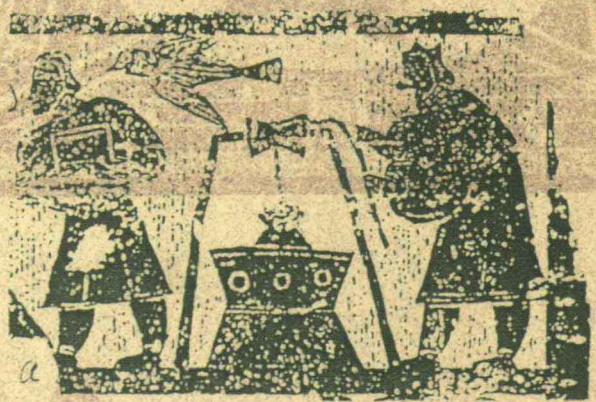




物理学 基础教程

A Course in Physics
(下册)

林清凉 戴念祖 编著



CHEP
高等教育出版社



Springer
施普林格出版社

PHYSICS

物理学基础教程

(下册)

林清凉 戴念祖 编著



CHEP
高等教育出版社



Springer
施普林格出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理学基础教程(下册)/林清凉 戴念祖 编著. - 北京: 高等教育出版社;
海德堡: 施普林格出版社, 2001
ISBN 7-04-009156-9

I. 物… II. ①林… ②戴… III. 物理学-教材 IV. 04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 023574 号

责任编辑 赵天夫 徐 可 封面设计 王凌波
责任印制 陈伟光 责任排版 李 杰

物理学基础教程(下册)
林清凉 戴念祖 编著

出版发行 高等教育出版社 施普林格出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮政编码 100009

电 话 010-64054588

传 真 010-64014048

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 北京民族印刷厂

开 本 787×1092 1/16

版 次 2001 年 8 月第 1 版

印 张 21

印 次 2001 年 8 月第 1 次印刷

字 数 540 000

定 价 30.00 元

©China Higher Education Press Beijing and Springer-Verlag Heidelberg 2001

版权所有 侵权必究

目 录

第十章 非相对论量子力学简介	(1)
(I) 经典物理学	(2)
(II) 1900 年前后约三十年的重要实验和有关理论	(3)
(A) 微观世界(microscopic world), 氢原子的线谱(line spectra)	(3)
(B) 黑体辐射(black-body radiation)	(7)
(C) 固体的定容热容	(11)
(D) 光电效应(photoelectric effect)	(13)
(E) 康普顿效应(Compton effect)	(15)
(F) Zeeman 效应(Zeeman effect)	(17)
(G) 发现原子核及核子	(18)
(III) 量子论(quantum theory)	(20)
(A) N. Bohr 的原子模型	(20)
(B) Franck-Hertz 的实验(1914 年)	(24)
(C) Stern-Gerlach 的实验, 发现内禀角动量	(25)
(D) de Broglie 波	(32)
(E) Davison-German-G. P. Thomson 的实验	(33)
(IV) 非相对论波动力学运动方程式	(36)
(A) 推导 Schrödinger 波动方程式	(38)
(B) Schrödinger 波动方程式的内涵和物理解释	(44)
(C) Ehrenfest 定理	(54)
(D) 和测量有关的问题	(59)
(V) Schrödinger 波动力学的实例	(71)
(A) 和时间无关的简单势能下的粒子运动	(71)
(B) 氢原子(hydrogen atom)	(110)
(C) 周期表(periodic table)	(131)
本章的主要内容	(136)
参考文献和注解	(137)
元素周期表	(159)
元素的英文名称	(160)

第十一章 凝聚态	(161)
(I) 原子(atom)、分子(molecule)	(162)
(A) 化学键(chemical bond)	(163)
(B) 原子的电偶矩和磁偶矩(electric and magnetic dipole moments), X 射线(X-ray)	(168)
(C) 自旋轨道相互作用(spin-orbit interaction)	(175)
(D) 全同粒子	(187)
(II) 量子统计力学导论	(205)
(A) 经典统计力学遇到的困难	(205)
(B) Bose-Einstein 统计力学的分布函数	(207)
(C) Fermi-Dirac 统计力学的分布函数	(212)
(D) 量子统计分布函数的一些内涵	(219)
(III) 凝聚态物理简介	(226)
(A) 分子结构	(228)
(B) 固体内电子的能量本征值分布	(237)
(C) 绝缘体	(251)
(D) 导体(conductor), 金属(metal)	(251)
(E) 半导体	(253)
(F) 超导体(superconductor)	(278)
本章的主要内容	(302)
参考文献和注解	(304)
 附 录	 (321)
物理常数(量)表(MKSA)制	(321)
(H) Sir Ernest Rutherford 的散射微分截面(differential cross section) ——MKSA 制——	(323)
 名词索引	 (330)

第十章

非相对论量子力学简介

(I)经典物理学

经典物理又称古典物理,那么应该有对应的今典物理(?)或近代物理;它们如何划分、有什么特征和内涵差异呢?一般公认的是 20 世纪初以前,含狭义相对论,其所探讨的是密切地和人的五官感觉,以及反应有关的现象,换句话说,大致是探讨宏观现象,相当于本章以前所探讨的物理为经典物理。它们大约分成三大领域:力学、热力学、电磁学(含光学)。

(1) 第 2 章到第 5 章所探讨的是牛顿力学,它涵盖质点到连续体的刚体、流体力学、弹性体力学,自然地包含了振动和波动现象,一直到我们没介绍的 18、19 世纪的分析力学,整个称为**经典力学**,又称**牛顿力学**。经典力学的主轴是运动方程,其原型是牛顿的力 F 和加速度 a 的关系式(2 - 17);其本质是探讨质点的运动,无法直接应用到连续体,如流体、固体等的运动。除此之外,如果运动受到环境或体系本身的内部限制(constraints),以及仅有运动体系的能量、势能时怎么办?同样的运动,可从不同的角度切近,于是牛顿以后式(2 - 17)不断地受到推扩及改良,建成一个庞大的力学殿堂,这工作大约在 19 世纪中叶告一段落。经典力学最大的问题是绝对的时空观,在处理各种问题时自然地会遇到困难,例如 19 世纪处理带电体的运动。于是在分析力学的后段不得不加上狭义相对论的修正(第九章 IV),这些是经典力学涵盖的范围。

(2) 再则是和温度有关的,在第六章探讨的热力学和 Maxwell-Boltzmann 统计力学所涵盖的领域。在 19 世纪统一了过去的机械运动和热运动,把机械能和热统一成热力学,是用宏观物理量:压力 P 、温度 T 、体积 V 以及内能 U 来描述物理体系(physical system)和 T 有关的宏观现象,不追究带来热现象的根源:微观运动和微观现象。谈到微观,原子分子数是多到无法追踪个个的运动,非使用“平均”和“概率论(probability theory)”不可。统计力学就是使用概率论来处理微观粒子运动,以粒子群呈现的统计规则来表示物理体系的宏观性质。这时,如果把构成体系的粒子看成个个可以区别的统计法,平常称为经典统计力学。从微观(原子分子)角度切入推导宏观现象的观点,起源于 18 世纪的 J. Bernoulli(1736 年)(Daniel Bernoulli 1700 - 1782, 瑞士物理和数学家),他把气体看成由分子构成,想用分子运动的平均量来说明 Boyle-Charles 定律式(6 - 1), (Robert Boyle, 1627 - 1691, 英国物理和化学家; Jacques-Alexandre Césaire Charles, 1746 - 1823, 法国实验物理学家),是气体运动论的先驱者。到了 19 世纪末的 1897 年, J. J. Thomson(Sir Joseph John Thomson, 1856 - 1940, 英国理论和实验物理学家)发现电子, 1905 年, Einstein(Albert Einstein, 1879 - 1955, 德、瑞士和美国理论物理学家)为了解释光电效应引入的光量子、“光子(photon)”¹⁾, 这些电子群也好,光子群也好,都是无法相互区别的全同粒子(identical particle),自然地统计法和可区别的非全同粒子不同,所以我们不把处理全同粒子的统计力学归入经典统计力学。

(3) 另一个领域是同样地在 19 世纪 Maxwell(James Clerk Maxwell, 1831 - 1879, 英国物理学家)完成的电学、磁学和光学的综合,这个综合的冲击最显著,不但直接质疑牛顿力学的时空观,并且质疑了以太的存在,带来了狭义相对论的诞生,因此狭义相对论自然地归到经典物理学的范围内。电磁学不但它本身的问题,并且带电体的运动牵涉到牛顿力学,另一方面电流引起温度变化,加上电子是全同粒子引起的现象,不是过去的物理学所能应付的现象,例如牵涉到微观世界,所以 19 世纪后半叶是物理学史上的重要转折期。一般称处理宏观

世界的物理现象的物理理论体系为经典物理学(classical physics),大致在20世纪初叶告一段落。

这样地,19世纪是整合当时以前的物理学,在统整合的过程中,配合当时的数学和化学的互动,在19世纪中叶后出现许多当时的物理学无法解决的实验以及观念问题,其中的以太和时空观问题已在第九章解释过不再重复,仅介绍和量子力学诞生有关的较重要实验,以帮助了解1900年前后约30年,物理学界发生的问题,同时了解为什么需要新力学的历史脉动。

(II)1900年前后约三十年的重要实验和有关理论^{2,3,4)}

这一章和下面的第十一章仍然使用 MKSA 单位制。

(A) 微观世界(microscopic world), 氢原子的线谱(line spectra)

在第二章力学(I)的开场白中,曾简单地说明了宏观和微观的观念,现以“人”为主来谈宏观,至于更严格的定义留在量子力学再讨论。

原分子、分子的概念起源于古代人类于组成物质的本原的讨论。古希腊和古罗马人认为,组成物质的本原是“原子”,这一词的希腊文本意是“不可分”。就“原子”或不可分的思想而论,古代中国人也曾有过这种观念。

殷商甲骨文中“小”字。它写作三点(⋯),表示物的微细之意。两边各一点成“八”字,是分的意思。把中间一点分了又分,剩下不能再分的微点儿,便是“小”的形象。东汉许慎《说文解字》写道:

“小,物之微也,从八,丨,见而分之。”

由此可见,“不可分”或“原子”的观念出现于殷商时期。

战国时期,“不可分”的观念有儒家的“莫能破”,名家的“无内”,墨家的“端”等等。

孔子之孙、子思(483 B.C. - 402 B.C.)的著作《中庸》写道:

“语大,天下莫能载;语小,天下莫能破焉。”

这句话的意思是:我们所说的“大”,是指无边无际的宇宙,世界上设有别的东西可以包容它;我们所说的“小”,是不能再分的物质微点,世界上没有任何人可以把它再分割。《中庸》所言的“莫能破”,即今日所谓“不可分”。子思和古希腊 Democritus(460 B.C. - 370 B.C.)几乎同时提出“原子”的思想。

遗憾的是,虽然《中庸》是儒家经典之一,但在它成书后千余年间几乎无人理睬它所说的“莫能破”的观念。从子思之后,一代代儒家弟子都像他们的鼻祖孔子一样,把注意力集中在社会论理上,对于老师本来就很少的自然哲学闪光并不过问。直到宋代,理学大师朱熹(1130 - 1200)方又诠释了这一观念。

类似“莫能破”,名家惠施(约370 B.C. - 310 B.C.)提出“无内”或“小一”的观念:

“惠施历物之意曰:至大无外,谓之大一;至小无内,谓之小一。”(《庄子·天下篇》)

惠施在历数“物”之大小有无时提出“无外”、“无内”的概念,并分别命名它们为“大一”、“小一”。其意思和子思的“大”、“小”观念基本相同。

战国时期,以墨翟(约5世纪B.C - 4世纪初B.C.)为首的墨家又提出了“端”的概念:

“非半不斲(kǎn)则不动,说在端。”(《墨经·经下》)

分割物体一直分到没有所谓半个(“非半”)的,不能再砍开的一个实体,就是“端”。墨家还以砍木头为例,教导人们如何分法会得到“不可分”的“端”。看来,“端”也是“原子”的概念。

春秋战国时期,诸子蜂起、百家争鸣。其中不少学派主张物质有不可分的实体存在。但是,他们都没有进一步以此思想解释千变万化的世界,更没有形成如同古希腊哲人的原子论。

宋代朱熹在诠释“莫能破”中,将上述儒、名、墨三家思想统一起来。他说:

“莫能破,是极其小而言之。今以一发之微,尚有可破而为二者。所谓莫能破,则足见其小。注中谓其小无内,亦是说其至小无去处。”

“莫能载,是无外;莫能破,是无内。谓如物有至小而尚可破作两边者,是中著得一物在。若云无内,则是至小,更不容破了。”(《四书朱子大全·中庸第十二章》)

朱熹对“莫能破”或“原子”概念解释得何等清楚!可惜,他亦仅仅停留在解释字意上,而没有用它解释物质运动和自然现象的任何问题。古代中国人的原子观念极为薄弱。又过了几百年,当西方法传教士把近代科学连同古希腊原子论带入中国时,中国人才想起祖先的“莫能破”一词,并且曾将西方的“原子”一词译为“莫能破”或“莫破”。(严复译《穆勒名学》。北京:商务印书馆,1981年再版,第218-219页)

然而,从不可分与可分、不连续与连续的观念看,古代中国人关于物质的可分性与连续性的思想却成为传统观念。战国时期另一名家公孙龙(约320 B.C. - 250 B.C.)说:“一尺之棰,日取其半,永世不竭。”(《庄子·天下篇》)这正是物质无限可分的、连续的观念。这种观念集中体现在古代的“元气”论上。

“元气”或称“精气”、或简称“气”是古代中国人在哲学上假想的一种无形物质。它起源于人们对呼吸空气、云雨下降与蒸发等自然现象的观察总结。据《管子·内业》载,战国时期的学者宋钎、尹文等人就提了“气”产生万物的思想。在他们看来,“气”存在于天上、地下、天地之间,甚至于人心中。它具有明暗、干湿、运动等属性。后来,元气论又加入了《易经》中的阴阳概念。“气有阴阳”,同一种气就有两种不同特性。气成为阴与阳二者对立统一的物质实在,便于解释自然界中各种变化与运动现象。

中国历史上的许多学者都对构架元气论作出了自己的贡献。汉代王充(27 - 约97),宋代张载(1020 - 1077),明代王夫之(1619 - 1692)尤有建树。他们认为,元气是精微的连续的物质形态,它充满宇宙,贯一切实,盈一切虚。王充在《论衡》中说:“天去人高远,其气莽苍无端末”;“天地,含气之自然也。”张载在《正蒙》中说:“太虚者,气之体”;“气之聚散于太虚,犹冰凝释于水,知太虚即气,则无无。”王夫之在《张子正蒙注》中说:“凡虚空皆气也。”在元气论者看来,自然界分为有形体与无形的“气”两种物质形态;所谓虚无的空间,实乃气的基本形式之一,“太虚”成为物质和空间二者共有的概念;他们否认“真空”的存在。元气论和原子论,彼此相对,东西相映。

古代人关于无形与有形、气与物二者变化关系的论述尤有意义。宋代张载说:

“太虚不能无气,气不能不聚而为万物,万物不能不散而为太虚。循是出入,是皆不得已而然也。”

“其聚其散,变化之客形尔。”

“气聚,则离明得施而有形;不聚,则离明不得施而无形。方其聚也,安得不谓之客;方其散也,安得遽谓之无。”

在张载看来,无形的气总是发生或聚或散的运动变化。它聚合或凝缩,就产生使感官可觉察(即所谓“离明得施”)的有形物;有形物的消散或离析就成为感官不可觉察(即“离明不得施”)的气,复归于无形的太虚之中。类似的想法,令当代科学哲学家感到惊讶!他们或者将元气比喻为“微波”与“放射能”,或者认为它类似于“场”或“量子场”。由此可见,中国古代的元气论在现代科学思想上具有不可低估的影响。

原子分子的概念在西方是起源于希腊。当时不是从实验得来的结论而是推理想像:『组成物质且不可分割的最小单元叫原子』,这想法一直到17世纪才具体地被Descartes(René Descartes, 1596 - 1650, 法国哲学、数学和物理学家)和Huygens(Christiaan Huygens, 1629 - 1695, 荷兰数学和实验物理学家)使用来说明雪花结晶等的对称性³⁾。接着是18世纪的J. Bernoulli首次使用:『具有物质本性的最小单元』的概念到Boyle-Chasles定律上,并且获得气体压力和分子速度的平方有关(参见式(6-40)_{1~3}),可惜建立于分子运动的J. Bernoulli的理论没被当时的物理学家重视,原子分子的概念反被化学家重视。首先提出相当于今日原子量概念(1803年)的是Dalton(John Dalton; 1766 - 1844, 英国化学和物理学家),接着是Avogadro(Amedeo Avogadro; 1776 - 1856, 意大利物理和化学家),他在1811年从分子的观

出 **Avogadro 假说**, 今日称为 **Avogadro 定律**:

同温、同压、同体积的气体有同数的分子

这样,原子分子的概念在化学界渐渐被肯定,终于在 1869 年 Mendeleev(Dmitry Ivanovich Mendeleev, 1834 – 1907, 俄国化学家),以原子量轻重和化学性顺次排列了约 60 种元素,公布了今日我们所用的周期表雏型版,同时依元素的周期性预言了₂₁Sc(钪)、₃₁Ga(镓)和₃₂Ge(锗)三元素的化学性质和存在,果然这三元素分别在 1875(Ga), 1879(Sc)和 1886(Ge)被发现,之后原子分子观念大约被科学家承认。不难想像 19 世纪的物理和化学的互动以及实验的进步情形。

比较人的大小,原子分子是微观世界,表示 19 世纪科学家的探索范围已进入微观世界。在 1884 年瑞士中学教师 Balmer(Johann Jakob Balmer, 1825 – 1898, 瑞士数学和物理学家)分析氢原子光谱时,发现很有规则的线谱,其波长 λ 是:

$$\lambda = \frac{n^2}{n^2 - 4}b, \quad n = 3, 4, 5 \cdots$$

$b =$ 常量。其后不久,在 1890 年,同样的光谱研究者 Rydberg(Johannes Robert Rydberg, 1854 – 1919, 瑞典物理学家)发现氢以外的原子光谱,也是有规则的线谱,但他使用 $\frac{1}{\lambda}$, 即相当于使用频率 $\frac{\nu}{c}$ 来表示光谱线间的关系, $c =$ 光速,结果获得:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (10 - 1a)$$

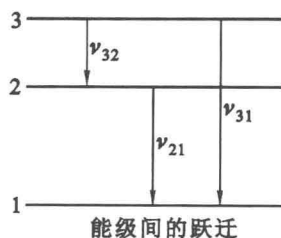
m 和 n 等于不同的正整数, $R =$ 比例常数。如果用 $\frac{1}{\lambda}$ 的表示法重写 Balmer 的式子,则得和式 (10 - 1a) 完全同样的式子,而 $m = 2, n = 3, 4, 5 \cdots, b = 4/R$, 称为 **Balmer 系**(series)。Rydberg 能获如此漂亮的各元素的线谱间共同的表示式(10 - 1a),其秘诀是用频率表示,这对物理学是个重大贡献,影响了量子力学的诞生。他的光谱研究一直到 20 世纪初,并且归纳出如下结论:

- (i) 各原子有它特有的光谱线系,
- (ii) 每组线系内的每条谱线都满足类似式(10 - 1a)的关系式,

即每组线系的频率都由正整数 m 和 n 的 $\frac{1}{m^2}$ 和 $\frac{1}{n^2}$ 的差来表示。

Rydberg 称(正整数)⁻² 为**光谱项**(spectral term),世称(ii)为 **Rydberg 定则**(rule)。各元素的线谱间的共同常数 R 的大小约等于 $1.09737 \times 10^7/\text{m}$ (米)。

Rydberg 的成果,经当时的瑞士研究光谱的年青物理学家 Ritz(Walther Ritz, 1878 – 1909)的进一步研究发现:『Rydberg 规则无法用经典理论来解释』。根据经典理论,原子辐射的灰频率是由基本频率 ν_0 和 ν_0 的整数倍组成;无法写成(10 - 1a)的形式。同时发现每组系都有它自己该满足的规则,这规则是量子力学奠定后,原子辐射时的选择定则(selection rule, 参见 IV(D)),所以焦点不是两个谱项之差,而是光谱项本身。例如用 T_i 表示光谱项,且有如右图的跃迁系列:



$$T_3 - T_2 = Rc \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \equiv \nu_{32}$$

$$T_2 - T_1 = Rc \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \equiv \nu_{21}$$

则由组合得:

$$\begin{aligned} T_3 - T_1 &= (T_3 - T_2) + (T_2 - T_1) \\ &= Rc \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) = \nu_{31} \end{aligned}$$

c = 光速, 于是从跃迁 ν_{32} 和 ν_{21} 可得无法直接获得的频率 ν_{31} , 这是非常大的突破。量子力学奠定后, 原子分子的能级 (energy level) 与量子化有关的正是光谱项本身 (参见 V(B) 或式 (10-17d)), 从分析光谱, Ritz 竟然看出支配线谱的核心, 因此在 1908 年 Ritz 提出如下的定则:

$$\begin{aligned} &\text{从原子光谱项的任意两项差, 可得} \\ &\text{该原子的线谱波长或频率。} \end{aligned} \quad (10-1b)$$

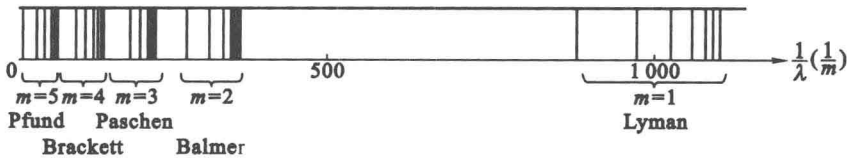
称为 **Ritz 结合则** (Ritz combination rule), 又叫 Ritz 结合原理 (Ritz combination principle), 或 Rydberg-Ritz 结合原理; 其形式和式 (10-1a) 相同, 只是 m 和 n 的值不同, 称比例常数 R 为 **Rydberg 常数**, 氢原子的 Rydberg 常数 $R_H = (10967757.6 \pm 1.2) \frac{1}{m}$, 右下指标代表氢 (hydrogen) 受到 Ritz 结合原则的启示, 正在研究氢、氦气光谱的 Paschen (Louis Carl Heinrich Friedrich Paschen, 1865 - 1947, 德国实验物理学家) 不久便发现 (1908) 氢的另一线谱:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 4, 5, 6, \dots \quad (10-1c)$$

称为 **Paschen 系**, 其后陆续的找到:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= R_H \left(\frac{1}{m'^2} - \frac{1}{n'^2} \right), \quad n' = m' + 1, m' + 2, \dots \quad (10-1d) \\ m' &= \begin{cases} 1 \dots \text{称 Lyman 系} \\ 4 \dots \text{称 Brackett 系} \\ 5 \dots \text{称 Pfund 系} \end{cases} \end{aligned}$$

这些谱线的分布位置如下图:



氢原子光谱

在第八章 (I)(C) 和 (IV)(C) 曾提到阳光被太阳周围较冷的气体吸收, 带来连续光谱中出现暗线 (1860 - 1861), 这些现象和式 (10-1a) ~ (10-1d) 是同质现象, 只是当时没找到如式 (10-1a ~ d) 的规则而已。按照 Maxwell 的电磁学理论, 被加速的带电体辐射的光谱是连续。例如被加速的电子, 单位时间的辐射能量 $R^{(4)}$ 是:

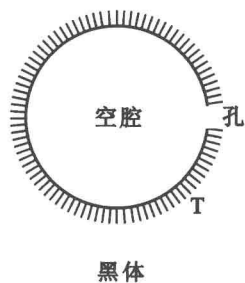
$$R = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3} \frac{e^2 a^2}{c^3} \quad (10-2)$$

R 的量纲是瓦特 (Watt), e = 电子电荷大小, a = 电子加速度大小, ϵ_0 = 真空电容率, c = 光速。从式 (10-2) 只要电子有加速度 a , 它会连续地辐射电磁能, 于是无法获得非连续光谱的

式(10-1a~d), 这现象困扰了当时的科学家们, 因为式(10-1a~d)不但和经典物理学的信条:『一切变化过程是连续』不相容, 并且其不连续性是 $\frac{1}{n^2}$, $n = 1, 2, 3, \dots$ 的形式出现, 相当地不寻常, 正整数 n 是怎么来的, 根本不知如何切入才好, 成为经典物理学无法解决的线光谱问题。

(B) 黑体辐射(black-body radiation)

1850年代光谱学是相当热门的科研题, 从光谱可得辐射源的成分、温度、密度等信息, 于是必须获得完整的辐射源的所有辐射信息才行。黑体辐射构想是针对这个目的。无关入射方向、偏振情形, 能吸收所有的入射频率的物体称为**黑体**(black body), 由于把所有的入射电磁波全吸收, 无反射回来的电磁波, 故物体呈黑色才称为黑体。反过来如果把这个物体加温到某绝对温度 T , 则必定辐射与它吸收的光谱完全相同频率的电磁波, 称为**黑体辐射**。怎么做才能高度近似地达到上述的黑体辐射呢? 在科研上黑体是如右图, 被完全不透过辐射的壁包住, 且维持在一定温度 T 的空腔(cavity), 其孔的大小远远地比内壁总面积小。于是电磁波一旦从孔进入腔内, 便在腔内反射来反射去而在腔内被吸收, 几乎无法从孔出去, 达到黑体的功能。将空腔浸在温度 T 的温槽, 使空腔壁产生辐射, 腔内充满辐射能, 达到热平衡状态时便从孔辐射出电磁波, 这就是黑体辐射。单位时间经单位面积辐射频率 ν 的电磁波的能量



$K_T(\nu)$ 称为**光谱辐射率**(spectral radiance), 其量纲 $[K_T(\nu)] = \frac{\text{J}}{\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Hz}} = \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{Hz}}$, $K_T(\nu)$ 对所有的频率的积分量称为**辐射率**(radiance) K_T :

$$K_T \equiv \int_0^{\infty} K_T(\nu) d\nu \quad (10-3)$$

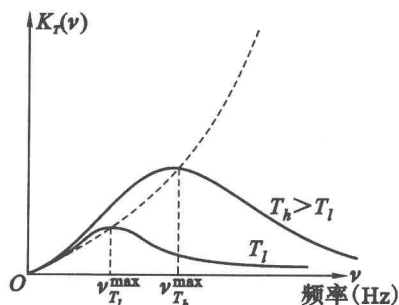
其量纲 $[K_T] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ 。在1859年 Kirchhoff(Gustav Robert Kirchhoff, 1824 - 1887, 德国物理学家)研究黑体辐射获得如下结论:

在绝对温度 T 的黑体辐射, 其光谱
辐射率 $K_T(\nu)$ 仅和 T 有关, 和空腔
的物质、形状以及大小无关。 (10-4)

这称为 **Kirchhoff 定律**。到了1879年 Stefan(Josef Stefan, 1835 - 1893, 奥地利物理学家)从黑体辐射实验获得辐射率 $K_T \propto T^4$; 数年后的1884年 Boltzmann(Ludwig Eduard Boltzmann, 1844 - 1906, 奥地利物理学家)使用 Maxwell 电磁学和热力学理论推导黑体辐射率而获得:

$$K_T = \sigma T^4, \quad \sigma \doteq 5.67 \times 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{k}^4} \quad (10-5)$$

故称式(10-5)为 **Stefan-Boltzmann 定律**。到了1899年 Lummer(Otto Richard Lummer, 1860 - 1925, 德国物理学家)和 E. Pringsheim 获得如图 10-1 的漂亮黑体辐射的光谱辐射率实验曲线。 T_l 和 T_h 分别表示低温和高温, 温



光谱辐射率 $K_T(\nu)$ 和温度 T 以及频率 ν 的关系

图 10-1

度愈高 $K_T(\nu)$ 的最大值愈往高频率方向移, 形成图上的小点曲线。

19 世纪中叶光谱研究已有相当的基础, 于是 Lummer 的实验一出来, 便有不少科学家着手分析辐射能和频率 ν 或波长 λ 的关系, 想办法找出辐射机制来重现实验曲线图 10-1, 但都告失败, 因他们都立足于经典物理学的观点:

“辐射能是连续的”

首次获得突破的是 Planck (Max Karl Ludwig Planck, 1858 - 1947, 德国理论物理学家)。开始时他同样使用“一切过程是连续”的经典物理学信条, 经过不少失败, 到了 1900 年夏天后, 以物理学的“分布函数”(参见第六章 V) 的概念为导航, 以及过去科学家的成果为基础, 加上天才的洞察力(猜测? 有兴趣的读者请看参考文献(2) 的 p465 ~ 470), 终于在 1900 年 10 月 19 日获得如下公式:

$$\rho_T(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{C^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu \quad (10-6a)$$

这是有名的 **Planck 黑体辐射公式**, k = Boltzmann 常数, c = 光速, T = 绝对温度, h 称为 **Planck 常数**, 是普适常数(universal constant), 是微观世界的核心常数。 $\rho_T(\nu)d\nu$ 是频率介于 $(\nu + d\nu)$ 和 ν 之间的辐射能量密度, 其 $[\rho_T(\nu)d\nu] = \frac{J}{m^3}$, 而每一频率 ν 的平均能量 $\langle \epsilon(\nu) \rangle$ 是:

$$\langle \epsilon(\nu) \rangle = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (10-6b)$$

式(10-6b) 是对应于经典物理学的**能量均分律**(equipartition law of energy) 式(6-46), 它和经典物理学的最大差别是, 在一定温度 T 下 $\langle \epsilon(\nu) \rangle$ 不等于定值 kT , 而是 ν 的函数, 仅在 $\nu \rightarrow 0$ 时, $\lim_{\nu \rightarrow 0} \langle \epsilon(\nu) \rangle = kT^{(5)}$, 并且 ν 越大 $\langle \epsilon(\nu) \rangle$ 值越小, 如图 10-2a。Planck 发现式(10-6a) 的图形图 10-2b 和图 10-1 相似, 暗示式(10-6a) 隐藏着未知真理, 于是他开始寻找式(10-6a) 的理论基础, 便夜以继日地思考探讨理论公式, 经过约两个月的努力终于在 1900 年 12 月 14 日从 Boltzmann 原理:

$$S = k \ln W \quad (10-6c)$$

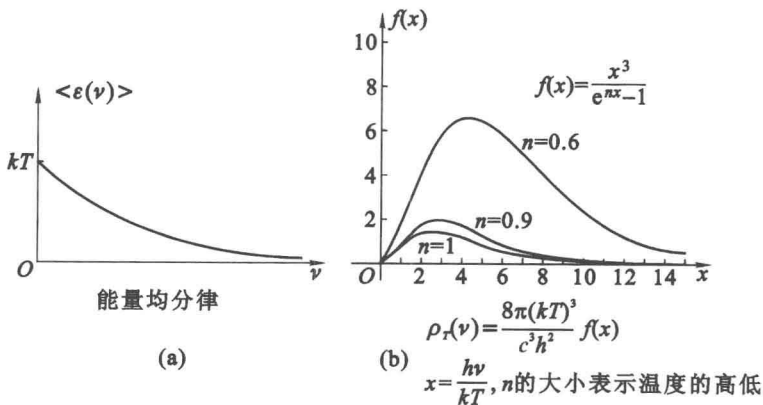


图 10-2

S = 熵(参见第六章 IV(F)), W = 物理体系的状态和, 成功地推导出式(10-6a)。在推导过

程中 Planck 使用了能量不连续的划时代的想法:

$$\left. \begin{aligned} \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \dots \end{aligned} \right\} \quad (10-7)$$

$$\epsilon \equiv h\nu$$

ϵ 称为**能量子**(energy quanta)。

接着介绍较直观的推导法,证明确实需要“不连续的分立能量”(Planck 的原法参见文献(2))才能获得式(10-6a)。从第六章式(6-57)得能量分布函数 $f(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$, 所以能量 E 的平均 $\langle E \rangle$ 是:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_c &= \frac{\int_0^\infty E e^{-\frac{E}{kT}} dE}{\int_0^\infty e^{-\frac{E}{kT}} dE} \dots\dots\dots E = \text{连续量} \\ &= \frac{-kTE e^{-\frac{E}{kT}} \Big|_0^\infty + kT \int_0^\infty e^{-\frac{E}{kT}} dE}{\int_0^\infty e^{-\frac{E}{kT}} dE} = kT \quad (10-8a) \\ &= \text{当 } T \text{ 固定时为定值} \end{aligned}$$

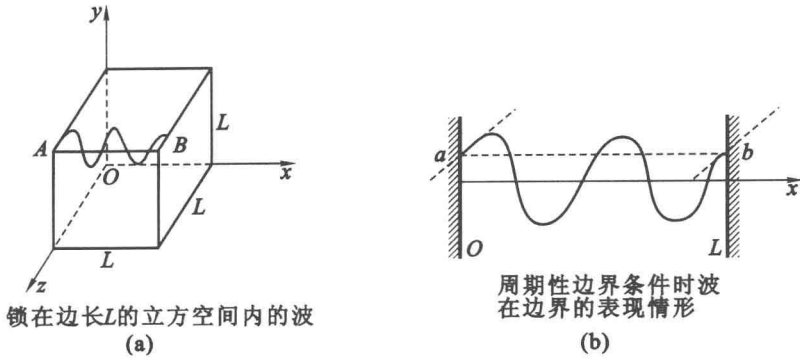
如果 E 不是连续量,而是由能量子组成: $E = n\epsilon, \epsilon \equiv h\nu, n = 0, 1, 2, \dots$, 则得:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_d &= \frac{\sum_{n=0}^\infty n\epsilon e^{-\frac{n\epsilon}{kT}}}{\sum_{n=0}^\infty e^{-\frac{n\epsilon}{kT}}} \dots\dots\dots E = \text{非连续量} \\ &= \frac{\frac{\partial}{\partial \left(-\frac{1}{kT}\right)} \sum_{n=0}^\infty e^{-\frac{n\epsilon}{kT}}}{\sum_{n=0}^\infty e^{-\frac{n\epsilon}{kT}}} \end{aligned}$$

$$\text{但 } \sum_{n=0}^\infty e^{-\frac{n\epsilon}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\epsilon}{kT}}}$$

$$\begin{aligned} \therefore \langle E \rangle_d &= \frac{\frac{\partial}{\partial \left(-\frac{1}{kT}\right)} \frac{1}{(1 - e^{-\frac{\epsilon}{kT}})}}{1/(1 - e^{-\frac{\epsilon}{kT}})} = \frac{\epsilon e^{-\frac{\epsilon}{kT}} / (1 - e^{-\frac{\epsilon}{kT}})^2}{1/(1 - e^{-\frac{\epsilon}{kT}})} \\ &= \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \text{式}(10-6b) \quad (10-8b) \end{aligned}$$

$\langle E \rangle$ 的右下标 c 和 d 分别表示连续和非连续,式(10-8b)是取代(10-8a)式的新能量均分律。那么频率在 $(\nu + d\nu)$ 和 ν 间的能量是多少呢?必须算出在 $(\nu + d\nu)$ 和 ν 间的能量子数,这有好多求法,最普通且较有物理意义的方法是**周期性边界条件**(periodic boundary condition)的方法,是把波关在边长 L 的立方空间,稳定后形成驻波。这时波不一定在边界形成节点,下图(a)是一个例子。只要波在边界如下图(b),波的振幅一样,并且相位一样就行。如果 ψ 为波函数,周期性边界条件是在 a 和 b 点满足:



$$\psi(x=0) = \psi(x=L)$$

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{x=0} = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{x=L}$$

$$\therefore L = n\lambda, \quad n = 0, 1, 2, \dots \text{ 或 } \frac{2\pi}{\lambda}L = 2\pi n \equiv kL$$

$\lambda =$ 波长, $2\pi/\lambda \equiv k$ 称为角波数, 于是其微小变化是 $dn = \frac{L}{2\pi}dk$, 故三维时得:

$$dn_x dn_y dn_z = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 dk_x dk_y dk_z$$

如果波是各向同性(isotropic), 则上式变成:

$$\begin{aligned} \int_{\text{角度}} dn_x dn_y dn_z &= \int_{\text{角度}} d^3n = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\text{角度}} d^3k = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta k^2 dk \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk \end{aligned}$$

$V =$ 体积 L^3 , θ 和 φ 是角波数矢量 \mathbf{k} 的球坐标角度 $\mathbf{k} = (k, \theta, \varphi)$; 使用频率表示 k 的话, 则 $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c}$, 于是 $dk = \frac{2\pi}{c}d\nu$, 所以上式变成:

$$\int_{\text{角宽度}} d^3n = \frac{V}{c^3} 4\pi\nu^2 d\nu$$

但电磁波的电磁场是在, 垂直于进行方向的平面上振动的横波, 平面的独立自由度是 2, 相当于电磁波有两个独立的偏振自由度, 所以在单位体积且频率在 $(\nu + d\nu)$ 和 ν 间的能量量子数(或状态数)是:

$$2 \int_{\text{角度}} \frac{d^3n}{V} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \tag{10-8c}$$

而能量体积密度 $\rho_T(\nu)d\nu$ 是式(10-8b) 和(10-8c) 之积:

$$\rho_T(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu = \text{式}(10-6a) \tag{10-8d}$$

这样, Planck 以能量不连续且有能量子 $\epsilon = h\nu$ 的创新观念获得式(10-6a), 重现实验图 10-1, 解决了黑体辐射的困扰, 同时启开了量子论之大门。在科学史上首次(1877) 提出能量不连续且以能量单位“ ϵ ”来表示分子动能为 $0, \epsilon, 2\epsilon, \dots, n\epsilon$ 的是 Boltzmann, 不过他不是以“能量子”的物理观念导进 ϵ , 是一种数学处理方法, 并且 Boltzmann 最后令 $\epsilon \rightarrow 0^2$ 。

[Ex. 10-1] 使用式(10-8d) 来推导 Stefan-Boltzmann 定律式(10-5)。

黑体的能量密度 $\rho_T(\nu)d\nu$ 是以光速 c 射出;故电磁波的辐射率 K_T 是:

$$\begin{aligned} K_T &= \int_0^\infty c\rho_T(\nu)d\nu = \frac{8\pi(kT)^4}{(hc)^3} c \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad x \equiv \frac{h\nu}{kT} \\ &= \frac{8\pi(kT)^4 c}{(hc)^3} \frac{\pi^4}{15} = \frac{\pi^2 c}{15} \frac{k^4}{(hc)^3} T^4, \quad \hbar \equiv \frac{h}{2\pi} \end{aligned}$$

Boltzmann 常数 $k \doteq 8.6174 \times 10^{-11} \text{MeV/k}$, $hc \doteq 197.3271 \text{ MeV} \cdot \text{fm}$, $1\text{fm} = 10^{-15}\text{m}$

$$\begin{aligned} \therefore K_T &= 1.41834 \times 10^{-6} \frac{\text{MeV}}{\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{k}^4} T^4 \\ &\doteq 8.85 \times 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{k}^4} T^4 \end{aligned} \quad (10-8e)$$

$$\doteq \text{式}(10-5) \text{ 的实验值 } 5.67 \times 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{k}^4} T^4$$

且和 $K_T(\nu)$ 有关的 $\rho_T(\nu)$ 的图 10-2b 正是对应到图 10-1, 证明了式(10-7)的正确性。

Planck 的能量子 $\epsilon = h\nu$ 假设, 不但成功地重现黑体的光谱辐射率实验图 10-1, 并且能算出和实验同一数量级的辐射率式(10-8e), 这个成就震撼同时鼓舞了当时的物理界, “能量不连续”的想法很快地引起大家的注意。式(10-8e)的大小是和求能量子数式(10-8c)的方法有关, 于是出现了不少求状态数的模型, 其中最好的是 Debye(Peter Joseph William Debye, 1884-1966, 出生在荷兰的奥地利物理和化学家)的模型, 看下面固体的定容热容(heat capacity)。

(C) 固体的定容热容⁴⁾

从第六章(III), 维持体积 V 不变的情况下使物体升高绝对温度 T_1 度所需的热量 Q , 称为定容热容 C_V :

$$C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\Delta E}{\Delta T} \right)_V \quad (10-9a)$$

ΔE 是 ΔQ 用能量表示的量, 如果物体等于一个摩尔(mole), 则称为摩尔热容。1 摩尔内由 Avogadro 定律有粒子数 $N \doteq 6.0221367 \times 10^{23}$, 另由式(6-46)的经典能量均分律, 每一个粒子的每一个独立运动自由度所获得的能量是 $\frac{1}{2} kT$, $k = \text{Boltzmann 常数}$ 。当固体吸收热量, 构成物体的各分子只能在自己的平衡位置做振动, 振动时的运动能量分配, 是由动能和势能来平均分担, 加上空间是三维, 于是每个分子获得的能量是 $\left(2 \times \frac{kT}{2} \right) \times 3 = 3kT$, 故 N 个分子需要的总能 E 是:

$$E = 3NkT = 3RT, \quad R \equiv Nk$$

$$\therefore C_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V = 3R \doteq 5.96 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = \text{定量} \quad (10-9b)$$

式(10-9b)的 C_V 是和物体的种类以及温度无关的定量, 但实验是如图 10-3 和温度 T 有关, 并且 T 很小时 $C_V \propto T^3$, 只在高温如室温 300K 时 C_V 才等于定量的式(10-9b), 这式子称为 **Dulong-Petit 定律**(Pierre Louis Dulong, 1785-1838, 法国化学和物理学家), (Alexis Thérèse Petit, 1791-1820, 法国物理学家)。在 19 世纪科学家们无法以当时的物理理论说明图 10-3 的 C_V 的曲线部分;到了 20 世纪初虽然使用能量不连续的 Planck 的想法, 仍然无法重现固体

的 C_V 实验曲线。在 1912 年 Debye 分析包含 Einstein 在内的理论后,发现毛病在于:『忽略了构成固体的分子间的相互作用,而使用各分子独立地以单一频率做振动求状态数』。于是他引进分子间的相互作用观念,把固体看成(不是独立分子之意)做相互作用的振动连续弹性体,达到热平衡时,固体的频率 ν 该从 0 到和物体温度 T 有关的值 ν_m 止。假定固体的波动是纵波,其波速 = v ; 由于纵波无偏振现象,不必乘 2, 于是从式(10-8c)得速度 v 的弹性纵波的状态数 d^3n :

$$d^3n = \frac{4\pi V}{v^3} \nu^2 d\nu \quad (10-10a)$$

现有 N 个分子互相作用,且在三维空间内振动;如果是均向振动,则最大的状态数是 $3N$,

$$\left. \begin{aligned} \therefore \int_0^{\nu_m} d^3n &= \frac{4\pi V}{v^3} \int_0^{\nu_m} \nu^2 d\nu = \frac{4\pi V}{3v^3} \nu_m^3 = 3N \\ \text{或} \quad \nu_m &= v \left(\frac{9N}{4\pi V} \right)^{1/3} = \text{最大频率} \end{aligned} \right\} \quad (10-10b)$$

每一个频率的平均能量是由能量不连续得来的新能量均分律式(10-8b),于是总能 E 是:

$$E = \frac{4\pi V}{v^3} \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \nu^2 d\nu = \frac{4\pi Vh}{v^3} \left(\frac{kT}{h} \right)^4 \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$x \equiv \frac{h\nu}{kT}, x_m = \frac{h\nu_m}{kT} \equiv \frac{\Theta}{T}, \Theta \equiv \frac{h\nu_m}{k}$ 称为 **Debye 温度**。使用 x_m 和式(10-10b) 以及气体常量 $R \equiv Nk$, 重写上式得:

$$\begin{aligned} E &= \frac{9RT}{x_m^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 9R \frac{T^4}{\Theta^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\ \therefore C_V &= \left(\frac{dE}{dT} \right)_V = 9R \left\{ 4 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{\Theta}{T} \frac{1}{e^{\Theta/T} - 1} \right\}_V \quad (10-10c) \end{aligned}$$

求 C_V 时使用了 Leibnitz 定律:当 $F(\alpha) = \int_u^v f(x, \alpha) dx$ 时

$$\frac{dF(\alpha)}{d\alpha} = \int_u^v \frac{\partial f}{\partial \alpha} dx + f(v, \alpha) \frac{dv}{d\alpha} - f(u, \alpha) \frac{du}{d\alpha}$$

式(10-10c) 是著名的 Debye 的固体定容热容式,带有温度量纲的 $\Theta = \frac{h\nu_m}{k}$, h 和 k 是普适常数, ν_m 是和求状态数的模型有关的量, Debye 最初所用的是式(10-10b),是和热容无直接关系,仅和固体如何做热振动有关。固体的振动应该和温度有关,且有许多不同的运动模式(mode of motion),求 ν_m 不是一件简单的工作,于是 Θ 可看成参数(parameter),尚未建立更好的理论以前,由实验来决定。选某温度 T 的 C_V 定好 Θ ,即定好 ν_m ,然后从式(10-10c) 求所需的 T 的 C_V ,结果 Debye 获得如图 10-4,非常成功地重现了 C_V 的实验图。图 10-4 是 $\Theta = 395\text{K}$ 的铝,其他好多固体都一样地重

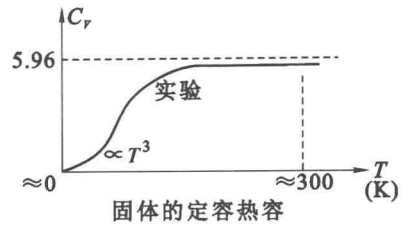


图 10-3

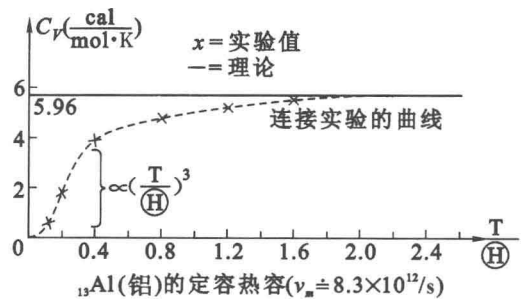


图 10-4