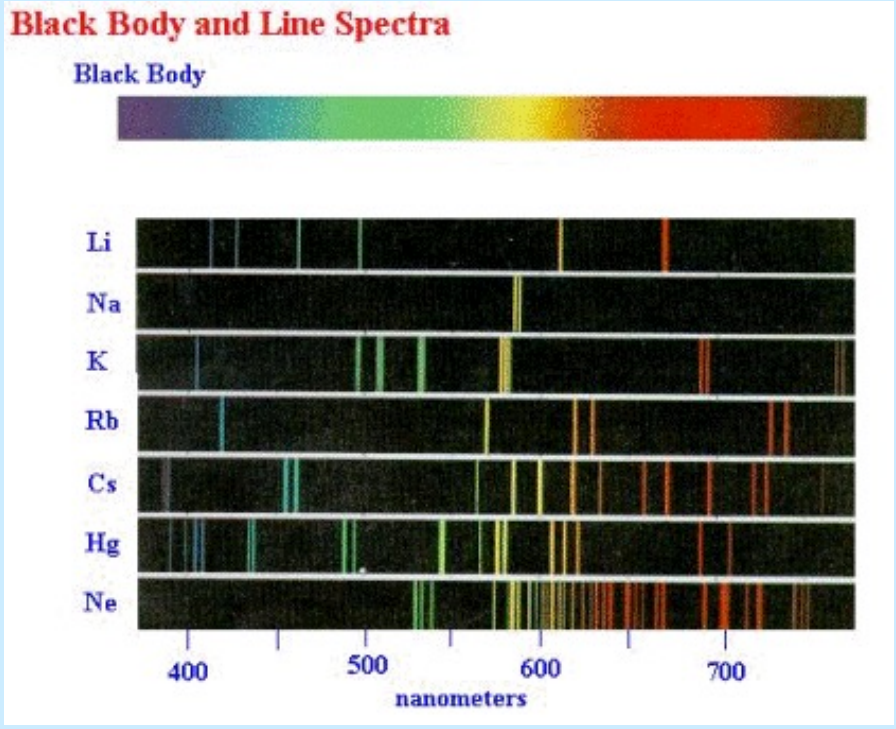
原子放出的光的頻率是離散的。

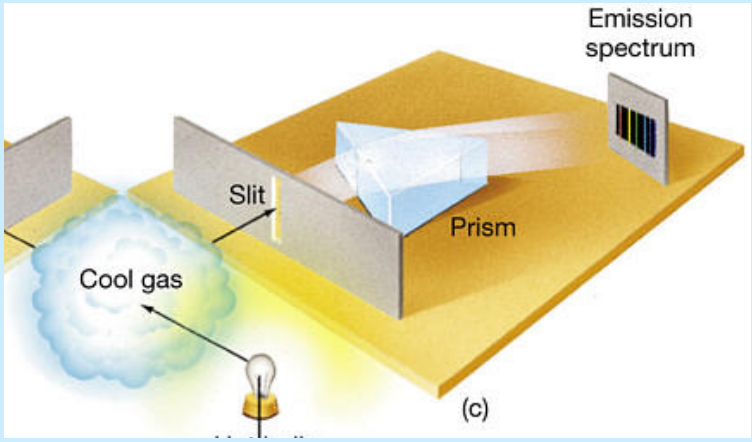


Spectrum of Iron



特定元素對應特定光譜。



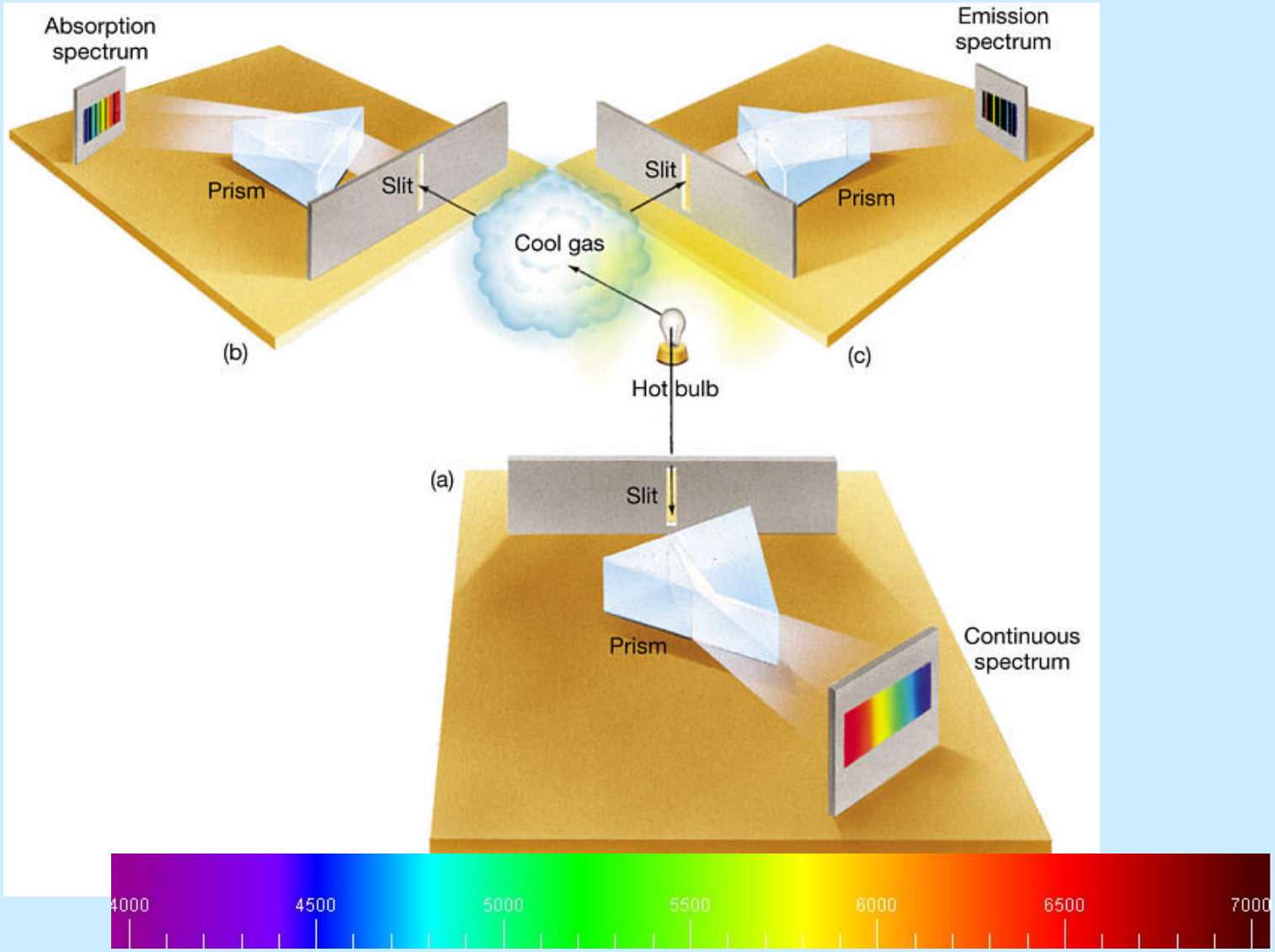


黑體輻射是連續的，室溫時一般是紅外線！原子或分子的熱運動所發出。

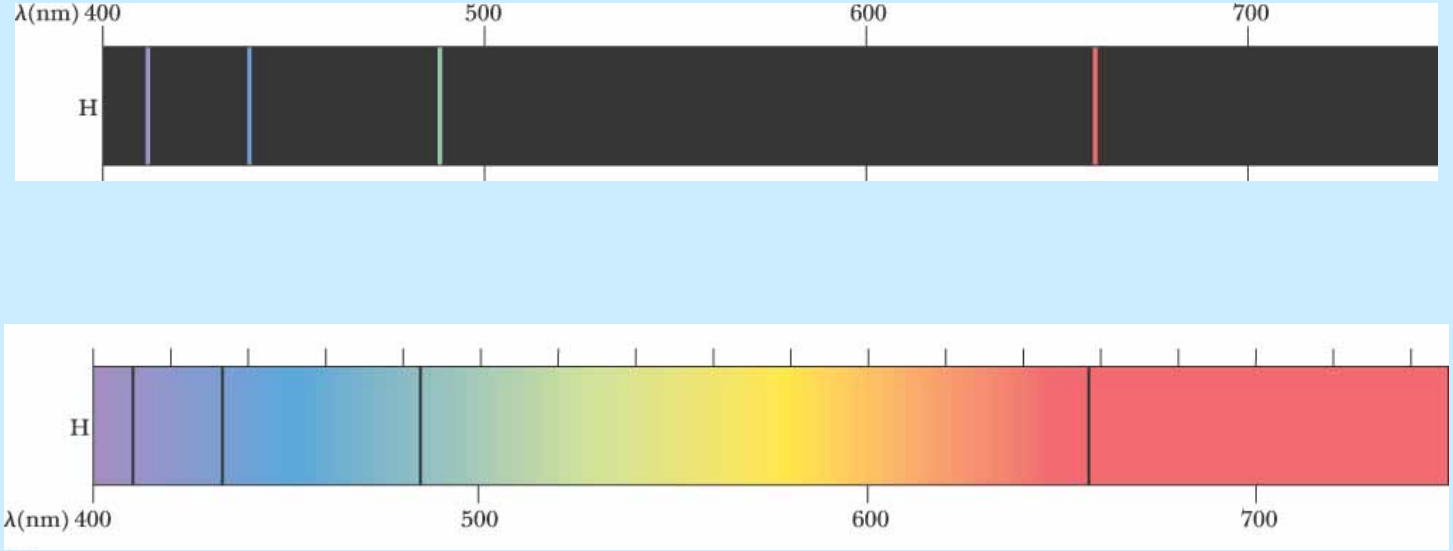
很明顯，原子光譜波長更短，來自一個新的發光機制！

猜想是由原子內部的變化所發出。

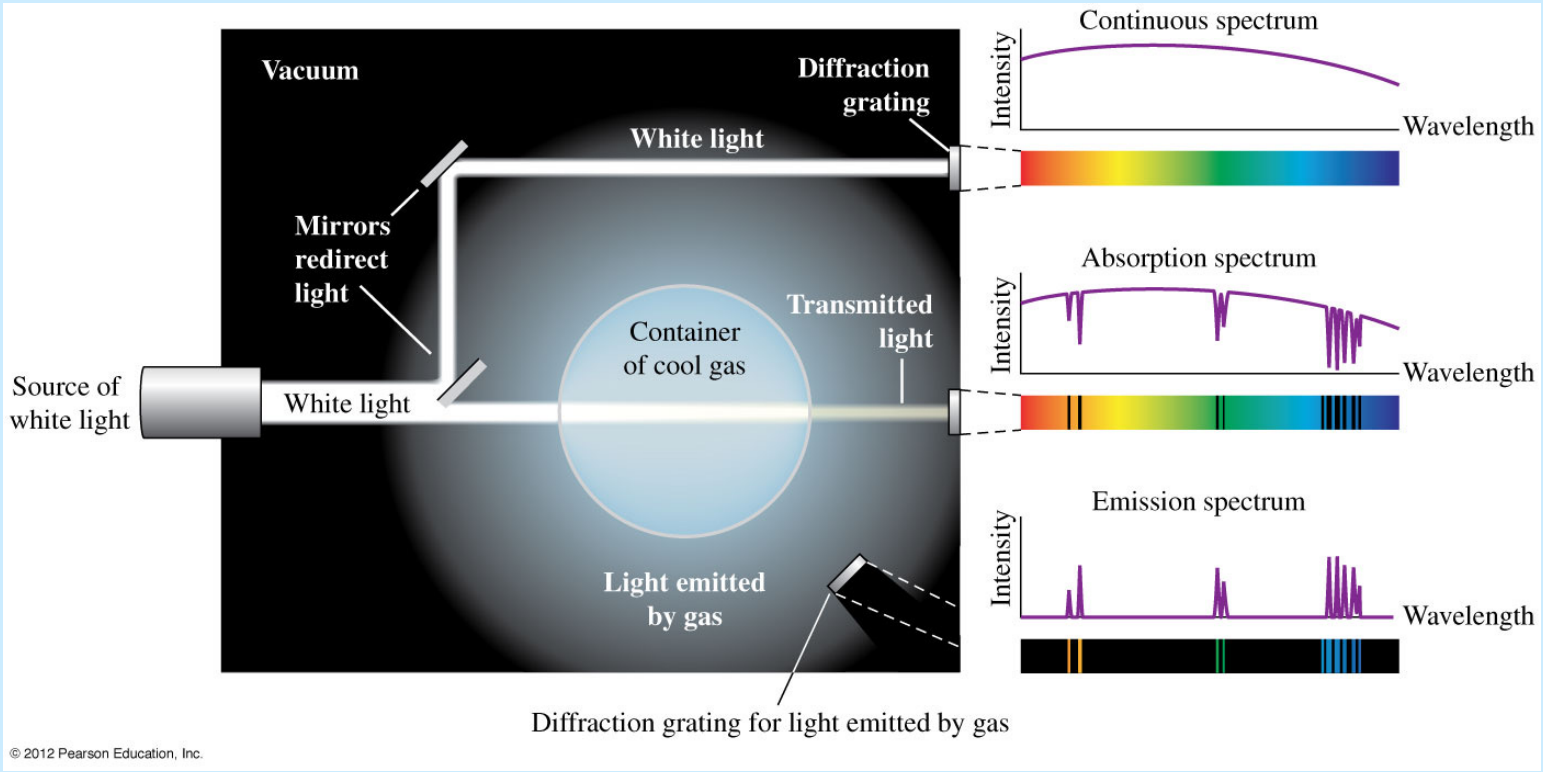
除了放射光譜，還可以有吸收光譜

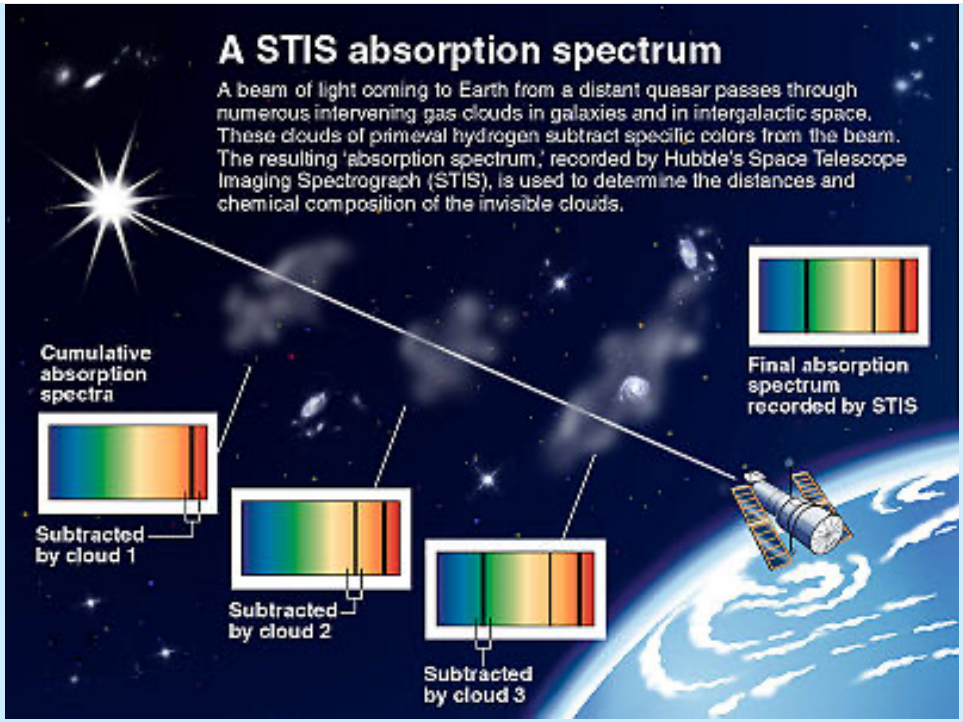


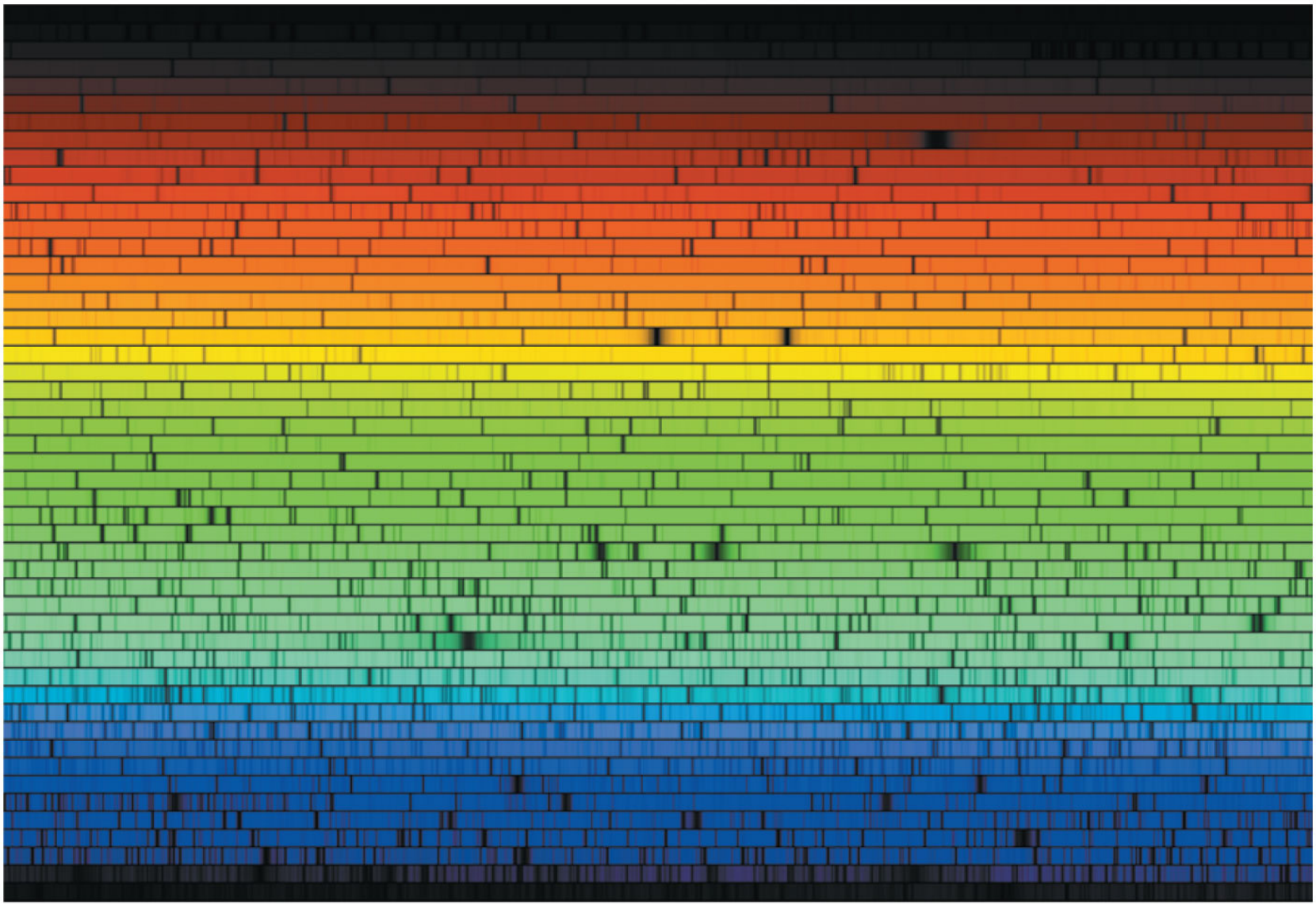
吸收光譜反映了黑體輻射所通過的氣體的特徵



吸收光譜與放射光譜是對應的

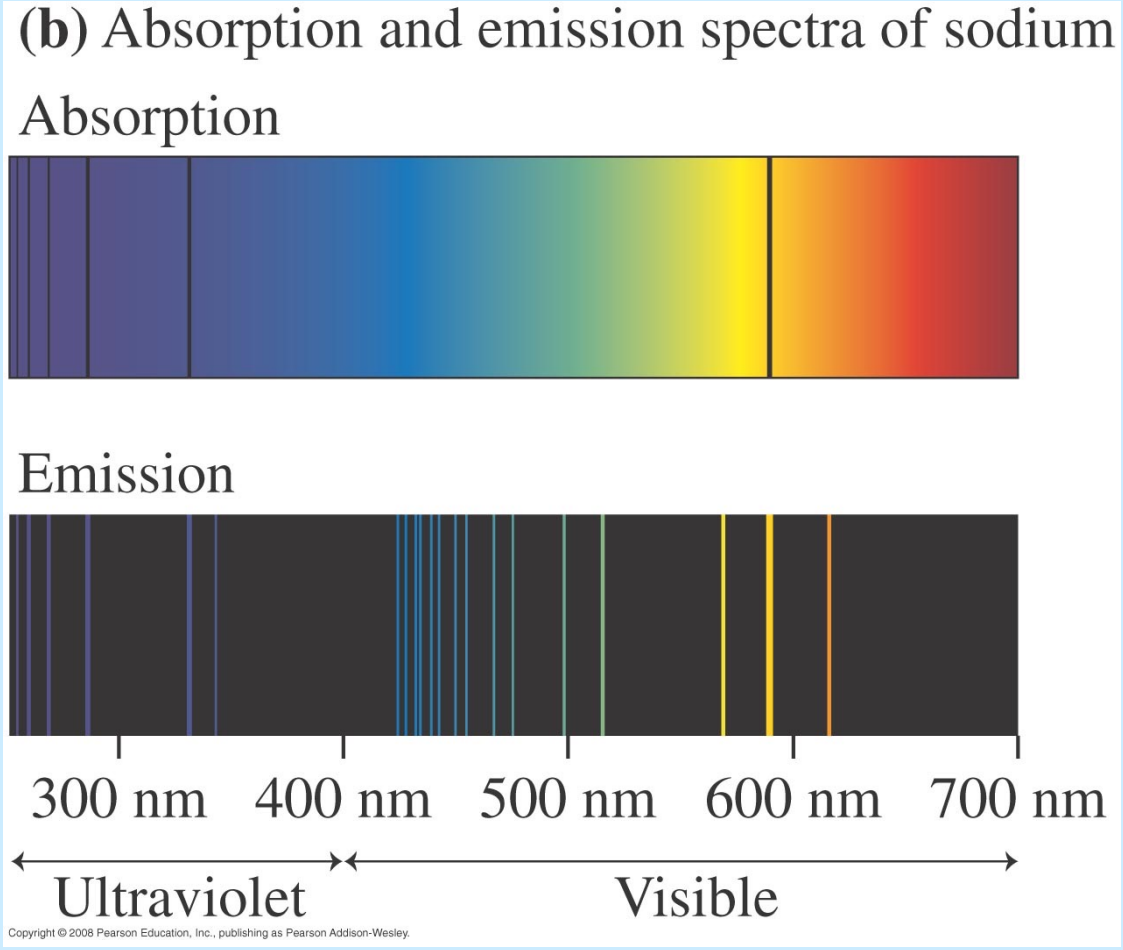

Vacuum
Diffraction grating
White light
Mirrors redirect light
Container of cool gas
Transmitted light
Source of white light
White light
Light emitted by gas
Diffraction grating for light emitted by gas
Continuous spectrum
Intensity
Wavelength
Absorption spectrum
Intensity
Wavelength
Emission spectrum
Intensity
Wavelength
© 2012 Pearson Education, Inc.


A STIS absorption spectrum
A beam of light coming to Earth from a distant quasar passes through numerous intervening gas clouds in galaxies and in intergalactic space. These clouds of primeval hydrogen subtract specific colors from the beam. The resulting 'absorption spectrum,' recorded by Hubble's Space Telescope Imaging Spectrograph (STIS), is used to determine the distances and chemical composition of the invisible clouds.
Cumulative absorption spectra
Subtracted by cloud 1
Subtracted by cloud 2
Subtracted by cloud 3
Final absorption spectrum recorded by STIS



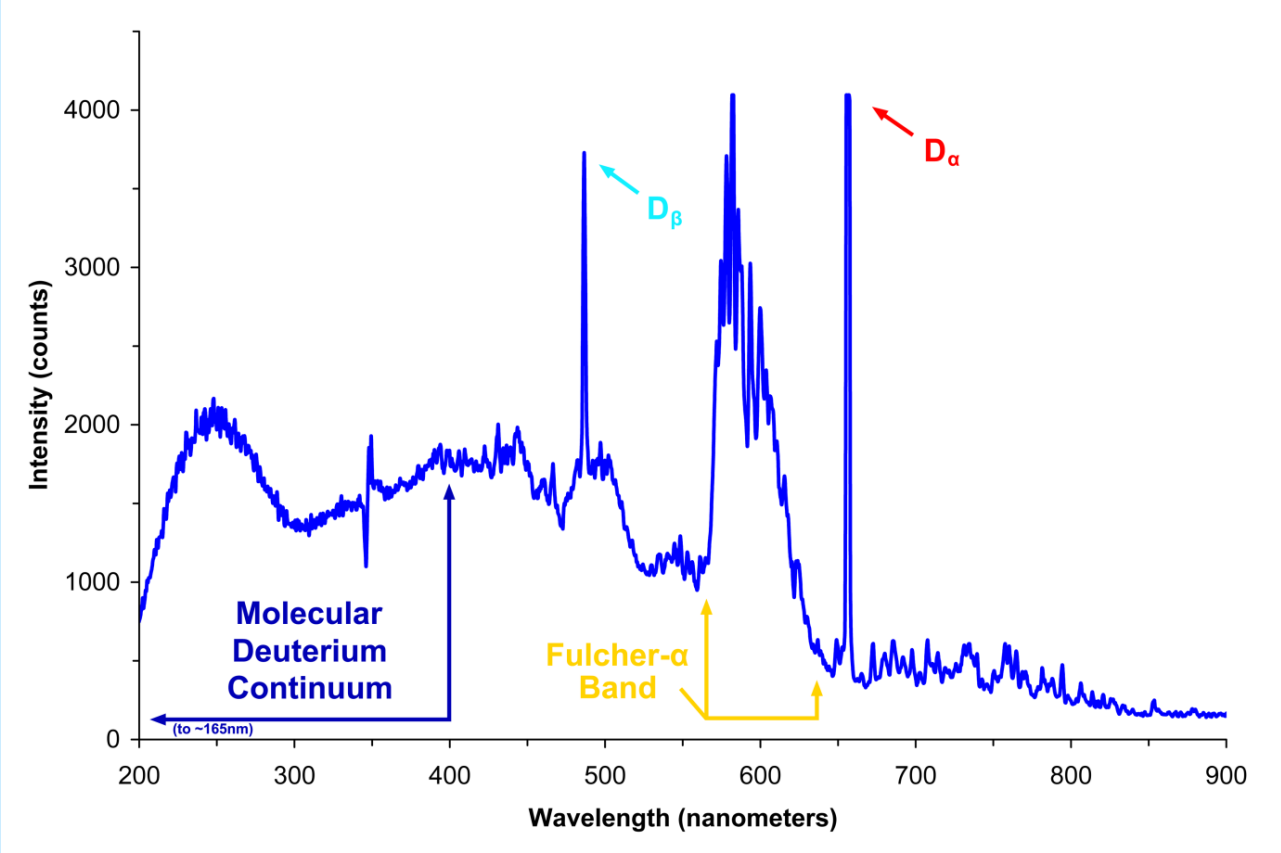
© 2012 Pearson Education, Inc.

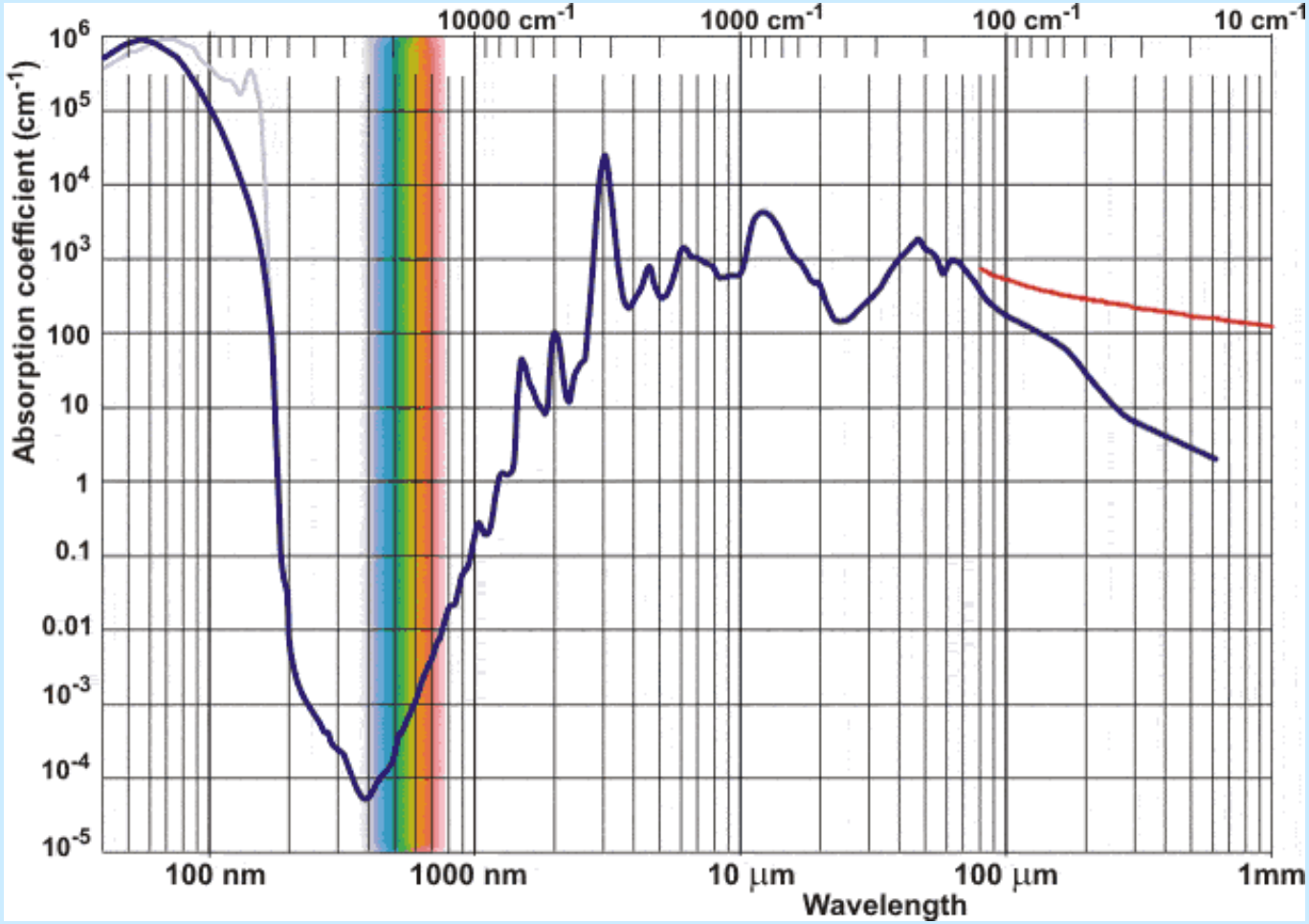
太陽的吸收光譜



吸收光譜一定會出現在放射光譜上，但反之並不一定。

分子光譜

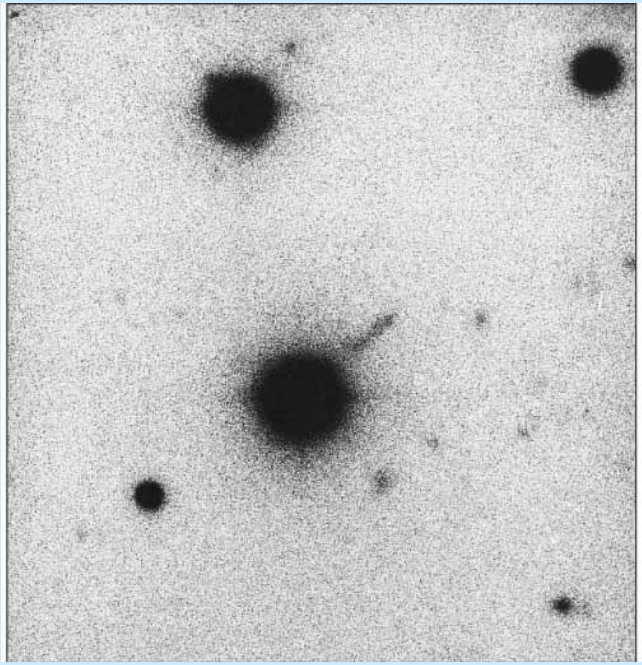

4000
3000
2000
1000
0
Intensity (counts)
200
300
400
500
600
700
800
900
Wavelength (nanometers)
Dβ
Dα
Molecular
Deuterium
Continuum
(to ~165nm)
Fulcher-α
Band

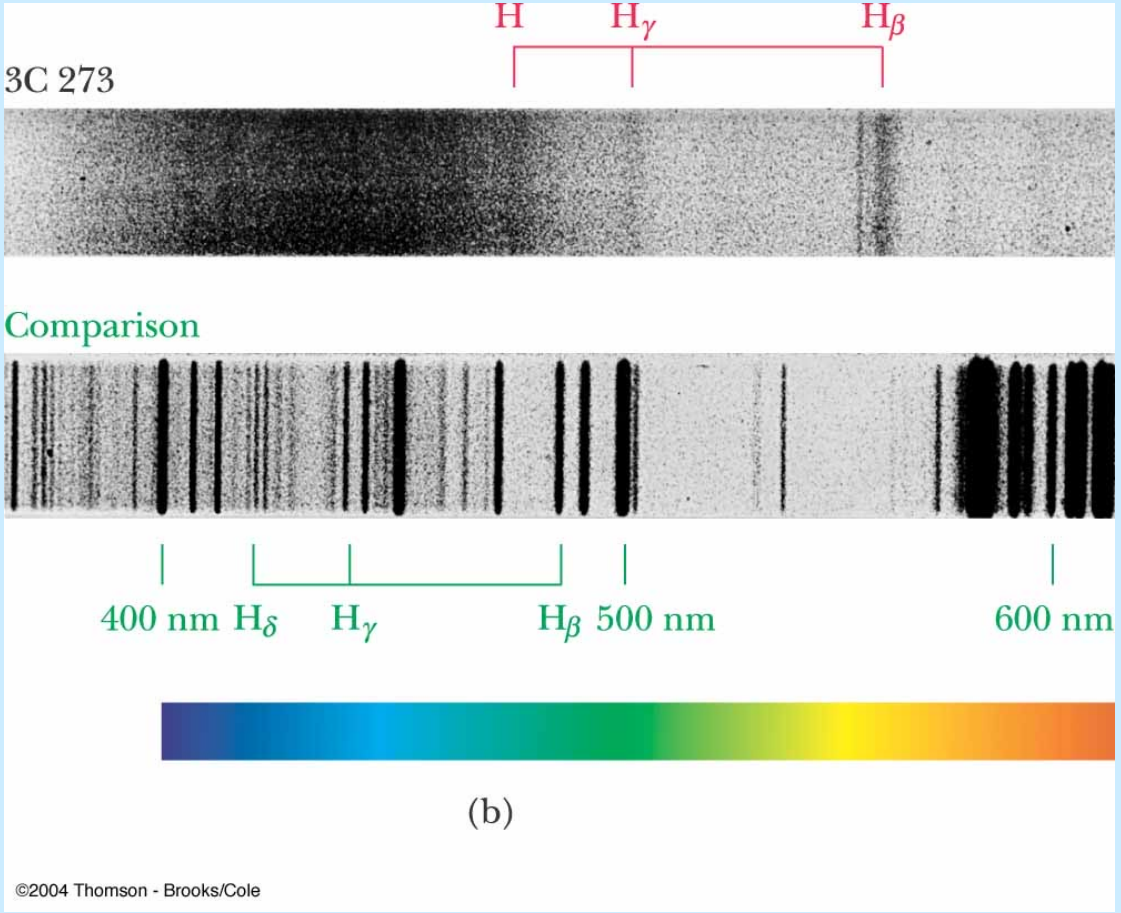

10000 cm-1
1000 cm-1
100 cm-1
10 cm-1
Absorption coefficient (cm-1)
10^6
10^5
10^4
10^3
100
10
1
0.1
0.01
10^-3
10^-4
10^-5
100 nm
1000 nm
10 μm
100 μm
1mm
Wavelength

水的吸收光譜

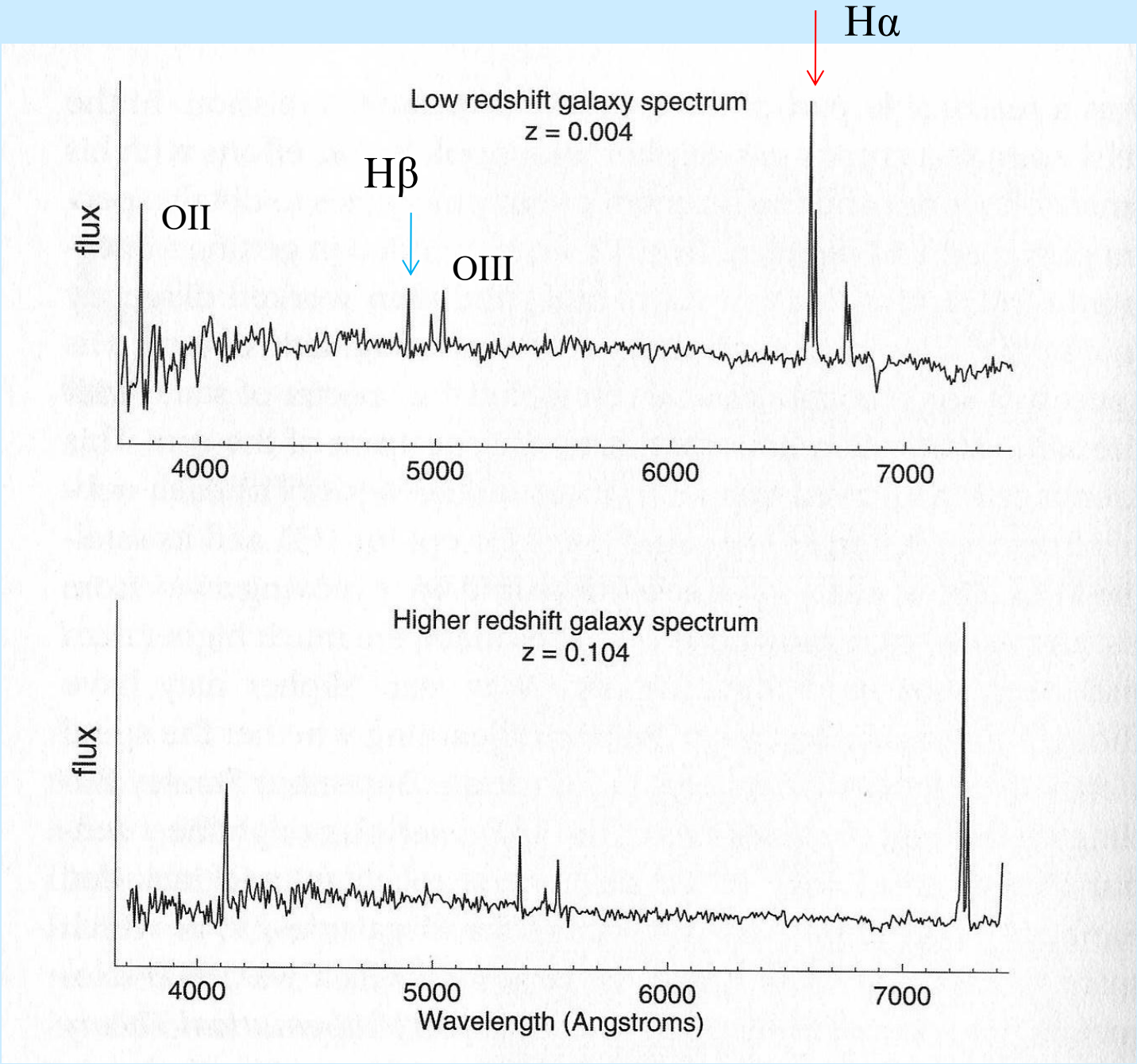
光譜對天文研究非常重要。

遠處星體的紅位移。



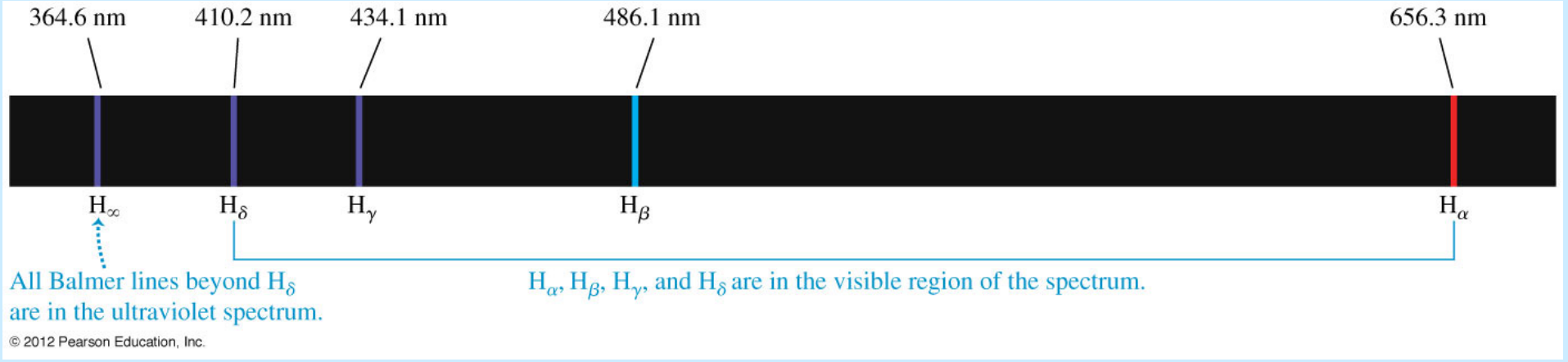


The universe is expanding!!!!!!


Hα
Low redshift galaxy spectrum
z = 0.004
Hβ
OII
OIII
flux
4000
5000
6000
7000
Higher redshift galaxy spectrum
z = 0.104
flux
4000
5000
6000
7000
Wavelength (Angstroms)

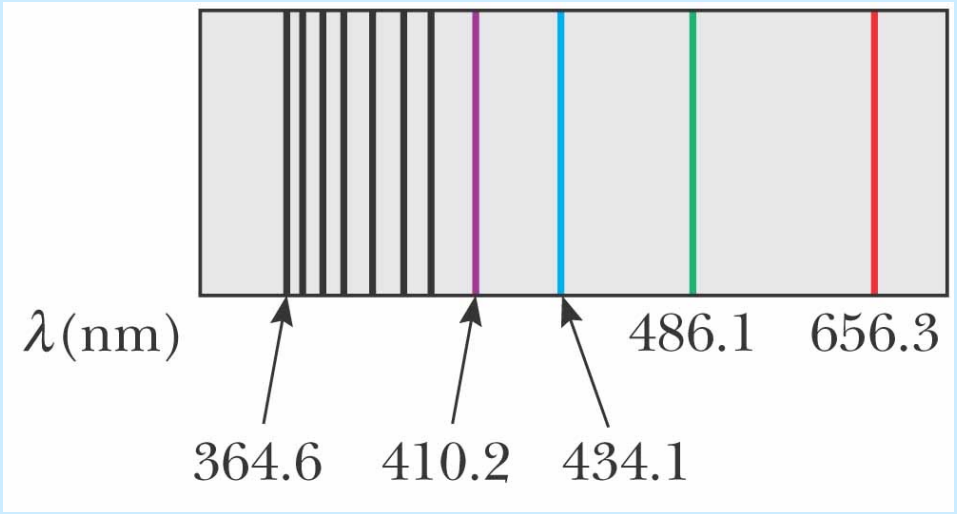
氫原子光譜

可見光 Balmer 系列 of H



∞

光譜線的規則顯然埋藏著物質深刻的秘密。



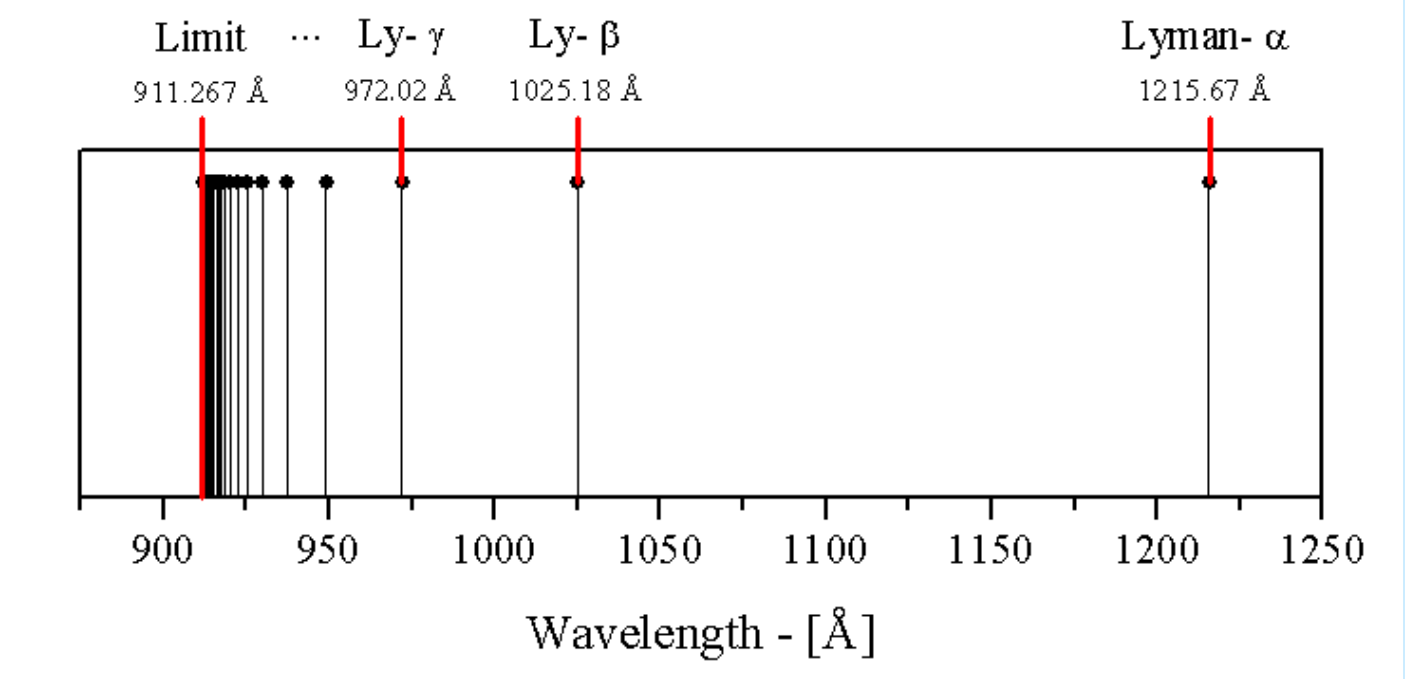
J. Balmer

女子高校一位數學教師 Balmer 在1885 找到了光譜線波長的規則：

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

R_H Rydberg Constant

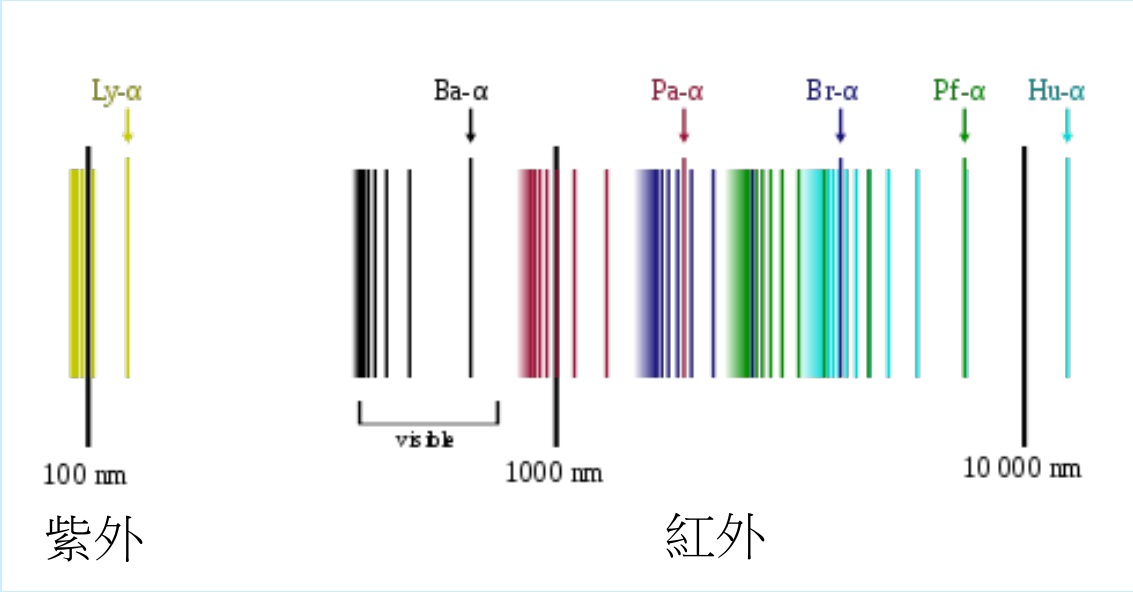
紫外線 Lyman 系列



$$\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

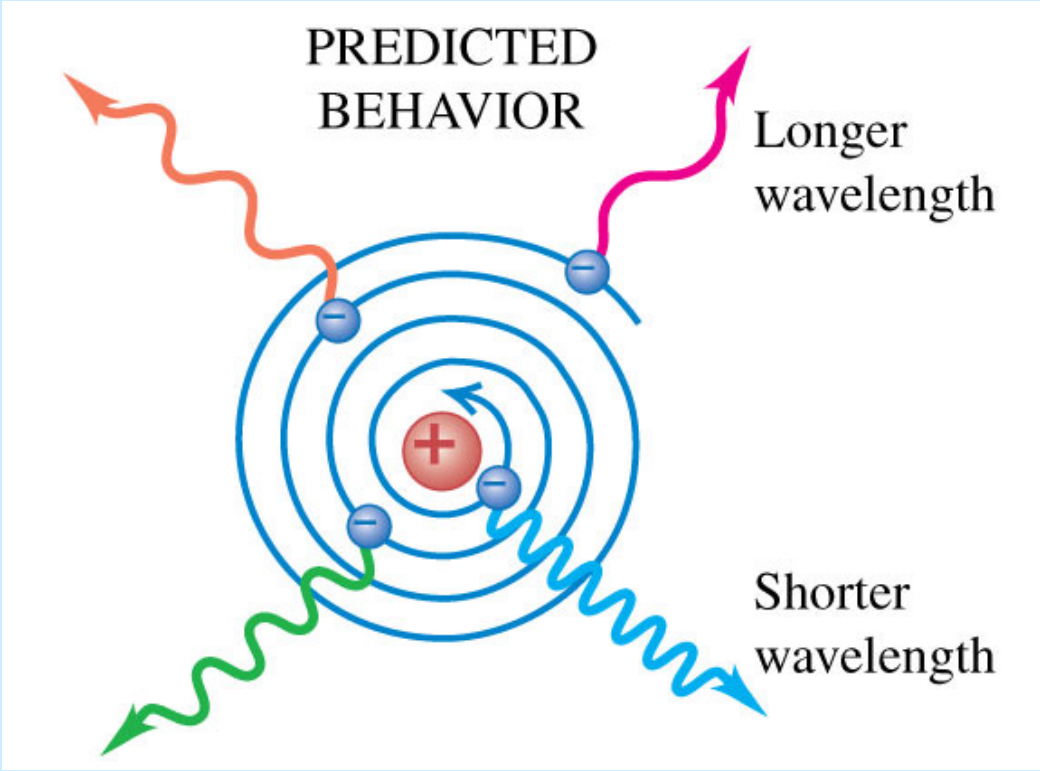
氫原子光譜全系列 Spectrum of Hydrogen

Lyman series **Balmer series** **Paschen series** **Brackett series** **Pfund series** **Humphreys series**



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

加速的電荷會發出等於電荷振動頻率的電磁波！

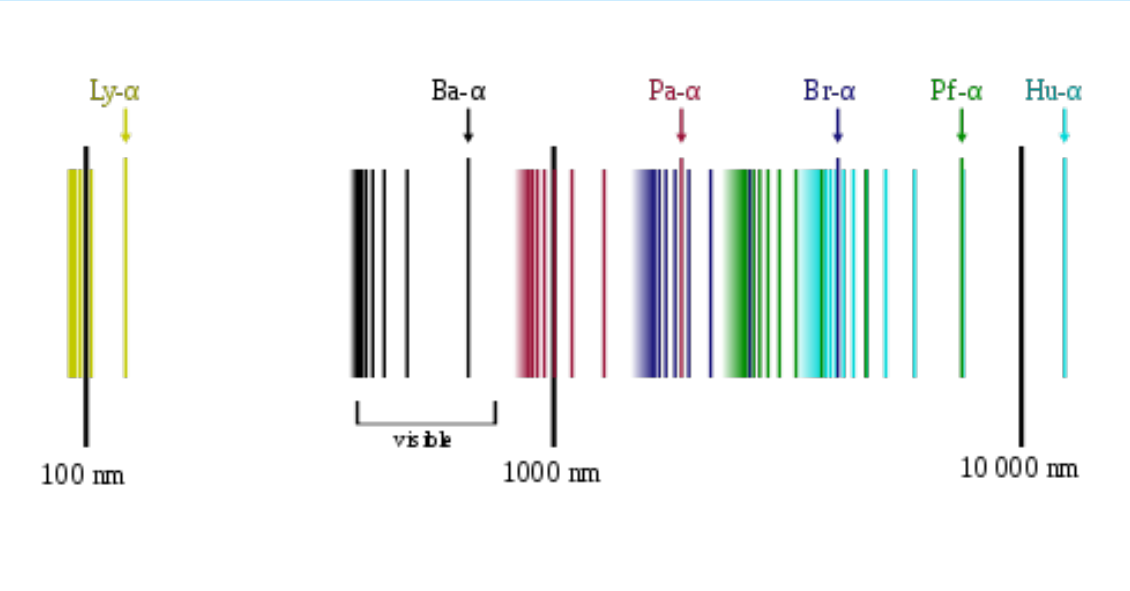


原子的發光顯然是由內部帶電的電子發出的。

電子軌道大小是任意的，因此電子繞行的頻率是任意的，

我們應該預期原子放出的光頻率是連續分布的！

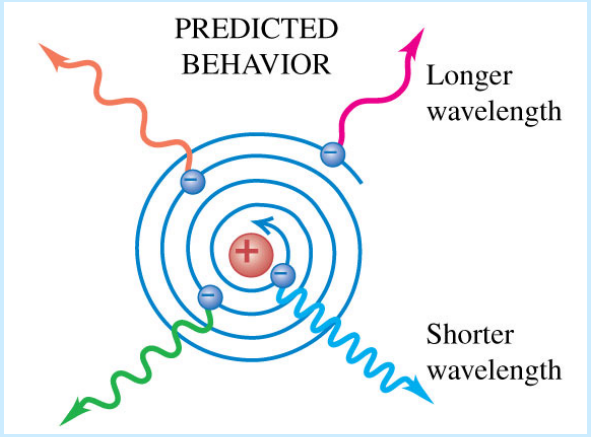
Lyman series **Balmer series** **Paschen series** **Brackett series** **Pfund series** **Humphreys series**



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

氫原子的光譜顯然是太陽系般的原子模型所無法解釋的。

如此清晰的規則，似乎指點了正確的原子模型最重要的特徵！



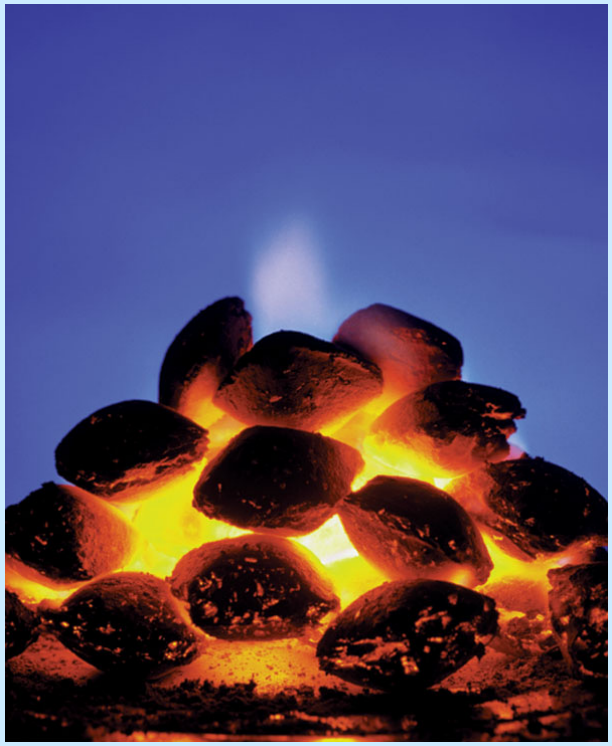
原子的光譜與原子內電子的狀態直接相關！

了解光譜的規則，就瞭解了原子結構，也就瞭解了原子中的電子！

但我們要倒回去介紹兩個革命性的概念：量子以及光子。

光是什麼？

量子力學的革命是由黑體輻射開始的 Blackbody Radiation



表面不反射，而完全吸收電磁波的物體，稱為黑體。

此電磁波若在紅外線的區域，大部分物體會全部吸收，因此都是黑體！

室溫下熱輻射又幾乎都是紅外線，因此以黑體輻射描述物體熱輻射很接近。

黑體的熱輻射與黑體的其他性質無關，完全由黑體的溫度T決定。

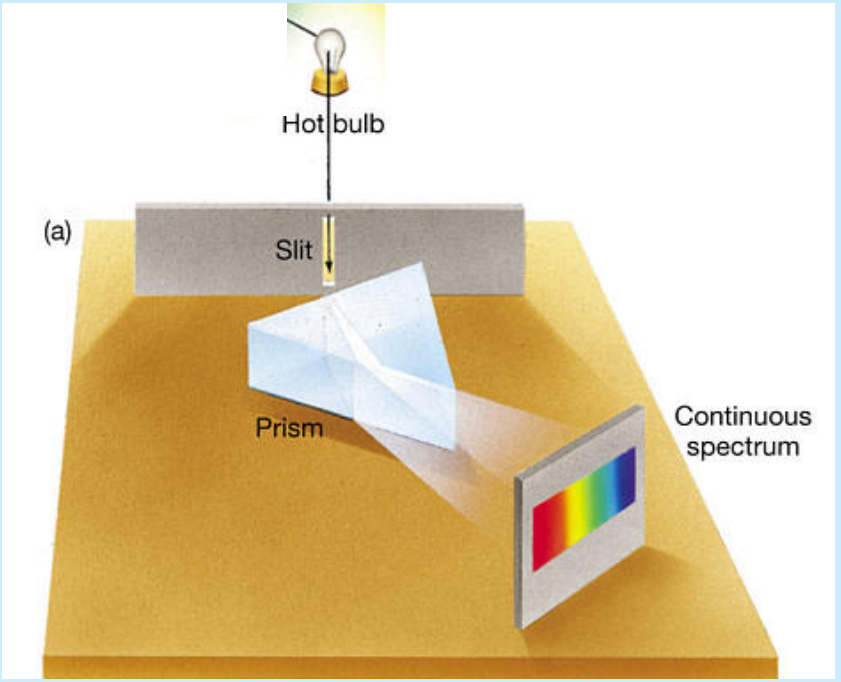
如此，所有同溫度的黑體輻射都是一樣的！一定溫度下黑體輻射只有一種！

首先何謂一樣？熱幅射可測量的特性：

輻射總功率 P：單位時間的總輻射能量。

$$P = \frac{Q}{\Delta t}$$

輻射功率的波長分布：$P(\lambda)$



就以上兩個特性而言，所有同溫度的黑體輻射都是一模一樣！

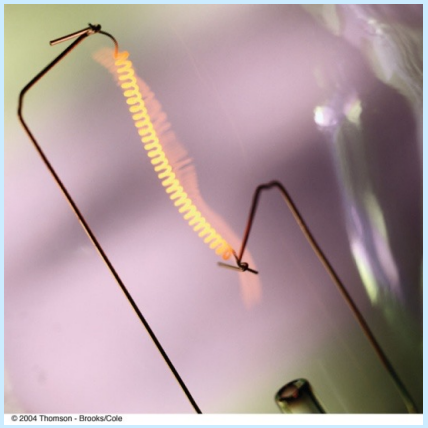
我們可以用黑體的溫度T來稱呼它的熱輻射，稱為溫度為T的黑體輻射！

經過測量，黑體輻射總功率，與黑體的面積及溫度的四次方成正比：

而與所有其他黑體性質都無關。

$$P = \frac{Q}{\Delta t} = \sigma A T^4$$

$$\sigma = 5.67\times10^{-8}\mathrm{W/m^2K^4}$$ Stefan-Boltzmann Constant



輻射功率的波長分布：$P(\lambda)$

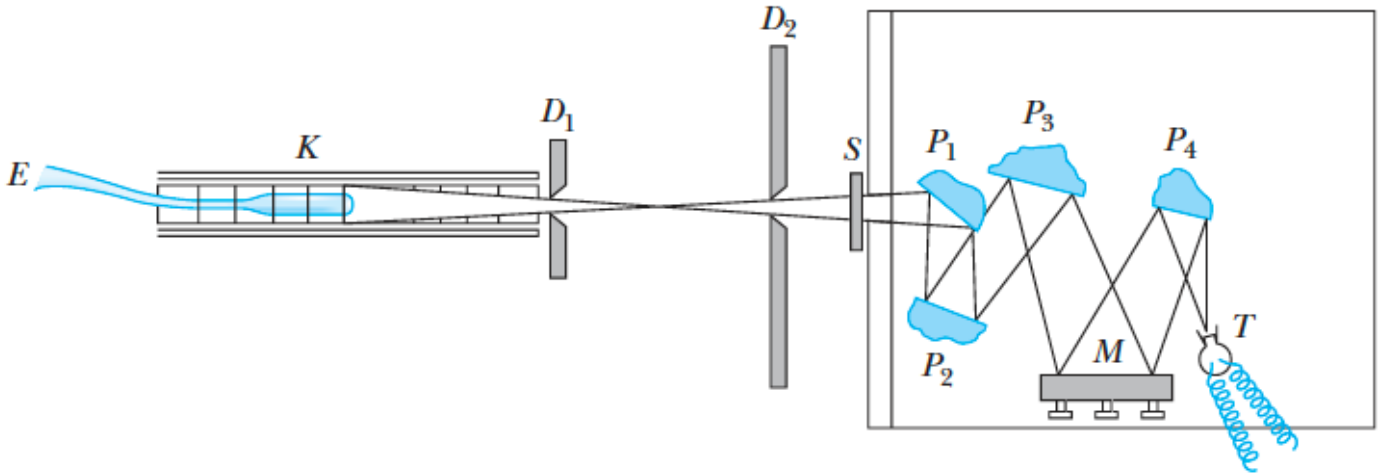
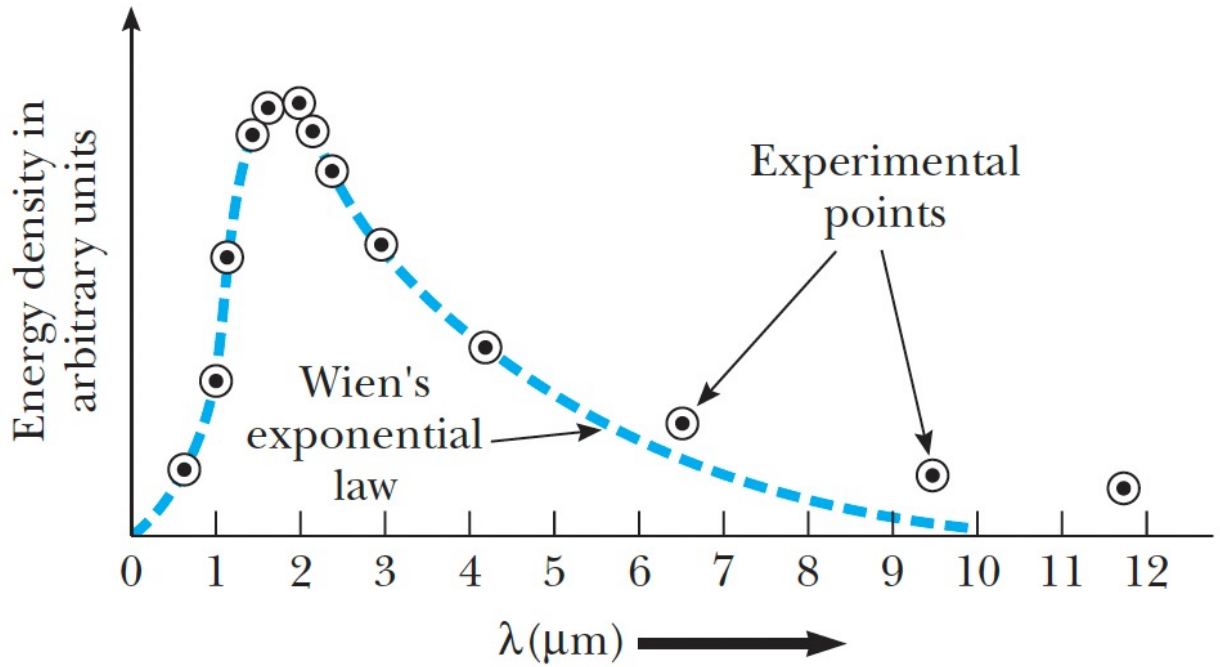


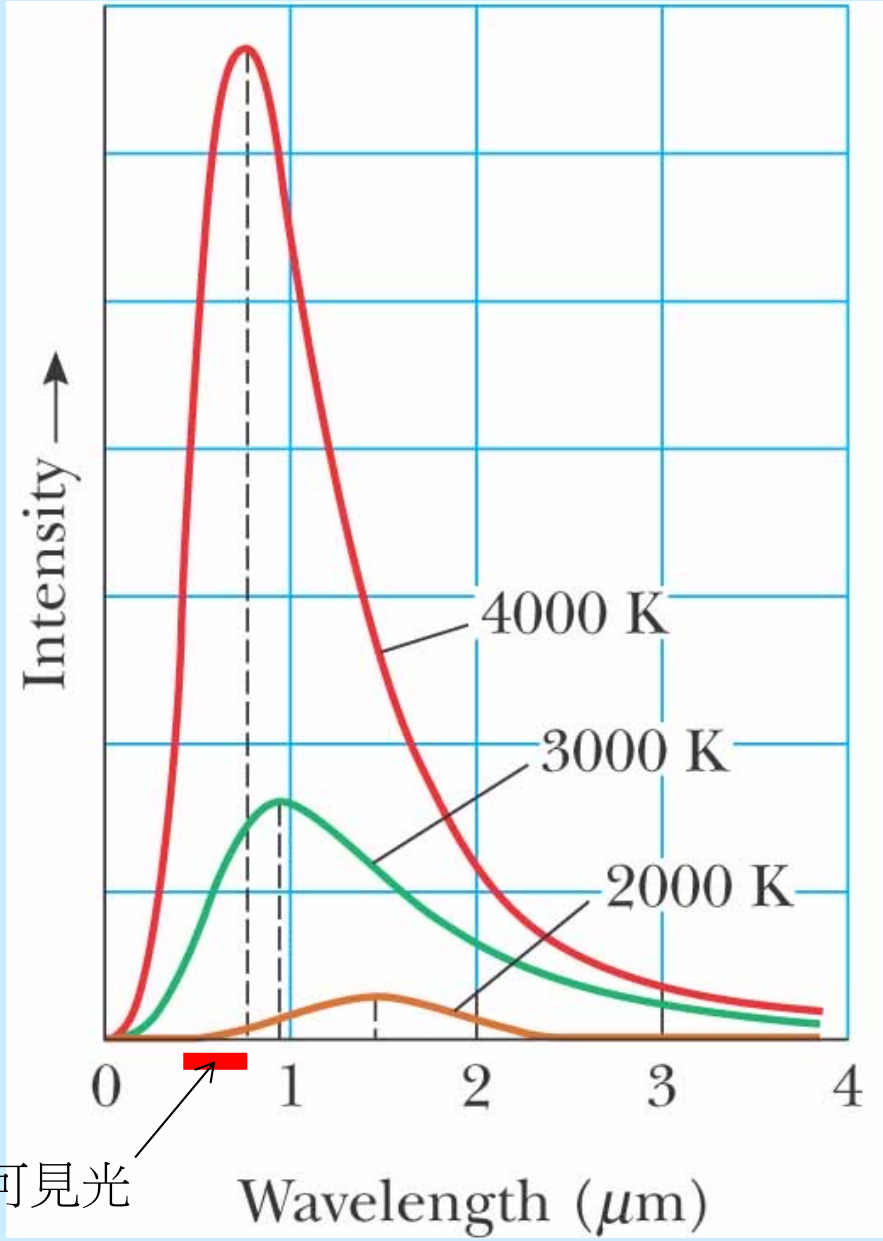
Figure 3.6 Apparatus for measuring blackbody radiation at a single wavelength in the far infrared region. The experimental technique that disproved Wien's law and was so crucial to the discovery of the quantum theory was the method of residual rays (*Restrahlen*). In this technique, one isolates a narrow band of far infrared radiation by causing white light to undergo multiple reflections from alkalide halide crystals (P_1–P_4). Because each alkali halide has a maximum reflection at a characteristic wavelength, quite pure bands of far infrared radiation may be obtained with repeated reflections. These pure bands can then be directed onto a thermopile (T) to measure intensity. E is a thermocouple used to measure the temperature of the blackbody oven, K.

鹼金屬鹵化物



[4]We should point out the great difficulty in making blackbody radiation measurements and the singular advances made by German spectroscopists in the crucial areas of blackbody sources, sensitive detectors, and techniques for operating far into the infrared region. In fact, it is dubious whether Planck would have found the correct blackbody law as quickly without his close association with the experimentalists at the Physikalisch Technische Reichsanstalt of Berlin (a sort of German National Bureau of Standards)—Otto Lummer, Ernst Pringsheim, Heinrich Rubens, and Ferdinand Kurlbaum.

黑體輻射的波長分布是固定的，由溫度決定，而與材質無關！

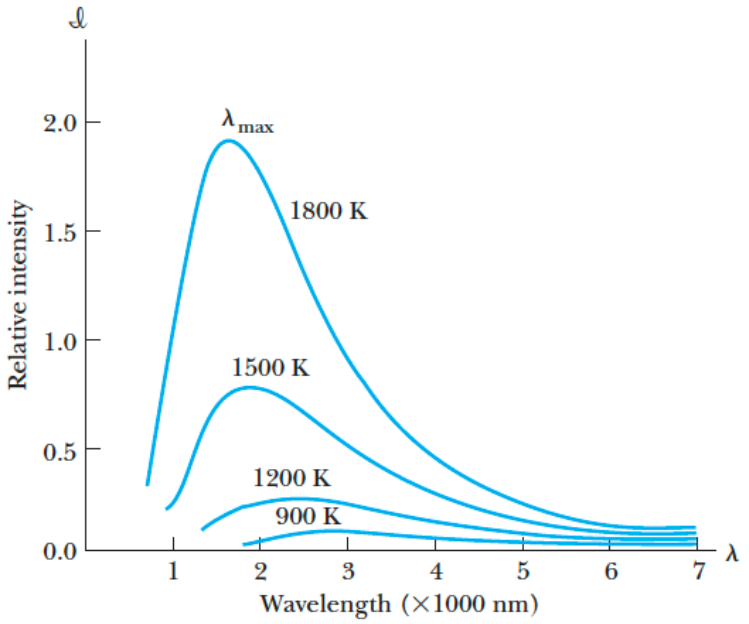


頻率介於ν及$\nu + d\nu$熱輻射功率等於：

$$P(\nu) \cdot d\nu$$

$$P(\nu) \sim A \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

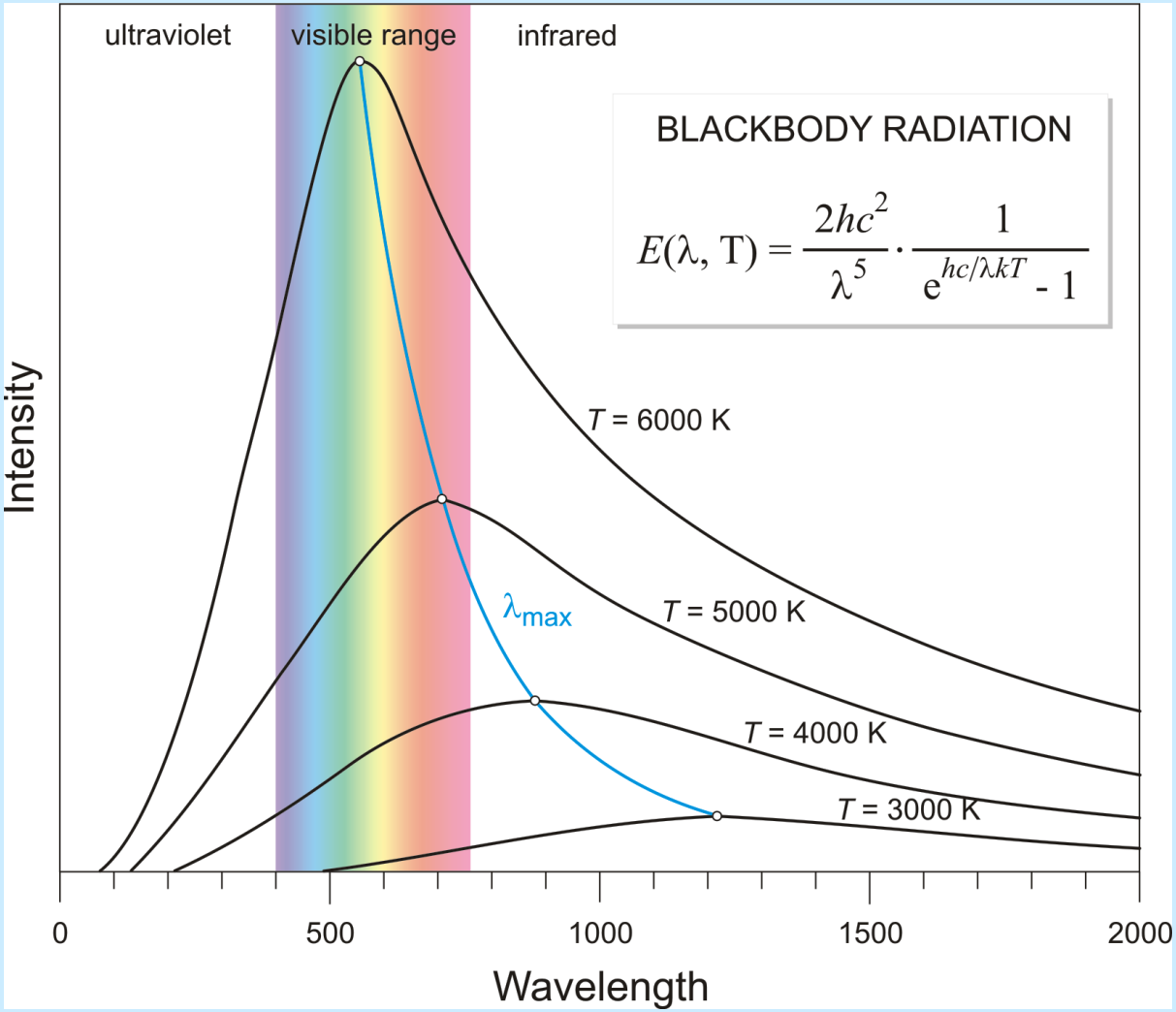
$u(\nu)$為頻率ν時的輻射強度(Intensity)：



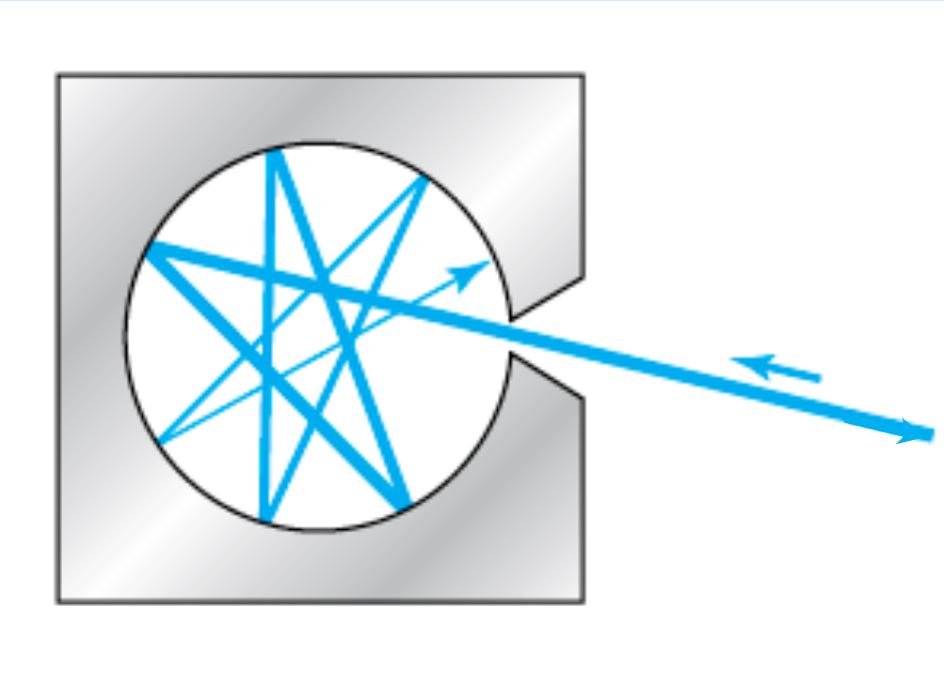
峰值的波長λ_{max}與溫度成反比關係！

$$\lambda_{max} \cdot T = 2.898 \times 10^{-3} \text{m} \cdot \text{K}$$

Wien's displacement constant



空腔輻射 Cavity Radiation

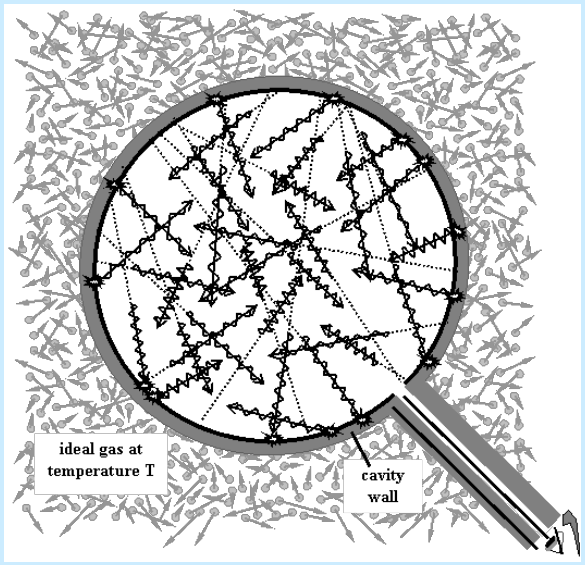


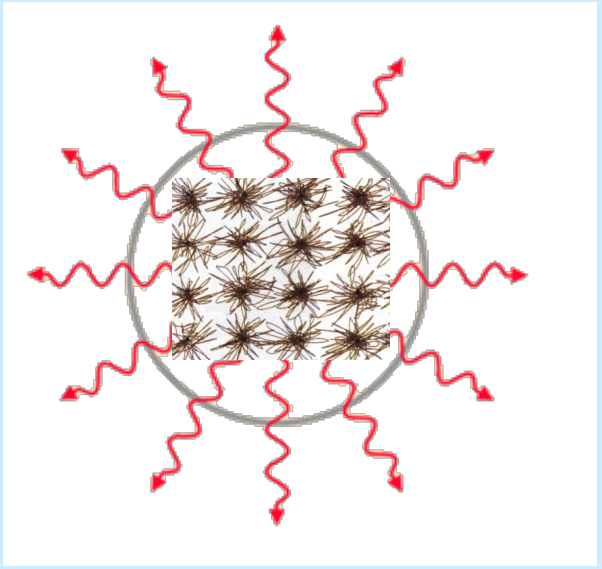
光透過小洞進入空腔後，會被拘限在裡面。形成一個夠亂的狀態！

因此，光會在空腔裡面待夠久，而與溫度為T的器壁達成熱平衡。

這團夠亂的輻射也會些許從小洞放射出來，就稱為溫度為T的空腔輻射！

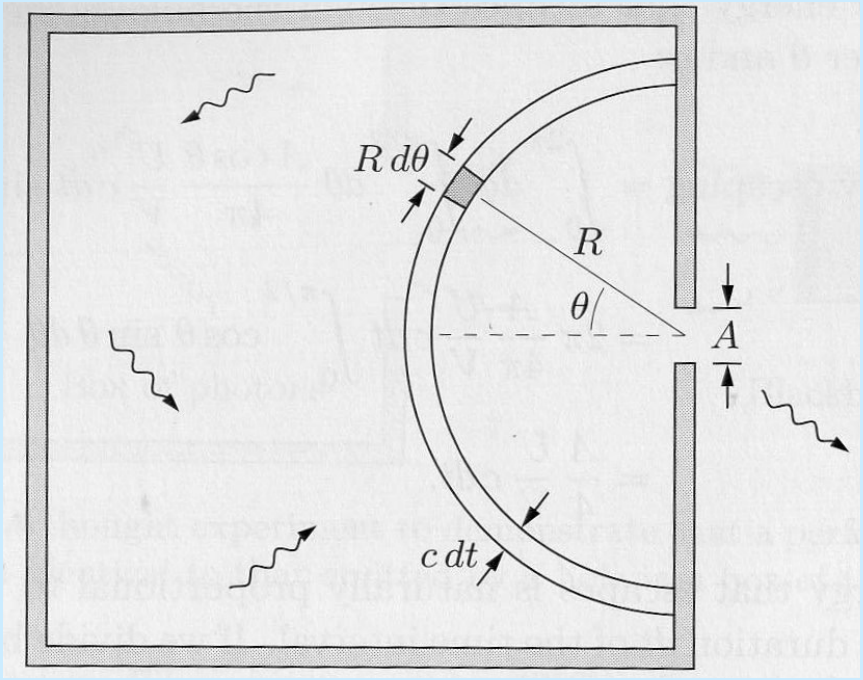
空腔輻射就是空腔內熱平衡的輻射的一份樣本！

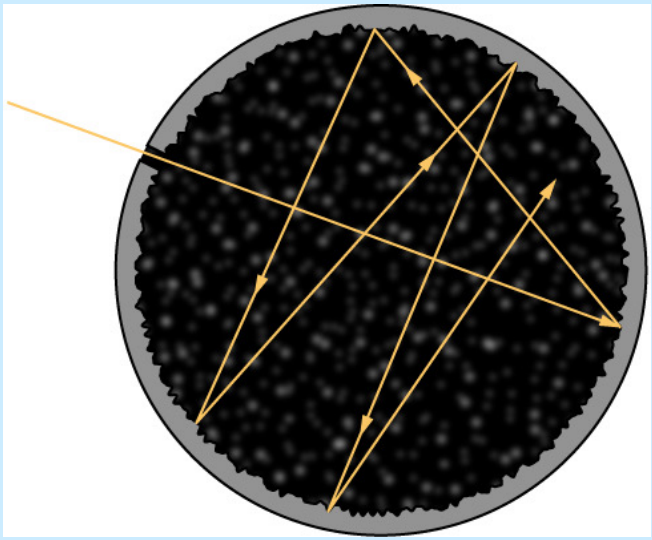




可以證明：溫度為T的空腔輻射，及溫度為T的黑體之輻射完全相同！

討論黑體輻射就討論空腔輻射即可！

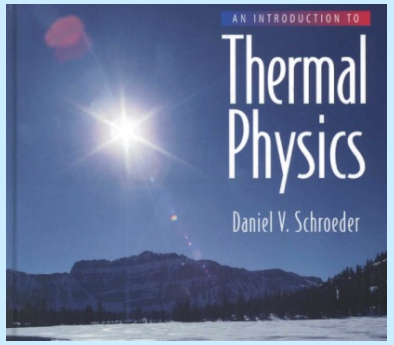


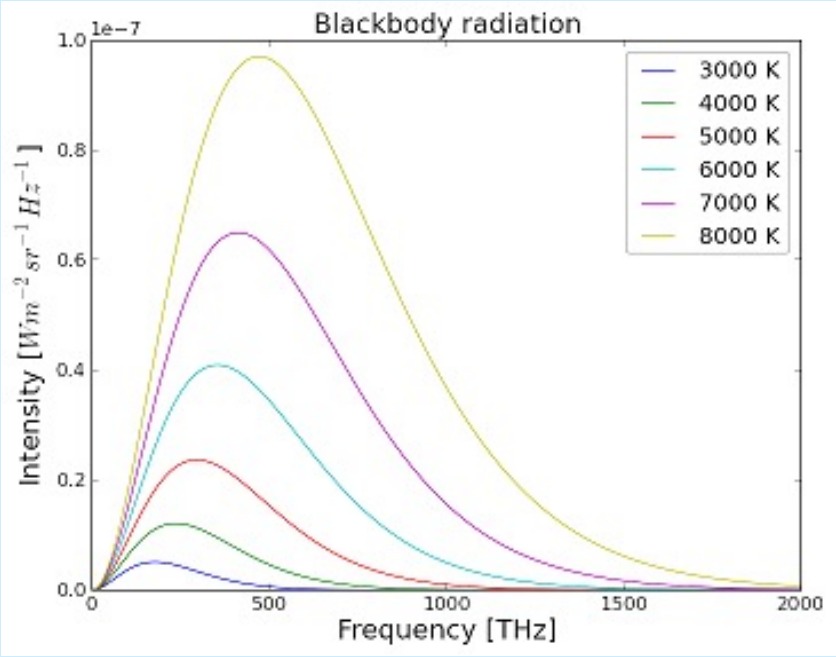


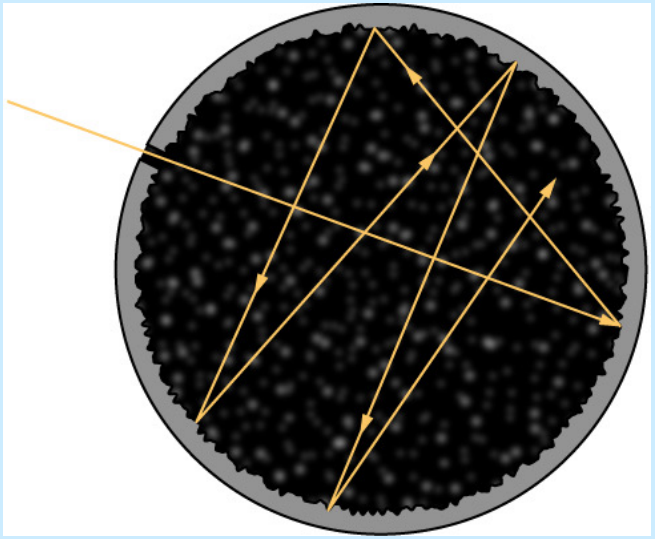
而空腔輻射是來自空腔中的來回反射的電磁波，透過小洞出口放射出來。

由小洞放出的空腔輻射是空腔內的電磁波的一個樣本，

$$P(\nu,T) = A\frac{c}{4}\cdot u(\nu,T)$$



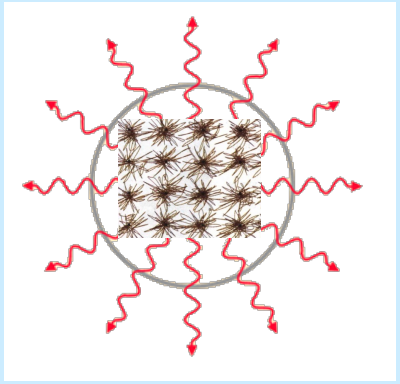




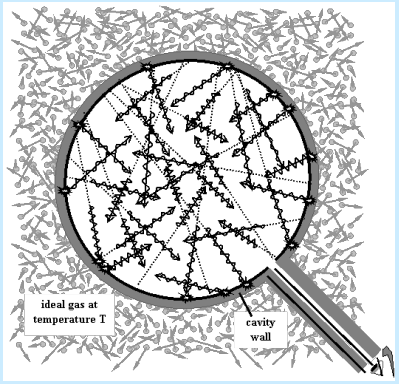
定義單位體積內的空腔輻射能量，對頻率分布：$u(\nu, T)$ cavity energy density。

頻率介於ν及$\nu + d\nu$的空腔輻射能量(單位體積內)等於：

$$u(\nu, T) \cdot d\nu$$

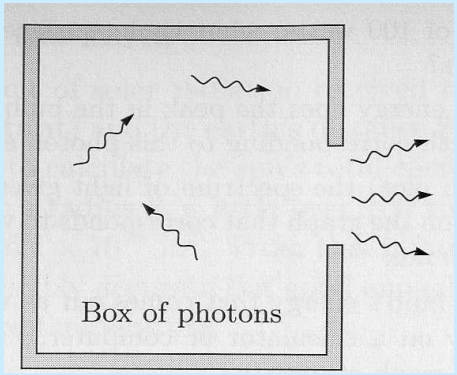


=

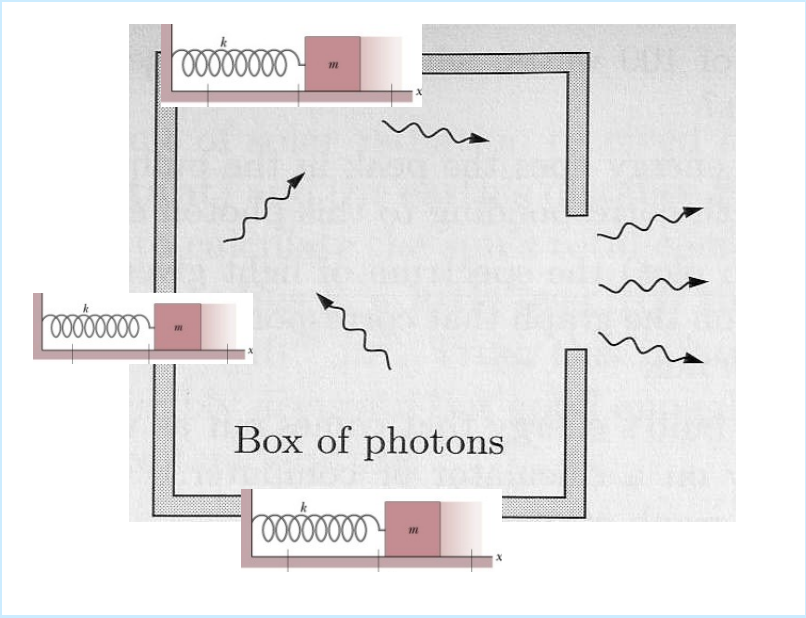


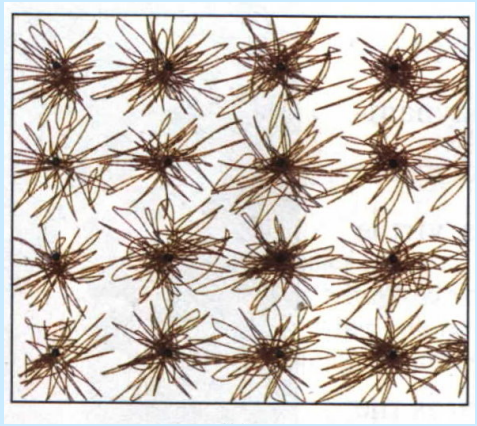
$\propto$

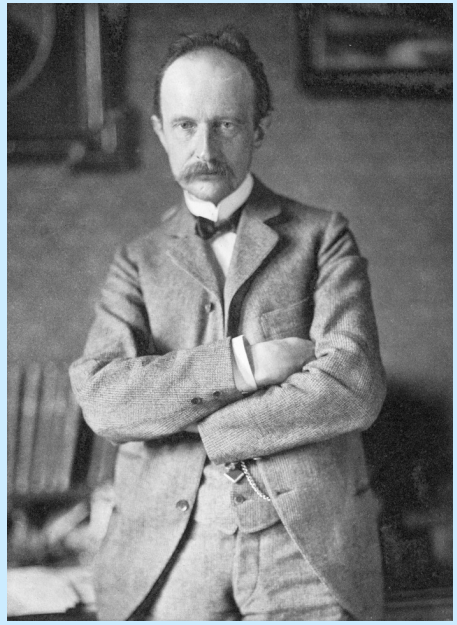
$$P_{空} = A\frac{c}{4}\cdot u$$



單位面積黑體輻射功率$P_{黑}$　　空腔輻射$P_{空}$　　空腔內輻射的能量密度u







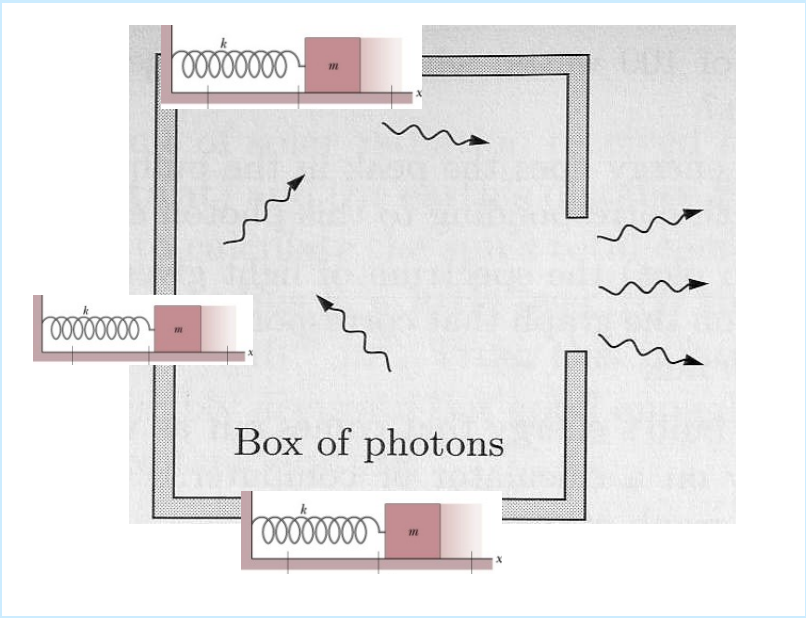
空腔輻射在盒子內待夠久，與溫度為T器壁達成熱平衡，

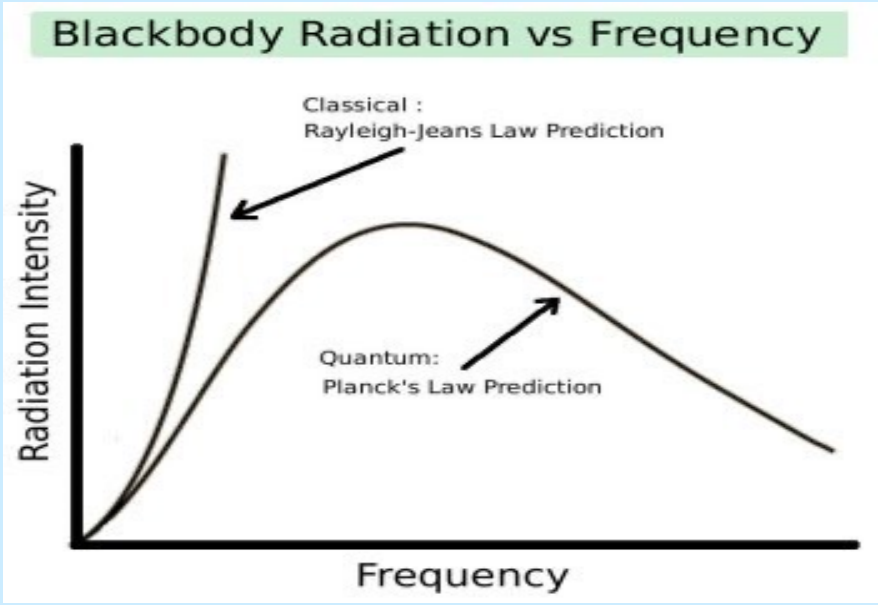
Max Planck假設器壁上原子的熱擾動，以大量帶電簡諧振盪器SHO近似。

事實非常接近。

更重要的理由是熱平衡只與溫度有關，與系統的細節無關。

與溫度為T的器壁環境達成熱平衡，等同於與溫度為T的大量SHO達成熱平衡。





空腔內的輻射與器壁上大量的簡諧振盪器如何達成熱平衡？

簡諧振盪器因帶電，振盪時會發出輻射。

空腔內輻射波的電場會帶動簡諧振盪器上，as forced oscillation 而使能量被吸收。

平衡的條件是SHO振盪放光發射的能量，等於它吸收的空腔輻射能量！

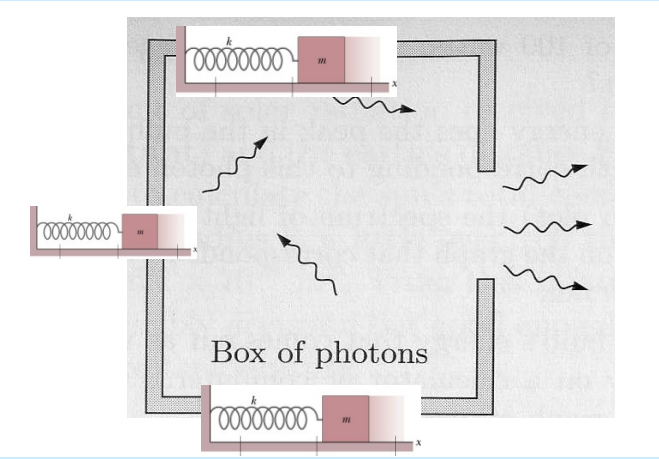
Planck可以用古典力學與電磁學證明(可見空腔輻射與器壁細節無關，只與溫度有關)：

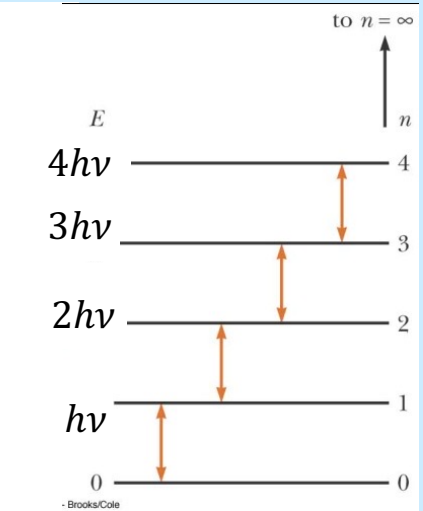
空腔輻射能量密度$u(\nu)$，正比於溫度T時，頻率為ν的簡諧振盪器的平均能量$E(T,\nu)$。

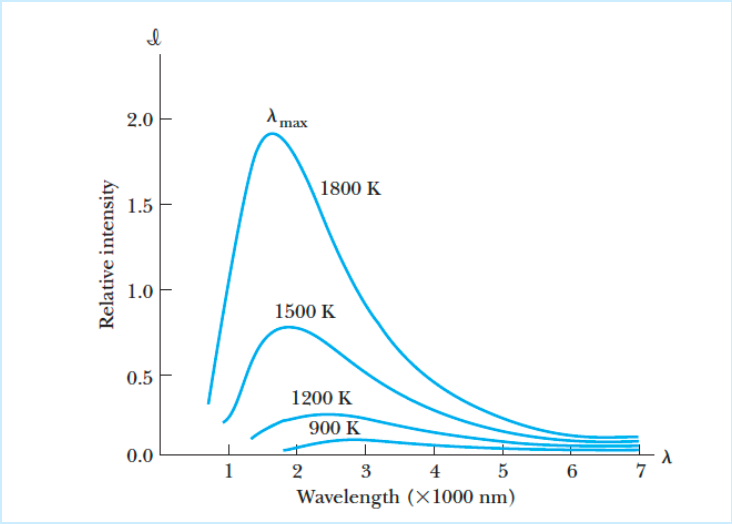
$$u(\nu)d\nu = E \cdot \frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu \qquad \rightarrow kT \cdot \frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu$$

但這顯然不對！

根據能量均分原理，簡諧振盪器在熱平衡時，平均能量$E(T,\nu)$等於kT！







Planck由黑體輻射實驗觀察到的光譜結果倒推，得到湊答案需要的平均能量$E(T,\nu)$。

這個由實驗猜出來的式子E，竟有一個簡單的解釋：

簡諧振盪器的能量只能是$h\nu$的整數倍。

熱平衡時，此振盪器處於每個狀態的機率P_n可以波茲曼Boltzmann Factor計算。

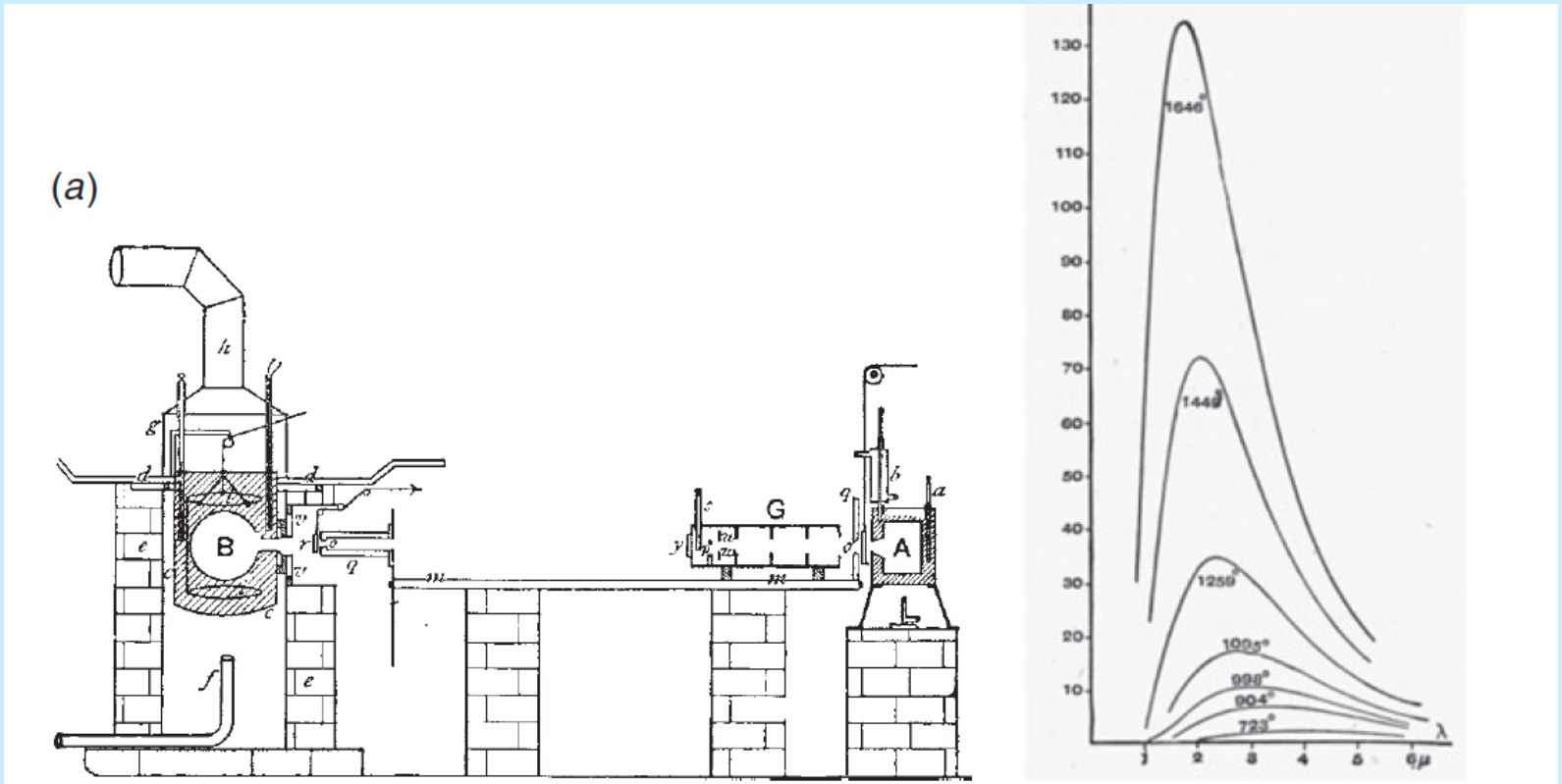
如此計算它達到熱平衡時的平均能量，就會得到所觀察的光譜。

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

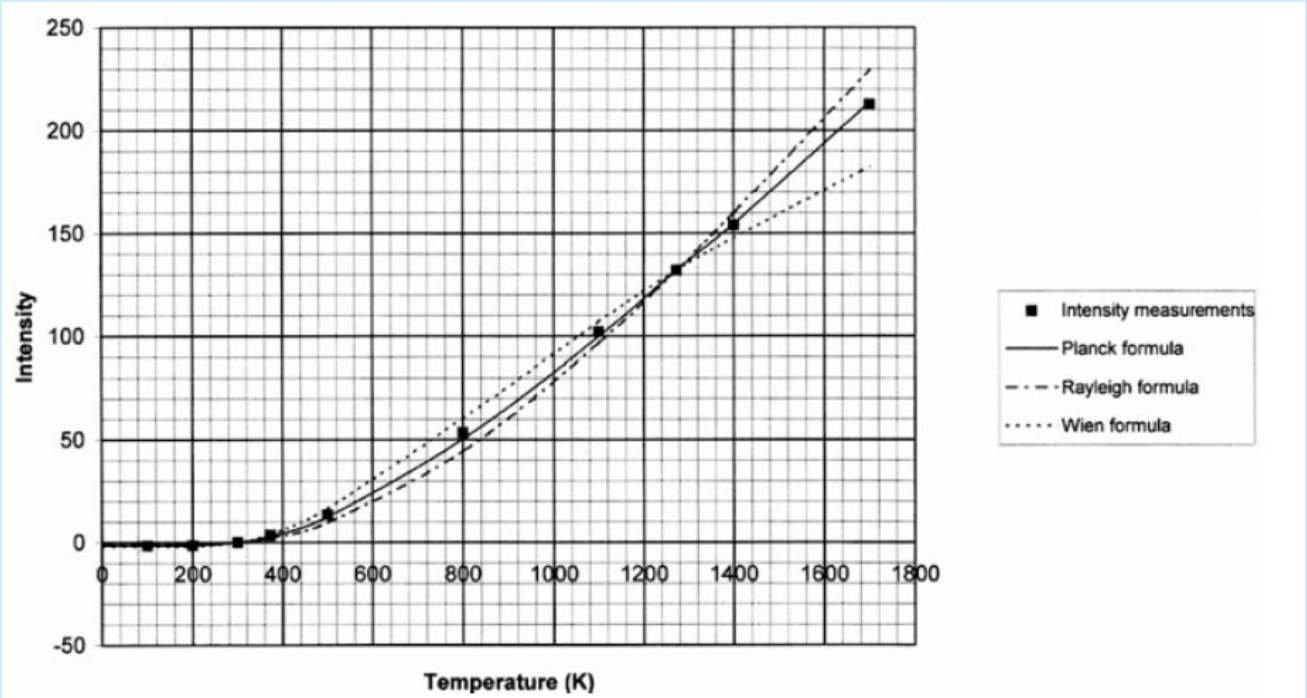
$$\langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} P_n E_n = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

$$u = \langle E \rangle \cdot \frac{8\pi\nu^2}{c^3}$$

$$u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

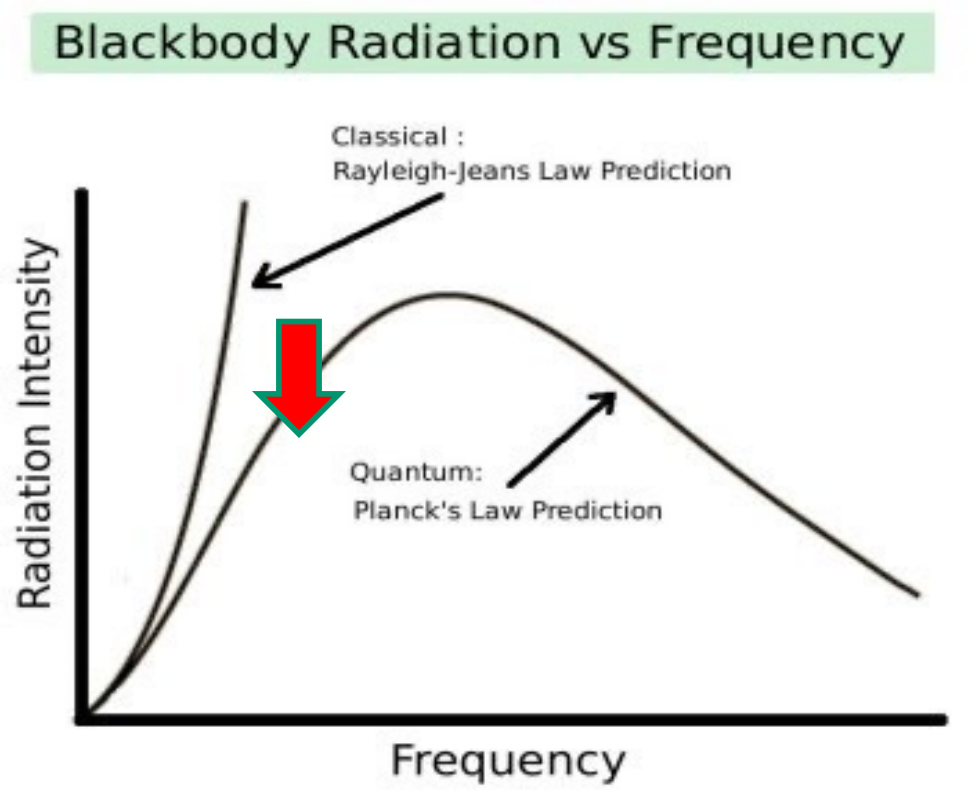


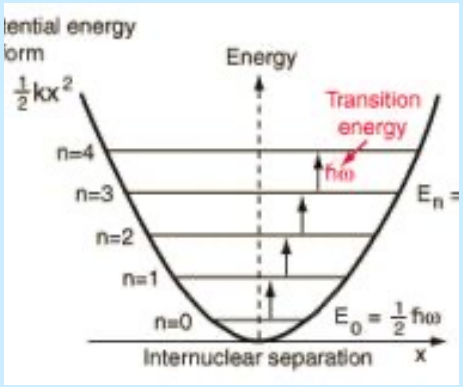
(*a*) Lummer and Pringsheim's apparatus of 1897 for determining experimentally the Stefan–Boltzmann law with high precision (Allen and Maxwell, 1952). (*b*) The spectrum of black-body radiation plotted on linear scales of intensity and wavelength as determined by Lummer and Pringsheim in 1899 for temperatures between 700 and 1600 °C (Allen and



Comparison of the radiation formulae of Planck (2.38, solid line), Wien (2.29, dotted line) and Rayleigh (2.40, dot-dashed line) with the intensity of black-body radiation at 8.85 μm as a function of temperature as measured by Rubens and Kurlbaum (filled boxes). Similar experiments were carried out at longer wavelengths, (24 + 31.6) μm and 51.2 μm, at which there was little difference between the predictions of the Planck and Rayleigh functions. (Replotted from the data presented by Rubens and Kurlbaum (1901) in the same format as their original presentation.)

Why did Planck find the correct expression for the radiation spectrum, despite the fact that the statistical procedures he used were more than a little suspect? It seems quite likely that Planck worked backwards. It was suggested by Rosenfeld, and endorsed by Klein on





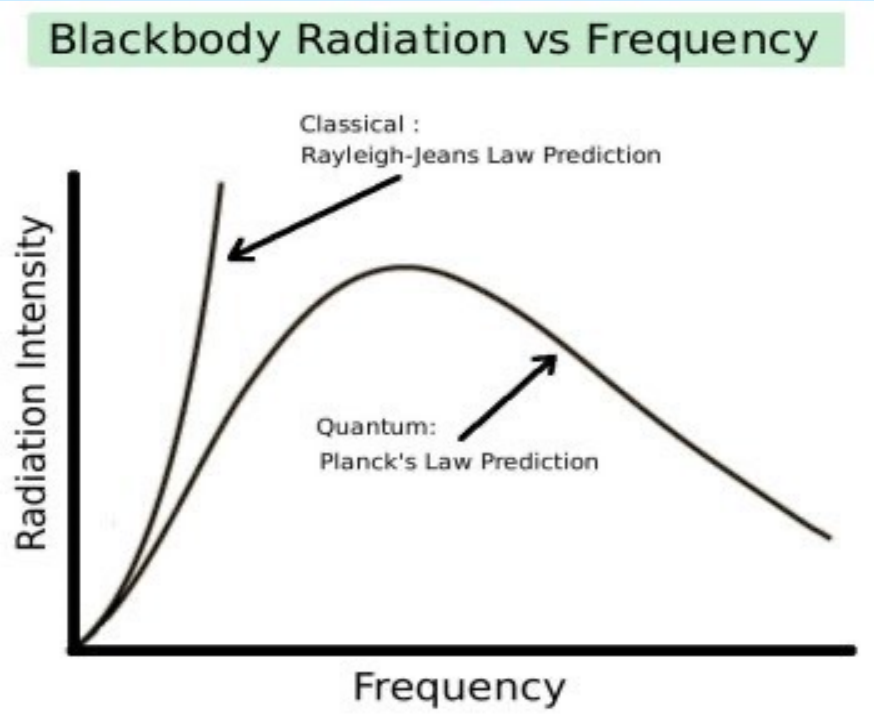
但注意：在低頻率區，新結果與古典計算非常接近！

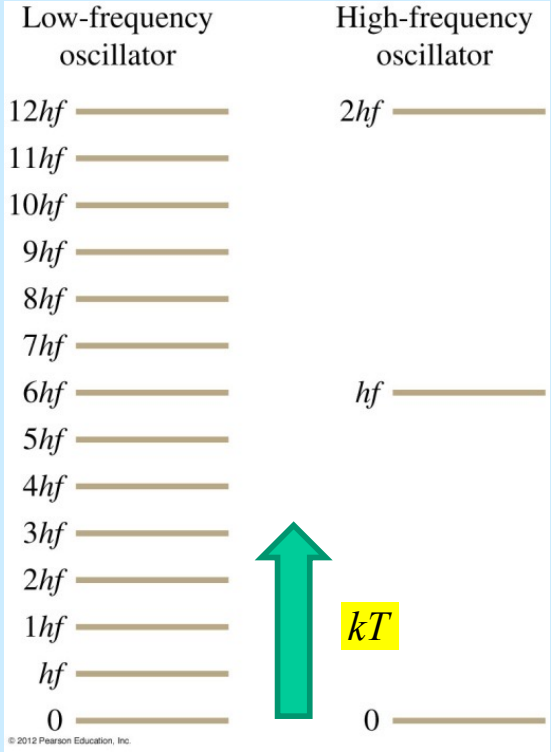
$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \sim kT, \qquad h\nu \ll kT$$

在高頻率區，實際能量比古典預期低，似乎熱平衡的能量難以輸入到彈簧之中！

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} < kT, \qquad h\nu \gg kT$$

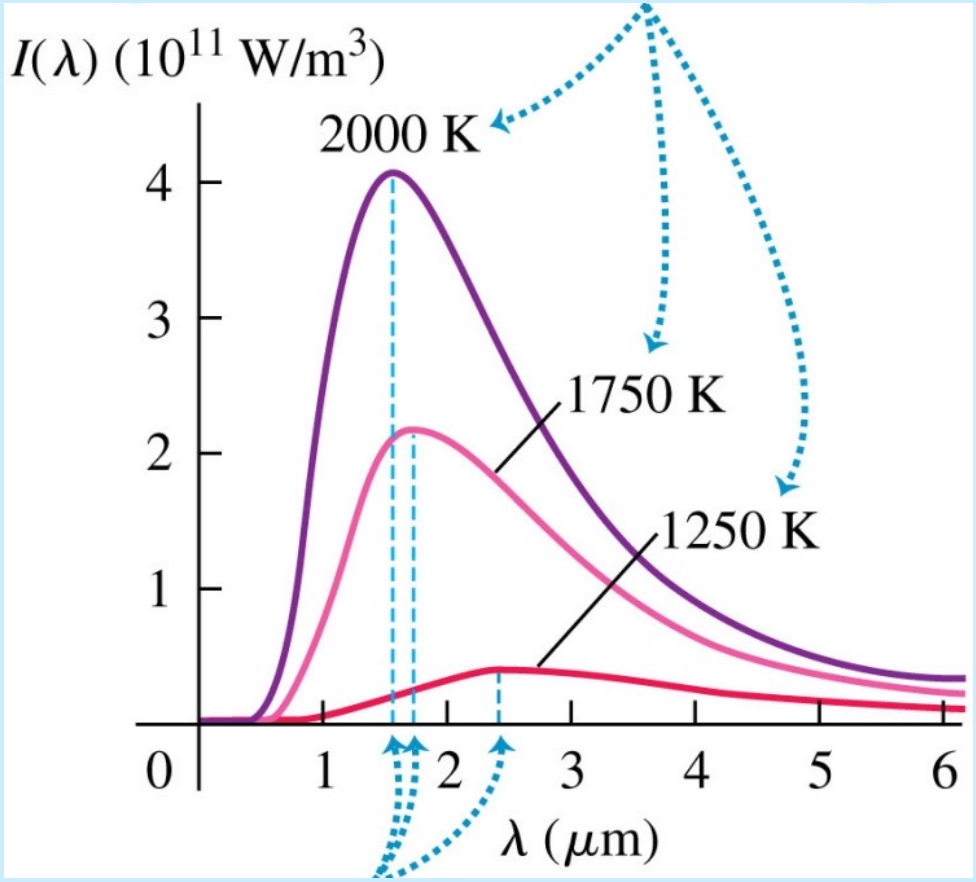
能量輸入簡諧振盪器似乎有門檻，頻率越高，短差越大，可見門檻越高！

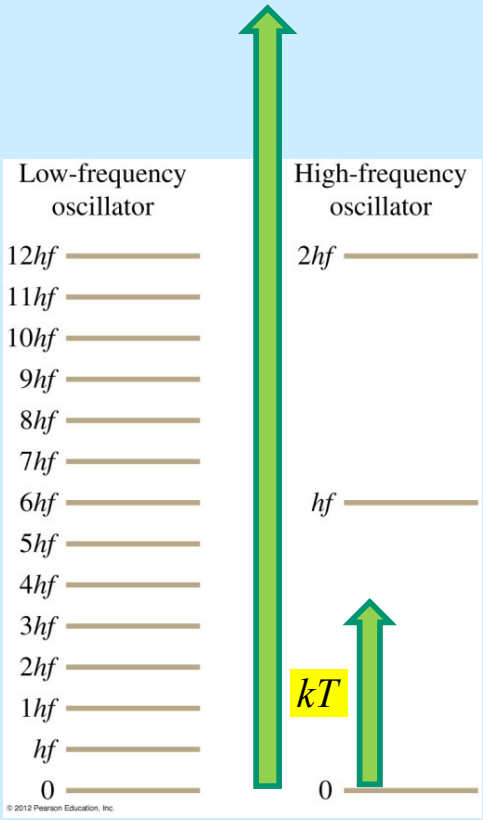




在高頻率區域，因能階差較大，平均為 kT 的熱能有較大機會會小於一個量子而無法被吸收，所以此區的駐波膜式能量吸收效率就遠小於能量均分原理所要求的 kT。

而在低頻率區域，能階差相對於平均為 kT 的熱能很小，所以能階差幾乎可以忽略，此區的駐波膜式能量吸收效率就大約與古典彈簧能量均分原理所要求的 kT 差距不大。古典的結果大致與實驗吻合。





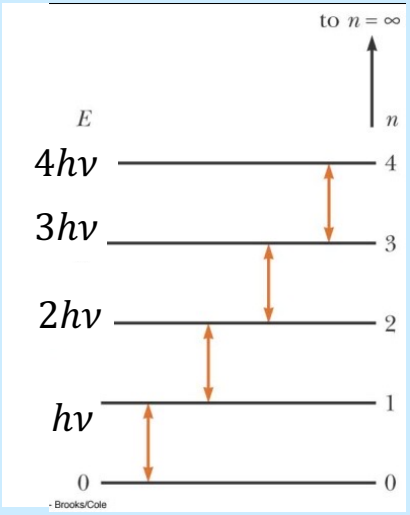
而溫度越高，能夠被激發的駐波頻率越高，

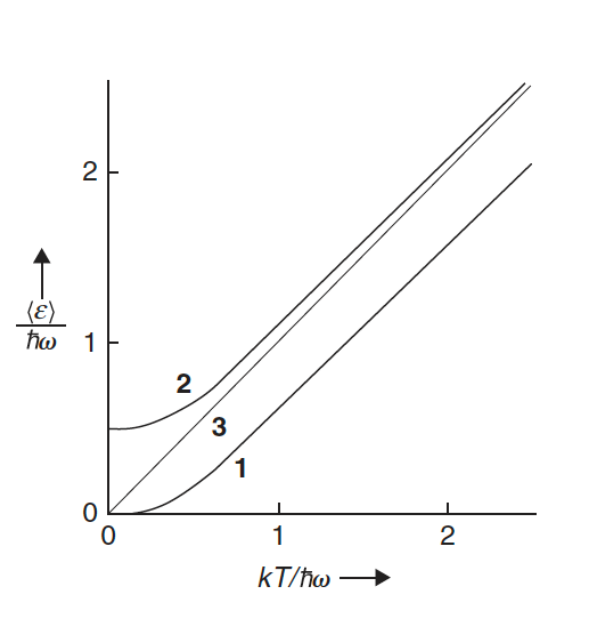
所以溫度越高，高頻率的輻射能量就會增加！

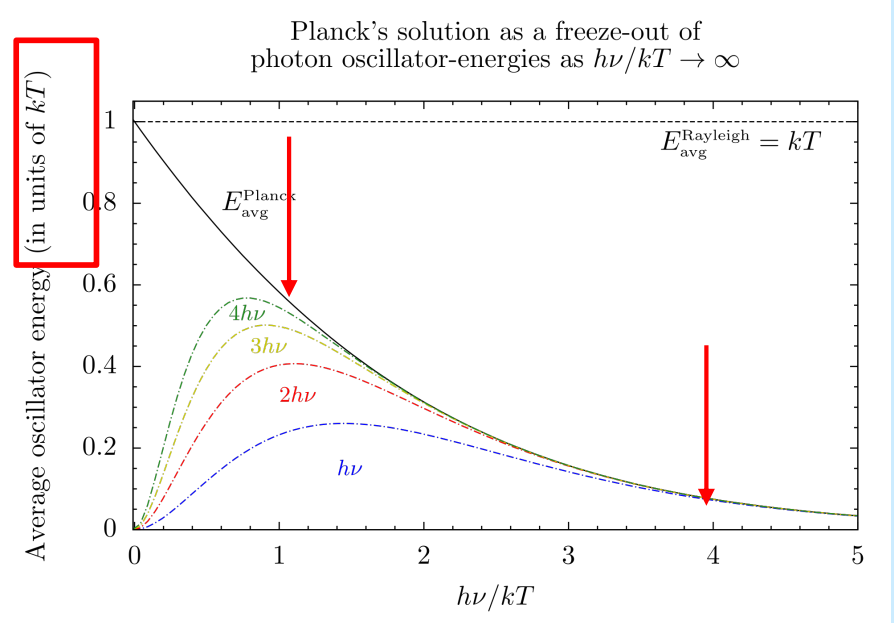
這些性質都表現在量子彈簧的能量平均值之中！

$$P_n = \frac{e^{-E_n/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/kT}}$$

$$\langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} P_n E_n = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

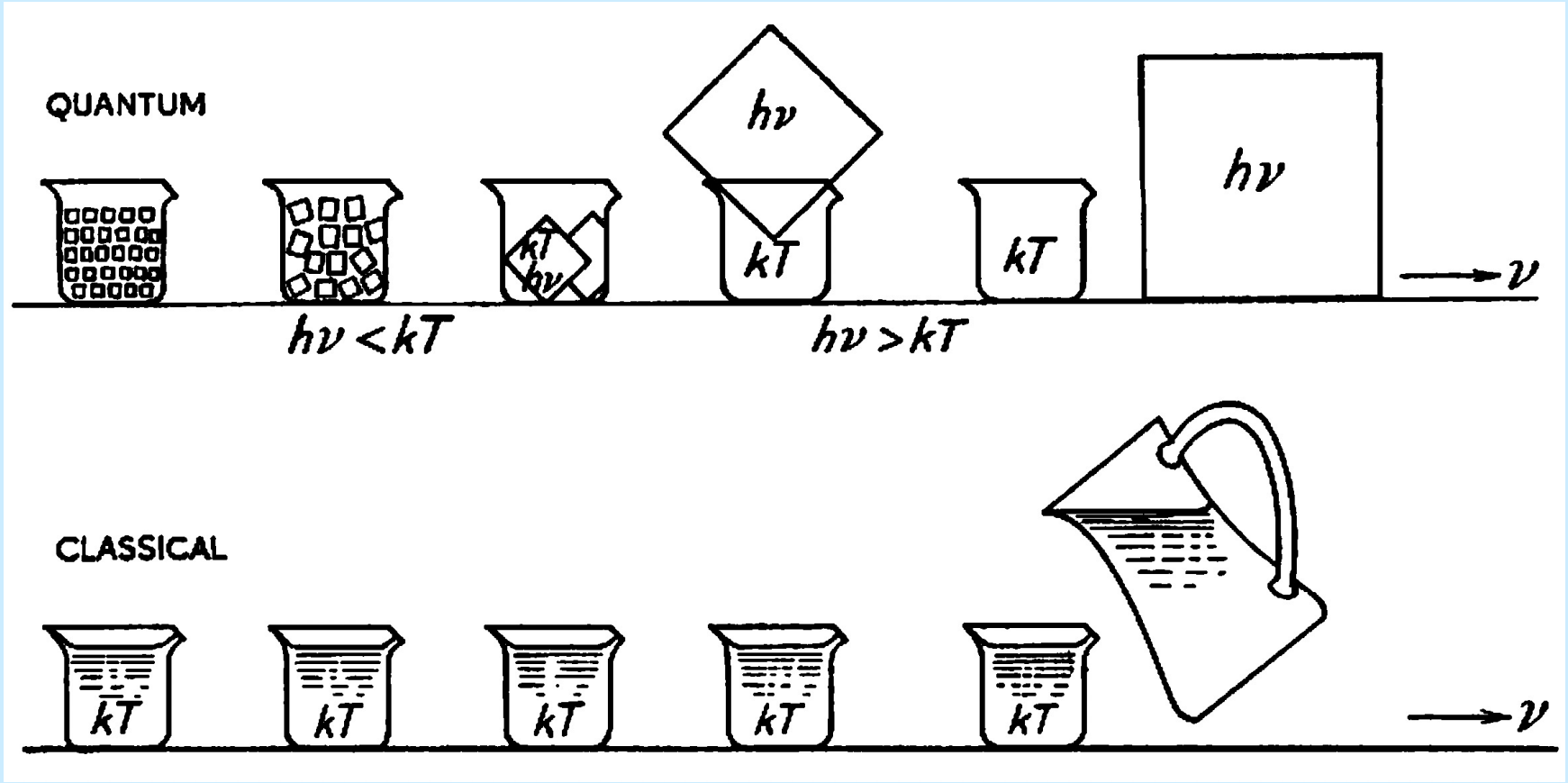


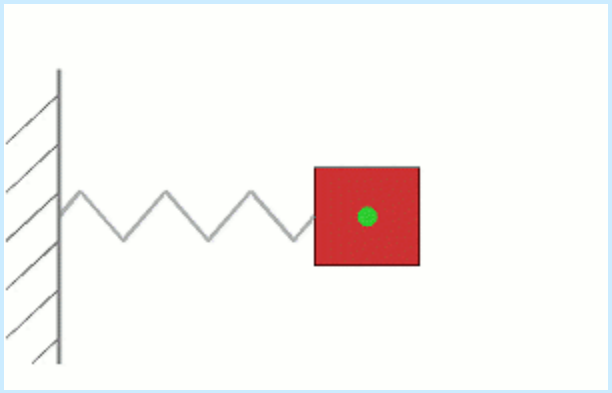


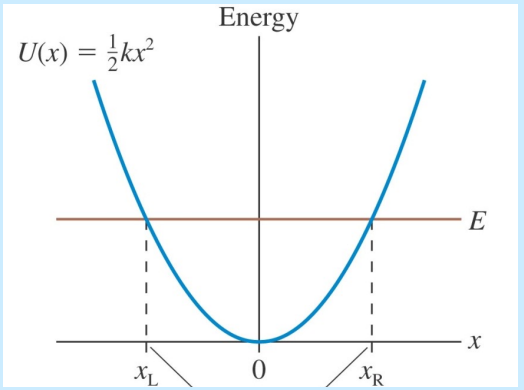


只有在頻率與溫度的比$h\nu/kT$為無限小時，彈簧吸收的能量才是 kT。

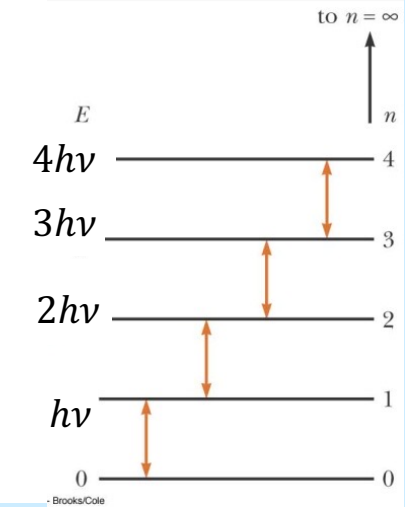
頻率增加，會溫度降低，都使門檻效果顯著，吸收比例變小。


QUANTUM
hν
hν
kT
kT
kT
hν
ν
hν < kT
hν > kT
CLASSICAL
kT
kT
kT
kT
kT
ν





古典簡諧振盪器的能量是由平衡點的速度決定，可以任意連續調整！



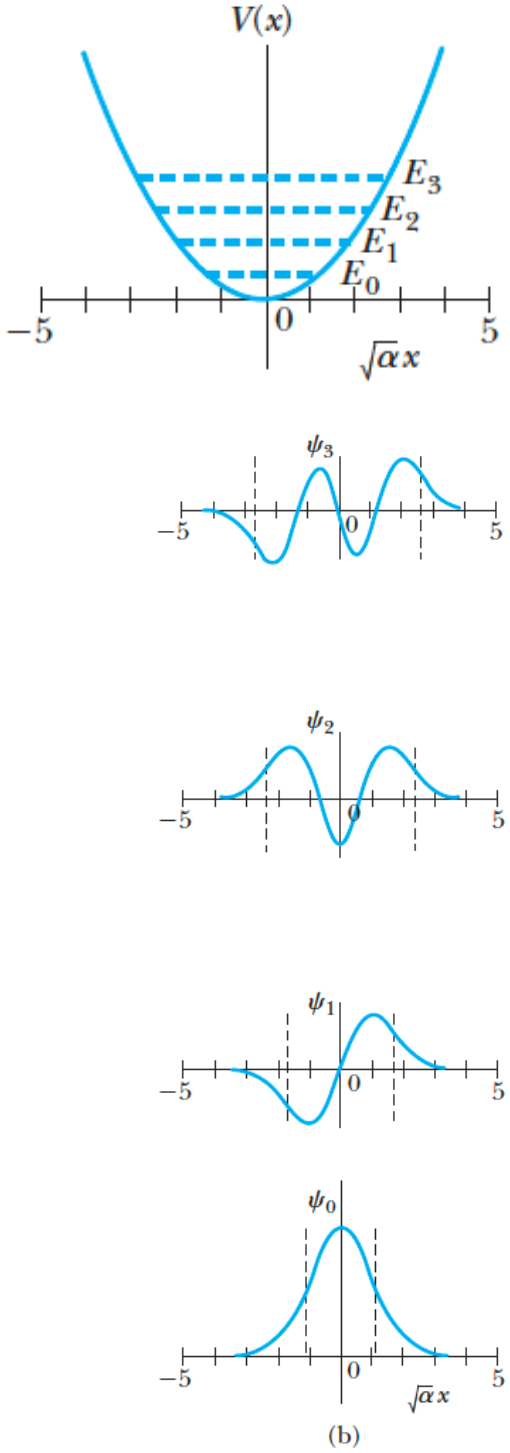
但電子在彈力位能中的能量卻不是連續的，而是固定量子的整數倍！

這是一個巨大的差異！顯然古典物理運動定律從原則上就不適用於電子！

自由電子的能量顯然可以連續調整。

想像此彈力位能中的電子在平衡點時，周圍類似沒有力的自由狀態，

它如何能知道不遠處就有彈力出現，電子似乎不能只是一個點！



原因就是電子是波函數所描述！

Wave functions

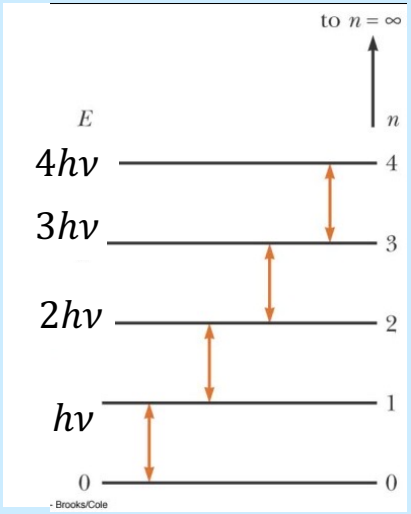
$$\psi_3(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{\alpha}x)(2\alpha x^2 - 3) e^{-\alpha x^2/2}$$

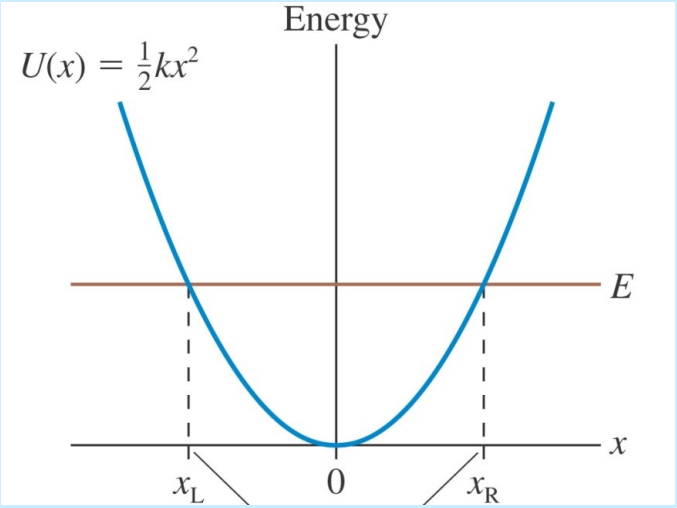
$$\psi_2(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2}} (2\alpha x^2 - 1) e^{-\alpha x^2/2}$$

$$\psi_1(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{2\alpha}\, x e^{-\alpha x^2/2}$$

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$$

能量量子化 Energy Quantization

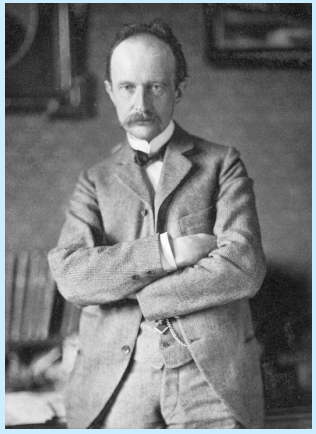




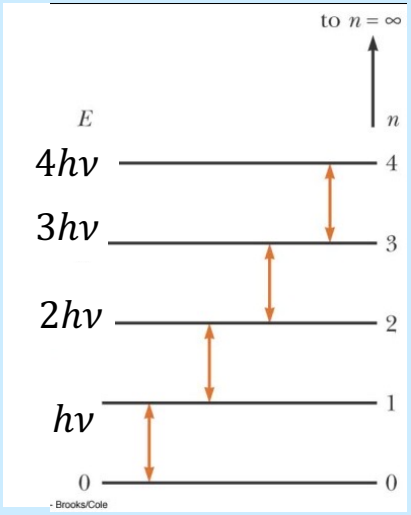
電子在彈力位能中的能量不是連續的，而是固定量子$h\nu$的整數倍！

這是量子物理第一個驚人的結果！

顯然古典物理運動定律從原則上就不適用於電子！



Max Planck 在1900 開啟了量子革命的第一槍！



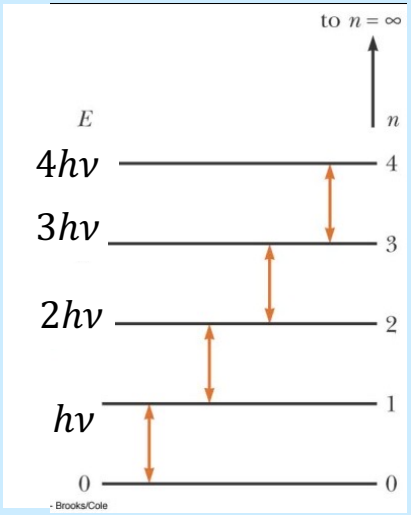
量子彈簧的能量不是連續的，而是固定量子的整數倍（離散型式）

這個能量的量子(Quantum)是不可分割的！量子的大小與頻率成正比！

$E_n = n \cdot h\nu$ h: Planck Constant $h = 6.625\times10^{-34}\,\mathrm{J}\cdot s$

量子 Quantum (Quanta) ：量子世界第一個重要概念！

$$E_n = n \cdot h\nu$$



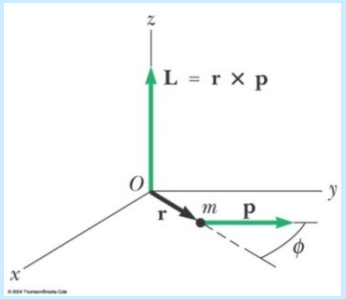
在微觀世界中有許多物理量的值只能是一個最小量或此最小量的整數倍。

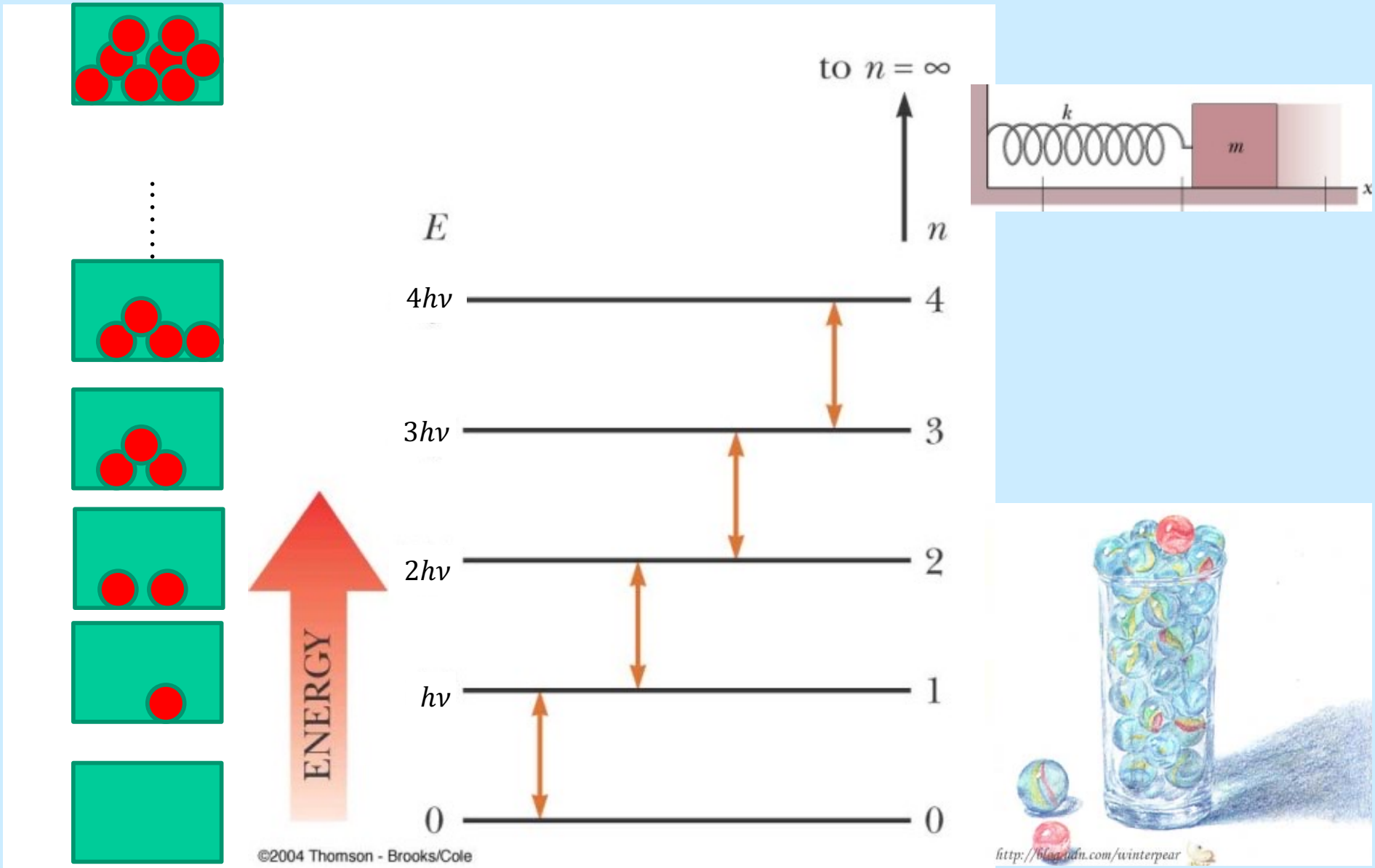
這個最小量稱為量子，此物理量即稱被量子化 Quantized。

有時量子化的型式會比較複雜一點：如角動量的大小

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2$$

但基本上量子化的測量值指的是非連續的、離散的。

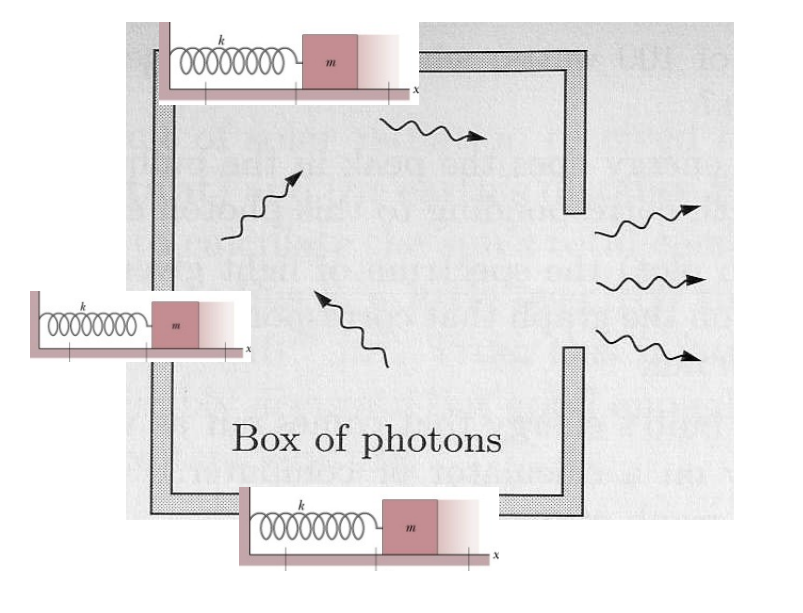


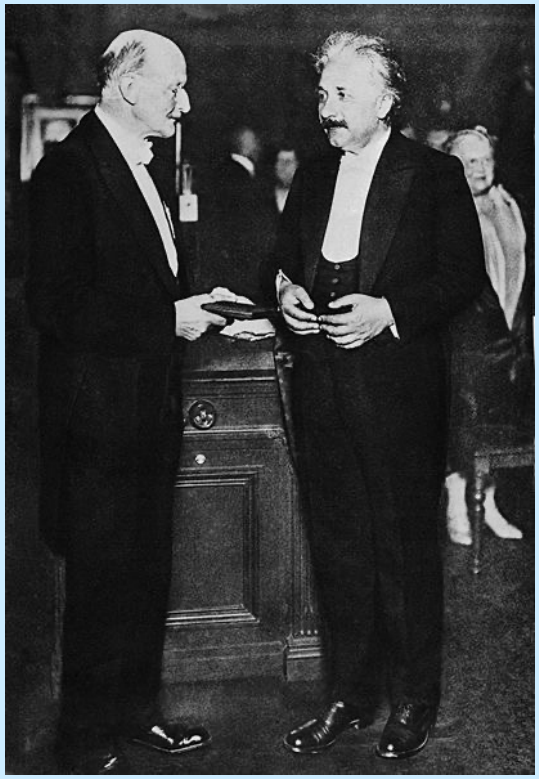


量子彈簧的能階像極了在盒子中一個一個裝入能量相同、無法分割的粒子。

量子 ⇨ 粒子　　粒子數 $n = \frac{E}{h\nu}$

此相似性沒有逃過愛因斯坦的目光！





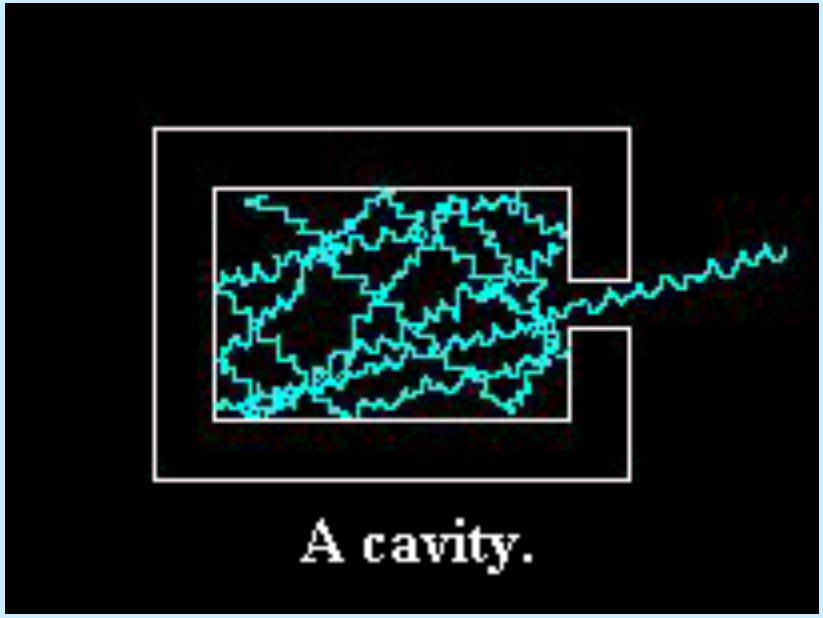
Planck 的分析是針對空腔器壁上的簡諧振盪器，

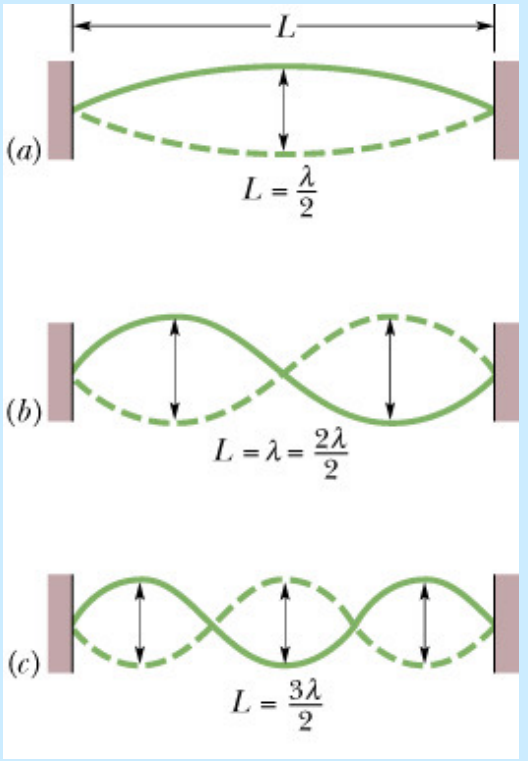
Einstein 在5年後提出另一個推導！

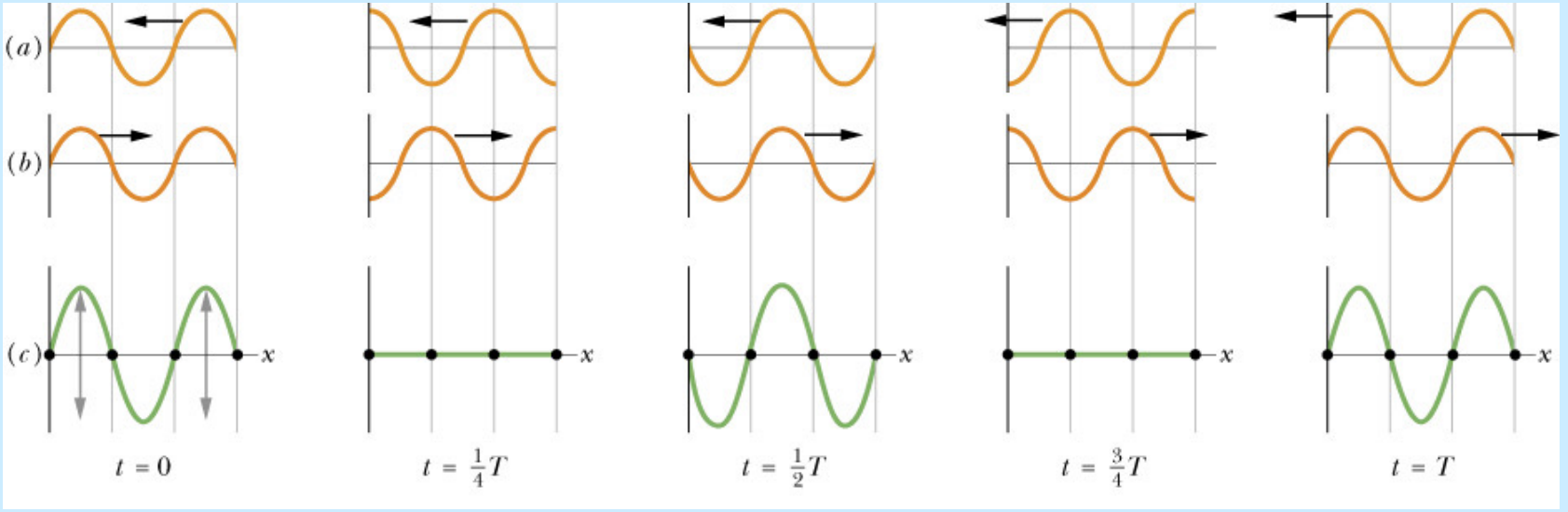
黑體輻射可不可以計算預測？Einstein的版本。

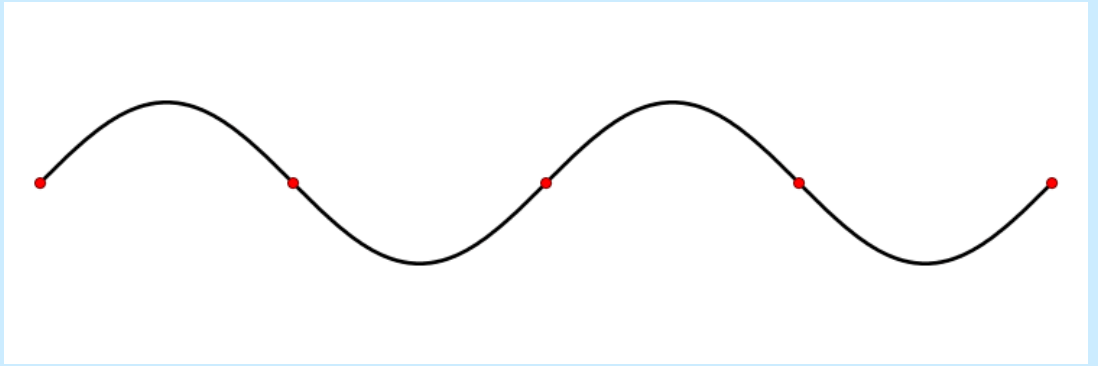
愛因斯坦直接針對空腔內熱平衡時的輻射電磁波：

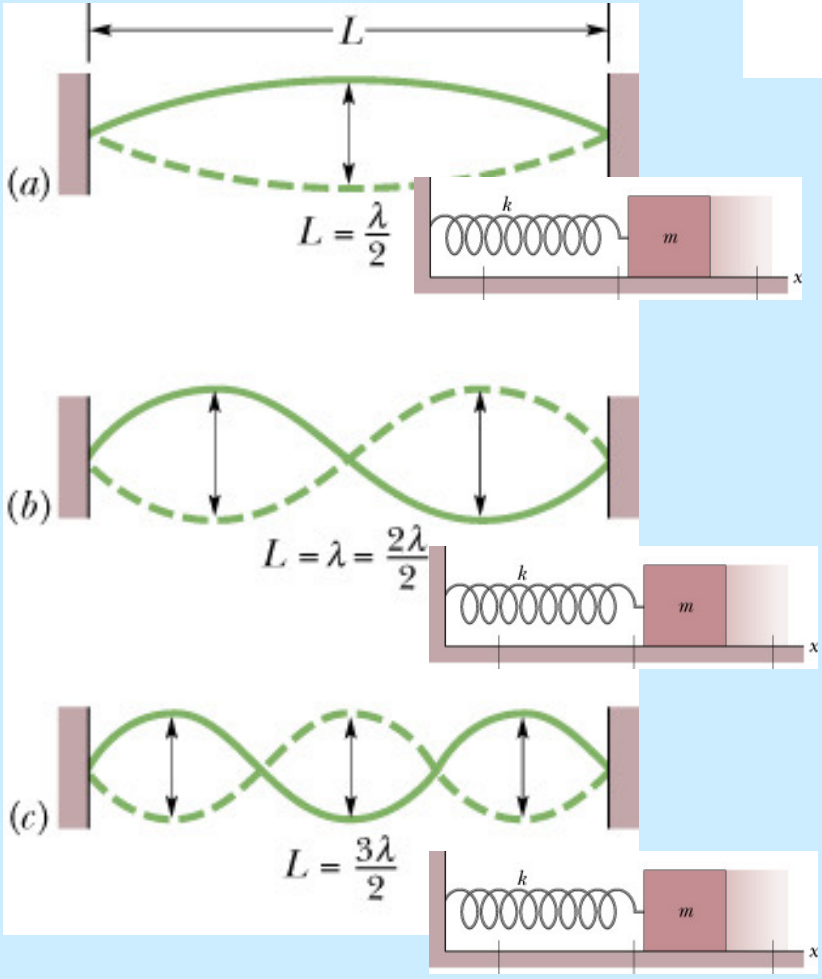
空腔內的輻射電磁波來回反射，疊加成為駐波。

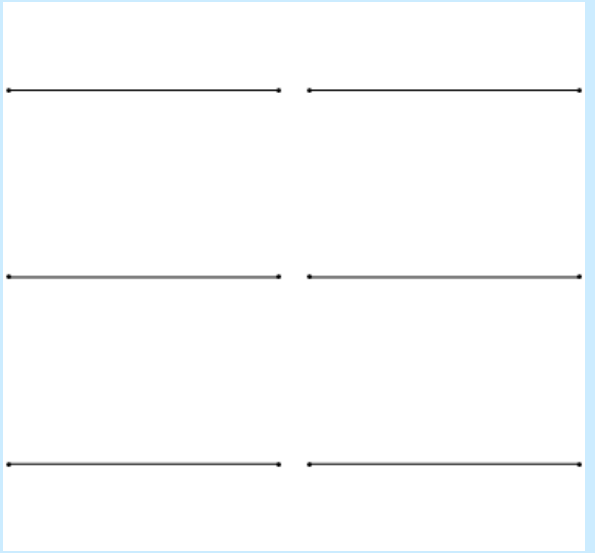










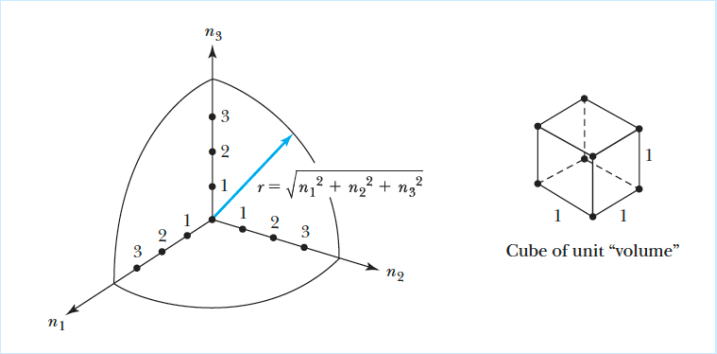


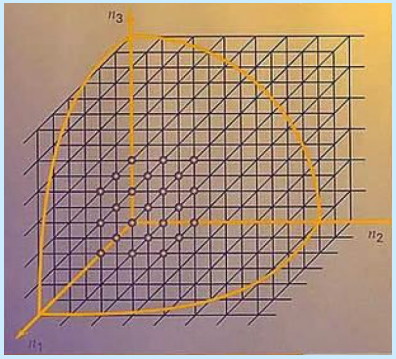
駐波是一個振盪的模式！

每一個駐波模式如同一個振動的彈簧！

可以計算頻率介於ν及$\nu + d\nu$之間的駐波狀態總數(單位體積內)為：

$$\frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu$$





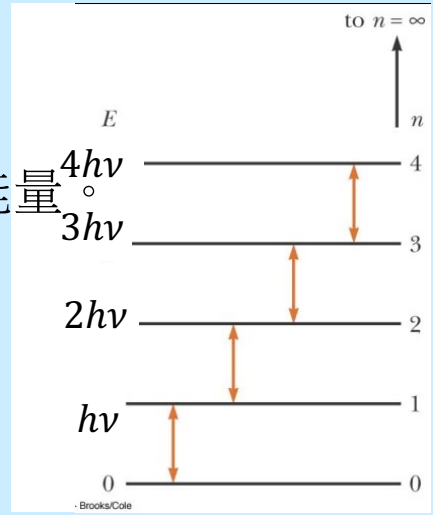
愛因斯坦指出：空腔內的每一駐波態對應一個簡諧振盪器！

愛因斯坦大膽假設駐波的簡諧振盪器，如Planck的SHO，能量為能階狀！

統計力學給定了量子簡諧振盪器在溫度為T的環境中的能量平均值：

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

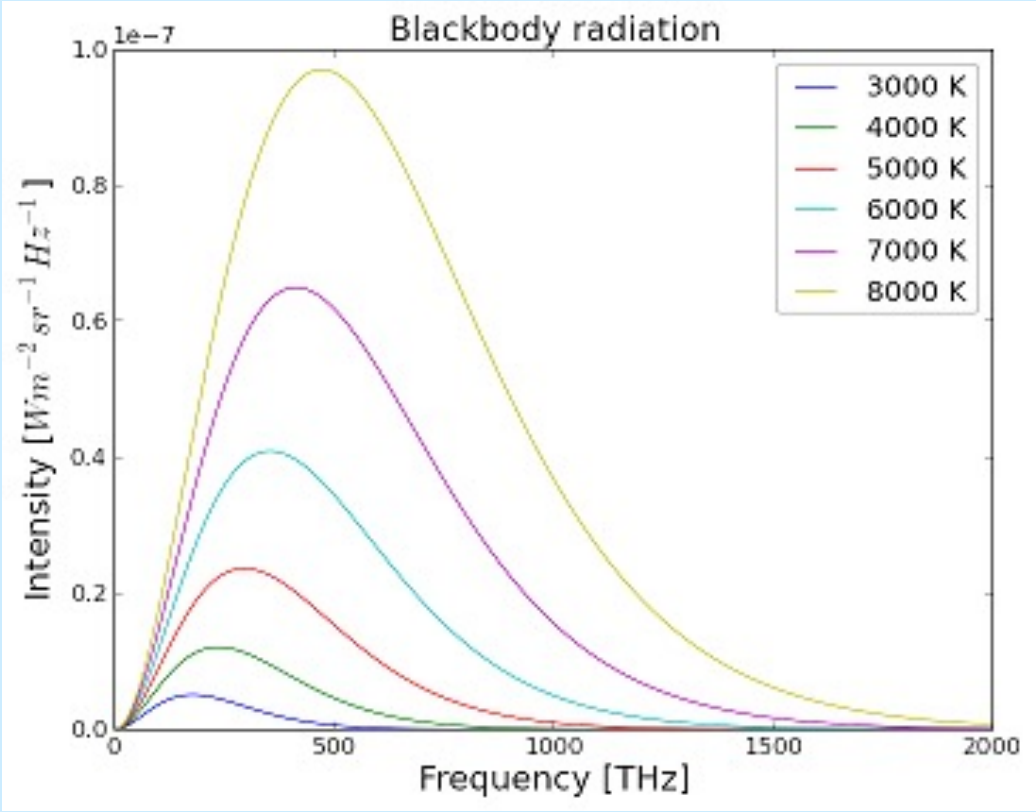
熱平衡抹去了電磁駐波的細節！

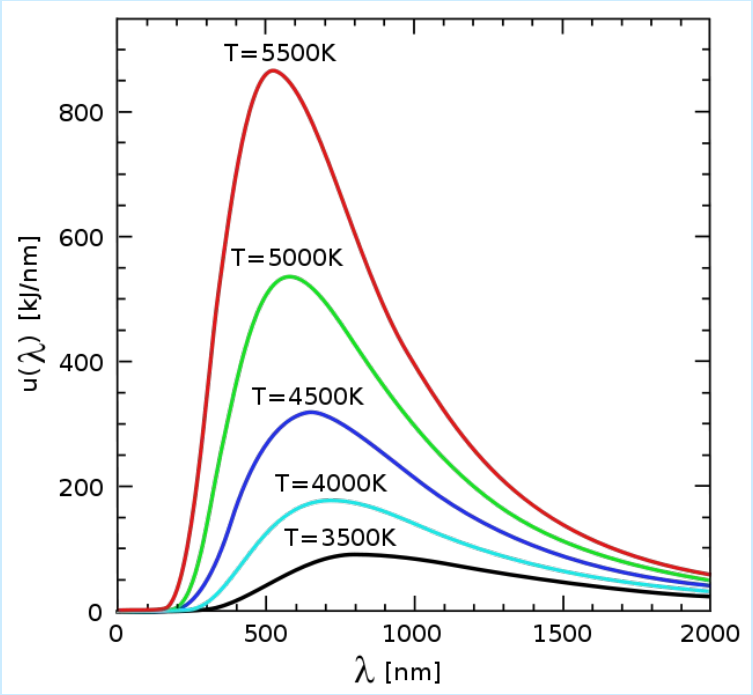


兩式相乘即為頻率介於ν及$\nu + d\nu$之間的量子彈簧即駐波的總能量。

這對應頻率介於ν及$\nu + d\nu$之間的單位體積空腔輻射能量。

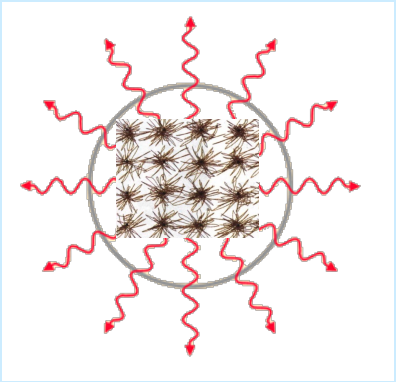
$$u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$



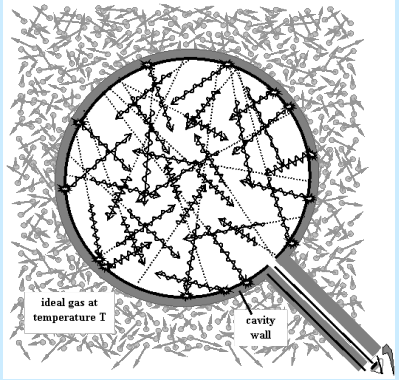


$$P_{黑、空}(\nu, T) = \frac{c}{4} \cdot u = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Planck Blackbody Formula

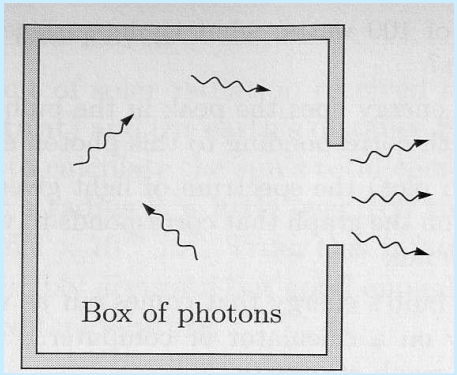


=



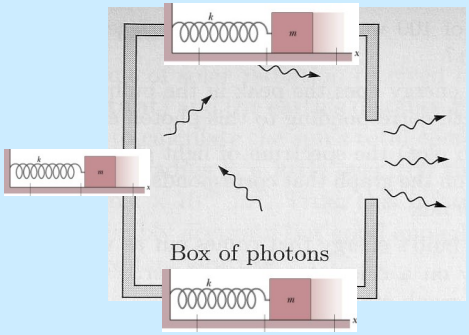
$\propto$

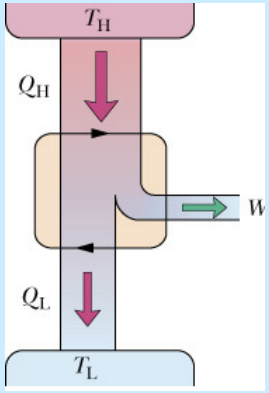
$P_{空} = \frac{c}{4} \cdot u$



單位面積黑體輻射功率$P_{黑}$　　空腔輻射$P_{空}$　　空腔內電磁輻射的能量密度u

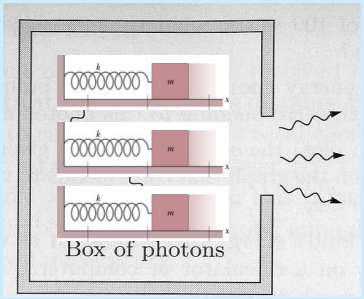
Planck針對如何的空腔內的輻射能量密度，會與空腔器壁上的簡諧振盪器達成熱平衡。





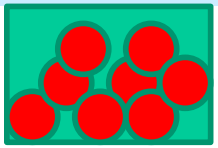
Einstein完全針對空腔內達到熱平衡狀態的電磁波輻射，將周圍就視為熱庫。

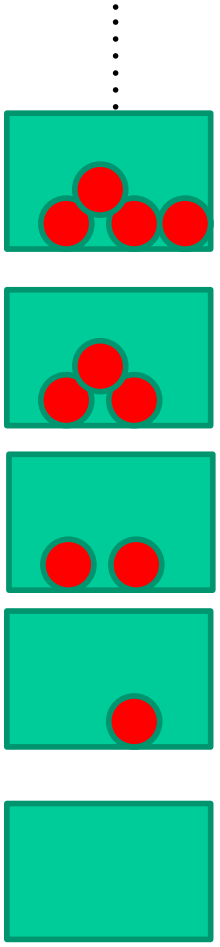
將空腔輻射看成一系列駐波，每一個駐波對應一個簡諧震盪器！

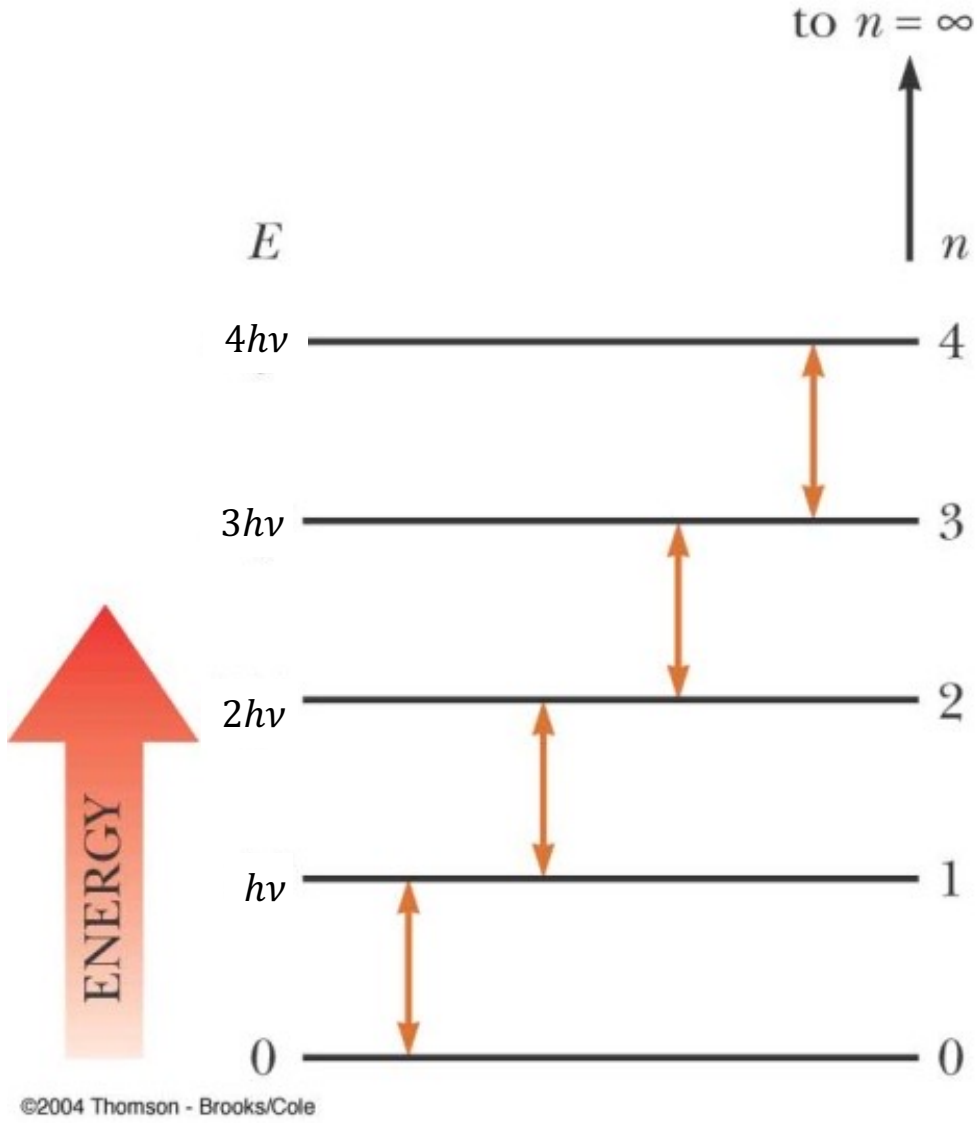


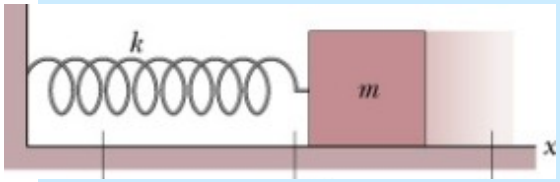
兩者的答案一致。

空腔中的輻射駐波可以視為一個一個的量子彈簧！





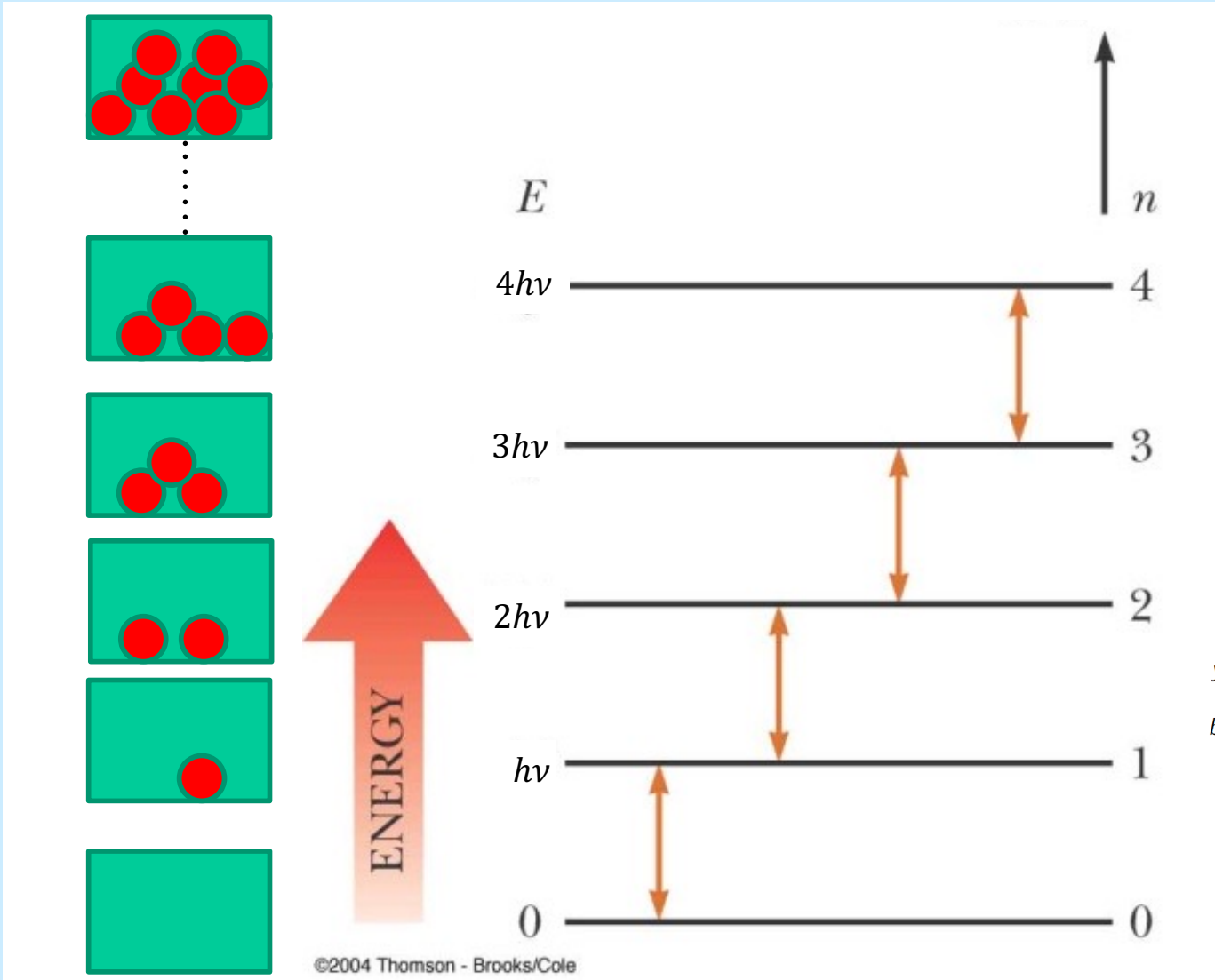


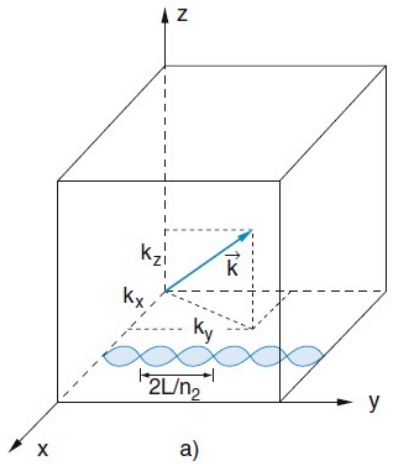


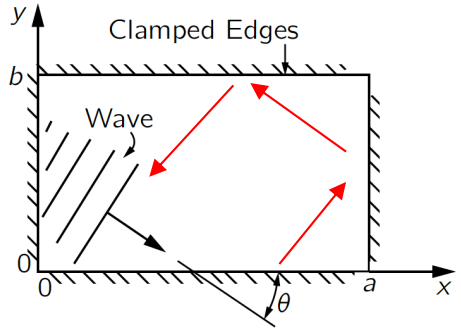
量子彈簧的能階像極了在盒子中一個一個裝入能量相同、無法分割的粒子。

量子 ⇨ 粒子　　粒子數 $n = \frac{E}{h\nu}$

空腔中的輻射駐波是不是可以視為一顆一顆的粒子呢？





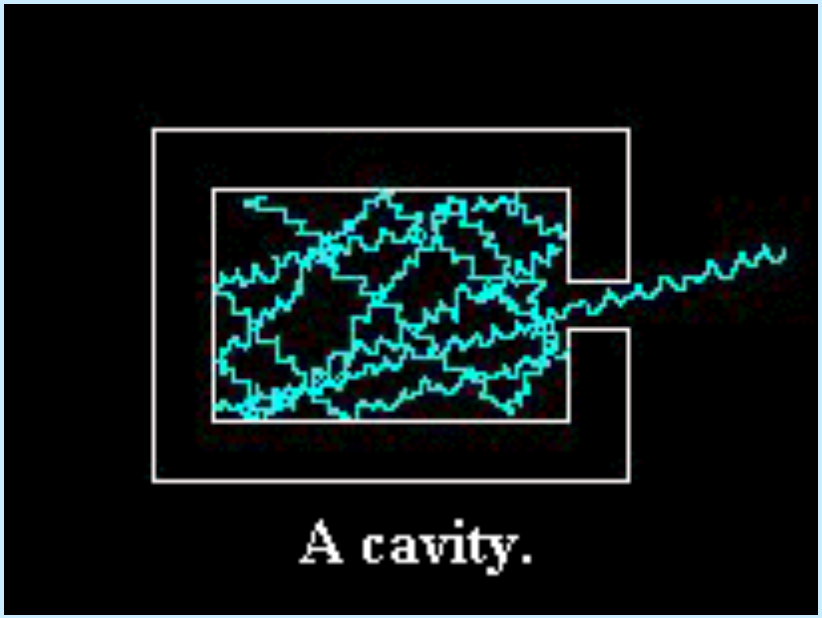


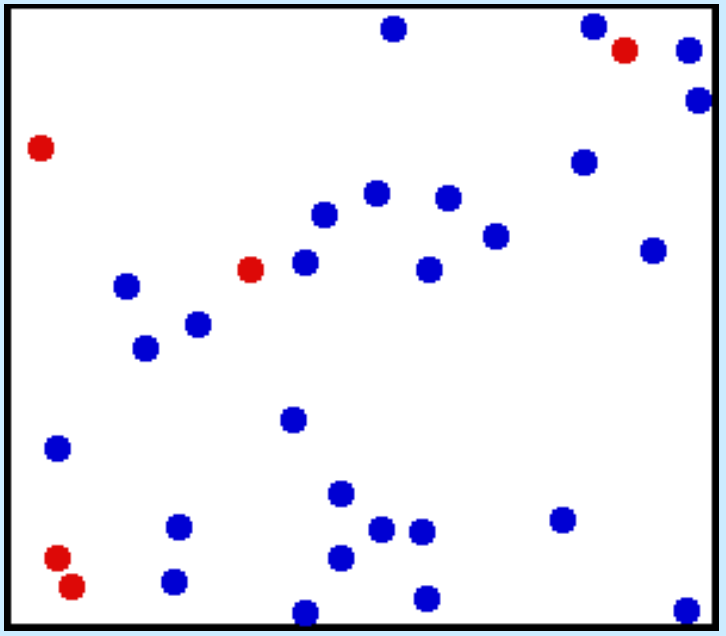
可以證明駐波的角波數k正好對應粒子的動量$p = \frac{h\nu}{c}$！

k有各式可能的方向大小，就對應粒子的動量p有各式可能的方向大小。

$n = 1$的狀態可以看成有一顆動量為p，能量為$h\nu$的粒子。

$n = 2$的狀態可以看成有兩顆動量為p，能量為$h\nu$的粒子，故總能量為$2h\nu$。



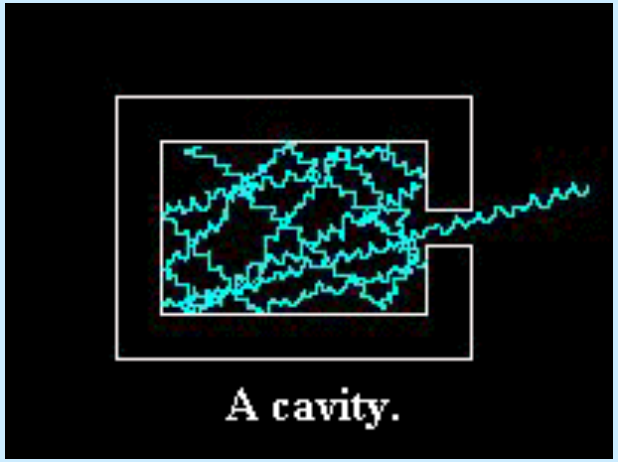


空腔中的輻射可以視為粒子！

只是這個粒子不彼此碰撞

空腔中的輻射就是一種電磁波的量子組成的氣體！

愛因斯坦假設電磁輻射的粒子數為：$N = \frac{E}{h\nu}$

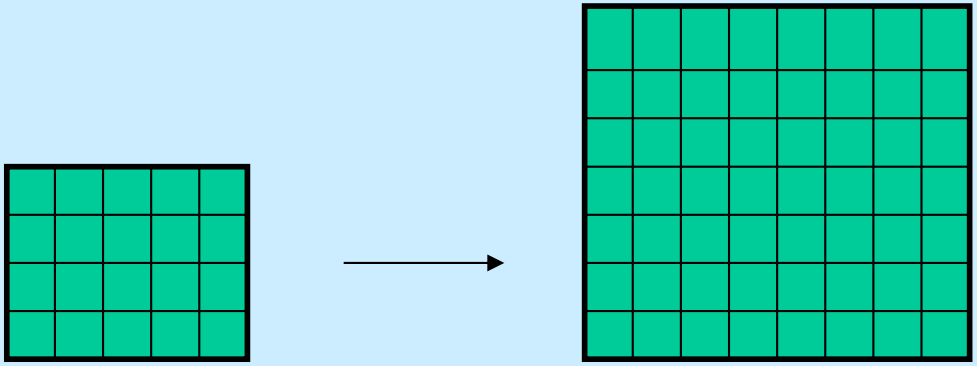


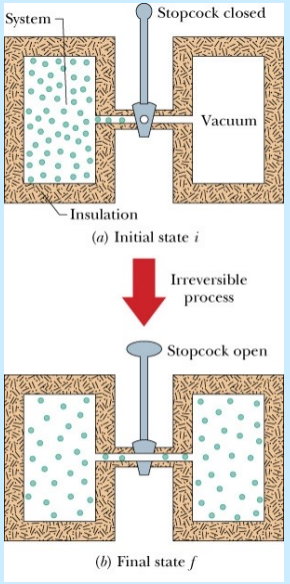
把空腔內的電磁輻射視為粒子構成的理想氣體！

用波茲曼的統計力學原理計算空腔內輻射粒子的熵：

$$\Delta S = Nk \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

結果與空腔輻射光譜所對應的電磁輻射熵值完全一致。



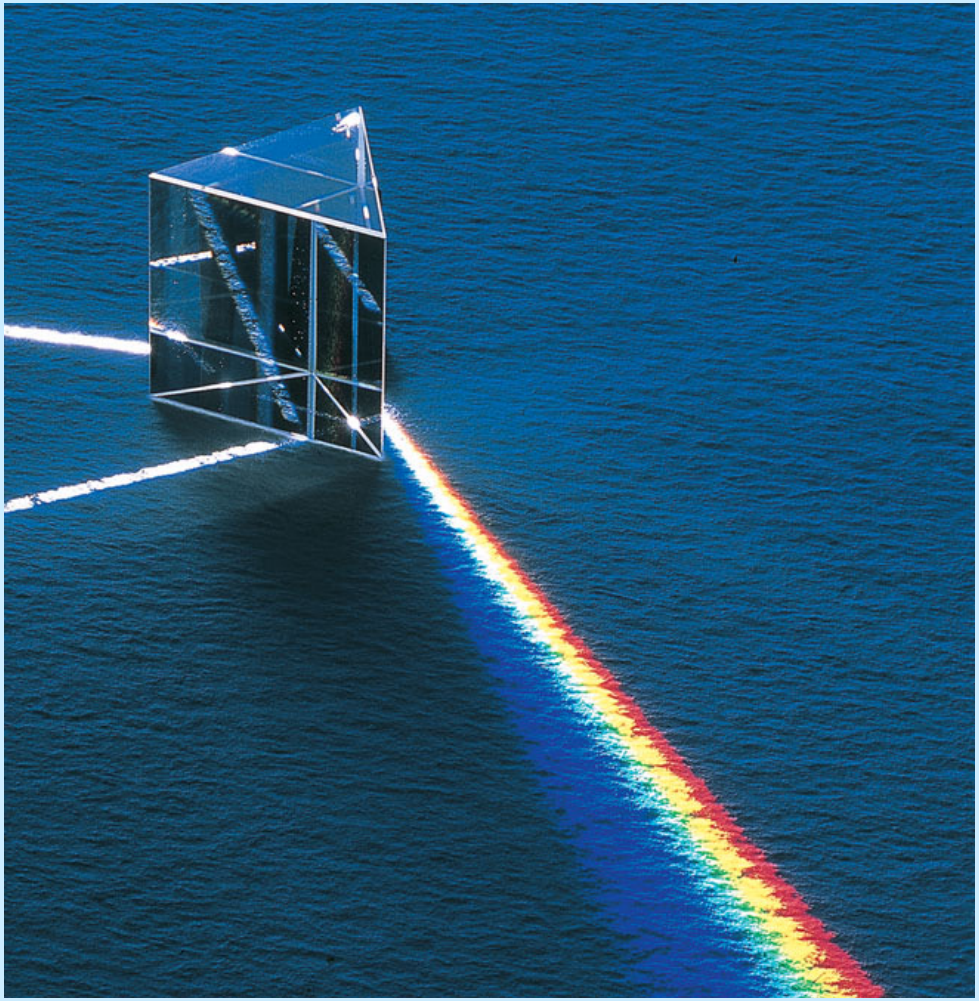


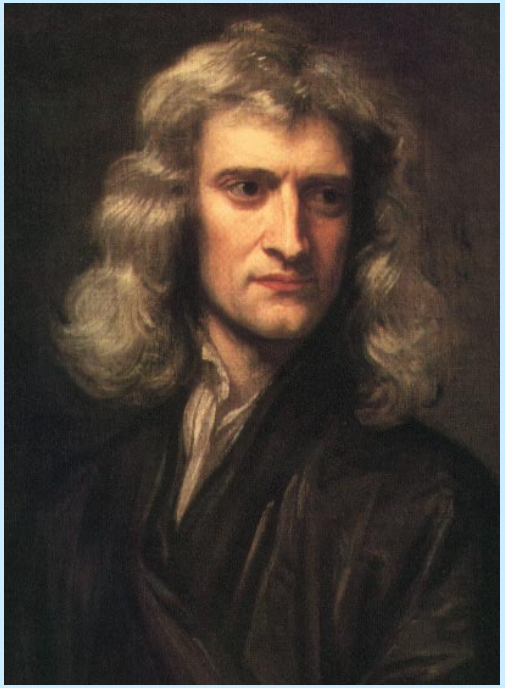
驚人的結論：空腔中的電磁輻射真的可以視為一個一個的粒子！

後來波色直接以粒子圖像出發，透過波色統計，就能得到空腔輻射能量！

光是什麼？

光是直進的！就如同粒子一樣！

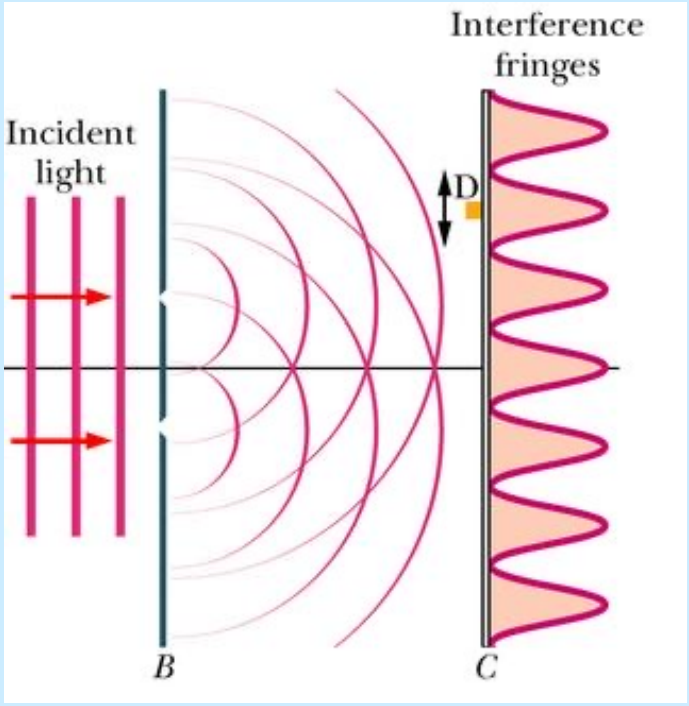


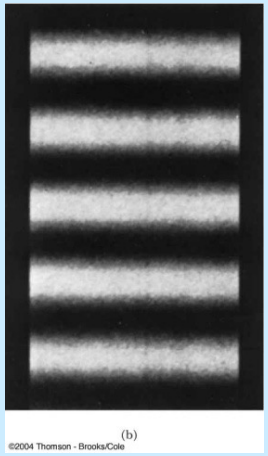


光的粒子說

我希望我們能用相同的(力學)原則推導出自然界所有的現象。

達文西，惠更斯：光傳播如此之快，不可能是粒子。





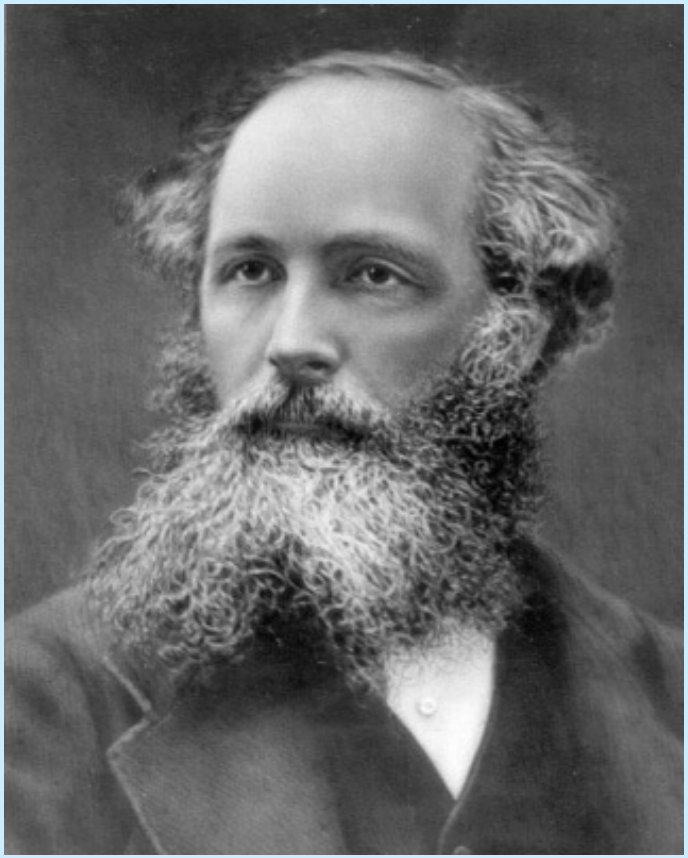
Thomas Young
1773-1829

因為光有干涉現象，光是波！　　楊　1804

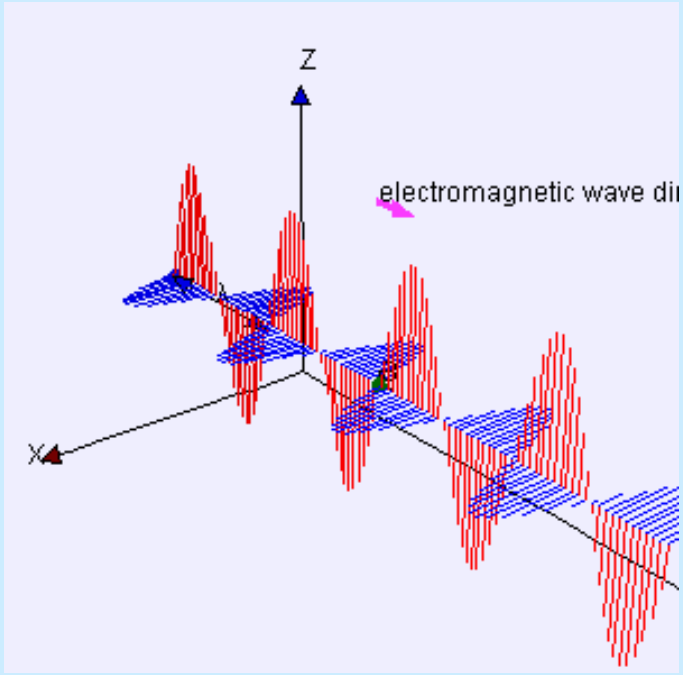
馬克斯威爾推導出光是電磁場的波，將電磁場的擾動傳播到遠方的波。

傳播的獨立的電磁場就是一種波！

電磁波：電與磁的自動化



James Clerk Maxwell (1831–1879)

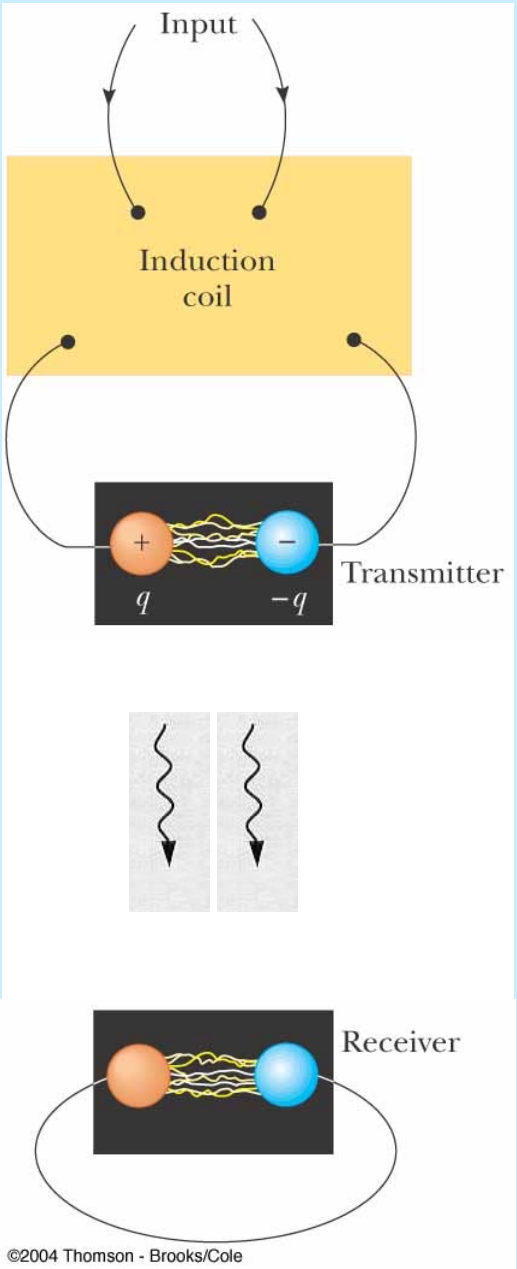


many thanks to Prof. Fu-Kwun Hwang

赫茲在實驗室中第一次人為地製造出電磁波。

電波接收機

馬克士威曾猜測光只是電磁波的一小部分，赫茲於1888年發現的電波證實了這個說法。電波具有較長的波長，可以用來發送訊號。右圖這台1925年的收音機，有一個由許多圈電線圈成的大型天線，用來收集過往的廣播電波。



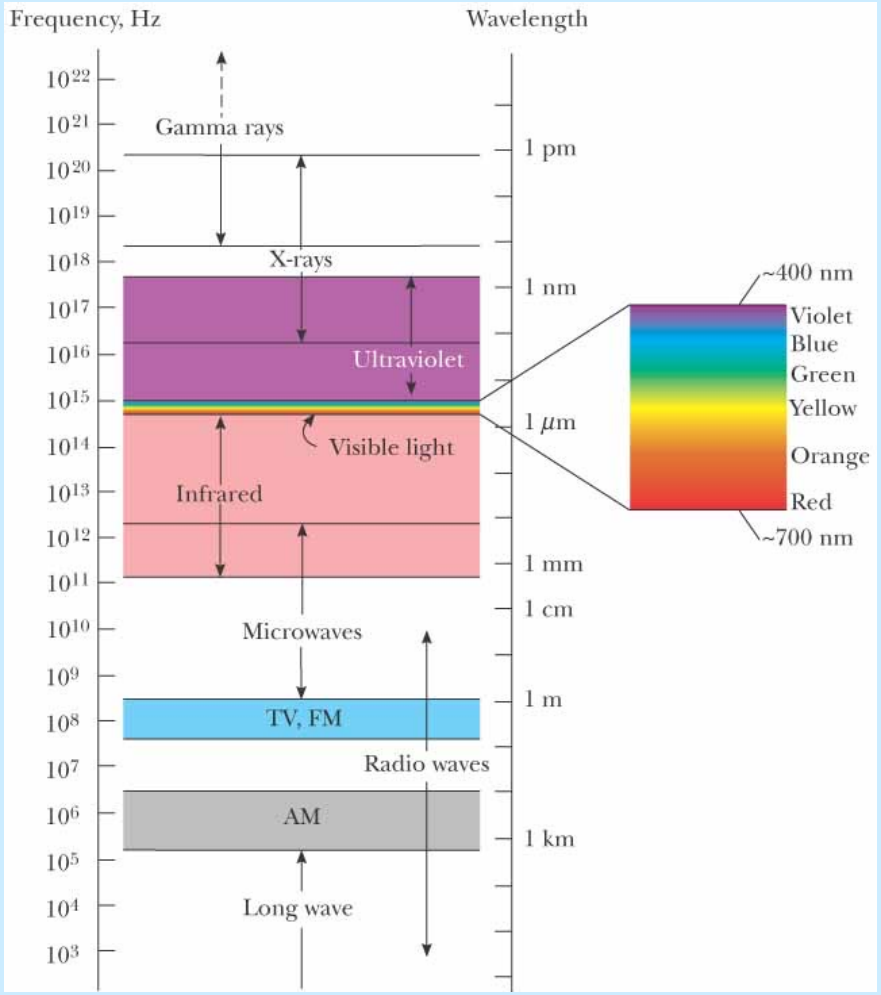
要產生電磁波，就要製造變化的電場或磁場。

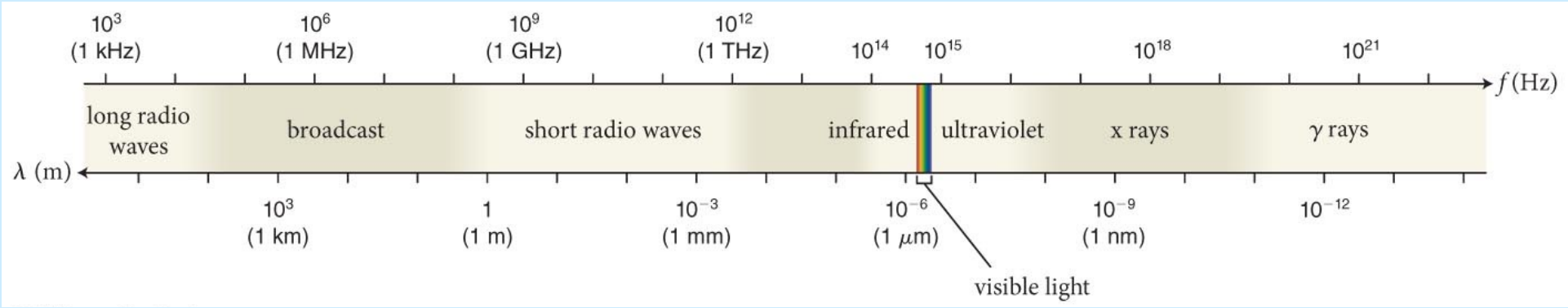
最簡單的方法就是製造變化的電流。LC電路。

電磁波以頻率或波長為特徵

$\lambda f = c$

天線的大小大致與波長相當。





波浪的能量由振幅決定，連續地調整振幅，即可連續地調整、分割能量。

電磁波應該也是如此。

3 On a Heuristic Point of View about the Creation and Conversion of Light†

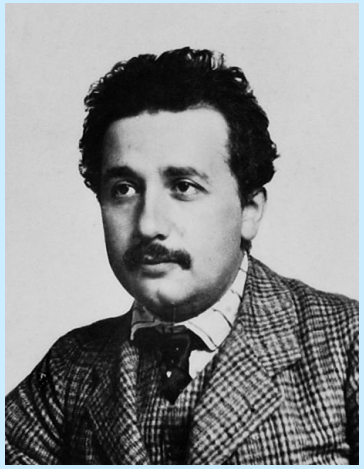
A. EINSTEIN

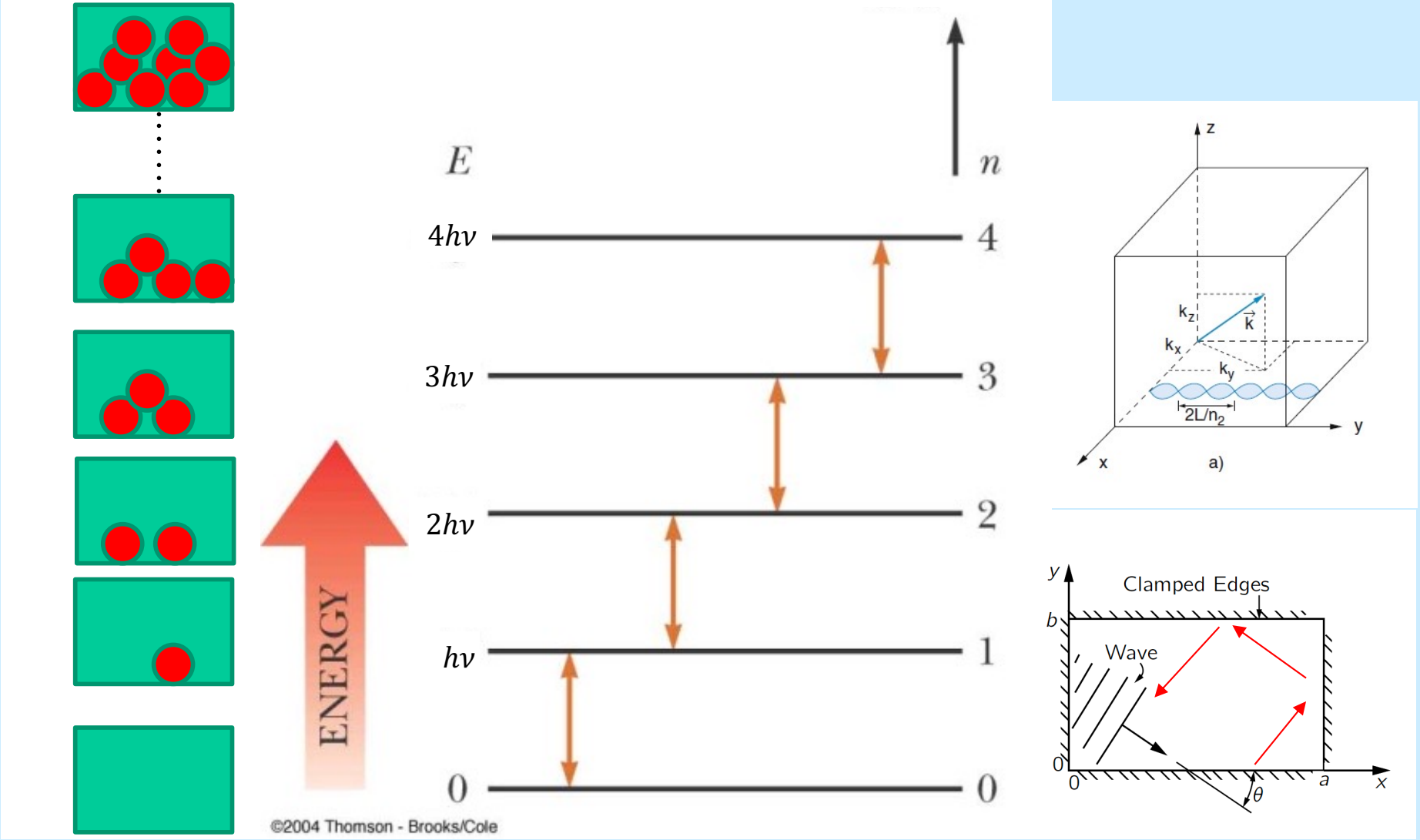
1905這一年Einstein發表了四篇撼動物理學基礎的論文！
這一篇讓他拿到1921年諾貝爾獎！

THERE exists an essential formal difference between the theoretical pictures physicists have drawn of gases and other ponderable bodies and Maxwell's theory of electromagnetic processes in so-called empty space. Whereas we assume the state of a body to be completely determined by the positions and velocities of an, albeit very large, still finite number of atoms and electrons, we use for the determination of the electromagnetic state in space continuous spatial functions, so that a finite number of variables cannot be considered to be sufficient to fix completely the electromagnetic state in space. According to Maxwell's theory, the energy must be considered to be a continuous function in space for all purely electromagnetic phenomena, thus also for light, while according to the present-day ideas of physicists the energy of a ponderable body can be written as a sum over the atoms and electrons. The energy of a ponderable body cannot be split into arbitrarily many, arbitrarily small parts, while the energy of a light ray, emitted by a point source of light is according to Maxwell's theory (or in general according to any wave theory) of light distributed continuously over an ever increasing volume.

The wave theory of light which operates with continuous functions in space has been excellently justified for the representation of purely optical phenomena and it is unlikely ever to be replaced by another theory. One should, however, bear in mind that optical observations refer to time averages and not to

† *Ann. Physik* **17**, 132 (1905).





駐波的k有各式可能的方向大小，就對應粒子的動量p有各式可能的方向大小。

$n = 1$的狀態可以看成有一顆動量為p，能量為$h\nu$的粒子。

$n = 2$的狀態可以看成有兩顆動量為p，能量為$h\nu$的粒子，故總能量為$2h\nu$。

In fact, it seems to me that the observations on "black-body radiation", photoluminescence, the production of cathode rays by ultraviolet light and other phenomena involving the emission or conversion of light can be better understood on the assumption that the energy of light is distributed discontinuously in space. According to the assumption considered here, when a light ray starting from a point is propagated, the energy is not continuously distributed over an ever increasing volume, but it consists of a finite number of energy quanta, localised in space, which move without being divided and which can be absorbed or emitted only as a whole.

電磁輻射的粒子是不可分割的！

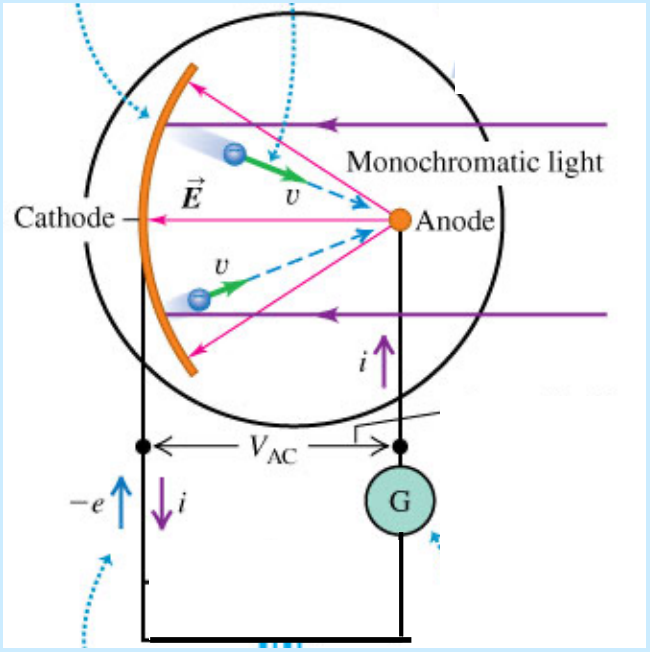
8. On the Production of Cathode Rays by Illumination of Solids

The usual idea that the energy of light is continuously distributed over the space through which it travels meets with especially great difficulties when one tries to explain photo-electric phenomena, as was shown in the pioneering paper by Mr. Lenard.[3]

According to the idea that the incident light consists of energy quanta with an energy $R\beta\nu/N$, one can picture the production of cathode rays by light as follows. Energy quanta penetrate into a surface layer of the body, and their energy is at least partly

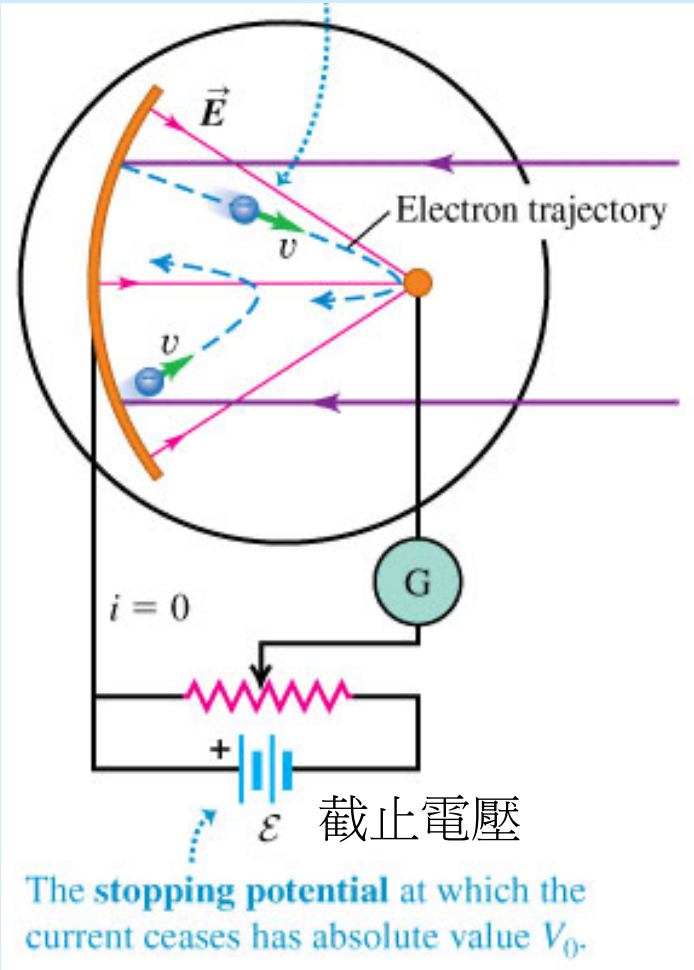
光電效應 Photoelectric Effect是光粒子性更直接的證據！

光電效應 Photoelectric Effect



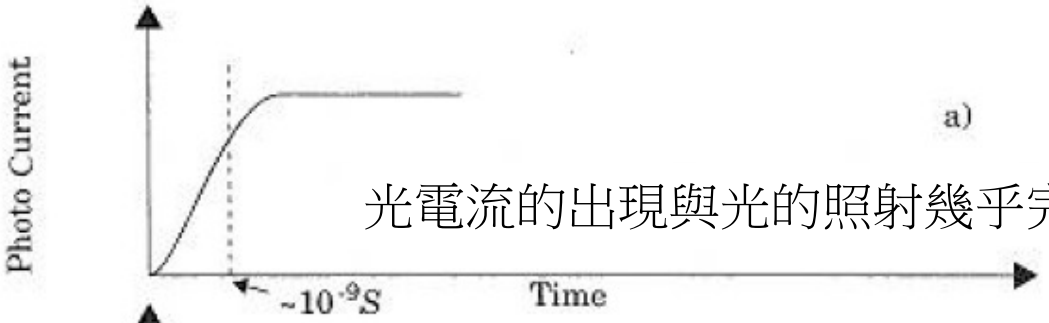
光照射於電極上，有時候可以撞擊出電子產生光電流。

光電效應 Photoelectric Effect

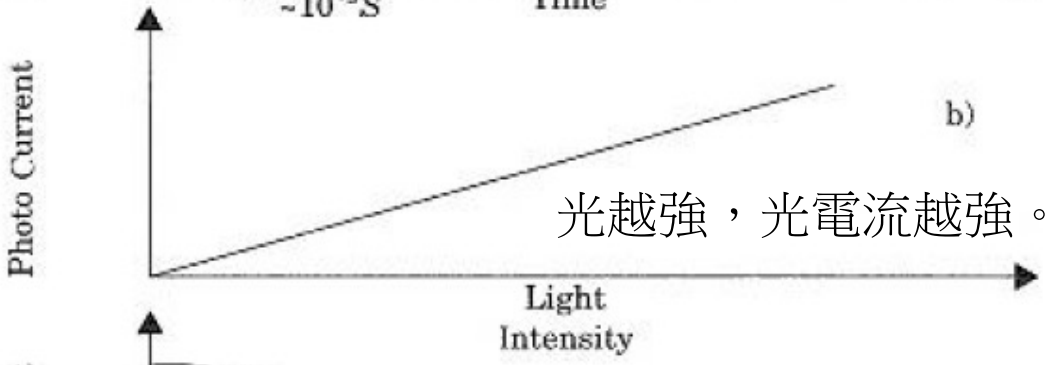


進一部的實驗加上一個截止電壓以完全抑制光電流，

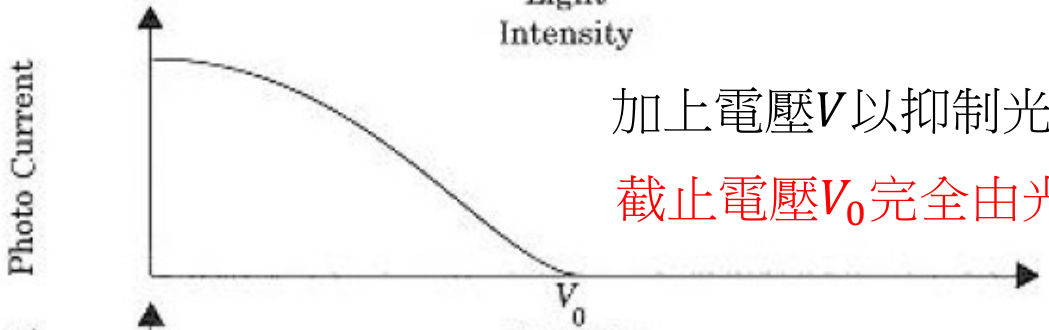
測量截止電壓就等於光電子的動能！



光電流的出現與光的照射幾乎完全沒有時間差。

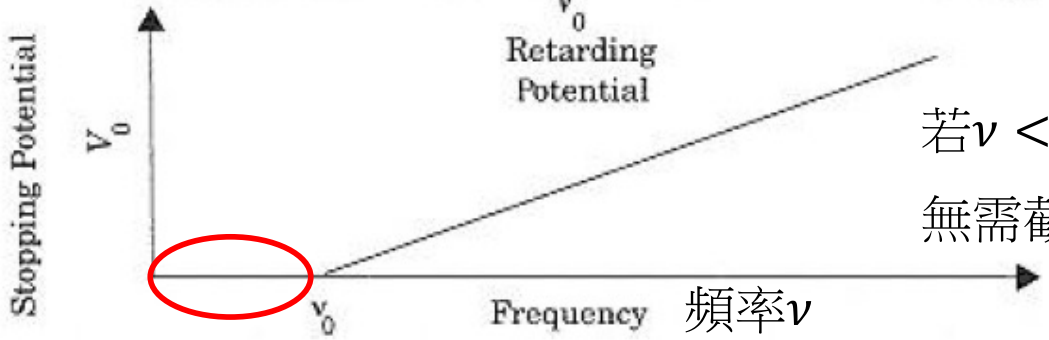


光越強，光電流越強。



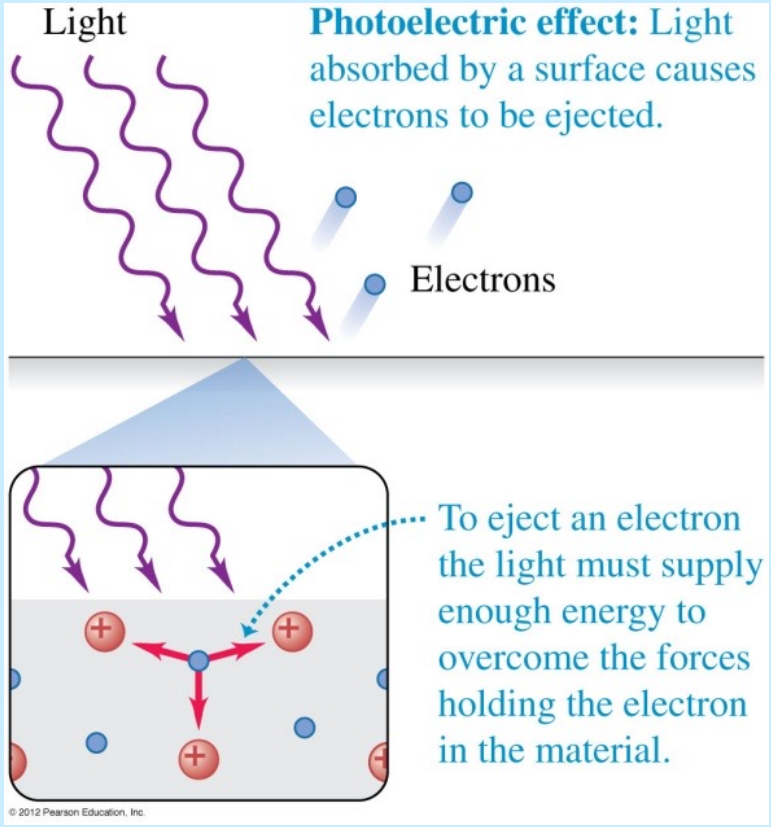
加上電壓V以抑制光電流，測量完全抑制時的V_0。

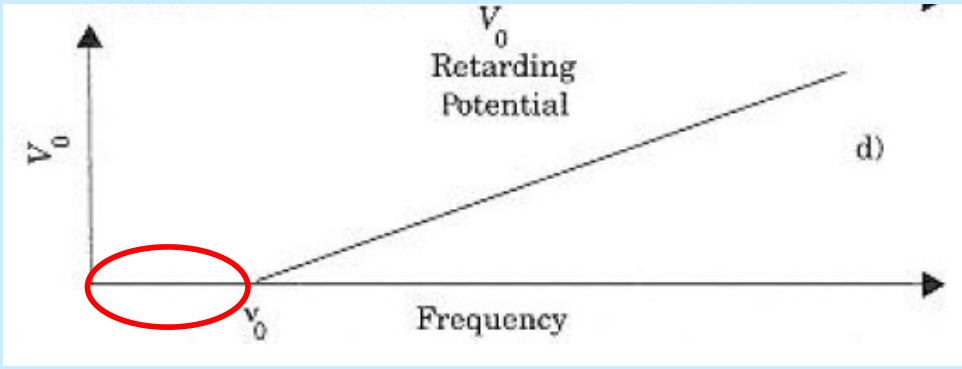
截止電壓V_0完全由光的頻率ν決定。與光強度無關。



若$\nu < \nu_0$，$V_0 = 0$：

無需截止電壓，就沒有光電流了！



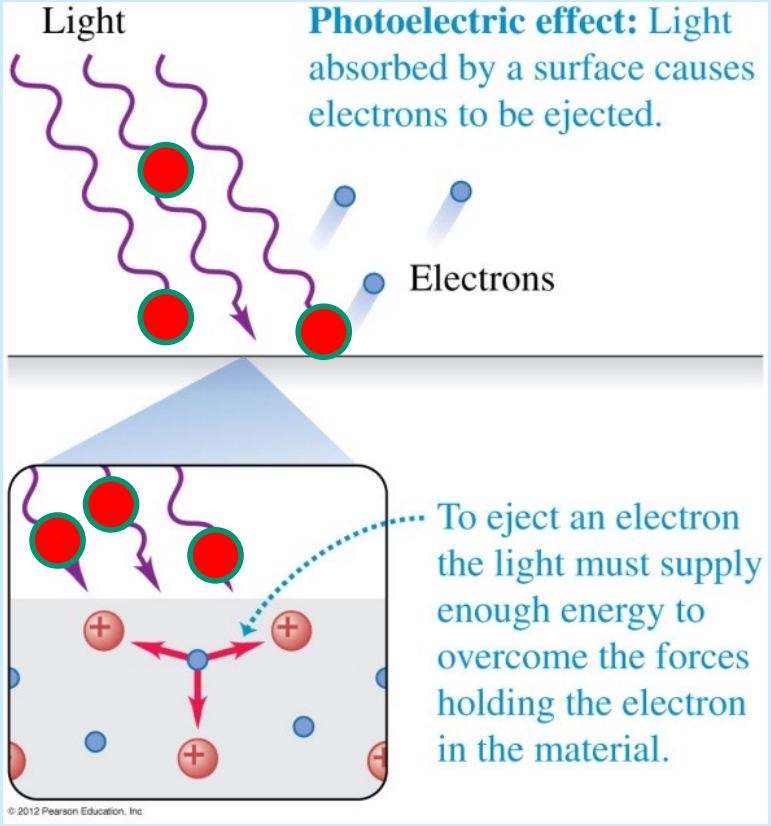


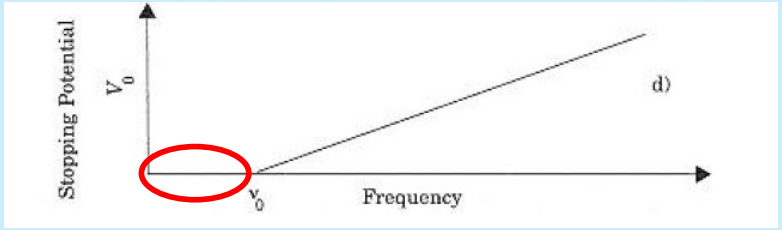
光的能量被電子吸收後，用來克服固體中固定的束縛能。

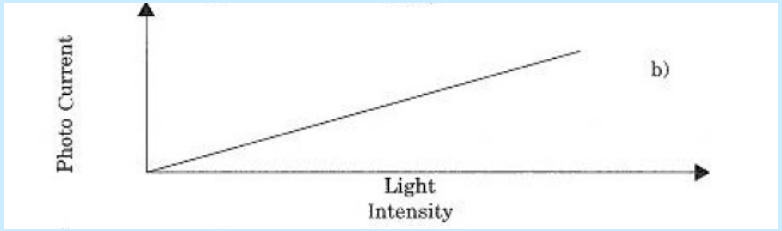
實驗結果顯示光電流是否出現，與光強度無關，只和頻率有關，

若$\nu < \nu_0$，再強的光都無法產生光電流！

這樣的結果，連續的波動理論是很難解釋的，畢竟連續能量可以累積。







但如果假設光與物質交換能量時是以一次一顆固定量子的形式進行：

當一個光量子的能量不足以克服離開固體的束縛能，能量就完全不被吸收。

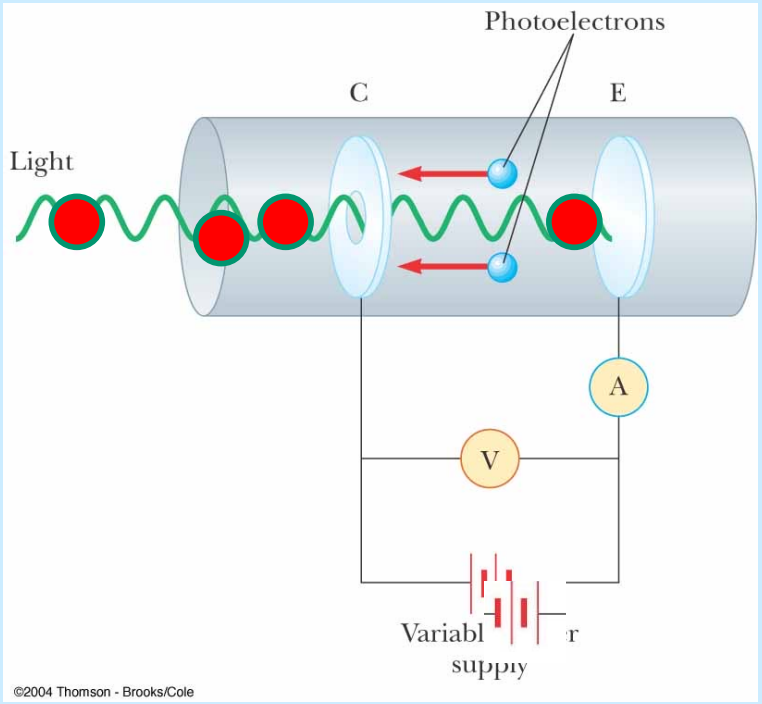
這是零或一的選擇，不能累積的，難怪有時光即使再強，都無法產生電流。

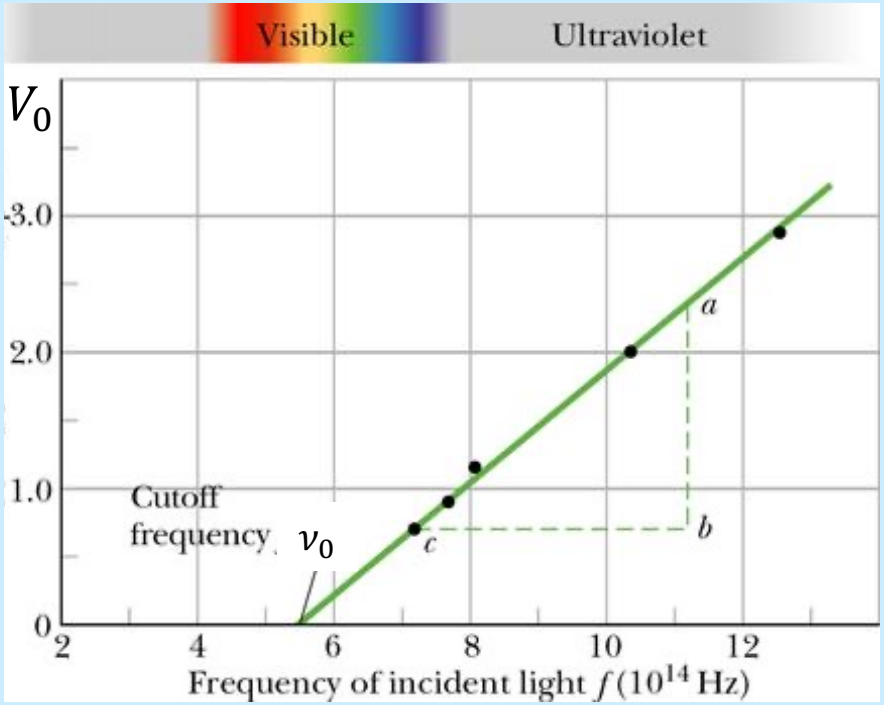
若再設一個光量子的能量由頻率ν決定，光電流是否出現，自然只和頻率有關。

正好已知空腔電磁輻射粒子的能量：$E = h\nu$

光強度只決定光粒子數量，即交換發生機會，只影響光電流一旦出現時的大小。

若有光電流時，將測得的截止電壓V_0對光的頻率作圖，呈線性關係！





這是因為eV_0即是光電子的最大動能。右圖的實驗結果顯示：

$$eV_0 = K_e = h\nu - W \qquad V_0 = \frac{h}{e}\nu - \frac{W}{e}$$

光交給電子的能量就是光量子 $E = h\nu$

W是光電子離開電極所需克服的束縛能：Work Function： $W = h\nu_0$

光量子能量$h\nu$低於W，$\nu < \nu_0$，即無法打出電子。

直線的斜率即是Planck常數h/e。這是最容易測蒲朗克常數的辦法。

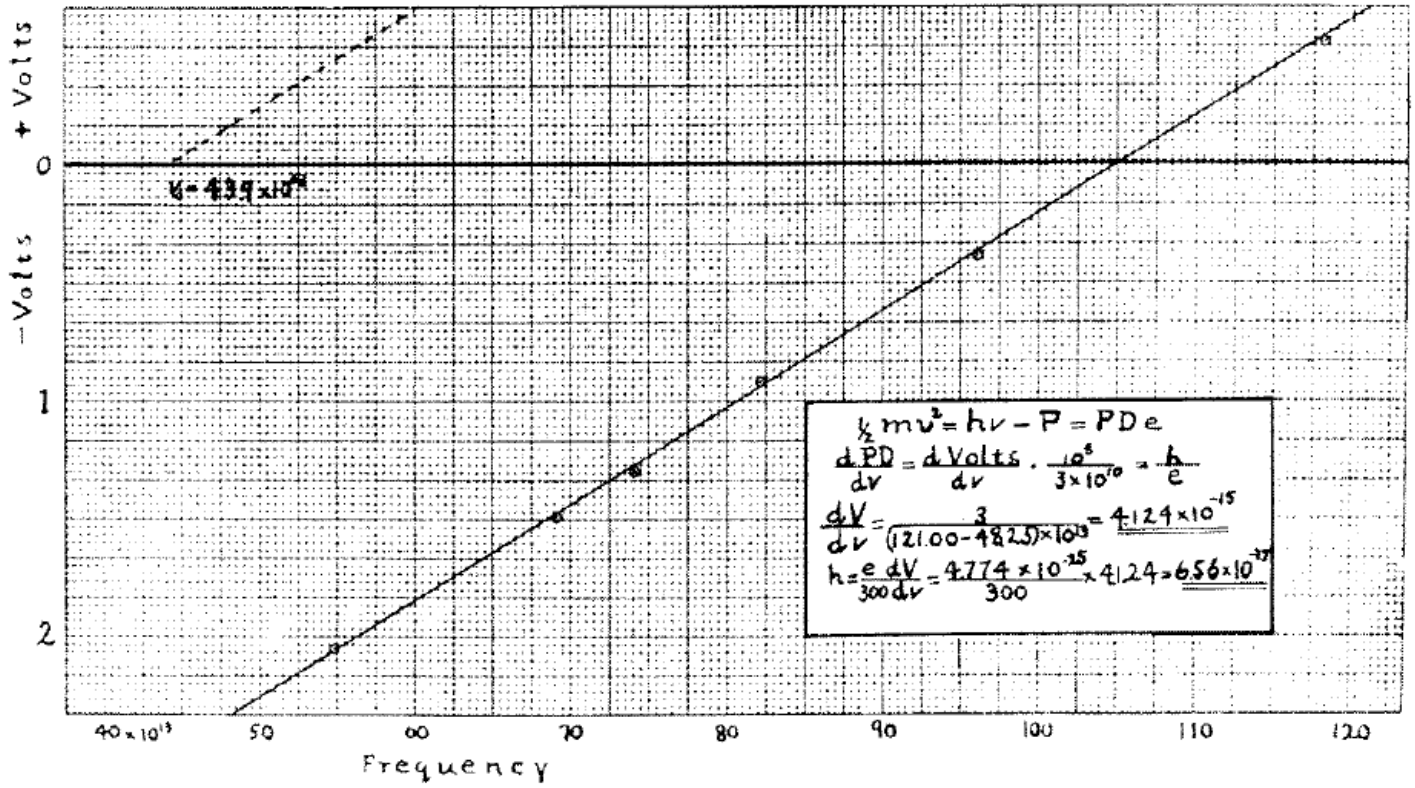


Fig. 3.4 Millikan's results on the photoelectric effect compared with the predictions of Einstein's quantum theory (Millikan, 1916).

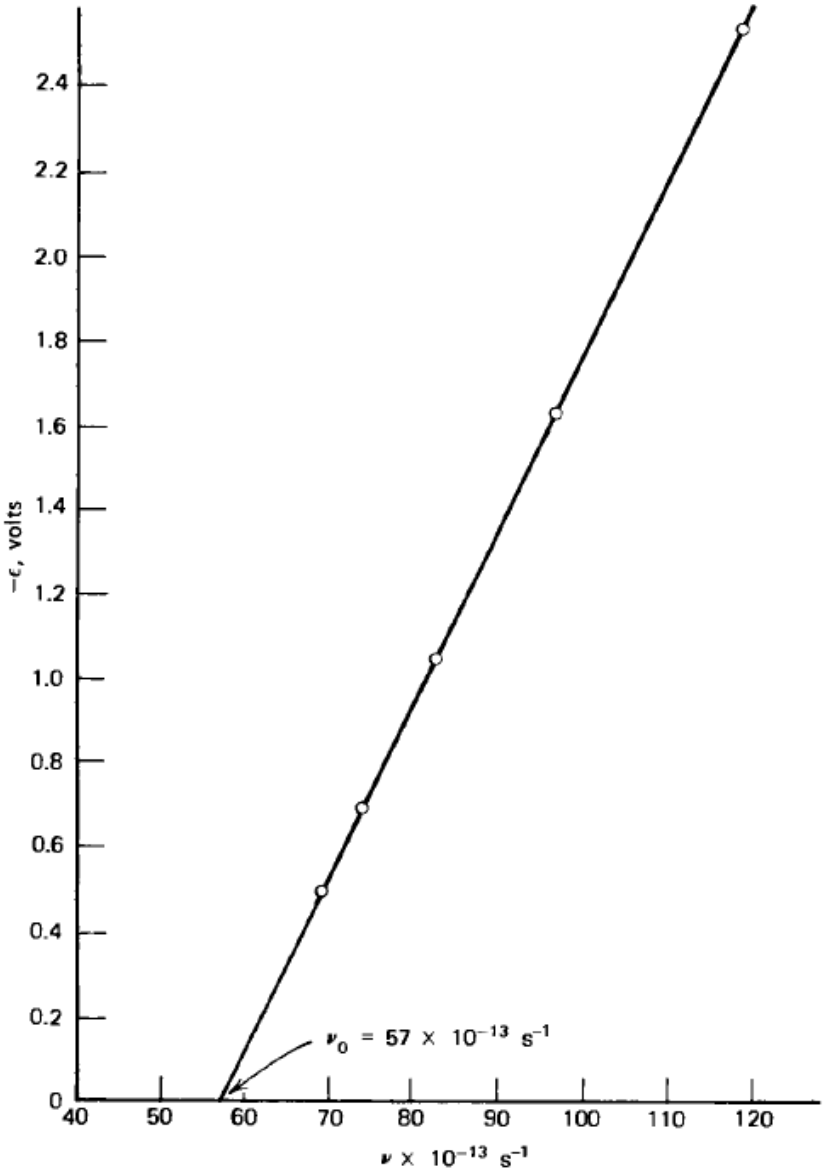
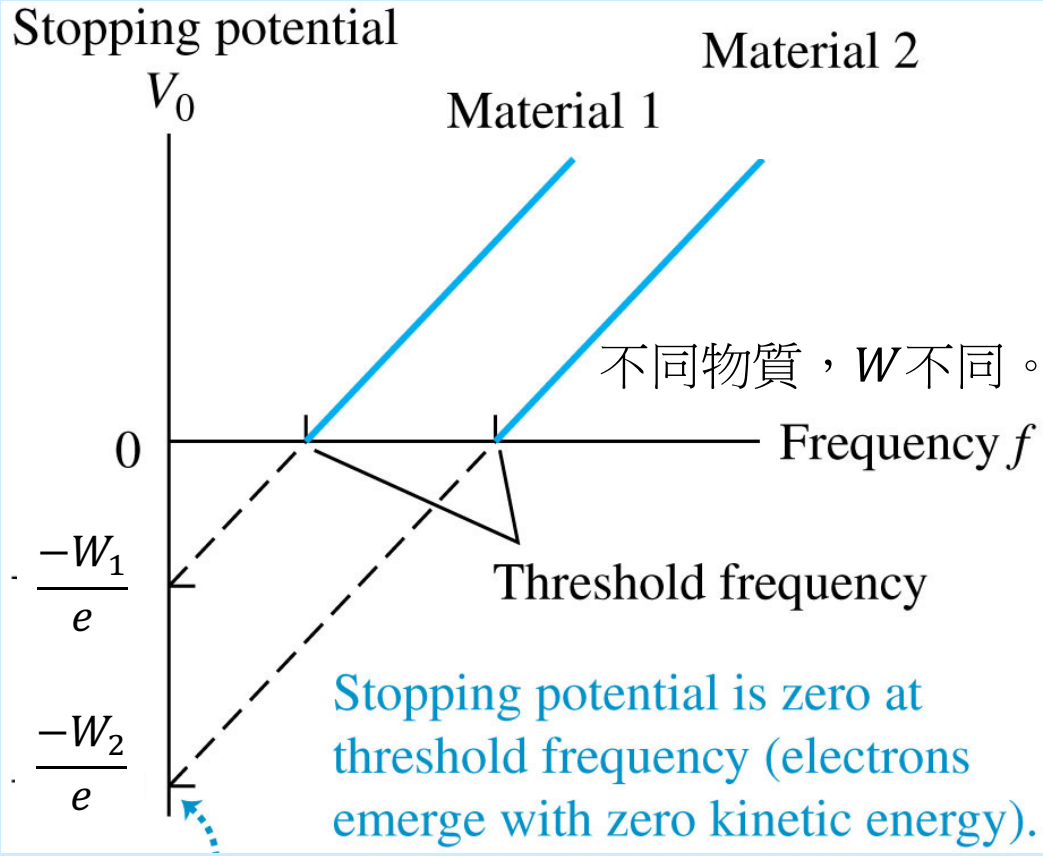


Figure 1-3 Photoelectric effect data showing a plot of retarding potential necessary to stop electron flow from a metal (lithium), or equivalently, electron kinetic energy, as a function of frequency of the incident light. The slope of the line is h/e.


Stopping potential
V_0
Material 2
Material 1
不同物質，W不同。
0
Frequency f
$\frac{-W_1}{e}$
Threshold frequency
$\frac{-W_2}{e}$
Stopping potential is zero at threshold frequency (electrons emerge with zero kinetic energy).

$$eV_0 = K_e = h\nu - W$$

電磁波及光都帶有能量也帶有動量！

$$p = \frac{E}{c}$$

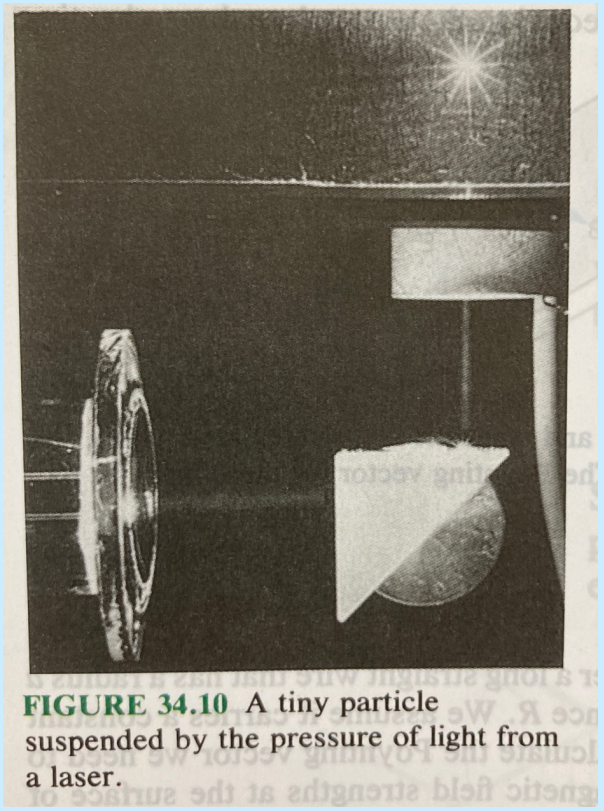


FIGURE 34.10 A tiny particle suspended by the pressure of light from a laser.

光量子如果像一個粒子，那麼就具有動量。

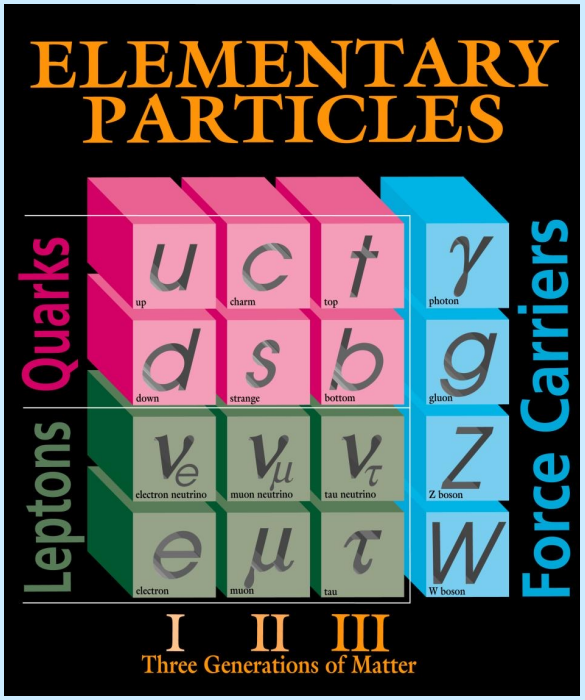
$$p = \frac{E}{c} = \frac{hf}{c} = \frac{h}{\lambda}$$ 光子動量與波長成反比。

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi}\frac{2\pi}{\lambda} = \hbar k$$

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

$$E = h\nu = \frac{h}{2\pi}2\pi\nu = \hbar\omega$$

光子 **Photon** γ



$E = h\nu$ $E = \hbar\omega$

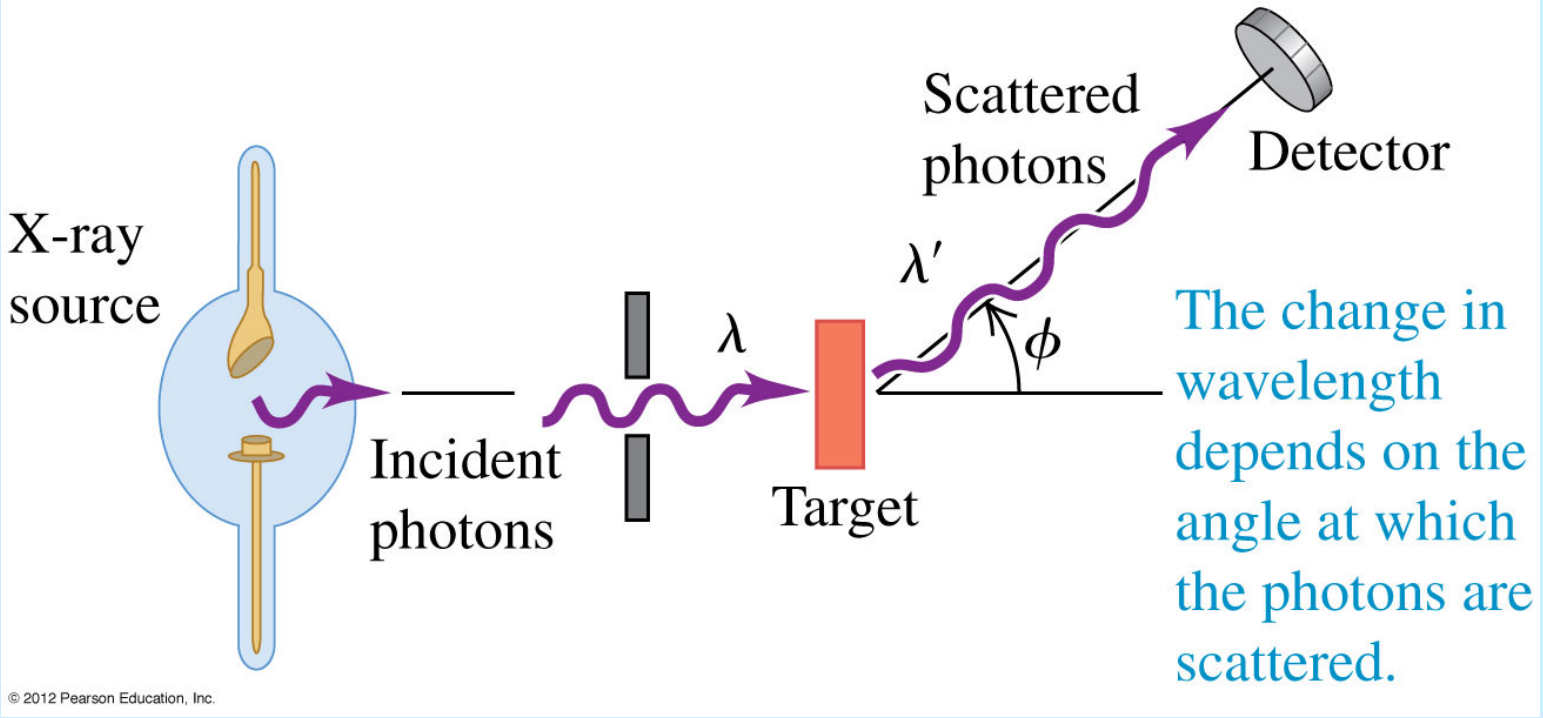
$p = \frac{h}{\lambda}$ $p = \hbar k$

$h = 6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s} = 4.136\times10^{-15}\ \mathrm{eV\cdot s}$

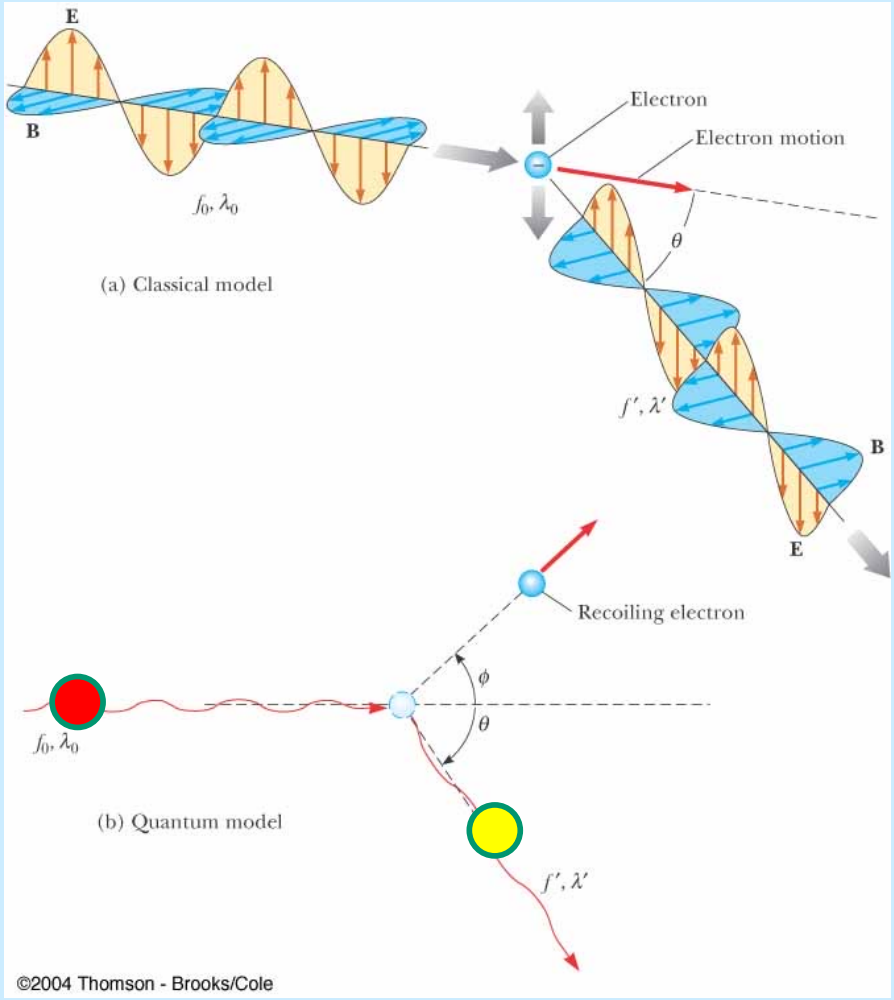
如果光是粒子應該可以與其他粒子、例如電子碰撞。

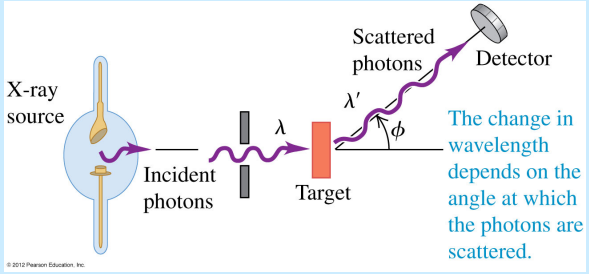
碰撞後，動量會改變。於是光子波長也會改變。

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



若光是波，與粒子碰撞一般稱為散射，散射後頻率不會變



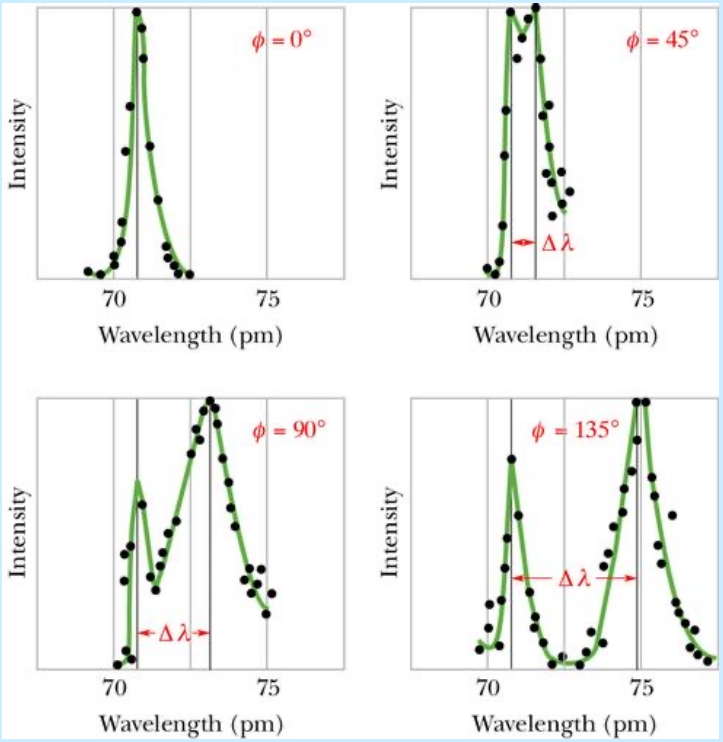


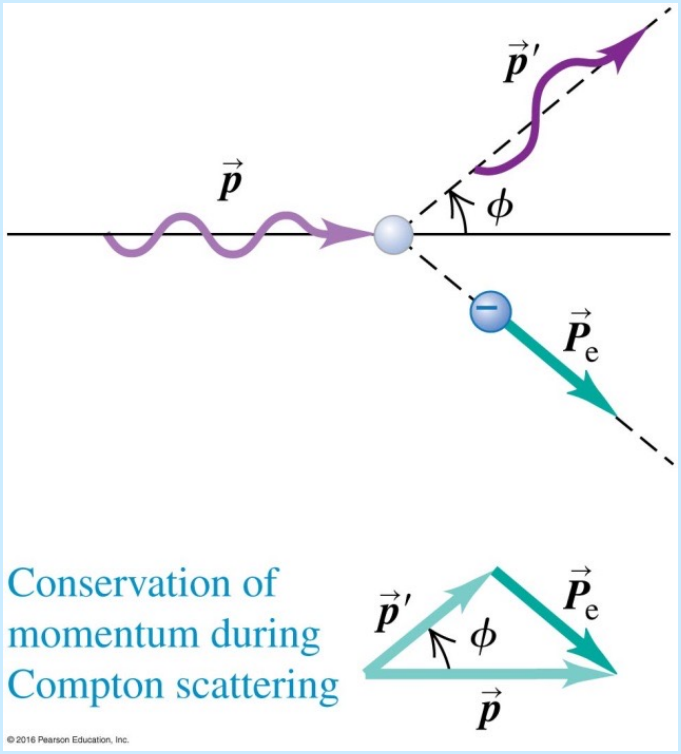
但若是光子，與電子碰撞後，光子動量會改變。因此波長會改變。

康普頓效應

動量的改變與散射角ϕ有關，

因此波長的變化也與ϕ有關。





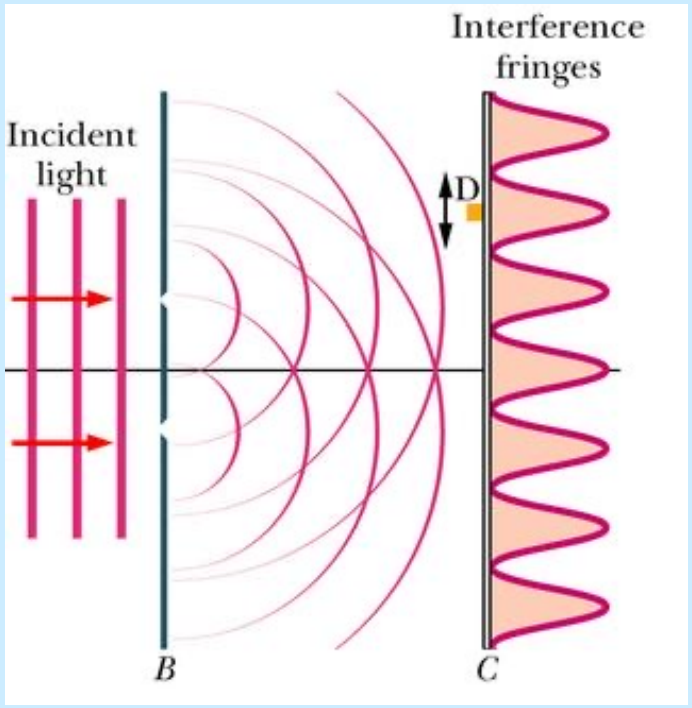
$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos\phi)$$

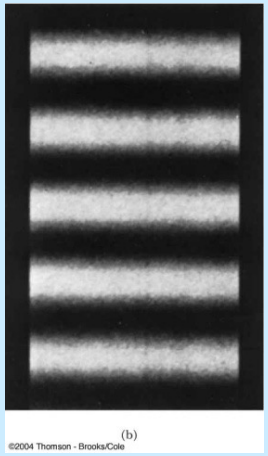
Despite Einstein's advocacy and Millikan's dramatic verification of Einstein's expression for the relation between the frequency of the incident radiation and the stopping voltage of the photoelectrons in the photoelectric effect (Sect. 3.7), the concept of light quanta was not taken seriously by the majority of physicists. As expressed by Mehra and Rechenberg,[1]

> '. . . the large majority of physicists working on quantum theory . . . subscribed to what Planck, Nernst, Rubens and Warburg wrote in 1913 about Einstein: "that he may have sometimes missed the target in his speculations as, for example, in his theory of light-quanta." And during the following decade hardly anyone took light-quanta seriously until there appeared a paper to settle this question completely: this was the paper presented by Arthur Holly Compton in December, 1922.' (Compton, 1923)

Compton demonstrated that the law of scattering of energetic X-rays by electrons in atoms follows precisely from the assumption that the quanta of light have energy $\varepsilon = h\nu$ and momentum $\boldsymbol{p} = (h\nu/c)\,\boldsymbol{i}_k$. This was irrefutable evidence for the *wave–particle duality* which was to play a central role in the development of quantum theory.

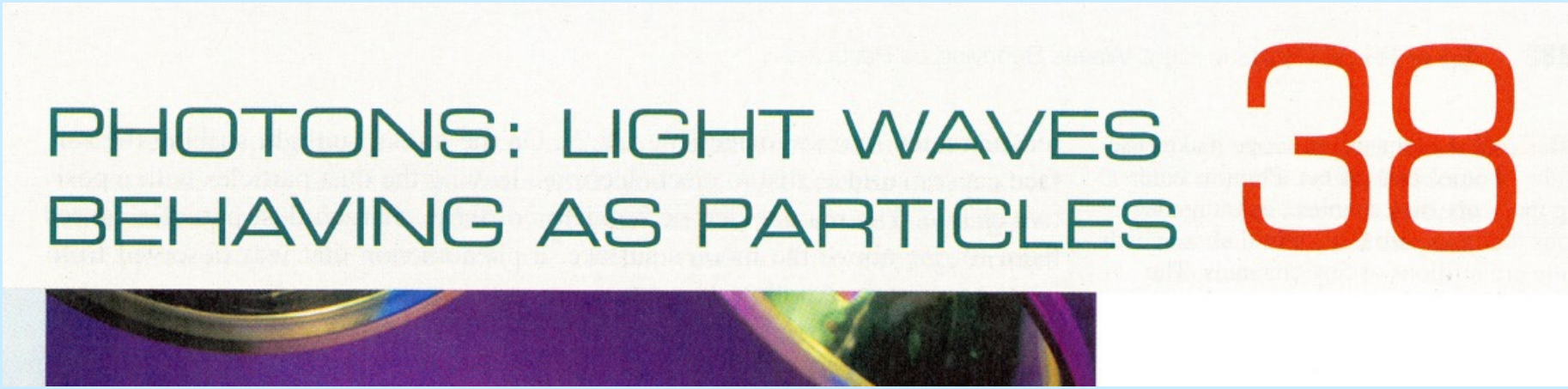
康普頓效應說服了物理界光是由光子組成！





但光有干涉現象，光的確是波！

粒子與波的二重性



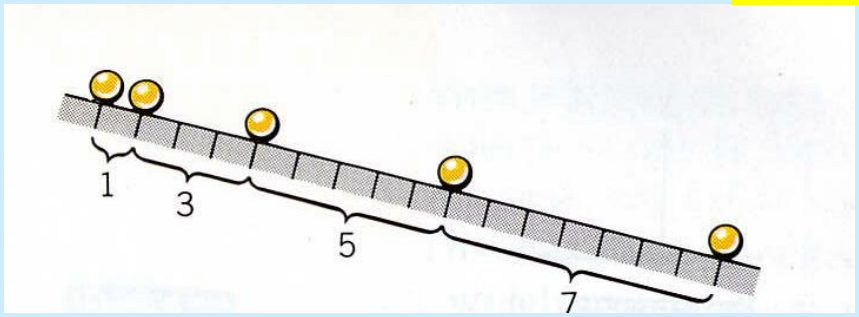
雖然光與電子一樣，有粒子與波的二重性，

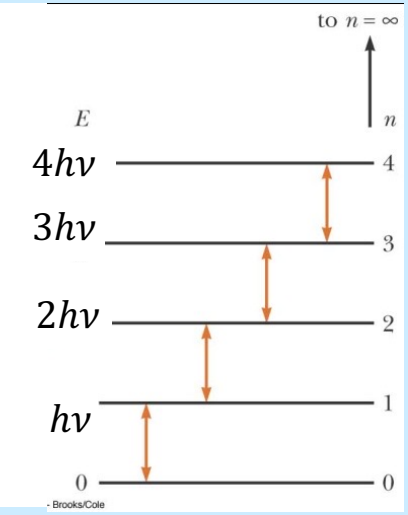
但光子的描述比電子複雜得多，

愛因斯坦確定的是光有一個最小單位：光子能量與動量是無法分割的。

康普頓確定了光子在碰撞下能量與動量是守恆的。 $E = h\nu$

但光子顯然不是牛頓粒子。 $p = \frac{h}{\lambda}$





首先光子可以隨意產生及吸收(牛頓粒子不能)，粒子數目不守恆。

因此不同光子數的狀態或波可以疊加，製造出很奇特的狀態！

光子甚至沒有位置的測量，具有波性的電子就還是隨時可以測量位置。

$x(t)$

又是電磁波又是光子的光，其實與電子有差異，必須以量子光學處理！

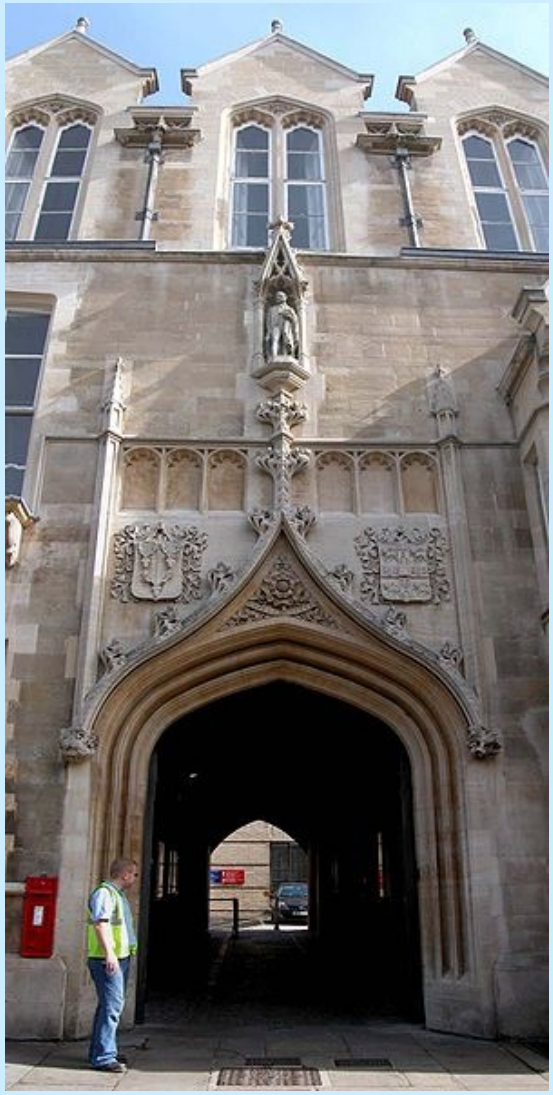
波爾的原子模型

Niels Bohr 波爾 1985-1962

Scanned at the American
Institute of Physics

Bohr's engagement photo, taken shortly before his departure for England.
(AIP Emilio Segrè Visual Archives, Margrethe Bohr Collection)

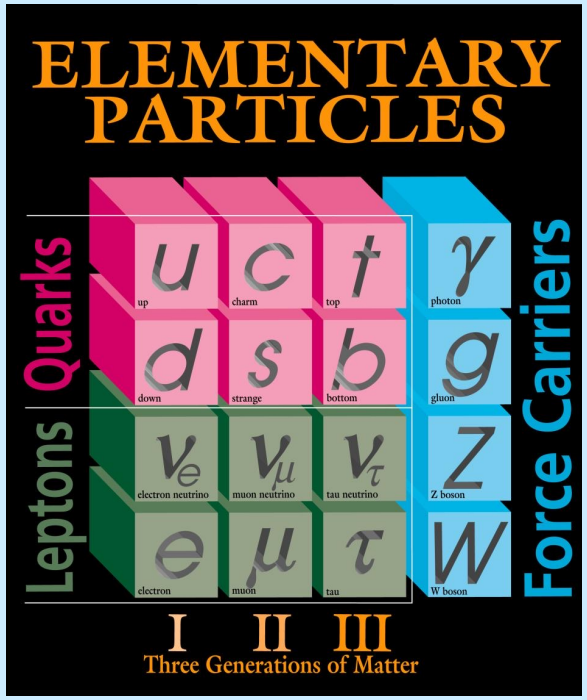
Bohr went to work with JJ Thomson at Cavendish Lab of Cambridge U



The whole thing was very interesting in Cambridge, but it was absolutely useless.

失望之餘，波爾往北到Manchester與Rutherford共事，就此改變了歷史。

光子 **Photon** γ



$$E = h\nu$$

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

年輕的波爾比較容易接受新觀念，例如光子！

波爾透過光子理論來看原子的光譜線 1913。

原子所發出的光，每一個光子的能量為：

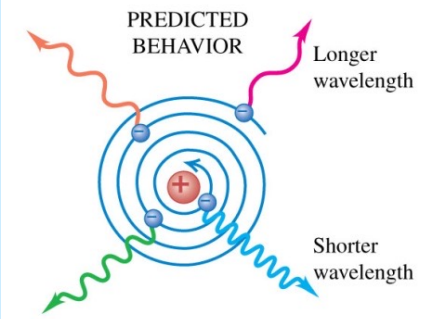
$$h\nu \propto \frac{1}{\lambda} = \frac{R_H}{m^2} - \frac{R_H}{n^2}$$

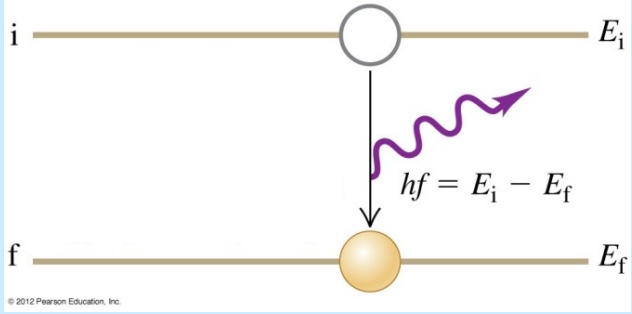
這是兩個類似的數學式的差。

光子的能量似乎可以看成是兩個狀態的能量的差！

而狀態的能量$\frac{1}{n^2}$，是由一個自然數n標定，因此不是連續分布的。

如一棟沒有樓梯的大樓！這就是光譜線是離散的原因！



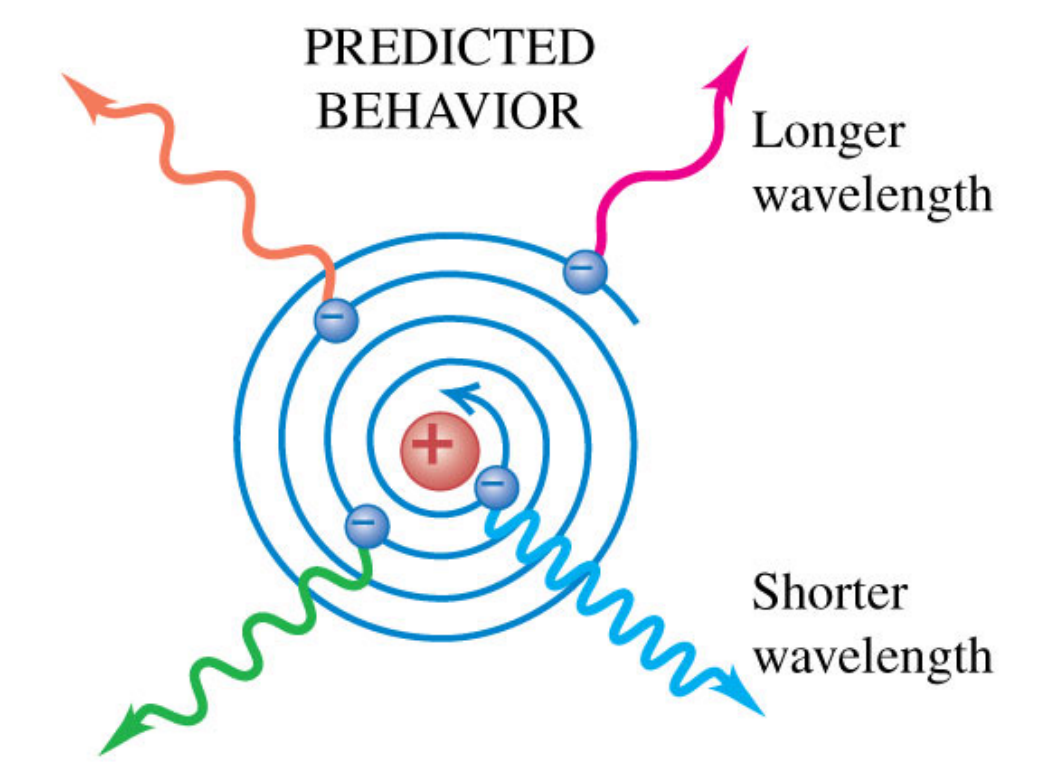


光不是在電子在繞的時候發出，而是在跳的時候發出！

光不是如傳統看法是電子在繞的時候發出。

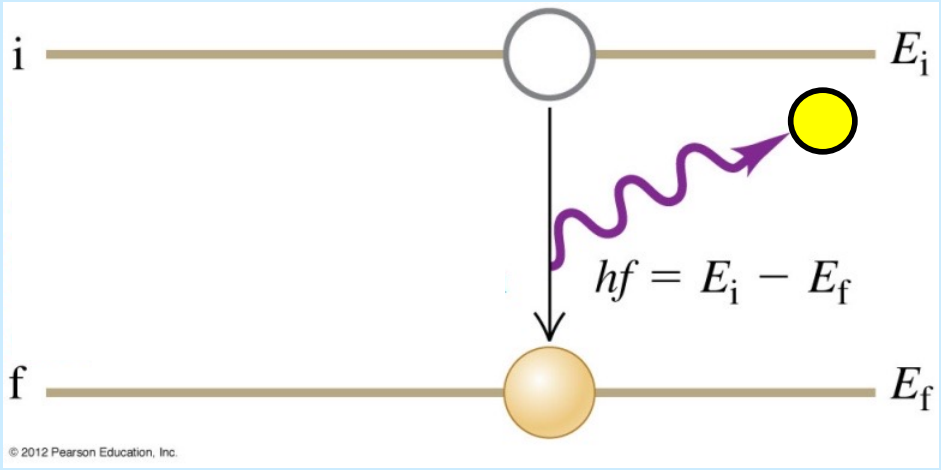
原子放出光不是一個連續的過程！

連續的過程應該放出頻率連續分布的電磁波！



光是在電子從一個能量狀態直接跳到另一個態的時候發出！

能態不是連續分布，因此稱為跳。量子躍遷！ Quantum Jump。



$$E_i \propto -\frac{R_H}{n^2}$$

$$h\nu \propto \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

$$E_f \propto -\frac{R_H}{m^2}$$

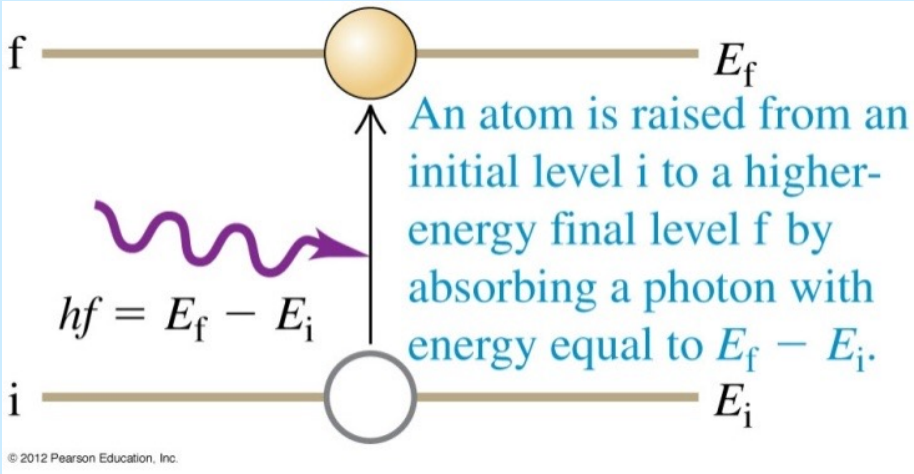
在原子中，電子的狀態是分立而不連續的 (Discrete)，

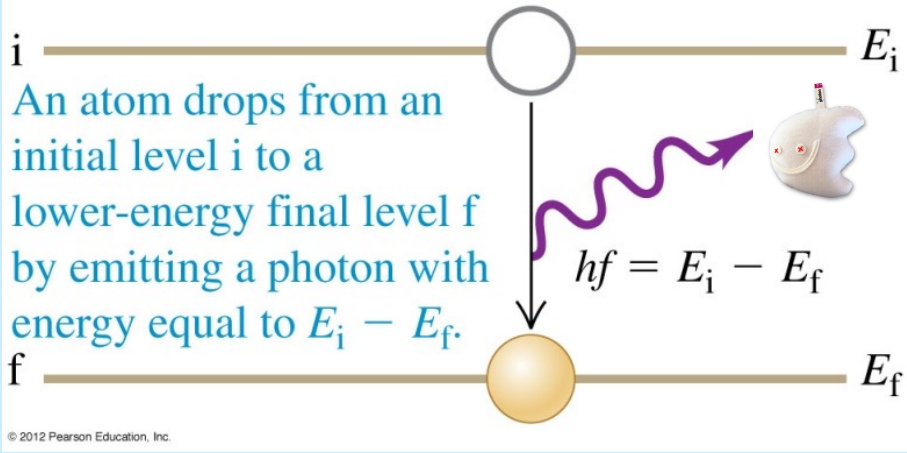
躍遷前後狀態間能量差以一個光子的形式釋放。

光子是不能分割的！因此，躍遷的時候不經過中間連續的變化！

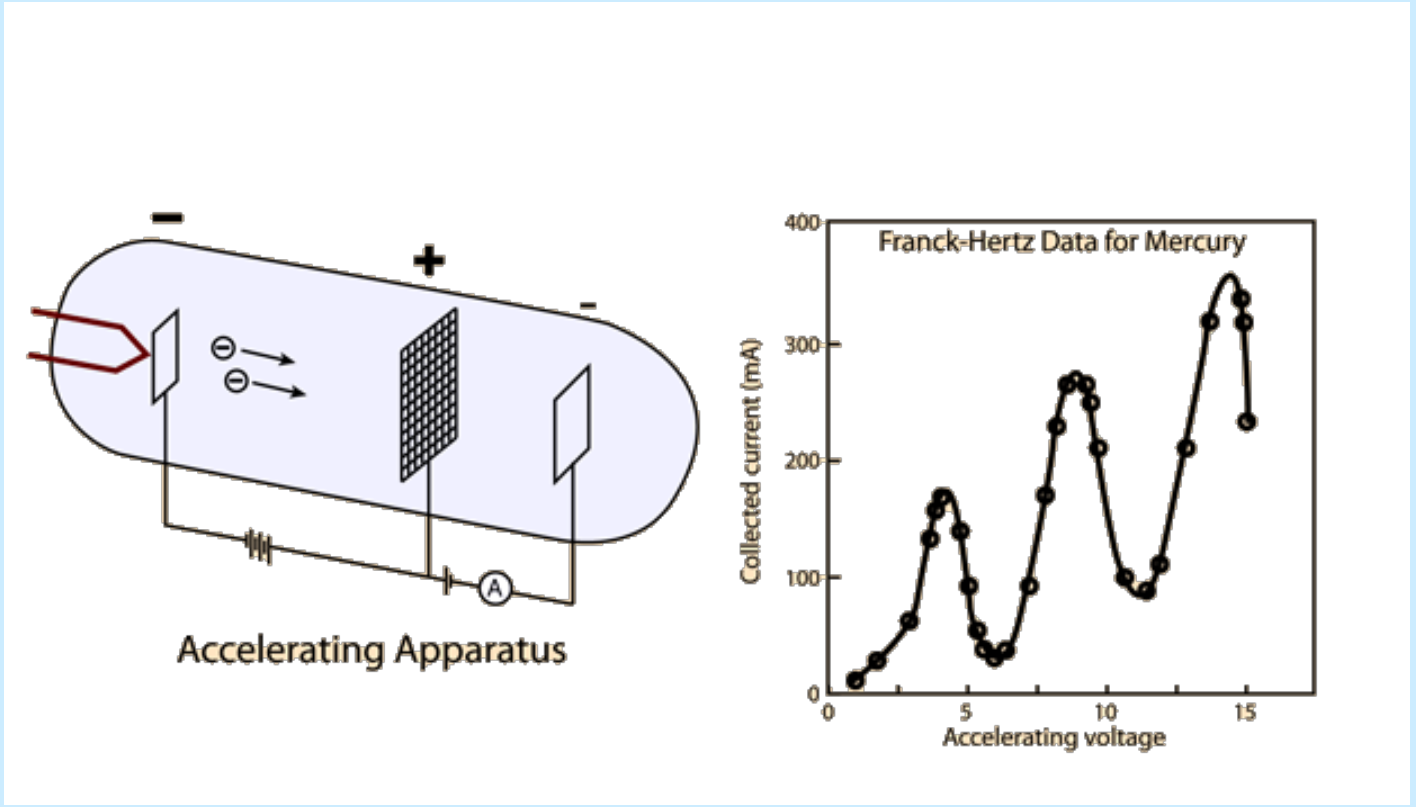
否則你就可以問跳到一半時，放出了多少光子。

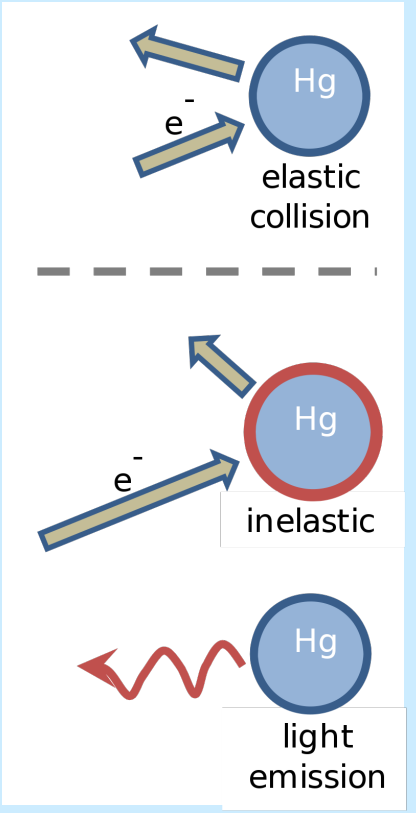
也可以吸收能量往上跳！


f
E_f
An atom is raised from an initial level i to a higher-energy final level f by absorbing a photon with energy equal to $E_f - E_i$.
$hf = E_f - E_i$
i
E_i
© 2012 Pearson Education, Inc.


i
E_i
An atom drops from an initial level i to a lower-energy final level f by emitting a photon with energy equal to $E_i - E_f$.
$hf = E_i - E_f$
f
E_f
© 2012 Pearson Education, Inc.

The Franck-Hertz Experiment 1914



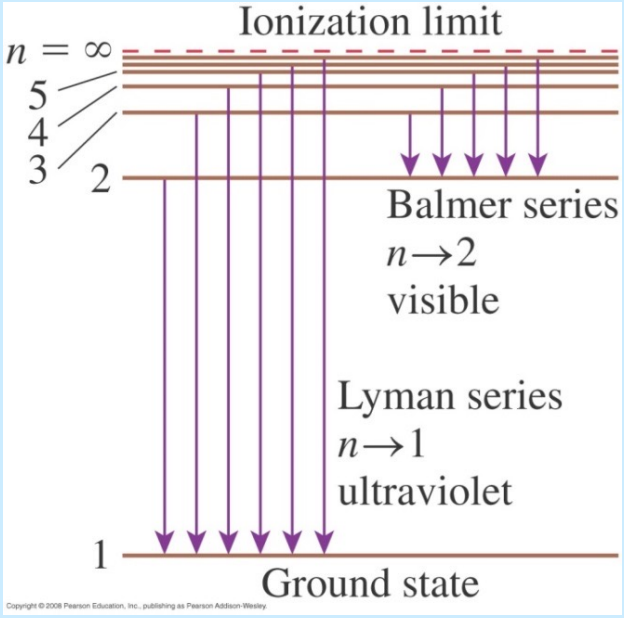


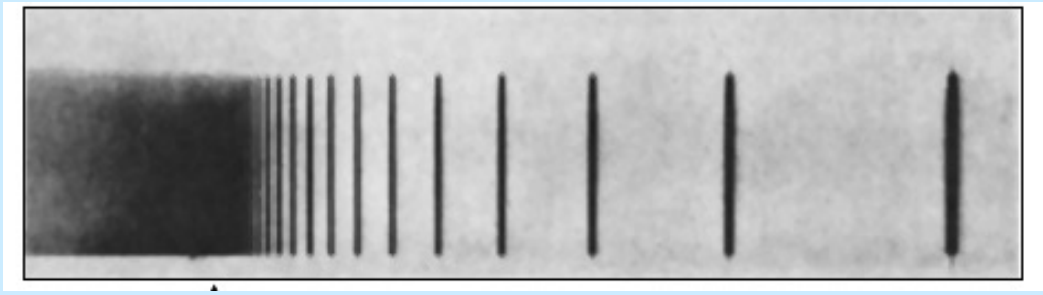
波爾原子模型的基本假設

原子中電子的狀態是一系列分離的穩定態 Staionary States。

穩定態的能量E_n，以一個自然數n標定， n稱為量子數！

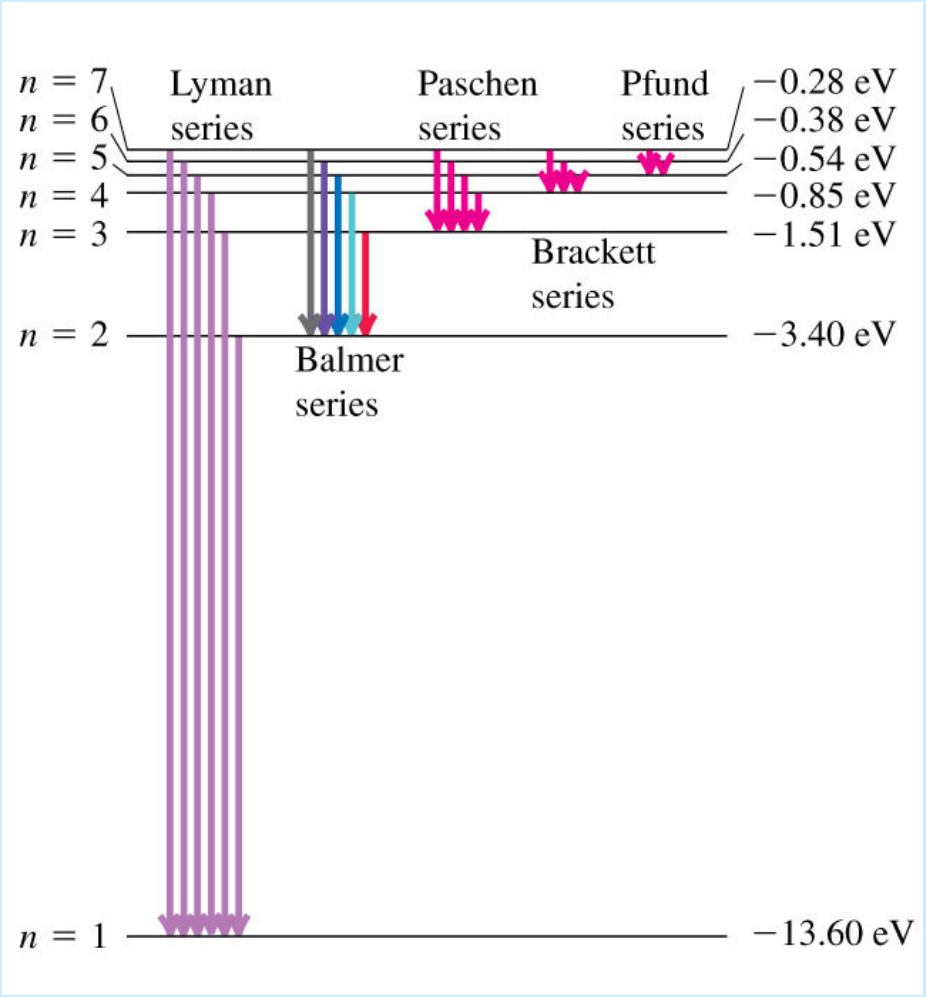
$$E_n \propto -\frac{1}{n^2}$$





電子在能態間躍遷，同時放出或吸收一個光子，光子的能量即能態的能量差：

因為穩定態是離散分布，所以發出的光子頻率不是連續的。



由光譜波長：$\frac{1}{\lambda} = \frac{R_H}{m^2} - \frac{R_H}{n^2}$

即可得出能態的能量：

$$h\nu = \Delta E = hcR_H\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$
$$= (-13.6\text{eV})\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

n, m分別標定跳躍前後的穩定態，

波爾得到了能階的具體公式：

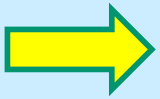
$$E_n = (-13.6\text{eV})\left(\frac{1}{n^2}\right)$$

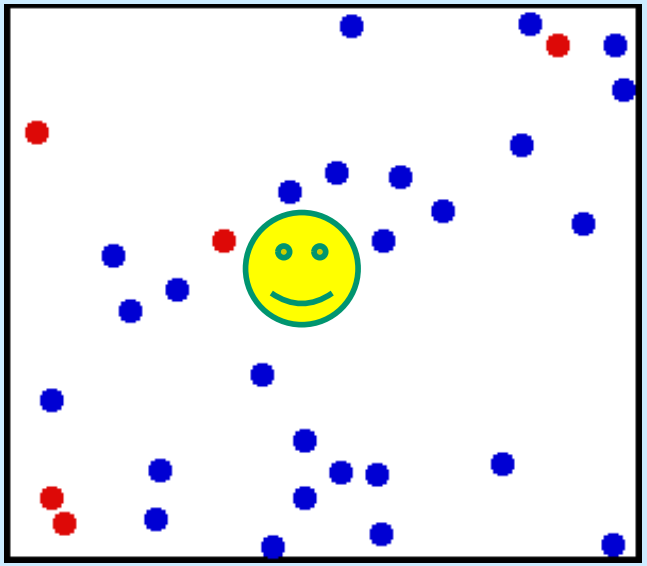
存在一能量最低、穩定的能態，$n = 1$，稱基態。其餘的態稱激發態。

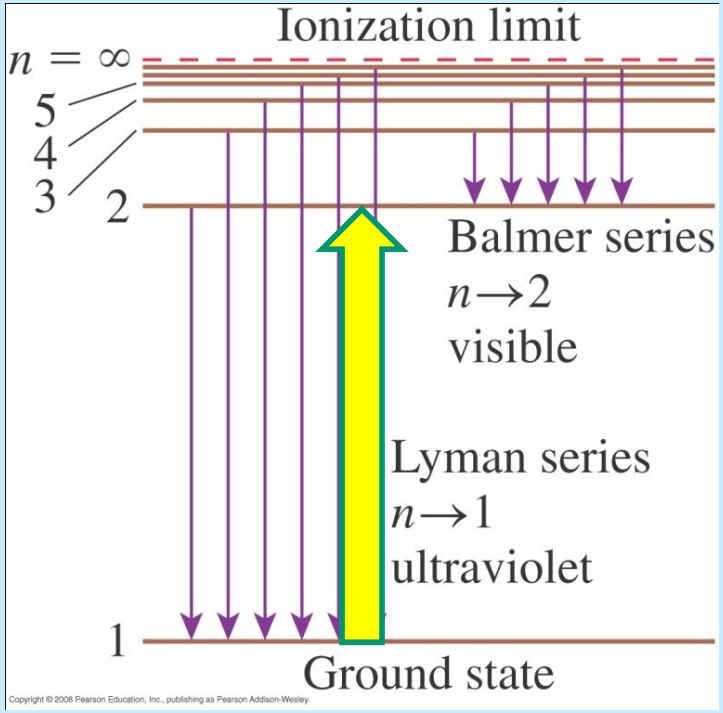
處於基態的電子，沒有更低的能態了，因此完全無法再放出光子。

這是古典物理不會出現的，但也是原子之所以會穩定的原因！

室溫下的氫氣為何不發光？







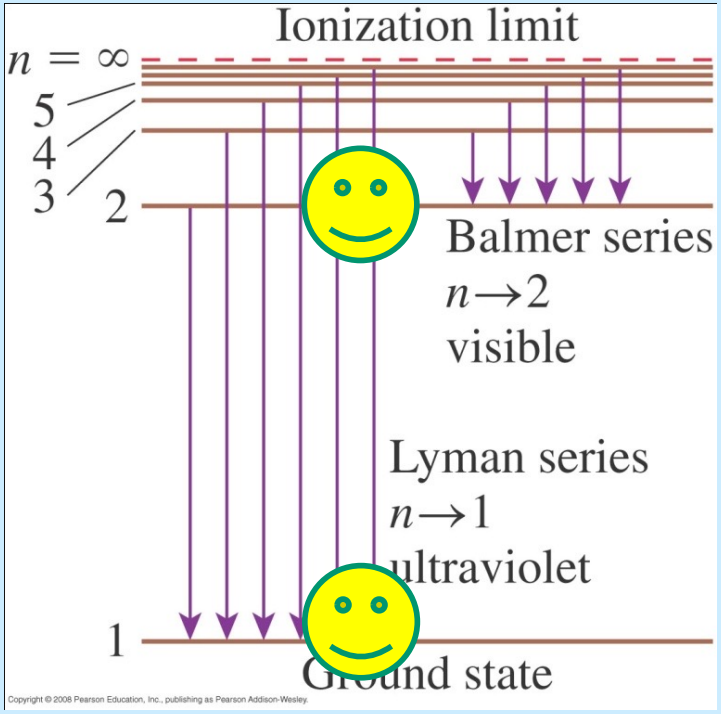
氫原子能階

原子的內部是有可被激發的能量！

熱碰撞可否使原子由基態跳到激發態？

第一激發態氫原子與基態氫原子的比例：

$$\frac{P_2}{P_1}=\frac{e^{-\frac{E_2}{kT}}}{e^{-\frac{E_1}{kT}}}=e^{-\frac{\Delta E}{kT}}=e^{-\frac{10.2\text{eV}}{8.617\times10^{-5}\text{eV/K}\cdot300\text{K}}}\approx e^{-400}\approx10^{-180}\approx0$$

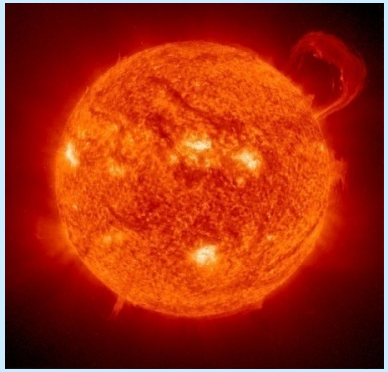


室溫下的氫氣中，能量位於激發態的氫原子非常稀少！

氫原子大部分處於基態。因此不會發光。

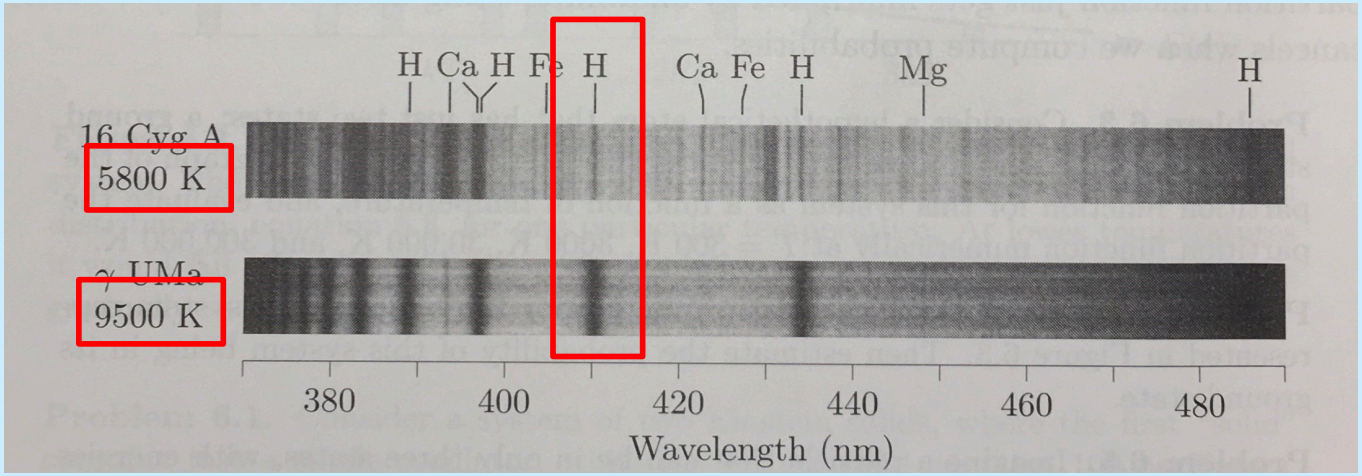
但此比例會隨溫度升高而增加！

如果是9500K的恆星呢？



第一激發態氫原子與基態氫原子的比例：

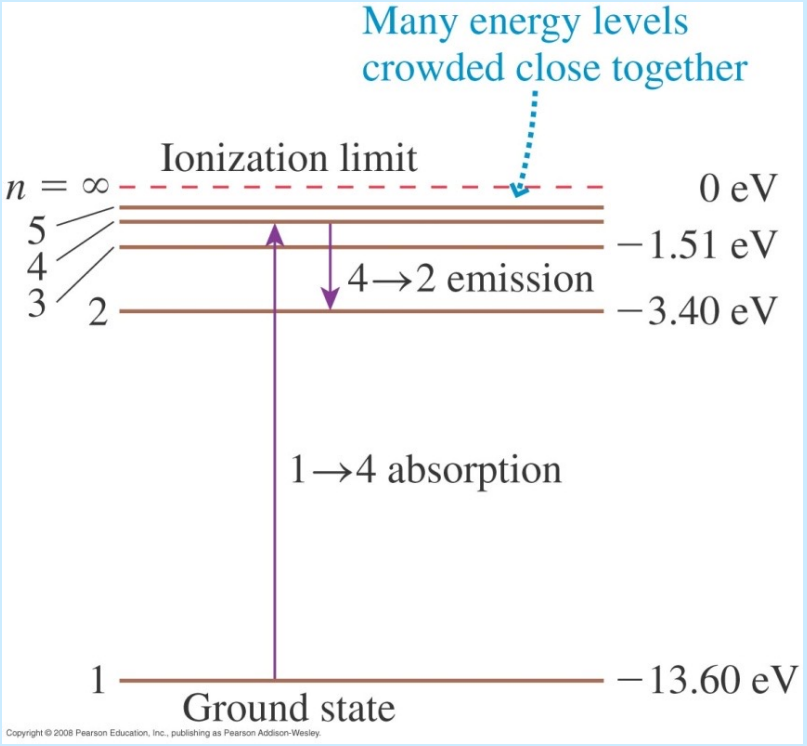
$$\frac{P_2}{P_1}=\frac{e^{-\frac{E_2}{kT}}}{e^{-\frac{E_1}{kT}}}=e^{-\frac{\Delta E}{kT}}=e^{-\frac{10.2\text{eV}}{8.617\times10^{-5}\text{eV/K}\cdot 9500\text{K}}}=e^{-12}\approx 3.7\times10^{-6}$$

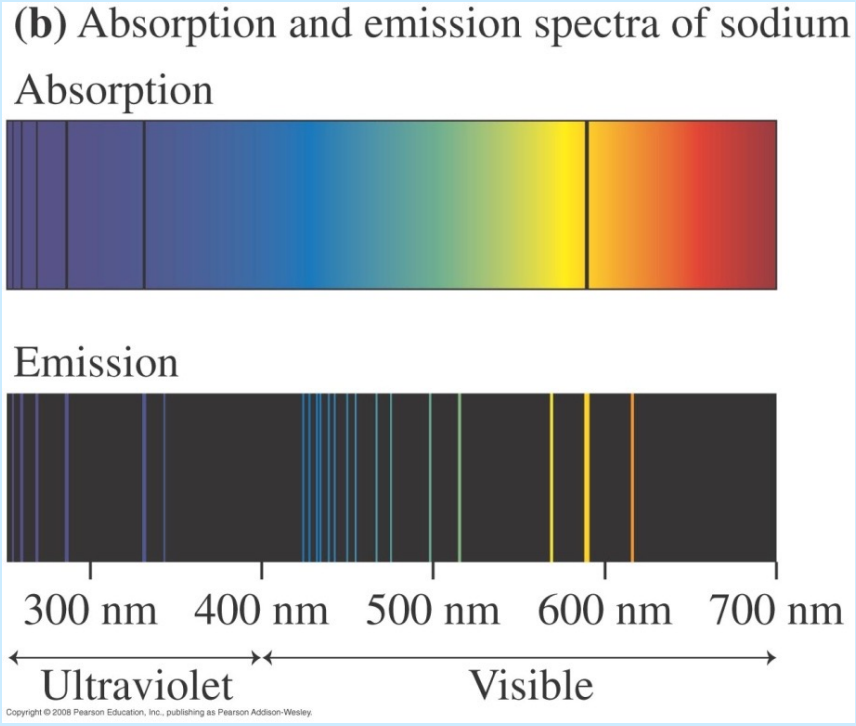


恆星上的氫氣會發光！越熱發光強度越強！

高溫可以增加較高能量狀態的機率！

吸收光譜即是電子吸收光子後由較低能態躍遷到較高能態



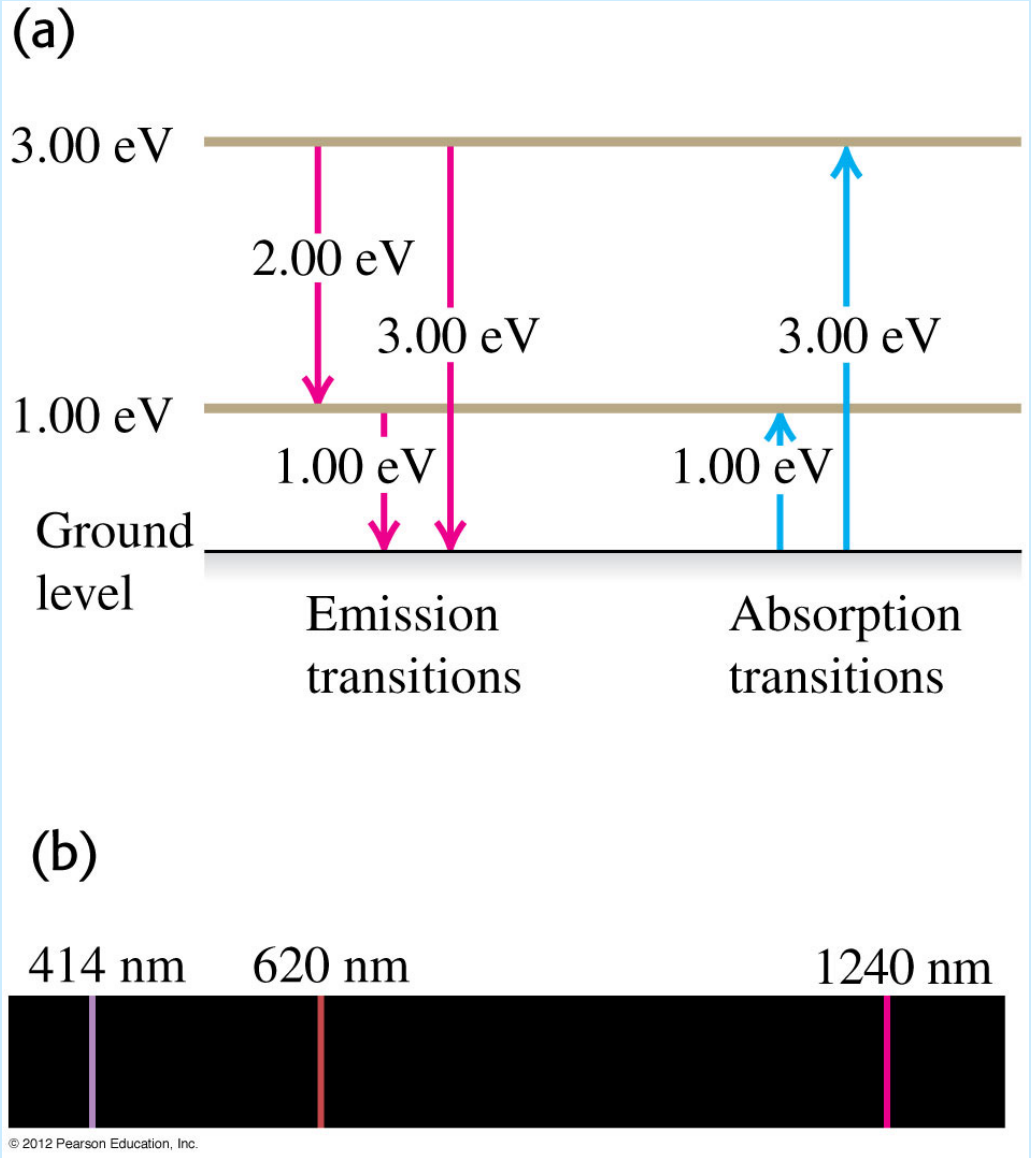


吸收光譜一定會出現在放射光譜上，但反之並不一定。

因為，吸收大部分是由基態出發。

我們現在知道：量子躍遷的機制也適用任何量子能階！

例如下圖的三個能階，對應有三條光譜：

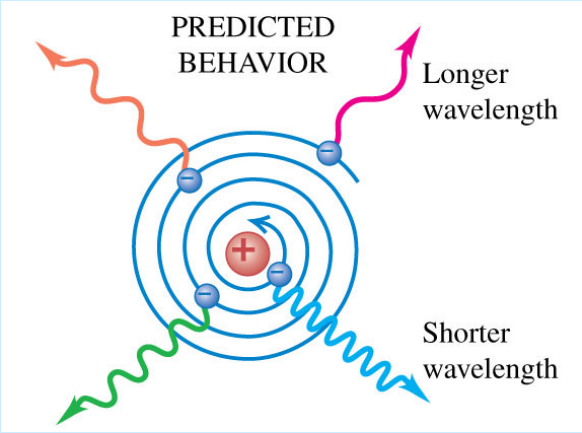


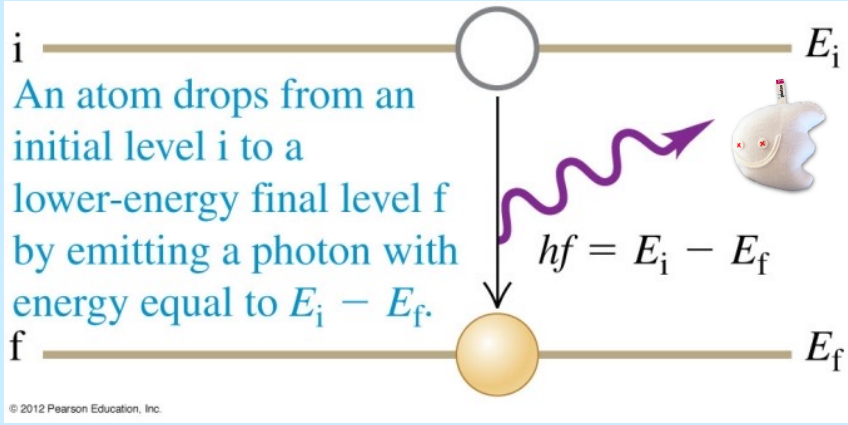
$h\nu = \Delta E$

這是一個驚天動地的大洞見！

電子在原子中，只能處在特定、分立而不是連續分布的狀態！

光不是在電子在繞的時候發出，而是在分立的穩定態之間跳的時候發出！





這是連續的！

這是不連續的！

量子躍遷 (Quantum Jump) 的概念正式誕生！

微觀世界的物理過程基本上是不連續的跳！

量子躍遷是一個驚天動地、革命性的大洞見！

革命不是一日就可以達到目標！

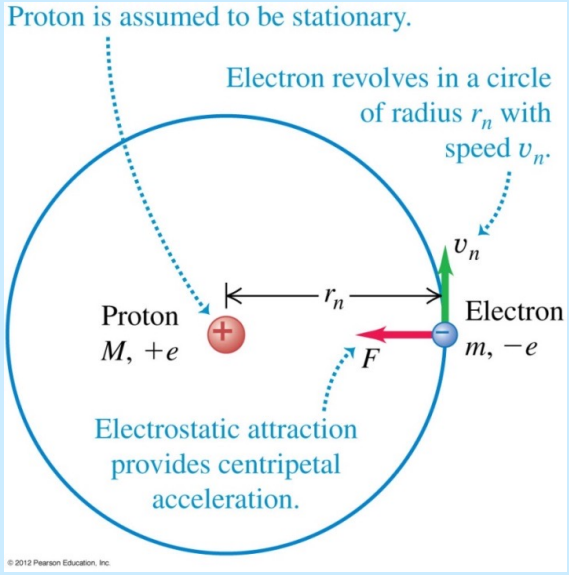
波爾最厲害的創見是原子內的電子會處於一系列穩定的狀態，形成能階。

這個革命性的能階是對應到電子怎麼樣的運動狀態？

波爾將穩定態能階能量，代入電子繞轉原子核的圖像來了解這些穩定態。

由穩定態的能量可以找到對應的電子軌道。 $E_n = (-13.6\text{eV})\left(\frac{1}{n^2}\right)$

（後來證實這部分不是正確的，原子中的電子沒有軌道可言）



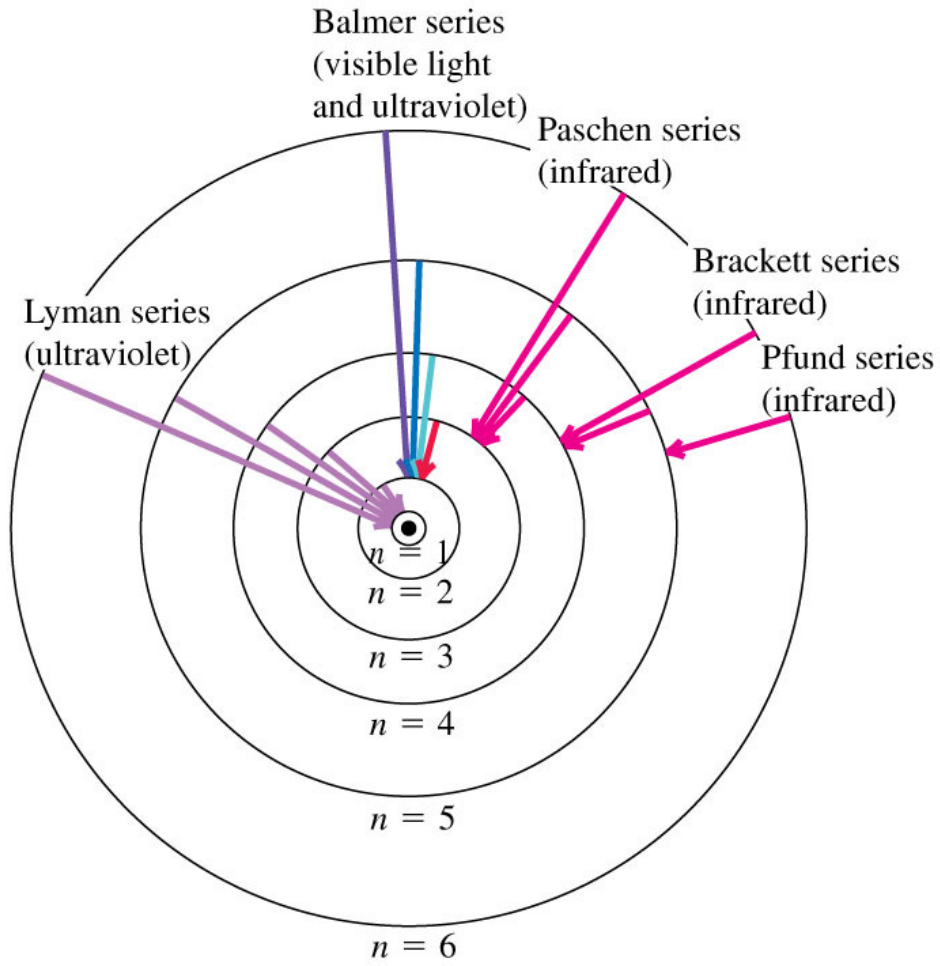
（這部分證實是部分正確的）

波爾驚訝地發現這些軌道的角動量是常數$\hbar = \frac{h}{2\pi}$的整數倍： $L = n\hbar$

這就被稱為波爾的量子化條件！波爾認為能量量子化是因為角動量量子化。

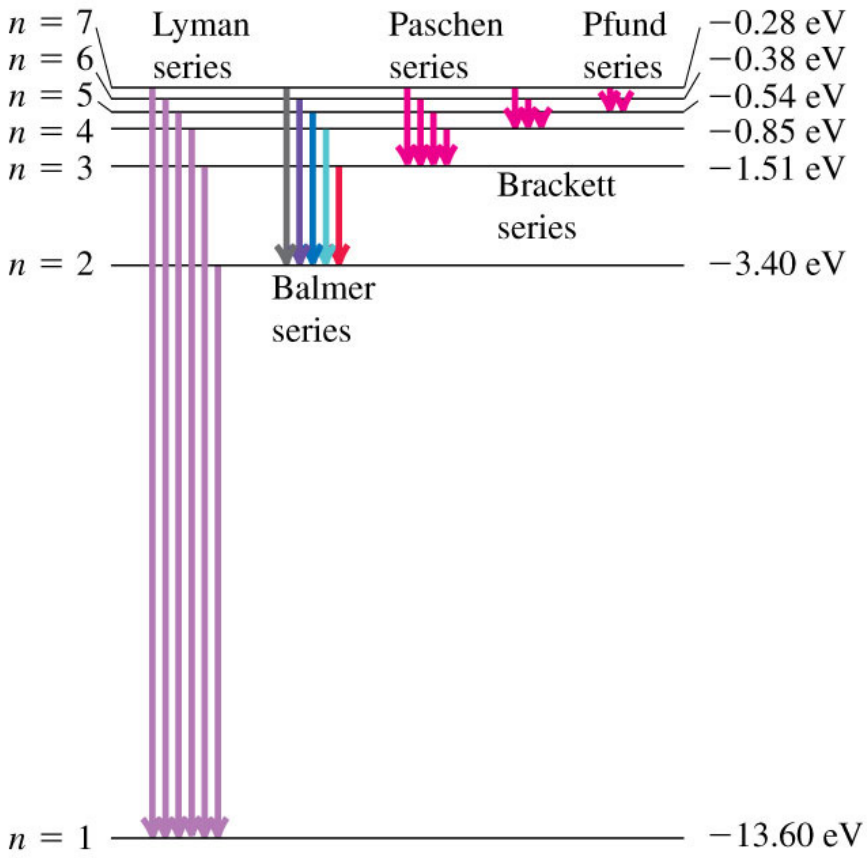
對於波爾，能階是一系列滿足量子化條件的同心軌道。

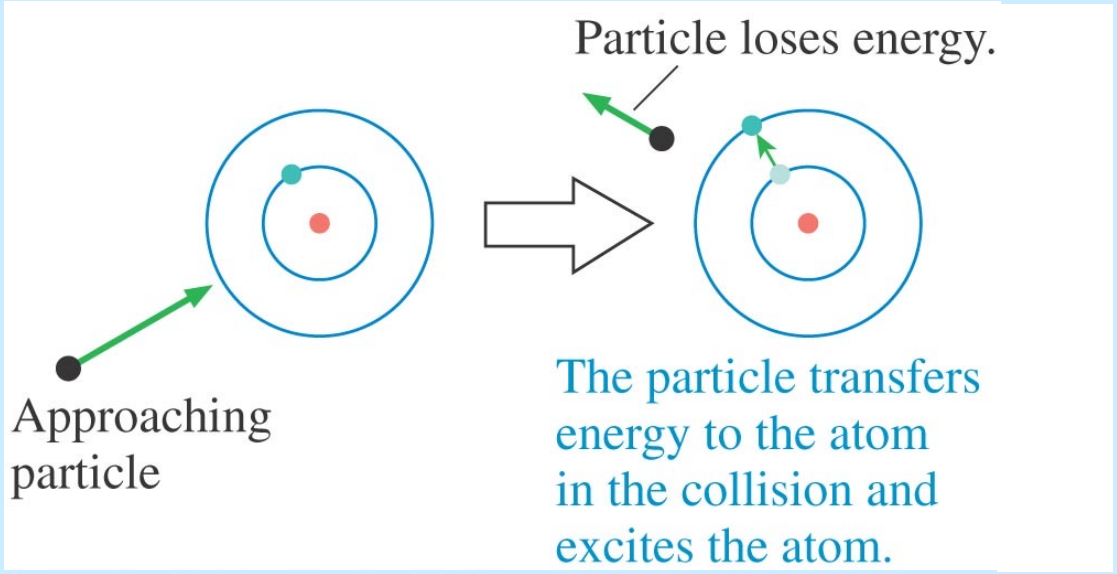
(a) Permitted orbits of an electron in the Bohr model of a hydrogen atom (not to scale). Arrows indicate the transitions responsible for some of the lines of various series.



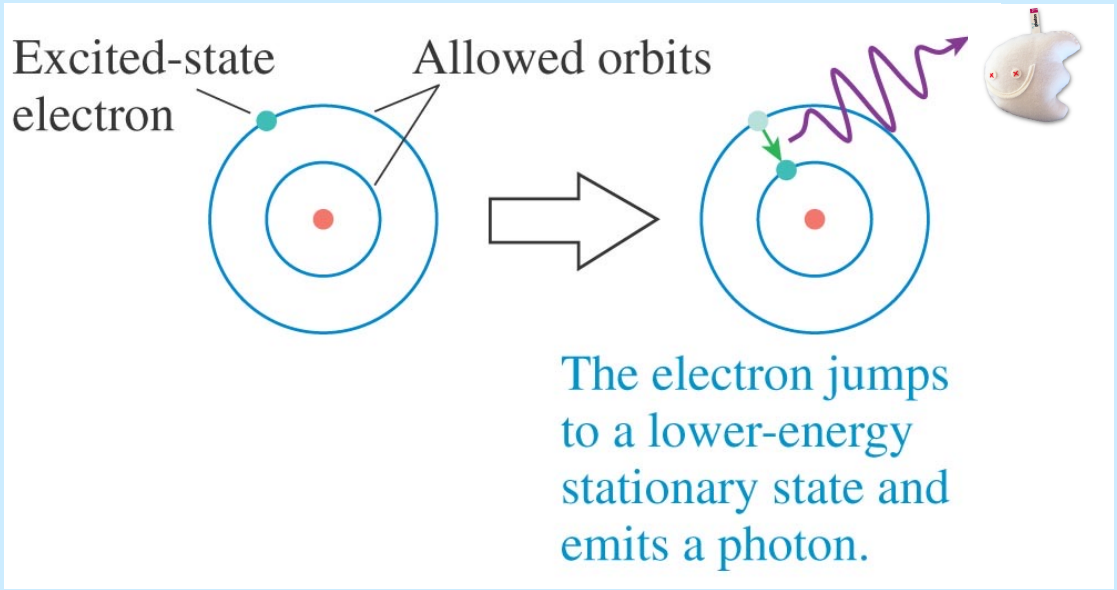
© 2012 Pearson Education, Inc.

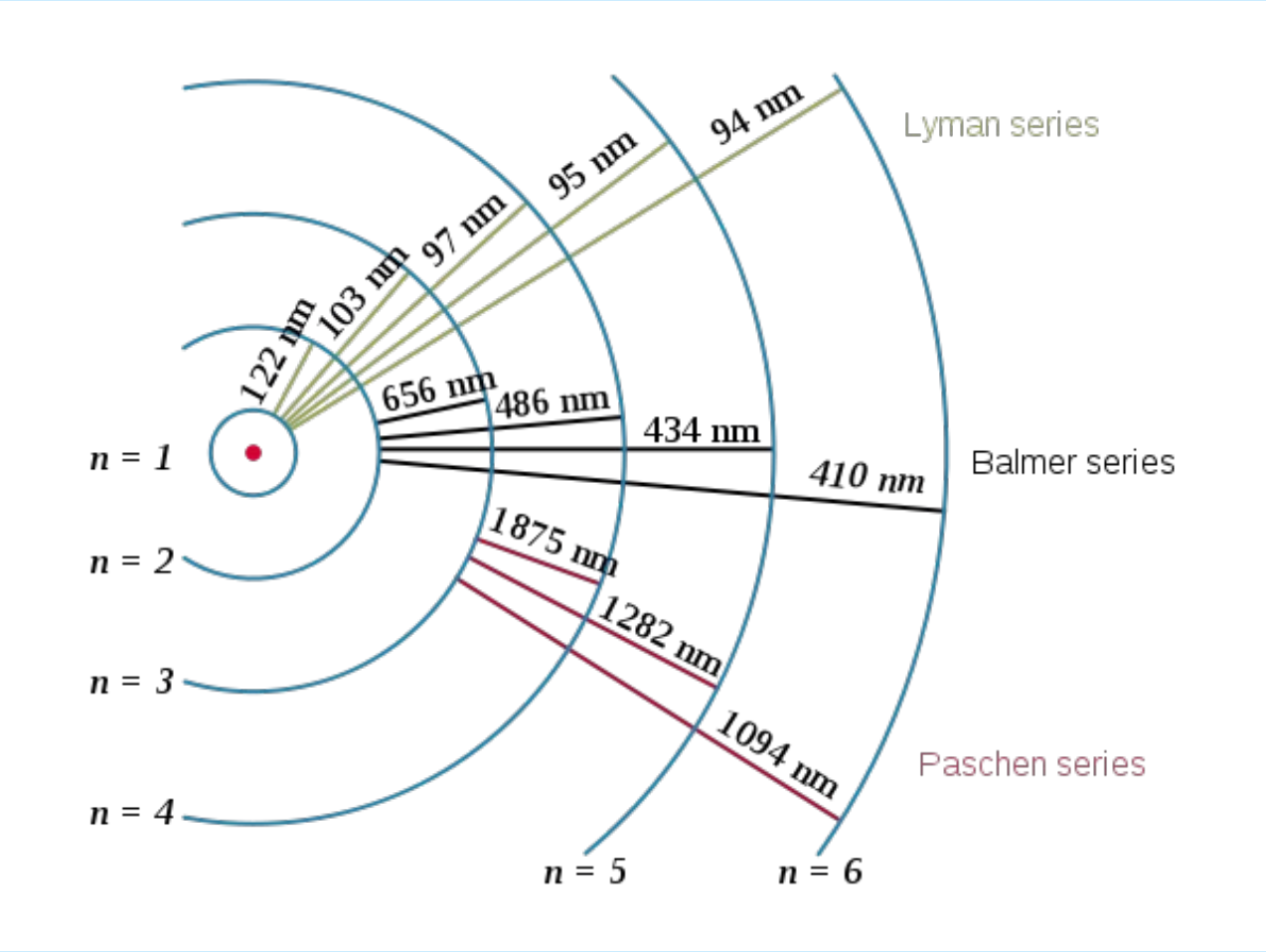
(b) Energy-level diagram for hydrogen, showing some transitions corresponding to the various series





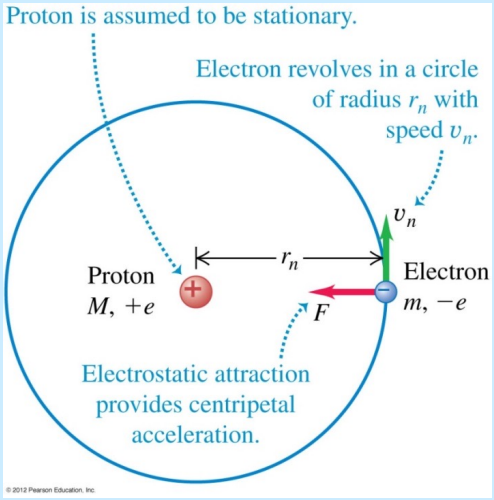
光是在電子從一個軌道跳到另一個軌道的時候發出！




Lyman series
94 nm
95 nm
97 nm
103 nm
122 nm
Balmer series
656 nm
486 nm
434 nm
410 nm
Paschen series
1875 nm
1282 nm
1094 nm
n = 1
n = 2
n = 3
n = 4
n = 5
n = 6

如此光譜線是這樣解釋！

波爾認為能量量子化是因為角動量量子化。



波爾的量子化條件 $mrv = n\hbar$

靜電力等於圓形軌道的向心力：

$$\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = m\frac{v^2}{r} \qquad \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} = mrv^2$$

代入量子化條件即可得電子速度：

$$v = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 n\hbar}$$

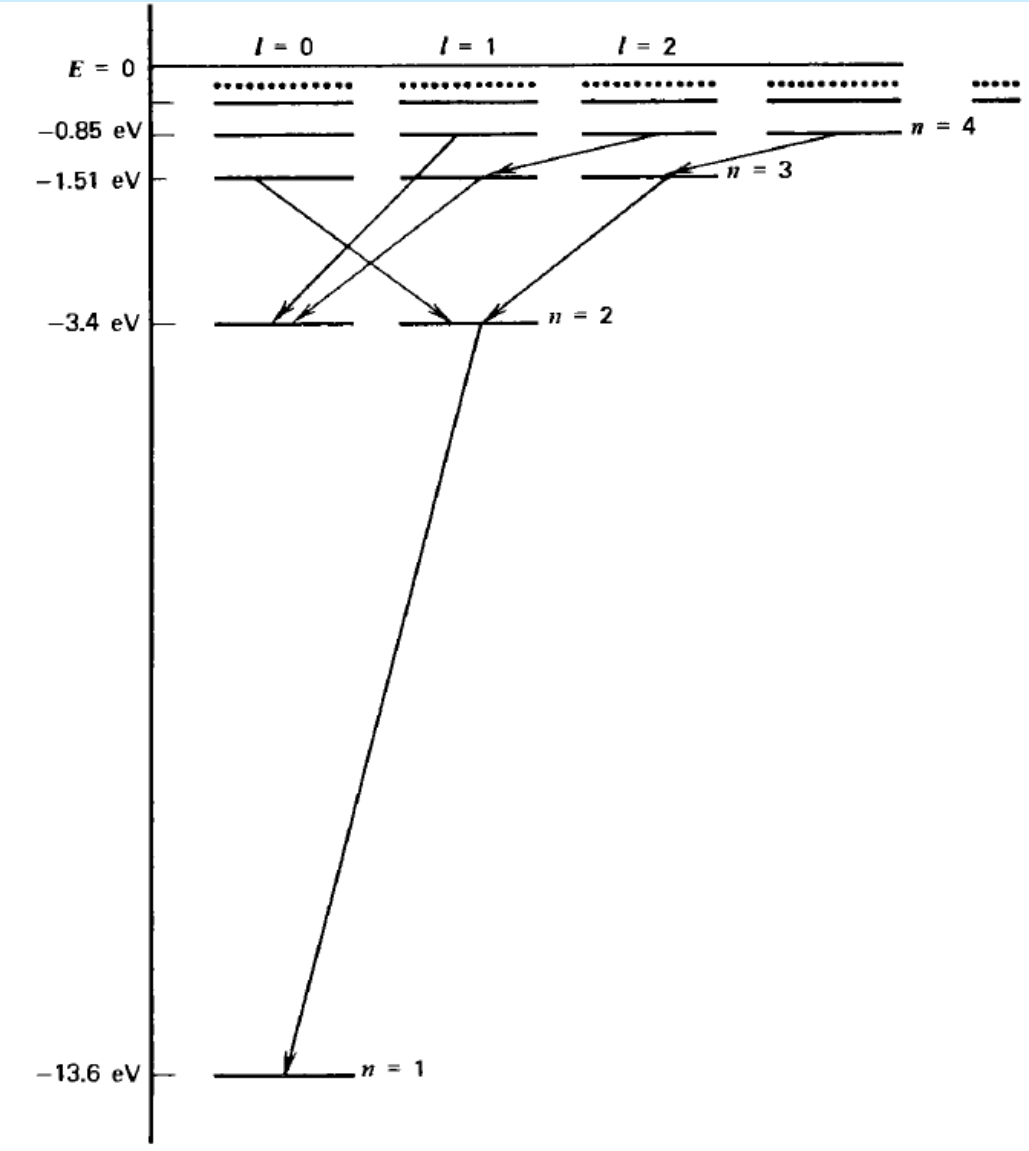
將速度代入動能公式就得到電子動能：

$$K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{m}{2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}\right)^2\frac{1}{n^2}$$

將速度代入量子化條件，軌道半徑也可得到，位能就算出來了：

$$r = \frac{n\hbar}{mv} = \frac{4\pi\varepsilon_0}{mZe^2}(n\hbar)^2 \qquad U = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -m\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}\right)^2\frac{1}{n^2}$$

總能量 $$E = K + U = -\frac{m}{2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}\right)^2\frac{1}{n^2}$$



此式竟完全正確！

$$E = K + U = -\frac{m}{2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}\right)^2\frac{1}{n^2} = (-13.6\text{eV})\left(\frac{1}{n^2}\right)$$

The Bohr angular momentum quantization condition reads

$$mvr = n\hbar \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots) \tag{1-34}$$

It is also very convenient to introduce the dimensionless "fine structure constant"

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137.036} \tag{1-35}$$

which we will approximate by 1/137. In terms of these quantities we find the much simpler expressions

$$v = \frac{Z\alpha c}{n} \qquad r = \frac{\hbar}{m_e c Z\alpha} n^2 \tag{1-36}$$

and

$$E = -\frac{1}{2} m_e \frac{(Z\alpha c)^2}{n^2} \tag{1-37}$$

Let us now calculate some of the quantities that emerge from the Bohr theory. We calculate

$$\begin{aligned} m_e c^2 &= 0.51 \times 10^6 \text{ eV} = 0.51 \text{ MeV} \\ \frac{\hbar}{m_e c} &= 3.9 \times 10^{-13} \text{ m} \\ \frac{\hbar}{m_e c^2} &= 1.3 \times 10^{-21} \text{ s} \end{aligned} \tag{1-38}$$

and thus obtain:

存在一能量最低、穩定的態， $n=1$，稱基態。這是氫原子的自然狀態。

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0}{mZe^2}\hbar = 0.53\times10^{-10}\ \text{m}$$

(a) The radius of the lowest ($n = 1$) Bohr orbit is

$$a_0 = \frac{137}{Z}\frac{\hbar}{m_e c} = \frac{0.053}{Z}\ \text{nm} \equiv \frac{0.53}{Z}\ \text{Å} \qquad (1\text{-}39)$$

We have introduced here the useful unit of length, the Ångstrom, where $1\ \text{Å} \doteq 10^{-10}\ \text{m} = 0.1\ \text{nm}$

(b) The binding energy of the electron in the lowest Bohr orbit—that is, the energy required to put it in a state with $E = 0$ (corresponding to $n = \infty$)—is

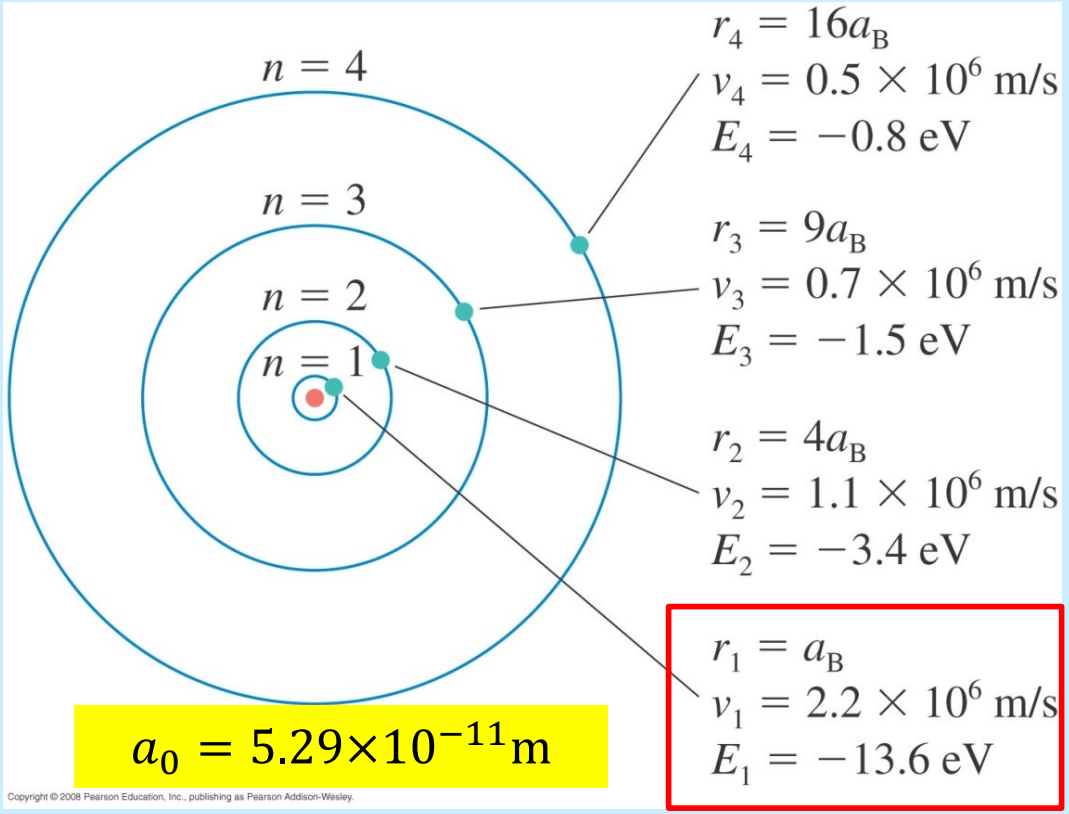
$$E = \tfrac{1}{2}m_e c^2(Z\alpha)^2 = 13.6Z^2\ \text{eV} \qquad (1\text{-}40)$$

$$E = -\frac{m}{2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}\right)^2 = -13.6\text{eV}$$

這兩個重要的關於氫原子的物理觀測量，可以由電子的性質計算出來！

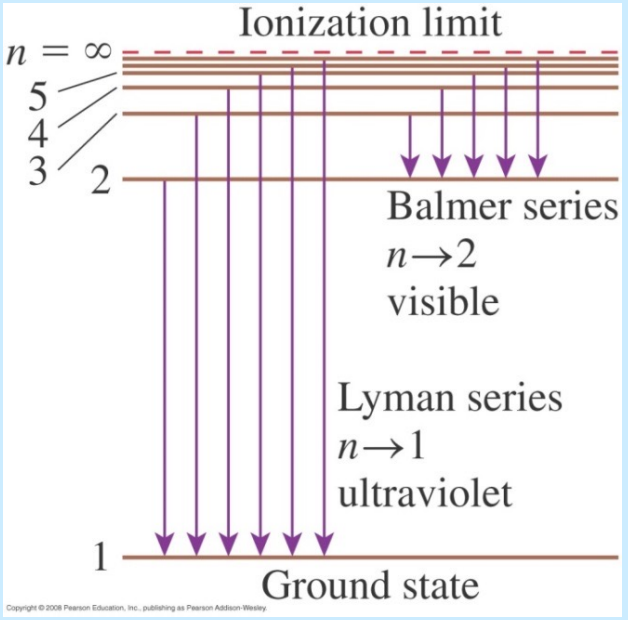
由電子繞行的軌道圖像可以計算出神秘常數R_{H}

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



$a_0 = 5.29\times10^{-11}\mathrm{m}$

$$R_H = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 1.097\times10^7\,\mathrm{m}^{-1}$$



1922 Nobel Prize

1-15

15. Use the Bohr quantization rules to calculate the energy states for a potential given by

$$V(r) = V_0\left(\frac{r}{a}\right)^k$$

with k very large. Sketch the form of the potential and show that the energy values approach $E_n \simeq Cn^2$.

$$F = F_0 r^{k-1} \qquad V = \frac{1}{k} F_0 r^k$$

$$F_0 r^{k-1} = \frac{mv^2}{r} \qquad mrv = n\hbar$$

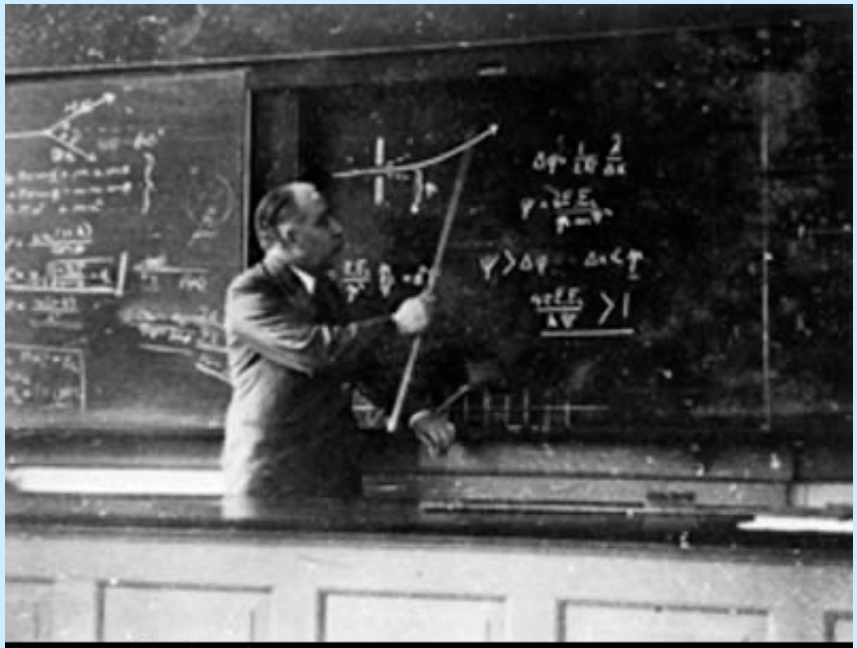
$$F_0 r^k = mv^2 \quad \Leftarrow \quad mF_0 r^{k+2} = (n\hbar)^2$$

$$\Downarrow$$

$$r = \left[\frac{(n\hbar)^2}{mF_0}\right]^{\frac{1}{k+2}}$$

$$V = \frac{1}{k} F_0 \left[\frac{(n\hbar)^2}{mF_0}\right]^{\frac{k}{k+2}} \qquad K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}F_0 r^k = \frac{1}{2}F_0 \left[\frac{(n\hbar)^2}{mF_0}\right]^{\frac{k}{k+2}}$$

$$E = K + V = \frac{2+k}{2k} F_0 \left[\frac{(n\hbar)^2}{mF_0}\right]^{\frac{k}{k+2}} \rightarrow Cn^2$$

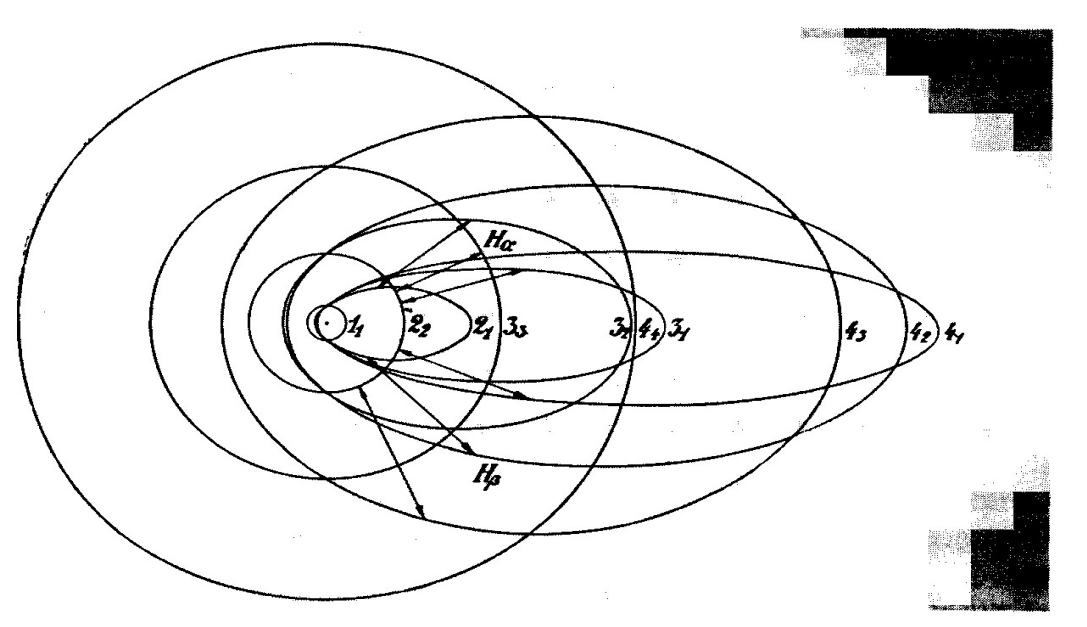


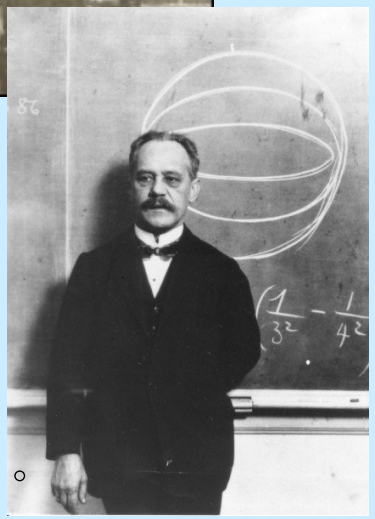
Scanned at the American
Institute of Physics

Scanned at the American
Institute of Physics

橢圓軌道應該也是可能的！

Sommerfeld 將波爾的想法推廣到橢圓形軌道（這部分是錯的）。





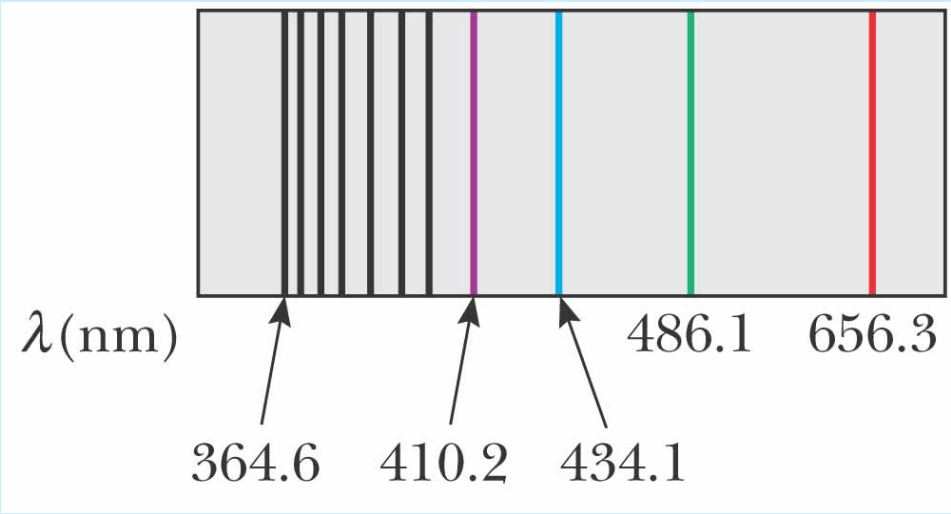
並且將量子化條件，寫成角座標的積分，

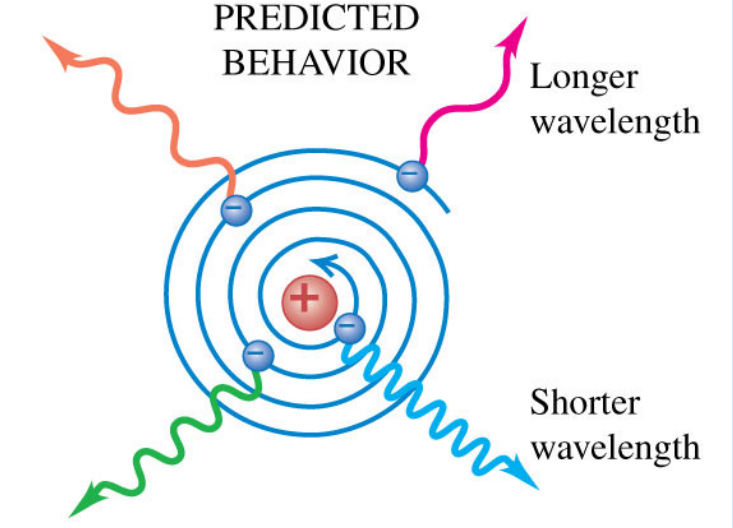
推廣到其他兩個極座標，由新的量子化條件可以得出能階量子化。

$$L = p_\phi = n\hbar \Rightarrow \oint d\phi \cdot p_\phi = n_\phi h \Rightarrow \oint dr \cdot p_r = n_r h \Rightarrow E \propto \frac{1}{(n_\phi + n_r)^2}$$

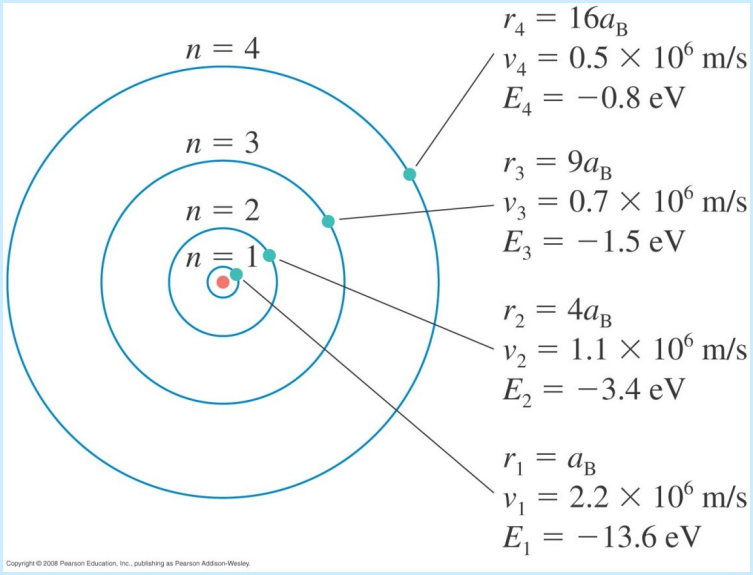
猜想對任一廣義座標，量子化條件：$\oint dq \cdot p_q = nh$　這部分猜對了！

波爾的原子模型是一個極為正確又精確但肯定是錯誤的理論！





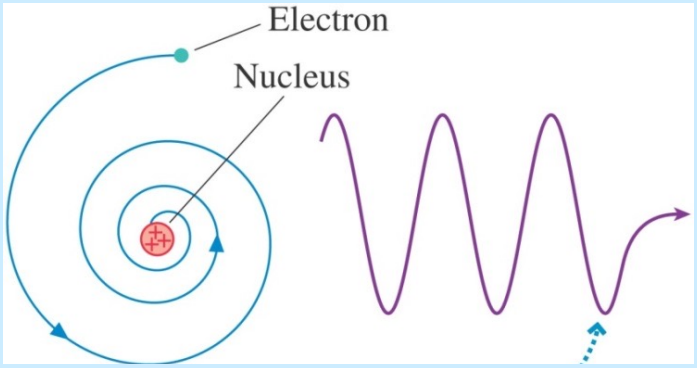
關鍵的原子內電子的穩定態是一個非常矛盾奧秘的觀念。



電子只能選擇符合量子化條件的軌道形成穩定態。

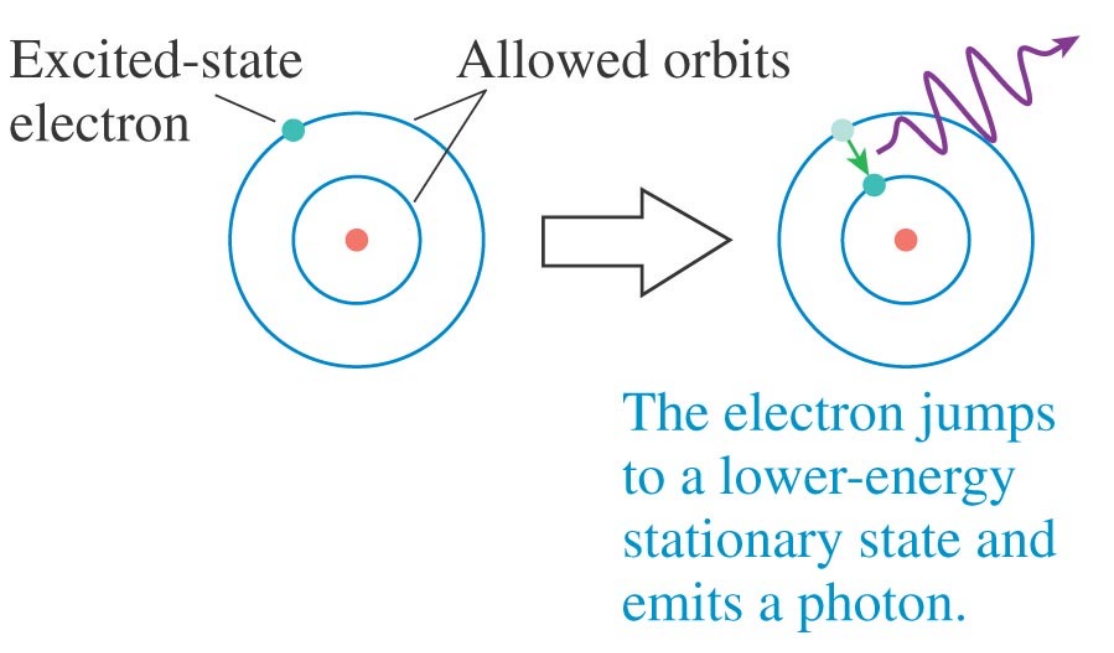
為什麼？量子化條件是從何而來？

為什麼基態軌道上的電子會穩定？加速的點電荷不是會放出電磁波的嗎？



畢竟這是巨觀觀察到的事實！

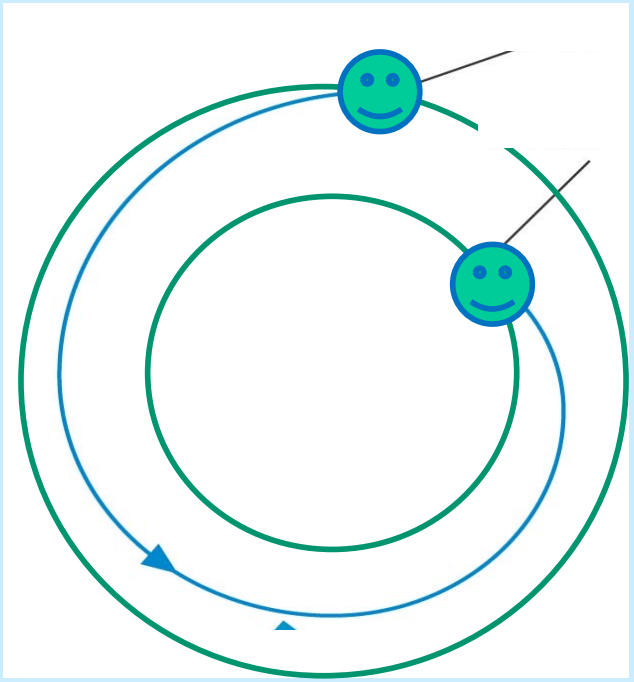
難道微觀世界與巨觀世界不同？

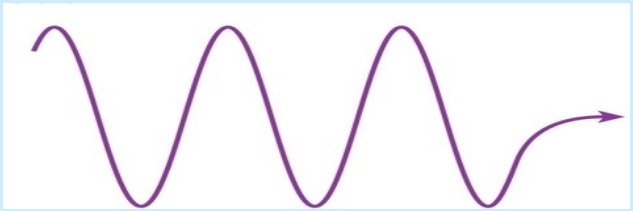


電子在穩定態之間躍遷，釋放的能量以一個光子釋出。

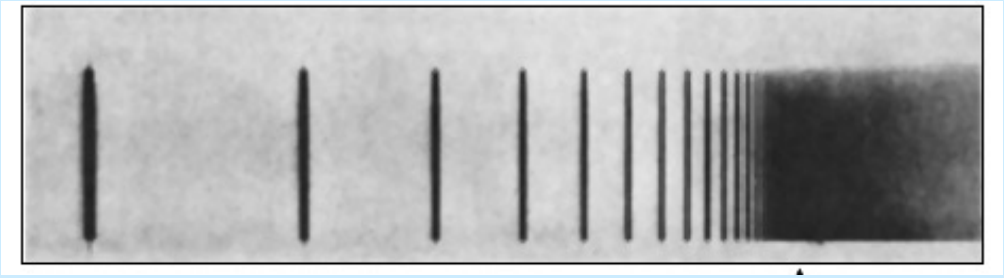
因光子無法分割，所以電子不能慢慢挪移過去！

躍遷的過程

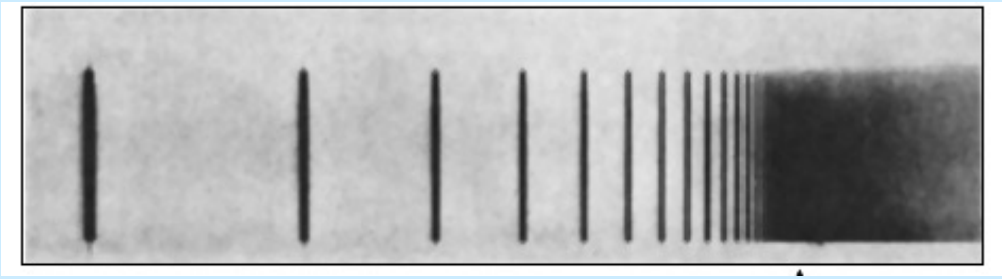




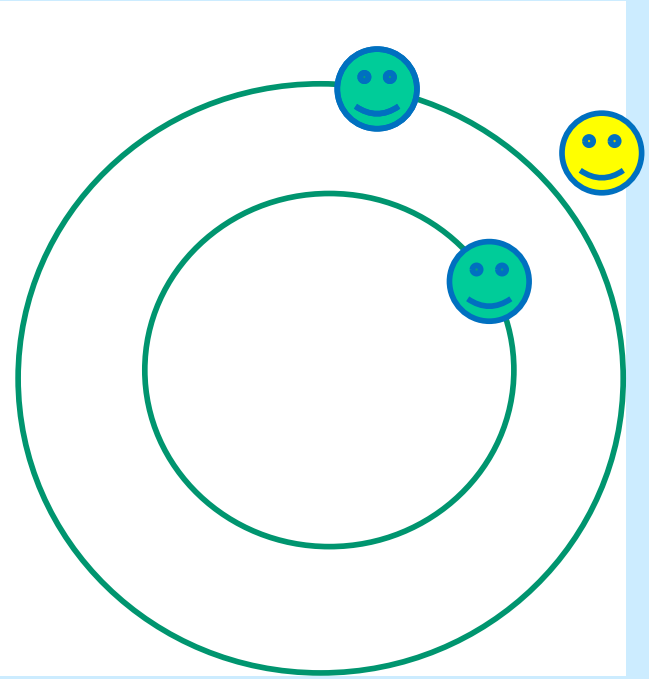
躍遷如果是一個連續地過渡的過程，必然放出連續的光譜！



實驗上卻只觀察到極細的譜線。



極細的譜線顯示躍遷是沒有過程的



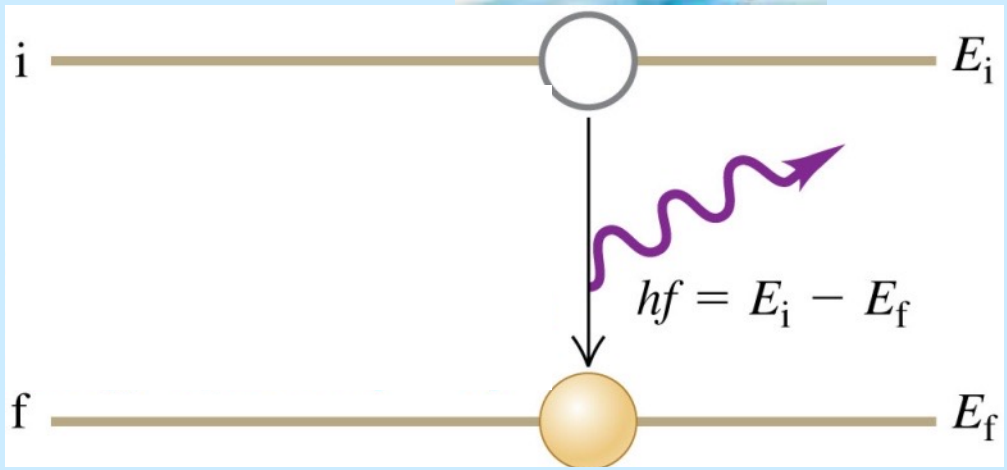
這躍遷是一個量子的，非連續性的，跳躍！

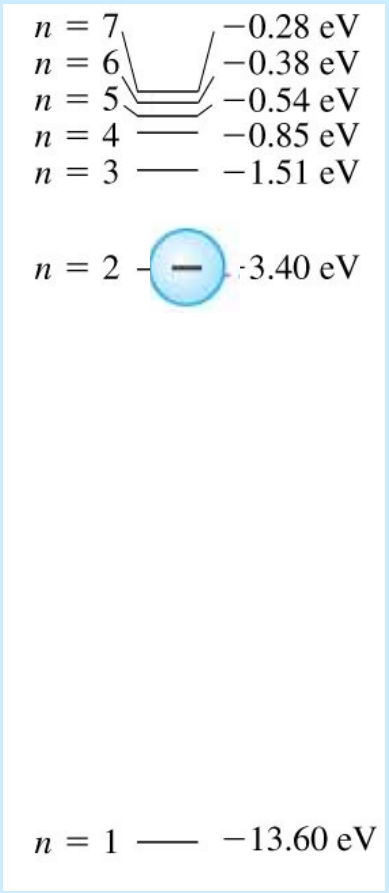
躍遷的過程如何描述？兩個軌道之間是禁止區，

那麼如何從一個軌道跳到另一個軌道而不會踏到禁止區？

躍遷沒有過程，我們將沒有過程的細節來決定這躍遷何時發生，要到那兒去。

躍遷的終點與時間只能由起始條件決定！



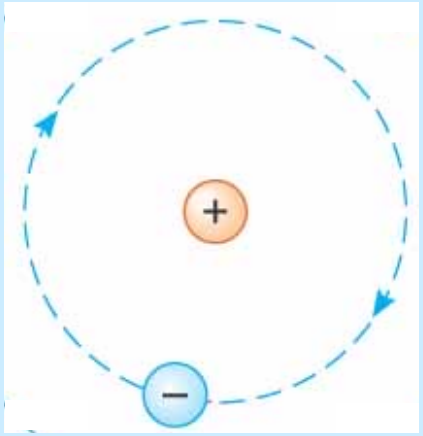


可是，由相同的激態出發，起始條件是完全相同的！

電子在原子中處於離散的能態，

任意兩顆電子，若處於原子內的同樣狀態，將完全相同。

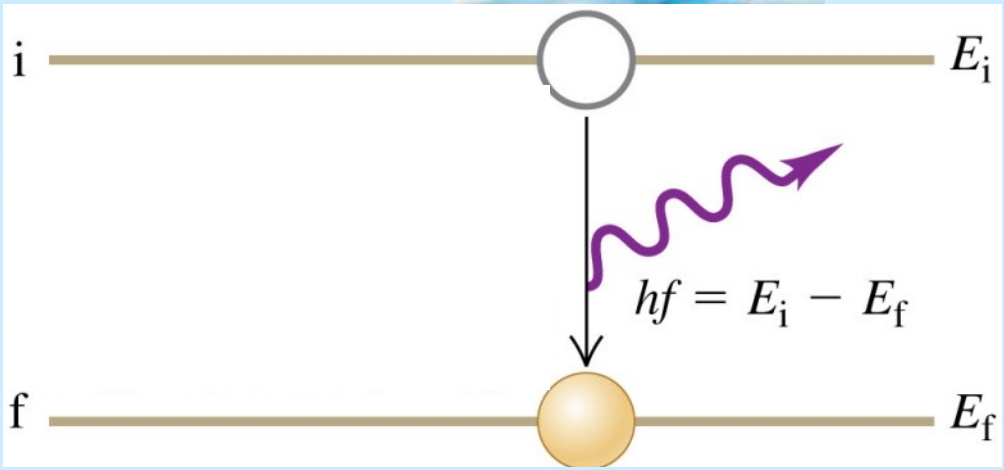
這類似數位的1與0，所有的 1 都是完全相同。



古典的電子在原子中處於連續的軌道，

軌道的大小可以連續的微調，起始條件可以有細微差異。

沒有任何兩顆電子的狀態是完全相同的。



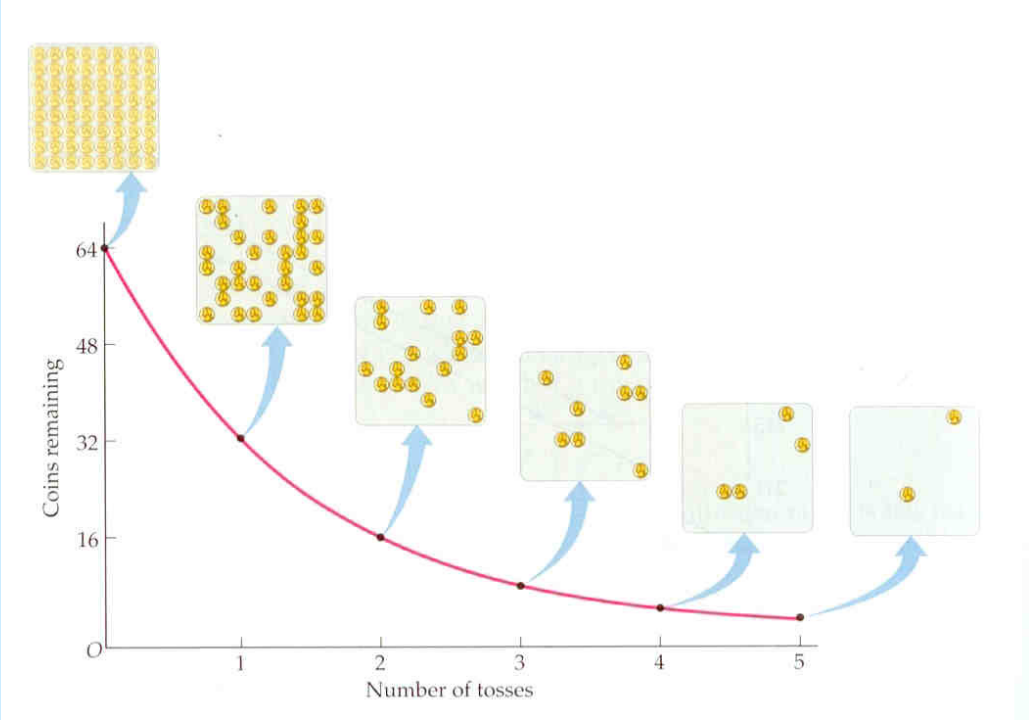
處於同樣軌道的電子，狀態完全相同，照理說就只能在同時開始躍遷！

實驗上應該看到一群同樣激發原子的向下躍遷是同時發生。

但事實是：觀測一大群已激發的原子：

經過時間t後尚未躍遷的數量是時間t的指數函數 $N = N_0 e^{-\lambda t}$

有的躍遷得快，有的躍遷得慢！



以上的觀測等於是重複一個完全相同的實驗許多次。

而結果顯示，完全相同的實驗，所得的結果不會一樣。

如此的話，面對單一一顆激發原子，我們是無法預測它何時向下躍遷的！

農場的每一株菜都不同：即使一樣品種的菜，還是有先天與後天的差異。

但每一個激發原子都是一模一樣的，無從分辨，

如此的話，面對單一一顆激發原子，我們是無法預測它何時向下躍遷的！

科學的預測確定性受到前所未見的威脅！

妙的是，我們也不是完全無法做預測。

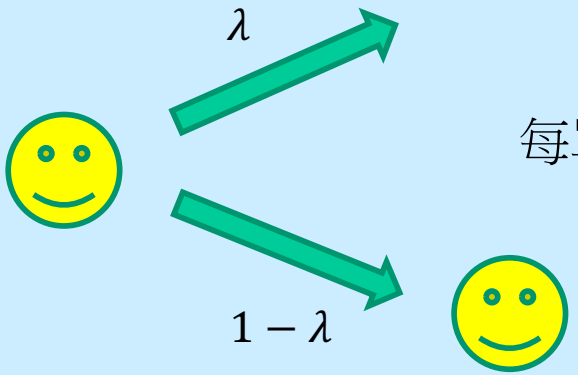
實驗結果顯示：未躍遷原子的數目隨時間而指數遞減： $N = N_0 e^{-\lambda t}$

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

λN 即是每秒躍遷發生的次數!

觀察N個原子，每秒有λN次躍遷。

根據機率理論：λ 就是一個激發原子每秒發生躍遷的機率!



每單位時間躍遷機率為 λ

我們無法預測單一一顆激發原子何時及是否躍遷，但能預測它躍遷的機率。

電子 Electron

e^-

我們對電子作為一個終極的牛頓粒子寄予厚望

但光譜及原子結構的實驗結果，顯然不支持這樣的期待。

電子不是單純的牛頓力學的粒子！

更糟的是它可能是一隻特洛伊木馬！

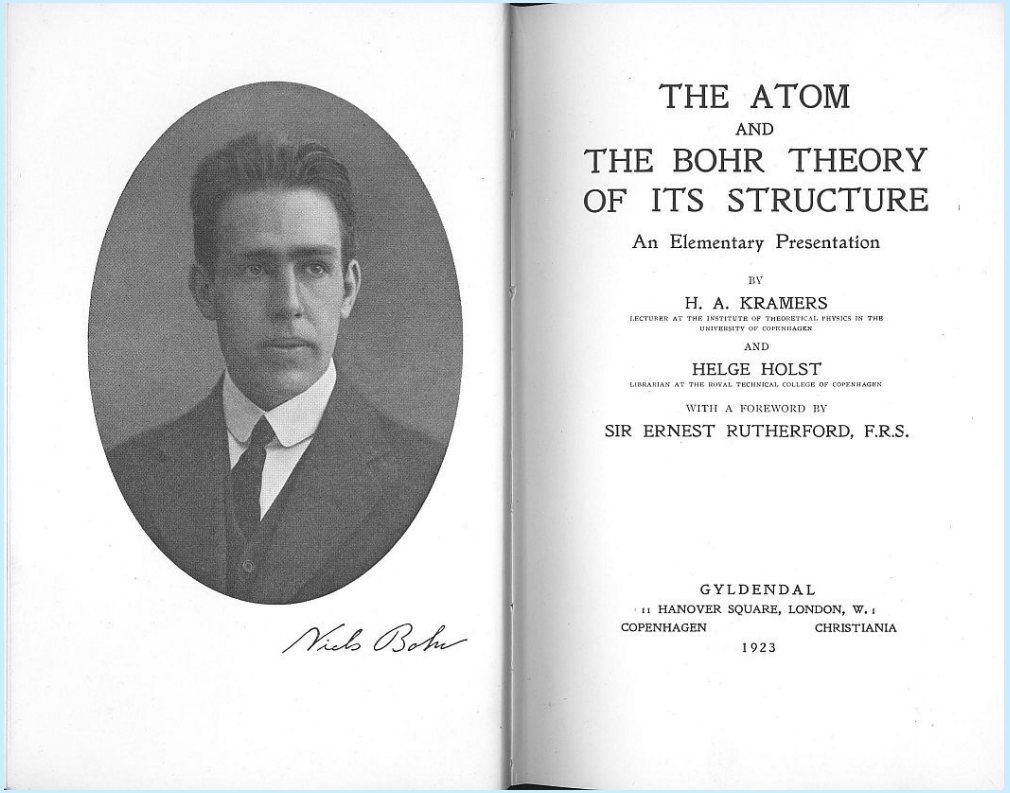
量子不確定性的敵人可能藉此入侵！

科學的因果原則受到前所未見的威脅！

當時的教科書是這樣描述量子物理：1923

It has been necessary in many respects to grope in the dark, guided in part by the experimental results and in part by various assumptions, often very arbitrary.

量子物理如在黑暗中摸索，
能憑藉的就是實驗結果的導引，偶而參考各式各樣的假設，
這些假設大部分是沒有太大的原因，非常隨意的。



THE ATOM
AND
THE BOHR THEORY
OF ITS STRUCTURE

An Elementary Presentation

BY

H. A. KRAMERS
LECTURER AT THE INSTITUTE OF THEORETICAL PHYSICS IN THE UNIVERSITY OF COPENHAGEN

AND

HELGE HOLST
LIBRARIAN AT THE ROYAL TECHNICAL COLLEGE OF COPENHAGEN

WITH A FOREWORD BY
SIR ERNEST RUTHERFORD, F.R.S.

GYLDENDAL
11 HANOVER SQUARE, LONDON, W. 1
COPENHAGEN CHRISTIANIA
1923

新的量子世界，本來就應該有全新的、不可置信的、impossible的觀念，

Alice laughed.
“There‘s no use trying,” she said: “one can’t believe impossible things.”

“I dare say you haven‘t had much practice,” said the Queen. “When I was your age, I always did it for half-an-hour a day. Why, sometimes I’ve believed as many as six impossible things before breakfast” (Lewis 127).

Quantum Wonderland

1920波爾在哥本哈根創立了Niles Bohr Institute，成為量子物理發展的中心！

一個接著一個謎一般的新理論在這裡誕生！

1929

新思想的堅兵

1930

1933

1936

革命的前鋒！

Heisenberg and Pauli

漸漸有人了解，古典的物理已經到達極限。

新的時代已經來臨，量子現象需要全新的物理與力學來描述。

Max Born 波恩1924 über Quantenmechanik (About Quantum Mechanics)

Über Quantenmechanik.

Von **M. Born** in Göttingen.

(Eingegangen am 13. Juni 1924.)

Die Arbeit enthält einen Versuch, den ersten Schritt zur Quantenmechanik der Kopplung aufzustellen, welcher von den wichtigsten Eigenschaften der Atome (Stabilität, Resonanz für die Sprungfrequenzen, Korrespondenzprinzip) Rechenschaft gibt und in natürlicher Weise aus den klassischen Gesetzen entsteht. Diese Theorie enthält die Dispersionsformel von Kramers und zeigt eine enge Verwandtschaft zu Heisenbergs Formulierung der Regeln des anomalen Zeemaneffekts.

Einleitung. Das Versagen der Quantentheorie in allen Fällen, wo es sich um Bewegungen mehrerer Elektronen handelt (z. B. beim Helium), ist schon mehrfach darauf zurückgeführt worden, daß dabei auf jedes Elektron ein Wechselfeld wirkt, dessen Frequenz von derselben Größenordnung ist wie bei einer Lichtwelle. Da man nun weiß, daß die Atome auf Lichtwellen unter Umständen gänzlich „unmechanisch" reagieren (nämlich zu Quantensprüngen angeregt werden), so wird man auch nicht erwarten dürfen, daß die Wechselwirkung zwischen Elektronen desselben Atoms nach den Gesetzen der klassischen Mechanik erfolgt; damit wird die Anwendung der durch Quantenregeln ergänzten klassischen Störungstheorie zur Berechnung der stationären Bahnen hinfällig. Solange man die Gesetze der Einwirkung des Lichtes auf Atome, also den Zusammenhang der Dispersion mit dem Atombau und den Quantensprüngen, nicht kennt, wird man erst recht über die Gesetze der Wechselwirkung zwischen mehreren Elektronen eines Atoms im Dunkeln sein.

In neuerer Zeit ist nun aber gerade auf diesem Gebiete des Zusammenhanges von Strahlung und Atombau ein wesentlicher Fortschritt durch Bohr, Kramers und Slater[1]) erzielt worden. Dieser besteht meiner Meinung nach vor allem darin, daß die klassische Optik wieder in hohem Maße zu ihrem Rechte kommt. Die Fruchtbarkeit dieser Ideen hat sich auch darin gezeigt, daß es Kramers[2]) gelungen ist, eine Dispersionsformel aufzustellen und zu begründen, die allen Anforderungen der Quantentheorie, vor allem dem Korrespondenzprinzip, genügt.

Bei dieser Sachlage kann man daran denken, ob es nicht möglich ist, die von Kramers so erfolgreich auf die Wechselwirkung zwischen Lichtfeld und Leuchtelektron angewandten Überlegungen sinngemäß auf

[1]) N. Bohr, H. A. Kramers und J. C. Slater, ZS. f. Phys. **24**, 69, 1924.
[2]) H. A. Kramers, Nature **113**, 673, Nr. 2845, 10. Mai 1924.

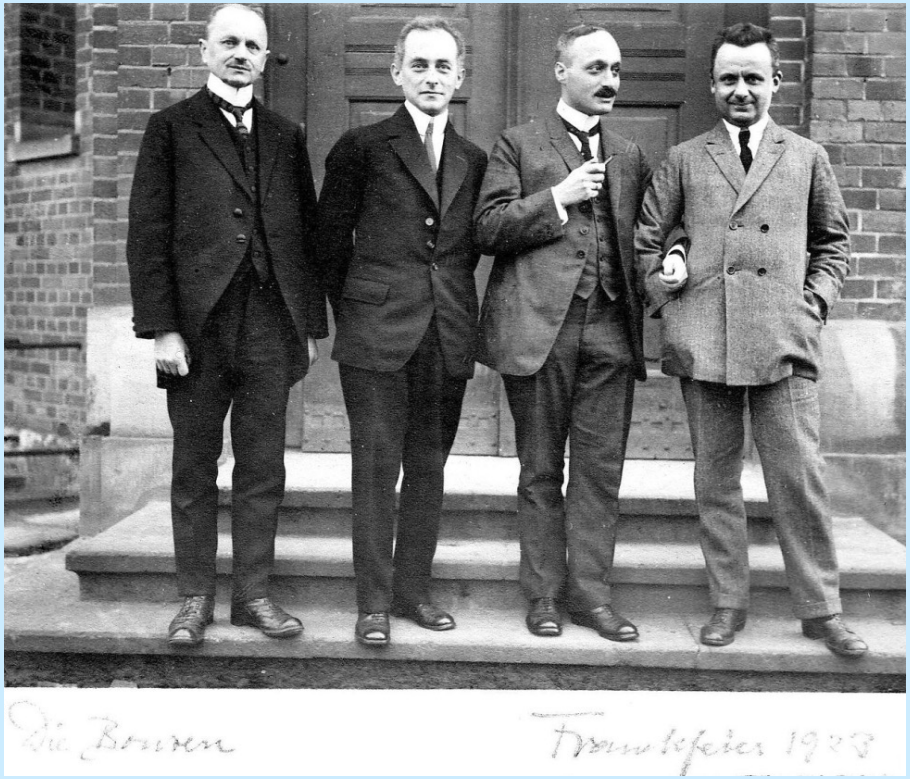
This paper contains an attempt to make a first step towards a quantum theory…..

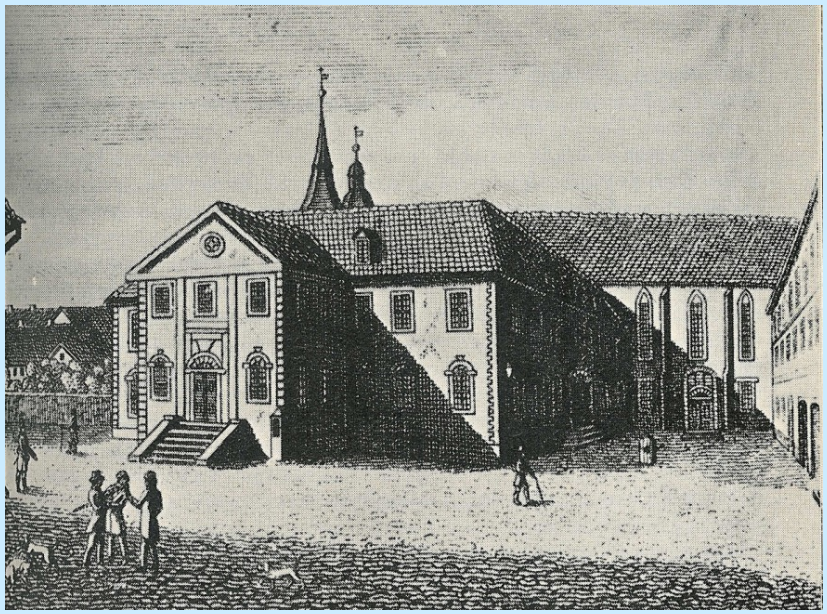
這篇文章是嘗試走向量子理論的第一步….

序言

Max Born 波恩1882-1970

University of Göttingen





但老一輩的物理學家不希望看到古典的物理原則被推翻，

更加厭惡這些革命新理論拼拼湊湊的虛浮與含混！

Bohr’s new theory is “Quite artificial. I would rather be a cobbler or a casino worker than a physicist if this is where physics is headed.

波爾的新理論實在非常人工而做作。如果物理是朝著這個方向發展的話，

我寧可當個修補的鞋匠，或是在輕浮的賭場工作，也不要當物理學家。

Einstein to Born

這是最壞的時代，這是最好的時代。1915-1924

對革命派，這正是大好機會！

舊觀念必須打倒，革命已無可避免！

沒有人能了解為什麼波爾模型會是對的！

但新的神秘世界使人非常興奮！

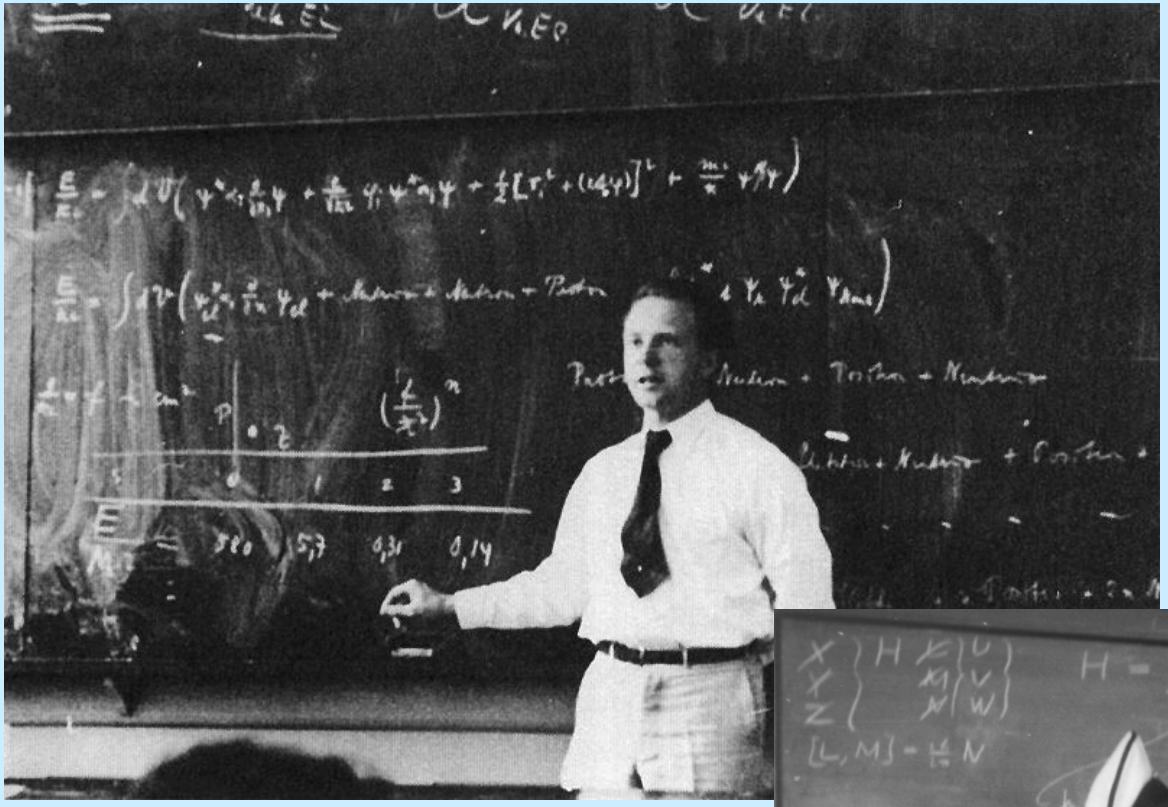
革命的前鋒！

Heisenberg and Pauli

沒有比他們更不同的了

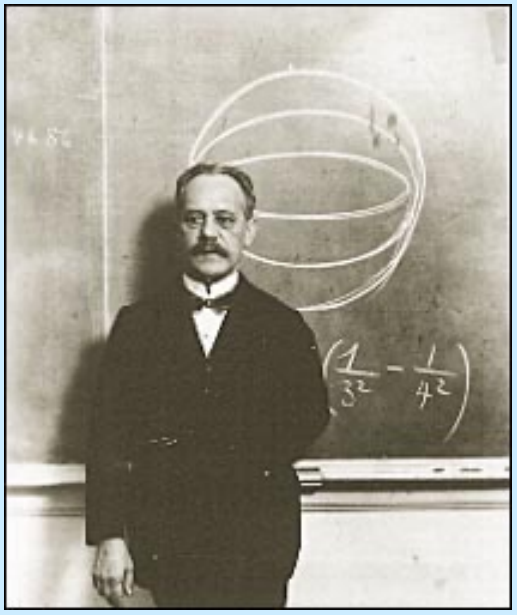
Werner Heisenberg 1901-1976 海森堡

Wolfgang Pauli 1900-1958 包立



Scanned at the American
Institute of Physics

Heisenberg與Pauli一樣來自一個學者家庭。



Heisenberg與Pauli一起來到 U of Munich上大學。

這時還是大學生的Pauli已經是為深奧的廣義相對論寫回顧review的成熟的天才。

海森堡卻極度生嫩，但也因此毫無包袱、毫無顧忌。

It is much easier if one does not know a lot and is not too familiar with classical physics. You have a decided advantage there, but then lack of knowledge is no guarantee of success.

Pauli to Heisenberg,

有時懂得少一點，做起學問來反而容易，在這一點上，你就佔了優勢！

當然啦，反過頭來講，無知也不保證成功。

二十歲的年輕人成為進步的主要動力！

Knabenphysik (**boy-physics**).

Physics is now very confused again, anyway it's too difficult for me and I wish I am a movie comedian and had never heard of physics. I only hope that Bohr will save us with some new idea. Pauli

Now everything is in Heisenberg's hands, to find a way out of the difficulties. Bohr

Heisenberg 嘗試用革命性的新想法來解決原子物理的問題！

革命的基本原則就是懷疑揚棄所有舊觀念！

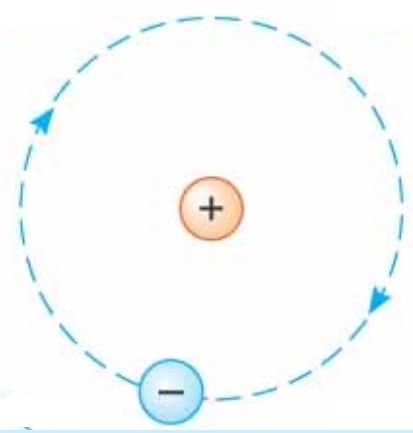
1925

如何革命? 如何揚棄舊觀念？

古典物理認定電子是一個牛頓粒子，

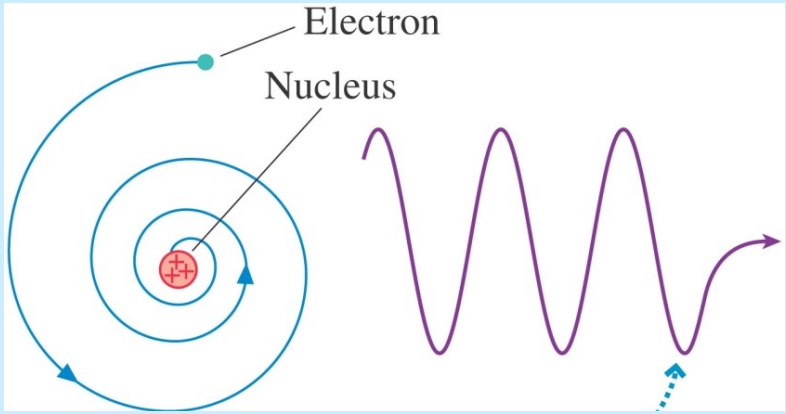
因此電子一直有位置這個性質，以這性質可以畫出電子軌跡：

這似乎是先天自明的。



可是原子中的電子的軌道從未被觀察到過!

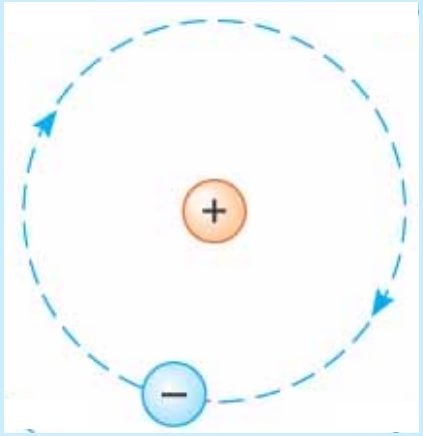
只有可觀察的才算數！所以首先要放棄電子軌跡的概念！

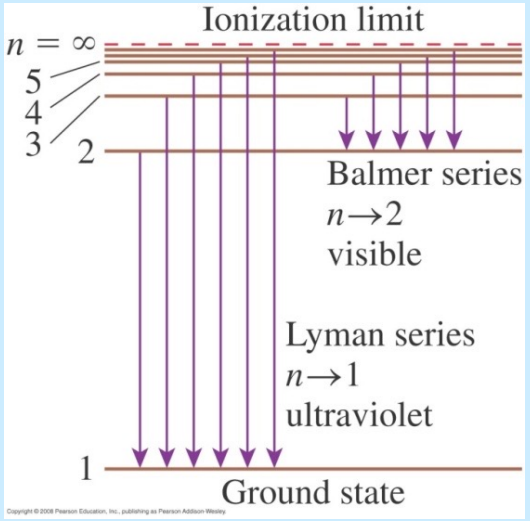


如此原子中的電子並沒有所謂軌跡！

自然也就沒有釋放電磁波的問題！

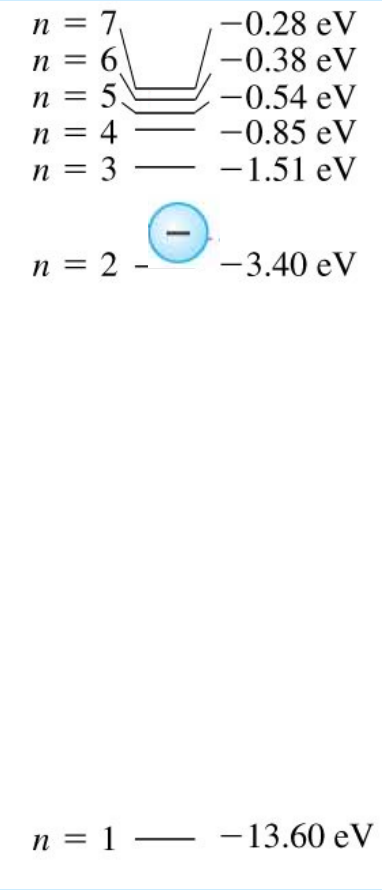
原子中的電子唯一可觀察的是能階之間的躍遷！

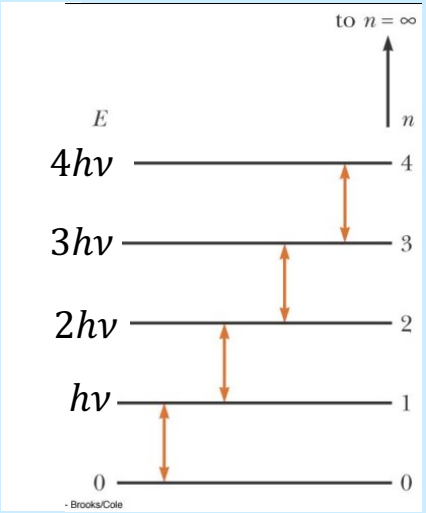




從原子中的電子出發，來了解電子，先暫時忘記自由電子，

暫時捨棄無法觀察的位置。重新以可觀察的能階來定義”原子中的電子”！

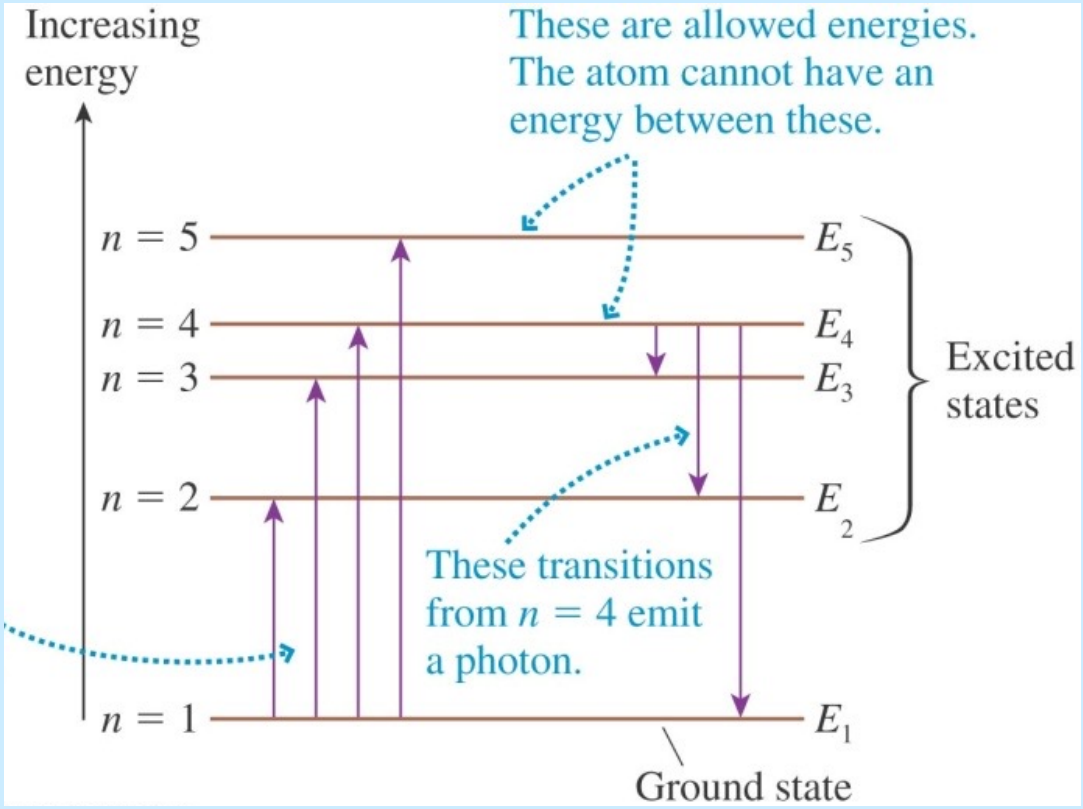




對海森堡來說，一系列的能階就是討論原子中電子的唯一出發點！

無人理會時（無作用時），就留在穩定的能階上！

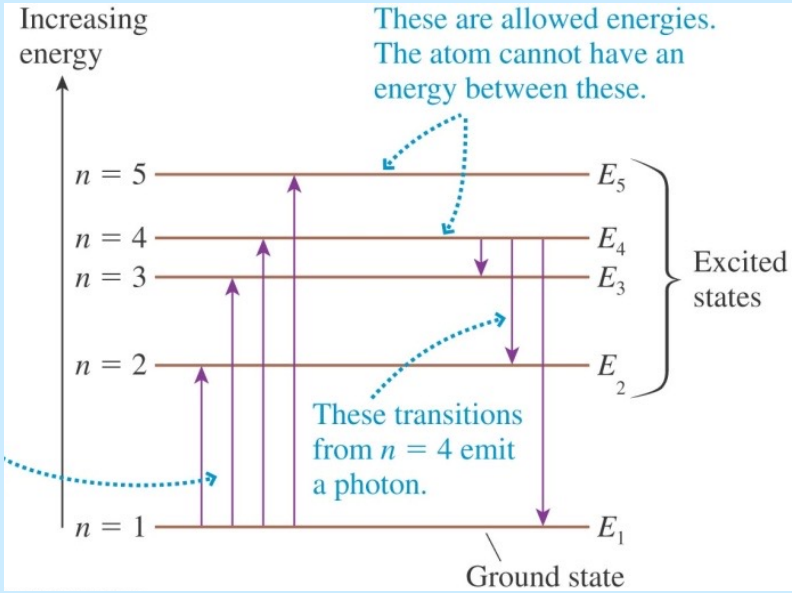
有人打擾時(觀測時)，就會發生躍遷！就可以被觀測到！



如果由可觀察量出發，躍遷就成為量子物理的觀測量的核心！

那我們如何描述躍遷、以及躍遷時的觀測量呢？

描述躍遷，就如同描述一個火車旅程，有起點有終點。



而描述或討論火車旅程時，就需要如價格表或里程表這樣的表格：

商務車廂　標準車廂

車站	台北	板橋	桃園	新竹	台中	嘉義	台南	左營
台北	-	$ 260	$ 440	$ 640	$ 1,250	$ 1,820	$ 2,230	$ 2,440
板橋	$ 40	-	$ 400	$ 590	$ 1,210	$ 1,780	$ 2,180	$ 2,390
桃園	$ 160	$ 130	-	$ 400	$ 1,010	$ 1,580	$ 1,990	$ 2,200
新竹	$ 290	$ 260	$ 130	-	$ 820	$ 1,390	$ 1,790	$ 2,000
台中	$ 700	$ 670	$ 540	$ 410	-	$ 770	$ 1,180	$ 1,390
嘉義	$ 1,080	$ 1,050	$ 920	$ 790	$ 380	-	$ 620	$ 820
台南	$ 1,350	$ 1,320	$ 1,190	$ 1,060	$ 650	$ 280	-	$ 410
左營	$ 1,490	$ 1,460	$ 1,330	$ 1,200	$ 790	$ 410	$ 140	-

								土場
							濁水	4.5 20
						牛鬪	3.5 16	8.0 32
					清水	1.5 5	5.0 20	9.5 40
				天送埤	2.1 12	3.6 16	7.1 32	11.6 48
			三星	2.2 12	4.3 20	5.8 24	9.3 40	13.8 56
		二萬五	2.6 12	4.8 20	6.9 28	8.4 36	11.9 48	16.4 68
	大洲	2.7 12	5.3 24	7.5 32	9.6 40	11.1 48	14.6 60	19.1 80
歪歪	1.8 8	4.5 20	7.1 32	9.3 40	2.4 48	12.9 52	16.4 68	20.9 84
竹林	1.9 8	3.7 16	6.4 28	9.0 36	11.2 48	13.3 56	14.8 60	18.3 76	22.8 92

羅東森林鐵道各站里程暨票價表〈數字上方為公里數；下方為票價〉

縣道186號線

維新0K+000(省道17號線201K+900)

1.961	本洲1K+961								
5.621	3.660	岡山5K+621(台19甲線68K+100)							
6.491	4.530	0.870	劉厝6K+491(介壽西路交叉口)						
7.040	5.079	1.419	0.549	岡山7K+040(舊省道交叉路口)					
10.000	8.039	4.379	3.509	2.960	瓊林10K+850(瓊興路交叉口)				
14.250	12.289	8.629	7.759	7.210	4.250	燕巢14K+250(中興路交叉口)			
18.343	16.382	12.722	11.852	11.303	8.343	4.093	鳳山厝18K+343		
19.450	17.489	13.829	12.959	12.410	9.450	5.200	1.107	大社19K+450	
23.450	21.489	17.829	16.959	16.410	13.450	9.200	5.107	4.000	仁武23K+450
34.074	32.113	28.453	27.583	27.034	24.074	19.824	15.731	14.624	10.624	大樹34K+074(台21線291K+223)

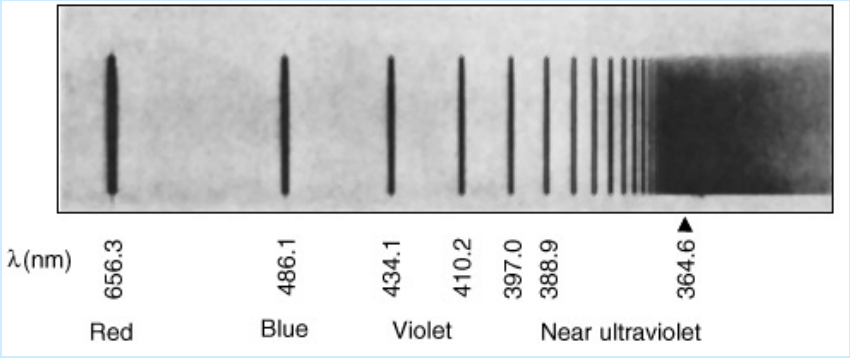
縣道186號甲線

大社0K+000

12.634	姑婆寮12k+634

商務車廂　標準車廂

車站	台北	板橋	桃園	新竹	台中	嘉義	台南	左營
台北	-	$ 260	$ 440	$ 640	$ 1,250	$ 1,820	$ 2,230	$ 2,440
板橋	$ 40	-	$ 400	$ 590	$ 1,210	$ 1,780	$ 2,180	$ 2,390
桃園	$ 160	$ 130	-	$ 400	$ 1,010	$ 1,580	$ 1,990	$ 2,200
新竹	$ 290	$ 260	$ 130	-	$ 820	$ 1,390	$ 1,790	$ 2,000
台中	$ 700	$ 670	$ 540	$ 410	-	$ 770	$ 1,180	$ 1,390
嘉義	$ 1,080	$ 1,050	$ 920	$ 790	$ 380	-	$ 620	$ 820
台南	$ 1,350	$ 1,320	$ 1,190	$ 1,060	$ 650	$ 280	-	$ 410
左營	$ 1,490	$ 1,460	$ 1,330	$ 1,200	$ 790	$ 410	$ 140	-



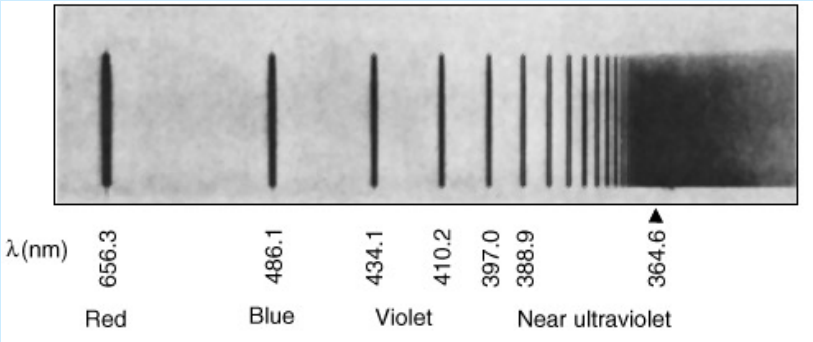
收集電子躍遷時所放出的光的頻率，就形成一個表格：

$$\begin{pmatrix} \nu_{11} & \nu_{12} & \nu_{13} & \cdots \\ \nu_{21} & \nu_{22} & \nu_{23} & \cdots \\ \nu_{31} & \nu_{32} & \nu_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

ν_{nm}

這就是一個可觀察的量。就是光譜線的頻率！

光譜線的光的強度也可以測量！



光譜線的光強度也應該可以寫成一個表格：

$$a = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

a_{nm} n態到m態的躍遷強度

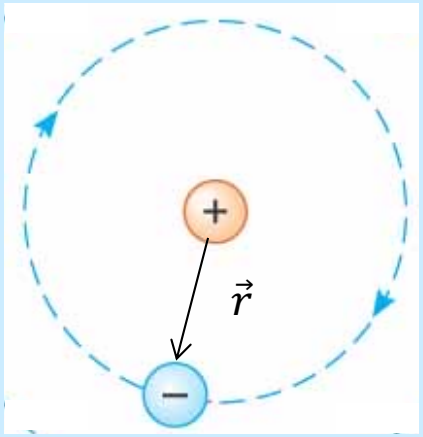
這就十分有趣了！

因為在電磁學中，一個電荷發光的強度，正比其電偶極矩(的時間兩次微分)：

$a \propto p$　　$\vec{p} = e \cdot \vec{r}$

而電偶極矩又正比於位置，因此光譜線光強度就正比於電子的位置：

$a \propto r$



測量躍遷的強度a，就等同測量電子的位置！

如果a是一個表格，或許電子位置r不是完全沒有意義，只是不是單純的數。

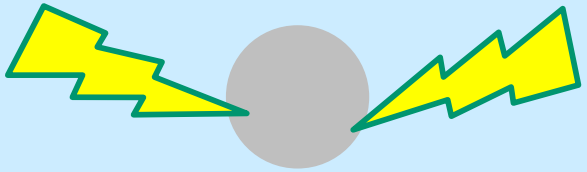
而是：位置是一個表格！

對原子中電子唯一的觀察，就是以電磁波的吸收與放射來探測電子

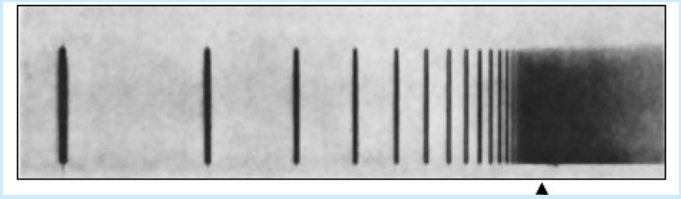
光譜線光強度就正比於電子的位置： $a \propto r$

$$a = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

E, B

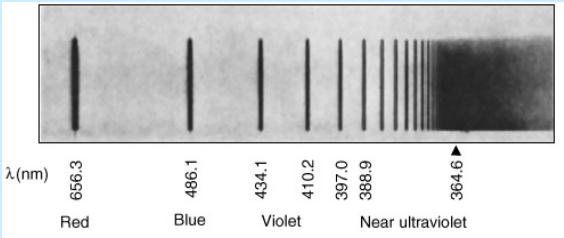


光譜線的強度是一個表格：



電子位置自然也是一個表格！

$$x = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} & \cdots \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} & \cdots \\ x_{31} & x_{32} & x_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

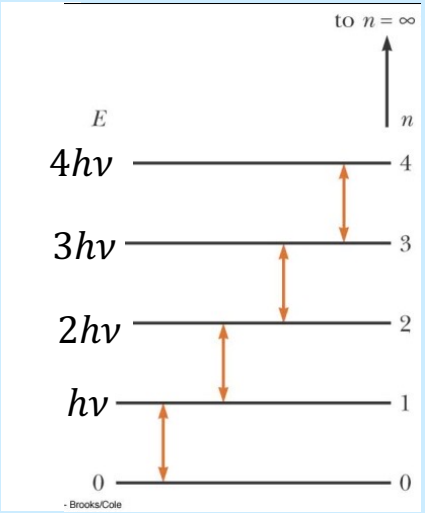


於是，我們可以由一個可觀測量，重新定義電子的位置，它是表格。

海森堡大膽假設：

$$x = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} & \cdots \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} & \cdots \\ x_{31} & x_{32} & x_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

位置是一個表格！



$$p = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & \cdots \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} & \cdots \\ p_{31} & p_{32} & p_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

動量也是一個表格！

以能階的量子數為排列的足標，所有電子性質的物理量都是表格！

電子位置，動量都是表格！　這的確很酷！

原子內電子的位置與動量反正無法直接觀察。

但由位置與動量算出來的能量卻是可觀察的！

表格如何計算？如何從電子的位置與動量表格算出電子的能量呢？

海森堡從最簡單的力學問題出發：簡諧振盪器、量子彈簧！

$E = \frac{p \cdot p}{2m} + \frac{1}{2} kx \cdot x$　表格怎麼乘？

在迷惑中，又發作嚴重的花粉熱，1925夏天Heisenberg逃到Helgoland島！

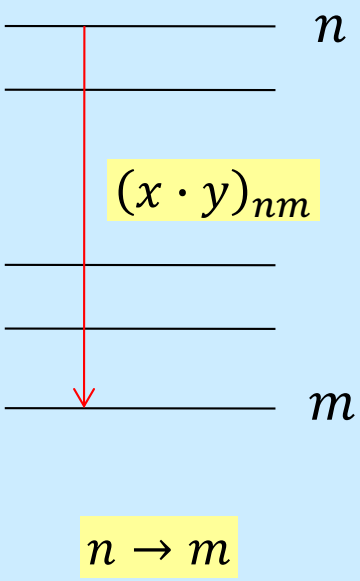
也許是自然的海風，也許是文學的催化。

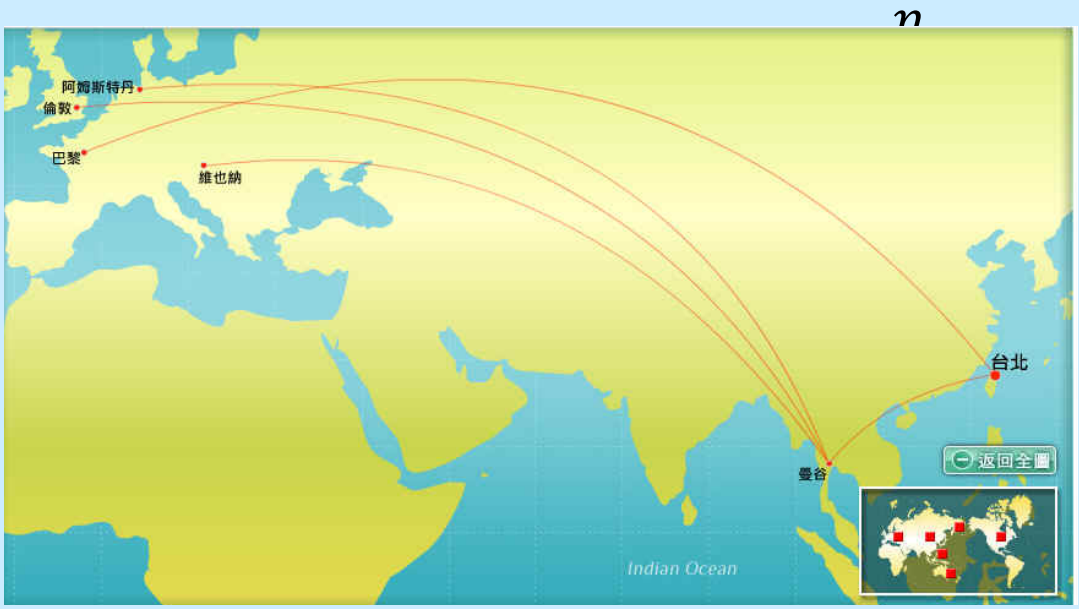
海森堡漸漸猜到了一個可能的表格的乘法！

考慮兩表格x、 y的乘積$x \cdot y$表格的一個元素：

$(x \cdot y)_{nm}$　這個 $x \cdot y$表格的元素對應n態到m態的躍遷。

若要將它拆成兩個表格x、 y的元素的乘積，最自然的方法：



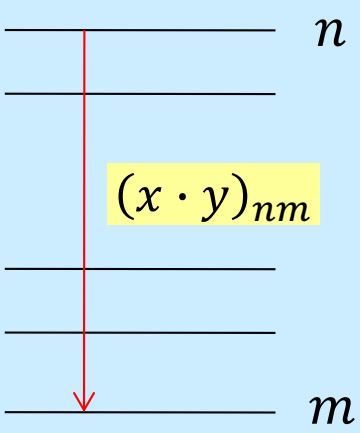


就是轉乘：找一個中繼站，分兩段來完成躍遷如下：

$$(x \cdot y)_{nm} = (x)_{nk} \cdot (y)_{km}$$

考慮兩表格x、 y的乘積$x \cdot y$表格的一個元素：

$(x \cdot y)_{nm}$ 若要將它拆成兩個表格x、 y的元素的乘積，最自然的方法：

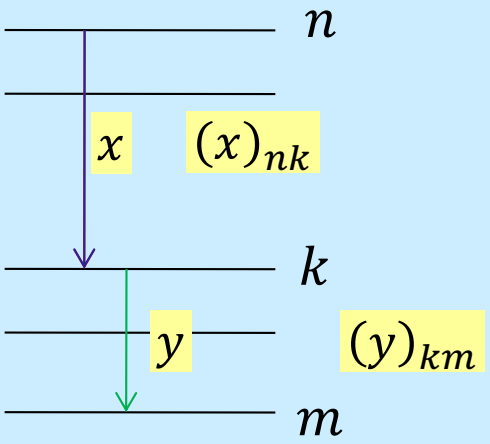


$n \to m$

$(x \cdot y)_{nm} = (x)_{nk} \cdot (y)_{km}$

$\sum_k$

任意 k

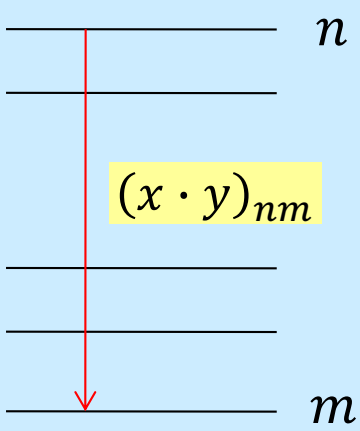


$\sum_k$ $n \to k, k \to m$

中繼站可以任意，必須加總所有可能！

$$(x \cdot y)_{nm} = \sum_k (x)_{nk} \cdot (y)_{km}$$

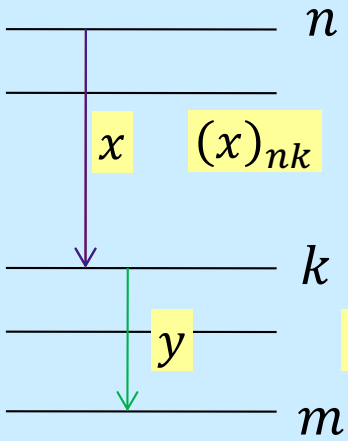
兩個表格的乘法：



$n \to m$

$\sum_k$

任意 k



$\sum_k$

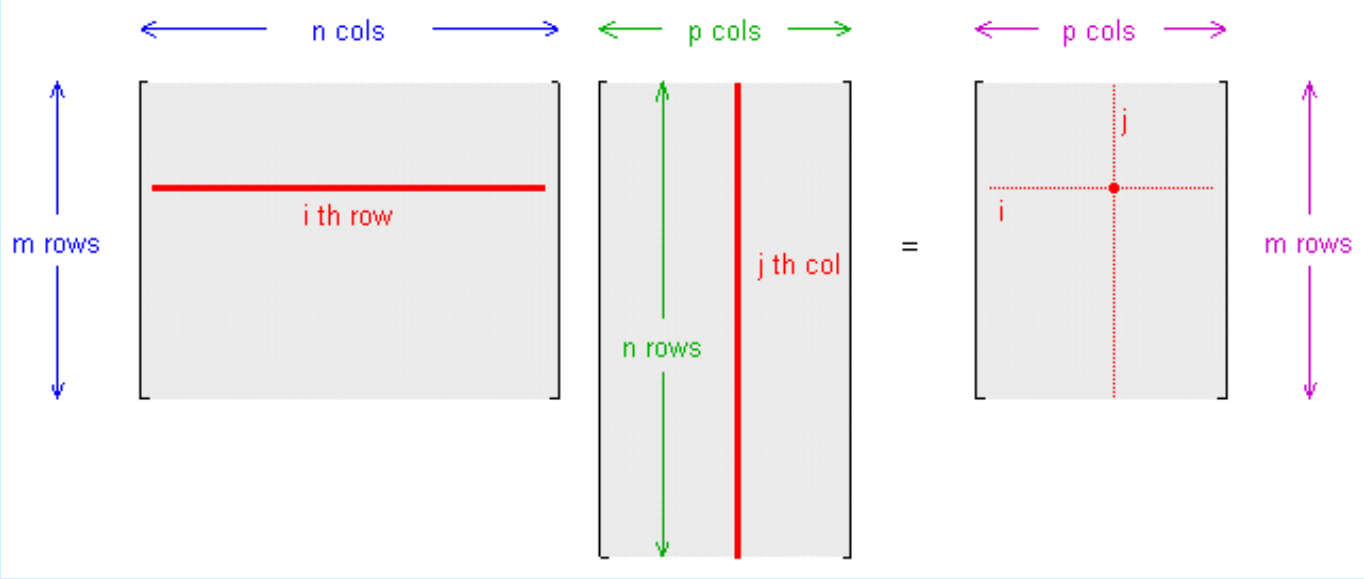
$n \to k, k \to m$

$$(A \cdot B)_{nm} = \sum_k (A)_{nk} \cdot (B)_{km}$$

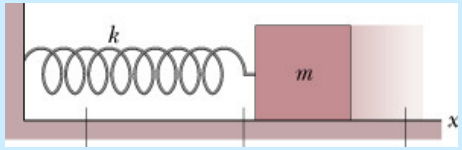
$$(A \times B)_{32} = a_{31} \cdot b_{12} + a_{32} \cdot b_{22} + a_{33} \cdot b_{32} + \cdots = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} & \cdots \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} & \cdots \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

$$\underset{3\times 4 \text{ matrix}}{\begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & 2 & 3 & 4 \end{bmatrix}} \underset{4\times 5 \text{ matrix}}{\begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & c & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & d & \cdot \end{bmatrix}} = \underset{3\times 5 \text{ matrix}}{\begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & x_{3,4} & \cdot \end{bmatrix}}$$

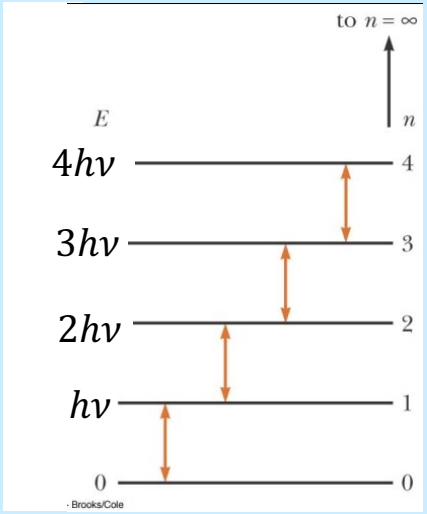
$$x_{3,4} = (1,2,3,4)\cdot(a,b,c,d) = 1\times a + 2\times b + 3\times c + 4\times d.$$



將表格的乘法，運用於量子彈簧的能量計算！



$$E = \frac{p \cdot p}{2m} + \frac{1}{2} kx \cdot x$$



以能階的量子數為排列的足標，

$$x = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} & \cdots \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} & \cdots \\ x_{31} & x_{32} & x_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

位置是一個表格！

$$p = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & \cdots \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} & \cdots \\ p_{31} & p_{32} & p_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

動量也是一個表格！

$$(A \cdot B)_{nm} = \sum_k (A)_{nk} \cdot (B)_{km}$$

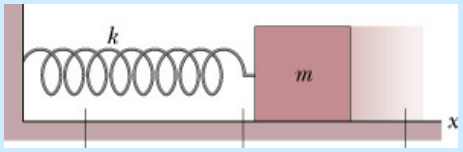
再於結果代入量子化條件：

$$\oint dx \cdot p = nh$$

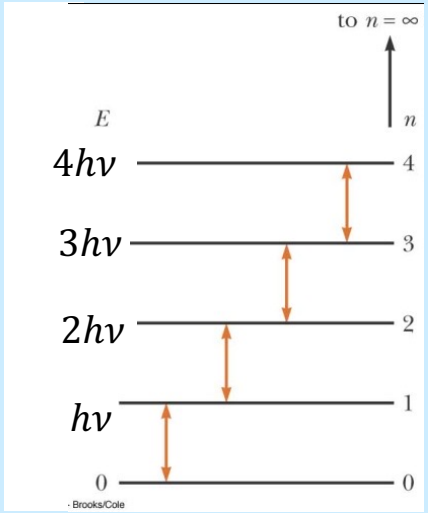
在一天的深夜裡，海森堡用這種方法去計算一個簡諧振盪器的能量，

結果發現能量的表格只有位於對角線的元素不為零，

而且其值就剛好就是Planck所假設的量子化能量值：

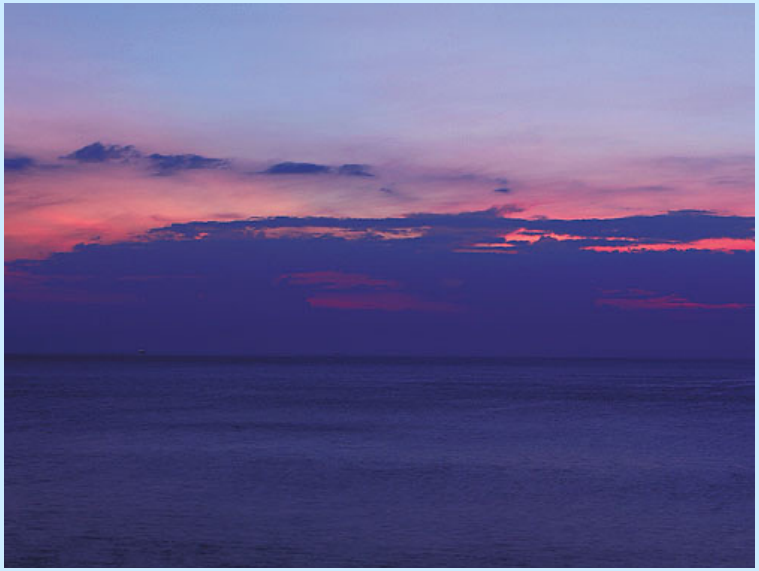


$$E = \frac{p \cdot p}{2m} + \frac{1}{2}kx \cdot x = \begin{pmatrix} h\nu & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 2h\nu & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 3h\nu & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$



電子位置，動量都是表格！ ➡ 能量是量子化的！

能量量子化，這個展開量子革命的第一個的謎，現在可以被計算推導出來！



量子力學的革命正式展開！

量子物理的數學第一次被正確的寫下來！

Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen.

Von **W. Heisenberg** in Göttingen.

(Eingegangen am 29. Juli 1925.)

In der Arbeit soll versucht werden, Grundlagen zu gewinnen für eine quantentheoretische Mechanik, die ausschließlich auf Beziehungen zwischen prinzipiell beobachtbaren Größen basiert ist.

Bekanntlich läßt sich gegen die formalen Regeln, die allgemein in der Quantentheorie zur Berechnung beobachtbarer Größen (z. B. der Energie im Wasserstoffatom) benutzt werden, der schwerwiegende Einwand erheben, daß jene Rechenregeln als wesentlichen Bestandteil Beziehungen enthalten zwischen Größen, die scheinbar prinzipiell nicht beobachtet werden können (wie z. B. Ort, Umlaufszeit des Elektrons), daß also jenen Regeln offenbar jedes anschauliche physikalische Fundament mangelt, wenn man nicht immer noch an der Hoffnung festhalten will, daß jene bis jetzt unbeobachtbaren Größen später vielleicht experimentell zugänglich gemacht werden könnten. Diese Hoffnung könnte als berechtigt angesehen werden, wenn die genannten Regeln in sich konsequent und auf einen bestimmt umgrenzten Bereich quantentheoretischer Probleme anwendbar wären. Die Erfahrung zeigt aber, daß sich nur das Wasserstoffatom und der Starkeffekt dieses Atoms jenen formalen Regeln der Quantentheorie fügen, daß aber schon beim Problem der „gekreuzten Felder“ (Wasserstoffatom in elektrischem und magnetischem Feld verschiedener Richtung) fundamentale Schwierigkeiten auftreten, daß die Reaktion der Atome auf periodisch wechselnde Felder sicherlich nicht durch die genannten Regeln beschrieben werden kann, und daß schließlich eine Ausdehnung der Quantenregeln auf die Behandlung der Atome mit mehreren Elektronen sich als unmöglich erwiesen hat. Es ist üblich geworden, dieses Versagen der quantentheoretischen Regeln, die ja wesentlich durch die Anwendung der klassischen Mechanik charakterisiert waren, als Abweichung von der klassischen Mechanik zu bezeichnen. Diese Bezeichnung kann aber wohl kaum als sinngemäß angesehen werden, wenn man bedenkt, daß schon die (ja ganz allgemein gültige) Einstein-Bohrsche Frequenzbedingung eine so völlige Absage an die klassische Mechanik oder besser, vom Standpunkt der Wellentheorie aus, an die dieser Mechanik zugrunde liegende Kinematik darstellt, daß auch bei den einfachsten quantentheoretischen Problemen an

"Everything is still vague and unclear to me, but it seems as if the electrons will no more move on orbits."

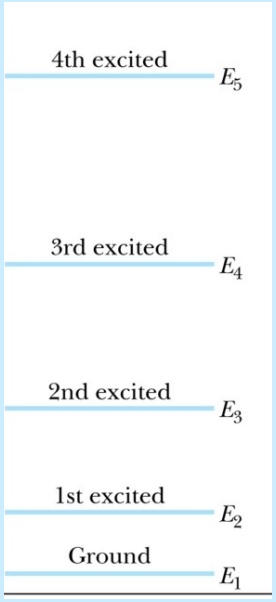
一切都還不清楚，

但至少原子中電子已經不再有軌道了。

The present paper seeks to establish a basis for theoretical quantum mechanics founded exclusively upon relationships between quantities which in principle are observable.

本文嘗試為量子力學建立一個基礎，

這個基礎完全植基於可觀測的物理量彼此的關係！



October 1925 Pauli 用表格法算出了氫原子能階。

Heisenberg's form completely avoids a mechanical-kinematic visualization of the motion of electrons! Pauli

海森堡的理論完全避免使用電子運動軌跡這一類視覺化的概念。

M. Born, Z. Phys. **34**, 858 **1925**

On Quantum Mechanics

M. Born

Received 1925

— — ◇ — —

Translation into English: *Sources of Quantum Mechanics*,
Ed. by B. L. van der Waerden, North Holland, Amsterdam (1967) 277.

— — ◇ — —

The recently published theoretical approach of Heisenberg is here developed into a systematic theory of quantum mechanics (in the first place for systems having one degree of freedom) with the aid of mathematical matrix methods. After a brief survey of the latter, the mechanical equations of motion are derived from a variational principle and it is shown that using Heisenberg's quantum condition, the principle of energy conservation and Bohr's frequency condition follow from the mechanical equations. Using the anharmonic oscillator as example, the question of uniqueness of the solution and of the significance of the phases of the partial vibrations is raised. The paper concludes with an attempt to incorporate electromagnetic field laws into the new theory.

但表格.....實在聽起來非常的業餘！

經驗與資歷有時還是有用的。

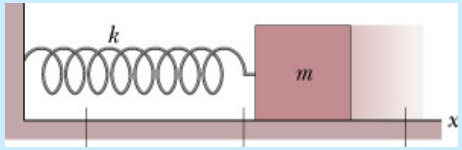
波恩指出表格就是矩陣！

海森堡發明的表格乘法就是矩陣乘法。

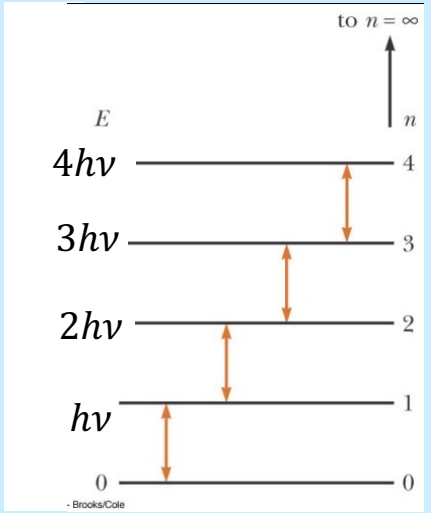
電子位置、動量及所有物理量都是矩陣！

矩陣力學 Matrix Mechanics

運用現代的符號：一樣以能階量子數n為足標。



量子簡諧振盪器的位置矩陣：



$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 1 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

動量矩陣：

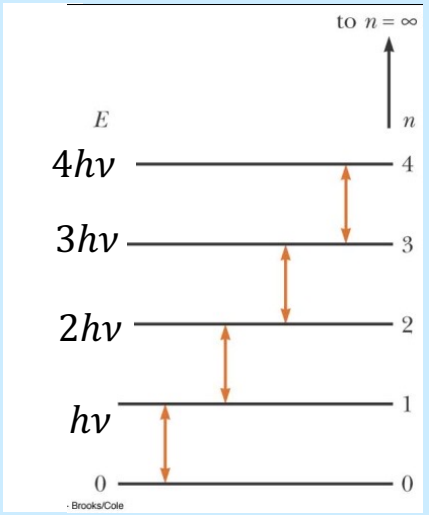
$$p = \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \begin{pmatrix} 0 & i & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ -i & 0 & i\sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & -i\sqrt{2} & 0 & i\sqrt{3} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & -i\sqrt{3} & 0 & i\sqrt{4} & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & -i\sqrt{4} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

注意它們都是Hermitian Matrices.

在何種意義上，這些物理量是矩陣呢？

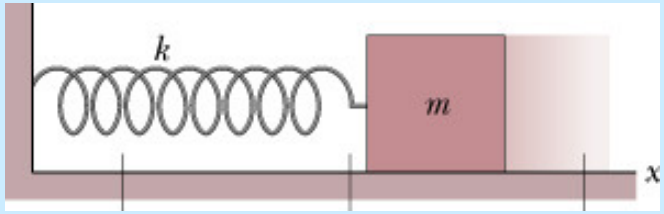
1. 能量矩陣與位置矩陣及動量矩陣保持古典物理中的代數關係！

$$E = \frac{p \cdot p}{2m} + \frac{1}{2} kx \cdot x = \begin{pmatrix} h\nu & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 2h\nu & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 3h\nu & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$



能量表格在以能階量子數為足標時是對角化的！

基底是能量矩陣的本徵向量Eigenvectors。



海：此電子的位置沒有意義，

但我們還是可以測量它的位置，

海：或許測量結果沒有確定值！

好，那我們就在特定狀態下，就電子位置作測量，將結果取平均值！

2. 測量物理量的平均值等於將物理量矩陣夾在兩個代表狀態的向量間：

以基態$n=1$為例：

$$\langle x\rangle=(1,0,0,0,0\cdots)\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\begin{pmatrix}0&1&0&0&0&\cdots\\1&0&\sqrt{2}&0&0&\cdots\\0&\sqrt{2}&0&\sqrt{3}&0&\cdots\\0&0&\sqrt{3}&0&0&\cdots\\0&0&0&0&0&\cdots\\\vdots&\vdots&\vdots&\vdots&\vdots&\ddots\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\\0\\\vdots\end{pmatrix}=0$$

在基態$n=1$測量位置的平均值，就是位置矩陣的11矩陣元：x_{11}!

這適用於任何物理量！

$$\langle p\rangle=(1,0,0,0,0\cdots)\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}\begin{pmatrix}0&i&0&0&0&\cdots\\-i&0&i\sqrt{2}&0&0&\cdots\\0&-i\sqrt{2}&0&i\sqrt{3}&0&\cdots\\0&0&-i\sqrt{3}&0&i\sqrt{4}&\cdots\\0&0&0&-i\sqrt{4}&0&\cdots\\\vdots&\vdots&\vdots&\vdots&\vdots&\ddots\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\\0\\\vdots\end{pmatrix}=0$$

位置與動量的平均值為零不奇怪。

在基態$n=1$測量物理量的平均值，就是該物理量矩陣的11矩陣元：x_{11}^2!

$$\langle x^2\rangle = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)(1,0,0,0,0\cdots)\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 1 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 1 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$= \frac{\hbar}{2m\omega}$$

可以計算位置測量的不準度。

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2} = \frac{\hbar}{2m\omega}$$

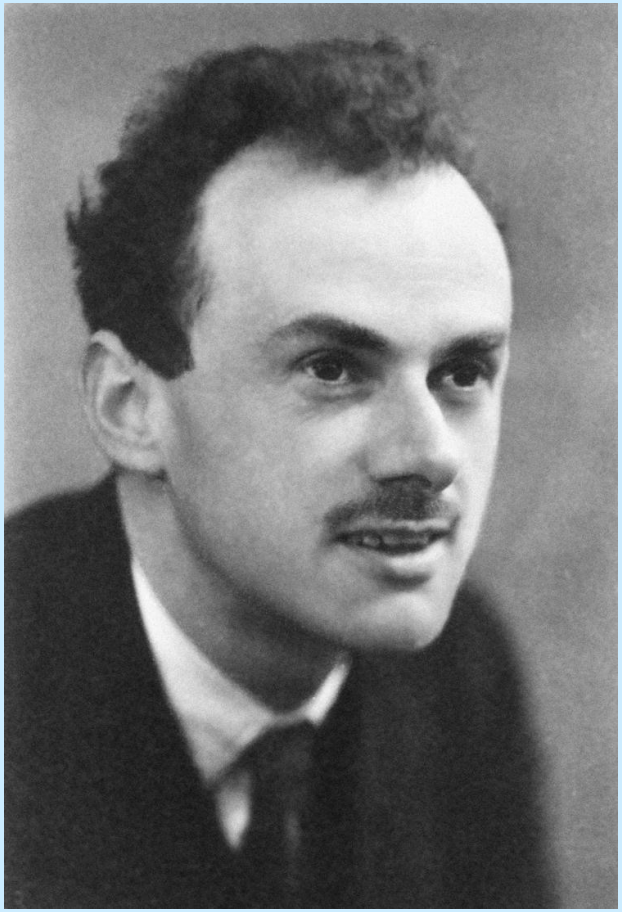
$$\langle p^2 \rangle = \left(\frac{m\omega\hbar}{2}\right)$$

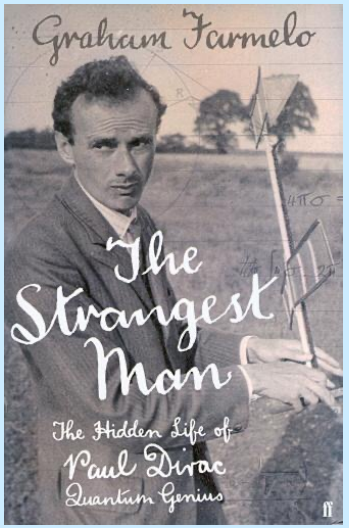
$$(1,0,\cdots)\begin{pmatrix} 0 & i & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ -i & 0 & i\sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & -i\sqrt{2} & 0 & i\sqrt{3} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & -i\sqrt{3} & 0 & i\sqrt{4} & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & -i\sqrt{4} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & i & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ -i & 0 & i\sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & -i\sqrt{2} & 0 & i\sqrt{3} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & -i\sqrt{3} & 0 & i\sqrt{4} & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & -i\sqrt{4} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$= \frac{m\omega\hbar}{2}$$

$$\Delta p = \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2} = \frac{m\omega\hbar}{2}$$

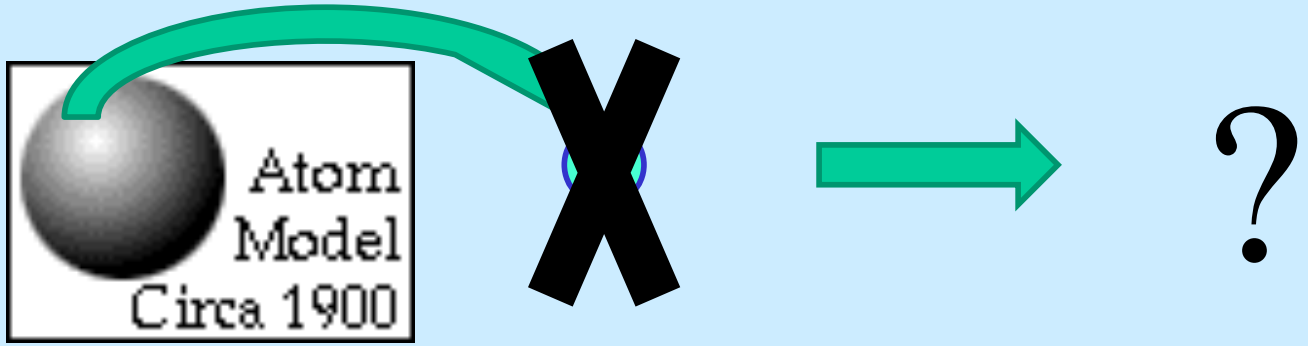
$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \frac{\hbar}{2m\omega}$$





此時，英國的Dirac也將海森堡的想法推廣為一套新的力學。

好不容易發現的基本粒子



把原子內的電子看成一個牛頓粒子顯然是不對的！

如何對待它呢？

電子是一個無法分割的粒子，它的位置是矩陣！

$x(t)$ → $x = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} & \cdots \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} & \cdots \\ x_{31} & x_{32} & x_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$

?

如果電子的位置連一個數都不是，它還算一個粒子嗎？

更糟的是：波恩注意到，矩陣一般是不對易的。

where in the right-hand expression those $q(nm)$, $p(nm)$ which take on a negative index are to be set equal to zero. In this way we obtain the quantization condition corresponding to (36) as

$$\sum_k (p(nk)q(kn) - q(nk)p(kn)) = \frac{h}{2\pi i}. \tag{37}$$

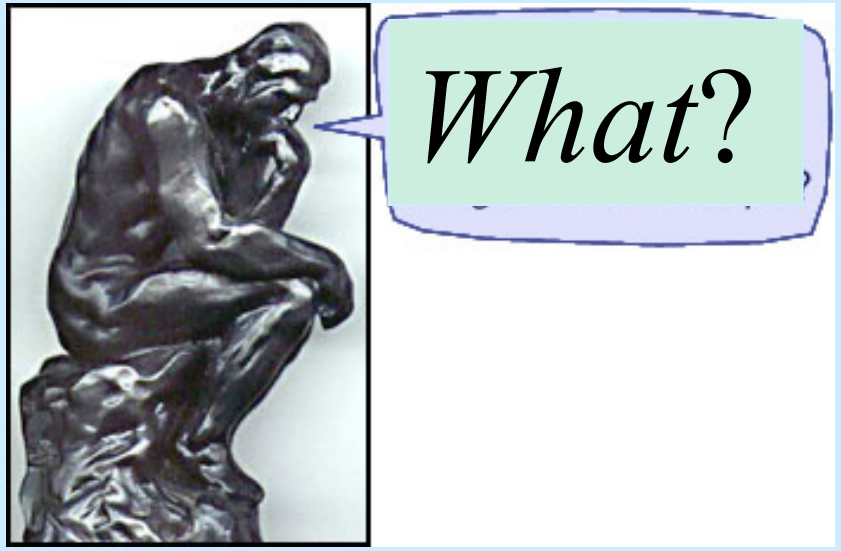
This is a system of infinitely many equations, namely one for each value of n.

In particular, for $\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{q}}$ this yields

But...Oops!

$pq \neq qp$

這是怎麼一回事？

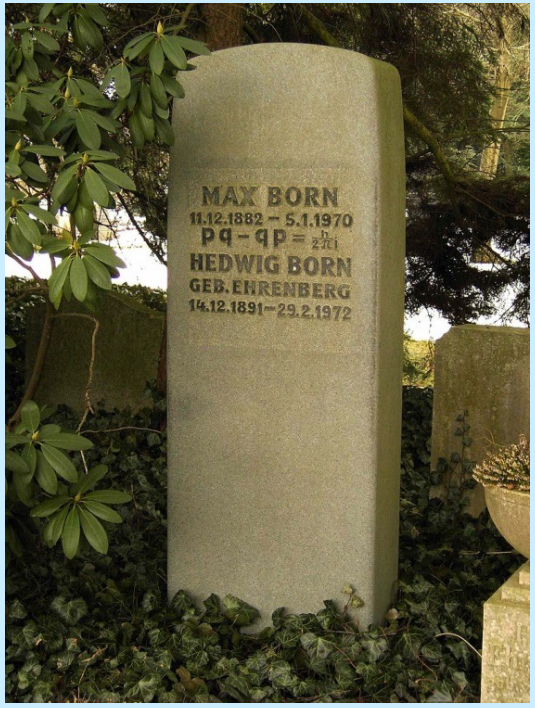


negative index are to be set equal to zero. In this way we obtain the quantization condition corresponding to (36) as

$$\sum_k (p(nk)q(kn) - q(nk)p(kn)) = \frac{h}{2\pi i}. \qquad (37)$$

若動量及座標p, q都是矩陣

Sommerfeld量子化條件 $\oint dq \cdot p_q = nh$ ➡ $qp - pq = i\hbar$



最後的量子化條件。

對當時的物理學家，甚至波恩本人，並不知道這個結果的重要性，只覺得疑惑。

現在我們已知道，假設動量及座標p, q都是矩陣，並規定它們滿足量子化條件：

$$qp - pq = i\hbar$$

整個電子的量子力學就可以從這兩個假設中推導出來！

????

I felt discouraged, not to say repelled, by the Heisenberg methods of transcendental algebra.

Schrodinger 1926

我對海森堡的這些超越經驗超越感覺的代數實在覺得十分沮喪！