

· 物理学教程 ·

夏学江 史斌星 主编

统计与量子力学基础

许崇桂 余加莉 编著

清华大学出版社

041
X71

355058

清华大学教材

物理学教程

主编 夏学江 史斌星

统计与量子力学基础

许崇桂 余加莉 编著



清华大学出版社

内 容 简 介

本书是清华大学编写的《物理学教程》的一个分卷,包括统计力学基础与量子力学基础两部分。统计部分主要包括玻耳兹曼、费密、玻色等三个最可几分布和它们的应用(经典理想气体、量子理想气体、固体热容量等),对系综分布也作了适当介绍;量子部分主要包括薛定谔方程及其对简单体系的应用,力学量与量子态,自旋和全同粒子,近似方法及应用问题。两部分都包括有某些提高性的内容。

本书可作为理工科大学物理教学用书,也可作为科技人员参考书和青年读者自学用书。

DN26/23
(京)新登字158号

清华大学教材 物理学教程

主编 夏学江 史斌星

统计与量子力学基础

许崇桂、余加莉 编著

清华大学出版社出版

北京 清华园

中国科学院印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行

开本: 850×1168 1/32 印张: 16 $\frac{1}{8}$ 字数: 418千字

1991年11月第1版 1991年11月第1次印刷

印数: 0001—4000

ISBN 7-302-00896-5/O·122

定价: 4.95元

物理学教程

序 言

本书是参照我国通用的高等学校理科类与工科类物理课教学大纲, 作为一套普通物理教材而编写的, 希望它可供理、工科各专业使用或参考。本书的大部分内容曾在清华大学物理学时较多的几个专业以讲义的形式试用; 现在经过修改、重写后分为《力学与热学》、《电磁学》、《波动与光学》、《量子物理学》及《统计与量子力学基础》等五个分卷陆续出版。

本书编者的共同愿望是这套书能帮助读者较好地掌握物理学的基本内容。我们力图把物理学的基本定律、概念、方法准确地叙述清楚; 力求帮助读者分清主次, 克服学习难点; 对于容易产生误解的地方也力图给予必要的说明。有些问题虽然在学生学习中容易产生疑问, 但因属于细节问题, 没有包括在教材中。本书对某些这样的问题也试图在小字段落、脚注、加*号章节或附录中给以一些说明, 供读者有余力时参考。

物理学是研究自然界最基本规律的一门科学, 学习物理和世界观的建立有密切的联系, 本书在内容的安排与阐述中力求贯彻辩证唯物主义思想, 帮助读者获得对客观世界的正确认识。在人们对物理概念与规律的认识过程中, 实验与理论的结合起着极重要的作用, 本书在阐明原理概念时, 特别是在说明近代物理概念的发展时, 也希望能将这一情况反映出来, 对于若干重要的实验以及它们与建立理论、发展概念的关系给予较详细的说明。

物理学日新月异的发展使它在现代科学技术领域中有着越来越

越广泛和重要的应用。在着重阐明基本原理的基础上，我们也尽可能地向读者介绍一些物理原理的应用和物理学新近发展的材料，使读者增加学习兴趣，开阔眼界和提高理解新技术及其应用的能力。

为了使本书有较大的适应性，我们把内容作了如下安排。凡是不带*号的各章节属于最基本的内容，可独立于带*号的章节学习。学时较少的各专业只需学习这些章节。理科专业或学时较多的工科专业则可用带*号章节、小字段落、附录等作为补充内容。从全书看，五个分卷前三卷是基本教材，我们希望对于一般理科和工科各专业都能适用或可供参考；第四卷可作基本教材也可作选修课教材，视专业而定；最后一卷属于选修课教材。

在编写本书时，我们力图使它便于自学。我们的体会是：学生在学习中不仅应该获得知识与应用知识，还应该锻炼与提高学习的能力。因此在教学中必须注意培养与提高学生的学习能力，其中也包括培养与提高学生读书的能力。我们希望这套教材可供学生独立阅读，有助于培养学生的读书习惯与能力。另一方面，我们认为，如果教材便于自学，在明确了恰当的学习要求与份量后，就可以在课堂上详讲某些部分，略讲某些部分，再留一些部分给学生自学。这会有利于启发与指导学生，培养学生正确的学习习惯。此外，我们也希望这套书能供在职科技人员和自学的青年使用。

作习题是学习理论的重要环节。本书各分卷中都附有一定数量的复习思考题和习题。除基本的习题外，我们还选编了若干有一定难度的题以反映提高的要求（有的题是参考了国内外研究生入学试题选编的）。书末附有习题答案。

本书各分卷一律采用国际单位制。物理量的名称和符号也尽可能地符合国际标准化组织(ISO)提出的国际标准。

在本书的编写过程中得到了许多同志的热情帮助。刘绍唐教

授审阅了全部内容，从编写的指导思想到具体内容都提出了宝贵的意见；清华大学物理系的许多位年长同志如孟昭英、徐璋本、何成钧、徐亦庄、张礼等教授分别承担了本书某些分卷或某些部分的审阅工作；还有许多同志分别在各分卷中为编写习题、核对答案、制图、抄稿、出版等各方面作了大量的工作；在此对他们表示衷心的感谢。

在编写本书各分卷时，都参考了若干现有的教材，在许多地方得到启发与教益。这里难于一一指出，在此一并致谢。

由于编者能力有限，编写时间仓促，书中一定有不少缺点、错误，欢迎批评指正。

夏学江 史斌星

编者的话

事物的发展往往是矛盾的。一方面,随着科学技术的进步,不少专业越来越希望自己的学生对统计与量子的内容有一定的了解。另一方面,随着教学改革的深入开展,又希望减少一些理论课程的学习时间。本书的编者希望能为解决这个矛盾作些尝试。按照本书的计划,学过大学“普通物理学”的学生就可以直接学习本书的内容,而不必先修理论力学与电动力学等课程。我们感到把它列为一个学期的物理课内容是可行的。这种安排对于希望能够了解这一领域的在职科技人员和自学青年也可能是有帮助的。

本书将统计力学放在量子力学的前面,这种顺序安排是出于教学法的考虑;因为这两部分都属于理论物理课程,理论性强,有一定难度。但总的来说,无论是理论体系还是习题求解方面,统计力学要比量子力学容易理解一些。因此这种顺序将会有利于学生从普通物理向理论物理过渡。在内容的编排和叙述方面,本书也尽可能使这两部分内容能相对独立地进行讲授。因此如果任课教师认为有必要的話,也可以将量子力学放在统计力学之前讲授。

我们注意了本书的起点和台阶,使之能与本书的读者相适应。另一方面,通过适当地舍取内容和安排材料,也尽可能使本书达到它应有的深度。除了必需保证的基本内容外,书中还包括了一些提高性的内容,这些内容大都与现代科学技术的发展密切相关,例如:爱因斯坦凝聚,声子气体,白矮星,喇曼效应和穆斯堡尔

效应等，可以开阅读者的视野，增加学习兴趣。在课时比例上，编者认为统计力学的课时略少于量子力学是合适的。

本书统计力学部分由许崇桂编写，量子力学部分由余加莉编写。

李铿同志审阅了统计力学基础的手稿，张译瑜和张孔时同志审阅了量子力学基础的部分手稿，提出了许多有益的意见和建议，作者对他们表示衷心感谢。

由于作者水平有限，难免有不妥和错误之处，敬请读者批评指正。

目 录

上篇 统计力学基础

第一章 热力学函数和热力学基本方程	2
§ 1.1 热力学第零定律, 温度.....	2
§ 1.2 热力学第一定律.....	7
§ 1.3 热力学第二定律, 熵.....	13
§ 1.4 熵增加原理, 熵判据.....	18
§ 1.5 热力学函数, 特性函数.....	21
§ 1.6 麦克斯韦关系及其应用.....	24
§ 1.7 磁介质的热力学性质.....	29
§ 1.8 热力学第三定律.....	33
§ 1.9 开系的热力学基本方程, 化学势.....	36
习题 1	39
第二章 统计力学引例	42
§ 2.1 四球在箱子中的分布.....	42
§ 2.2 N 个分子在箱子中的分布.....	46
§ 2.3 涨落.....	50
习题 2	52
第三章 粒子的量子态和系统的微观态	54
§ 3.1 粒子运动状态的经典描述.....	54
§ 3.2 粒子运动状态的量子描述.....	59
§ 3.3 半经典近似, 自由粒子态密度.....	62
§ 3.4 系统的微观态与粒子的量子态.....	67

习题 3	72
第四章 最可几分布	73
§ 4.1 等几率原理	73
§ 4.2 分布与微观态	74
§ 4.3 玻耳兹曼分布	80
§ 4.4 热力学公式(一)	86
§ 4.5 顺磁固体	92
§ 4.6 玻色分布	98
§ 4.7 费密分布	101
§ 4.8 热力学公式(二)	104
§ 4.9 玻耳兹曼关系	107
§ 4.10 本章小结	111
习题 4	112
第五章 经典理想气体	114
§ 5.1 经典理想气体	114
§ 5.2 理想气体的热力学量	117
§ 5.3 理想气体的混合熵	120
§ 5.4 麦克斯韦速度分布律	125
§ 5.5 气体在重力场中的密度分布	131
§ 5.6 能量均分定理	134
习题 5	141
第六章 量子理想气体	143
§ 6.1 费密理想气体	143
§ 6.2 金属中的自由电子	149
§ 6.3 金属的热电子发射	155
§ 6.4 空腔热辐射, 普朗克公式	159
§ 6.5 光子气体的热力学量	165
§ 6.6 玻色气体的性质, 爱因斯坦凝聚	169

习题 6	177
第七章 固体热容量	180
§ 7.1 固体热容量的基本实验规律	180
§ 7.2 爱因斯坦理论	183
§ 7.3 德拜理论	186
§ 7.4 声子气体	190
习题 7	193
第八章 系综分布函数	195
§ 8.1 系综平均值	196
§ 8.2 微正则分布	200
§ 8.3 正则分布	201
* § 8.4 负绝对温度	208
* § 8.5 巨正则分布	214
* § 8.6 气体的吸附	219
§ 8.7 分布函数小结	222
习题 8	224

下篇 量子力学基础

第九章 微观粒子的波粒二象性	227
§ 9.1 引言	227
§ 9.2 光的波粒二象性	229
§ 9.3 德布罗意假设	238
§ 9.4 波动性和粒子性	242
习题 9	245
第十章 波函数与薛定谔方程	246
§ 10.1 波函数与算符	246
§ 10.2 波函数的统计解释	252
§ 10.3 态的叠加原理	256

§ 10.4	薛定谔方程	259
§ 10.5	几率守恒与几率流密度矢量	263
§ 10.6	定态、定态薛定谔方程	267
	习题10	271
第十一章	一维定态问题	273
§ 11.1	矩形势阱	273
§ 11.2	一维定态问题的普遍性质	285
§ 11.3	线性谐振子	292
§ 11.4	势垒穿透	300
	习题11	306
第十二章	力学量与量子态	309
§ 12.1	用算符表示力学量	309
§ 12.2	算符的一般性质和运算规则	313
§ 12.3	厄密算符的本征值和本征函数	319
§ 12.4	动量和角动量算符的本征值和本征函数	321
§ 12.5	力学量的几率分布与量子态	328
§ 12.6	共同本征态, 测不准关系	335
§ 12.7	力学量随时间变化, 守恒定律	341
§ 12.8	连续谱本征函数的“归一化”	344
	习题12	349
第十三章	简单体系	351
§ 13.1	氢原子	351
§ 13.2	氘核	362
§ 13.3	氢分子离子	364
§ 13.4	分子的转动与振动	371
§ 13.5	晶体中电子的能带	376
	习题13	384
第十四章	自旋和全同粒子	387

§ 14.1	自旋	387
§ 14.2	电子自旋算符和自旋波函数	390
§ 14.3	电子的总角动量	395
§ 14.4	多粒子体系, 全同粒子	399
§ 14.5	波函数的对称化与反对称化	405
§ 14.6	两个电子的自旋的合成	409
§ 14.7	氢原子	412
§ 14.8	元素周期表	415
* § 14.9	角动量矩阵	418
* § 14.10	角动量的合成	424
	习题14	427
第十五章	近似方法及应用问题	430
§ 15.1	定态微扰理论	430
§ 15.2	简并能级的微扰计算	439
§ 15.3	塞曼效应和光谱的精细结构	444
§ 15.4	量子跃迁, 光的感生辐射和共振吸收	454
* § 15.5	光的散射, 喇曼(<i>Raman</i>)光谱	465
* § 15.6	穆斯堡尔效应, 无反冲的原子核共振荧光	476
	习题15	484
	习题答案	485
	统计力学习题答案	485
	量子力学习题答案	489
附录		496
参考书目		501

上篇 统计力学基础

物质是由大量微观粒子构成的，这些粒子在不停地作不规则运动，情景非常繁乱，这是一方面。另一方面，物质具有确定的宏观性质，例如一定的压强，温度，密度，热容量，熵，等等。统计力学的任务就是要寻求这两方面之间的联系，以便从物质的微观结构出发研究物质的宏观性质。

气体的压强是大量气体分子撞击器壁的平均效果。与此类似，物质的宏观性质是大量微观粒子运动的平均效果，是相应的微观量的统计平均值。因此，在统计力学中采用统计方法处理大量微观粒子的运动。

统计方法有两类，最可几分布和系综分布。我们将主要阐述前者，包括玻耳兹曼分布，费密分布和玻色分布，只在最后一章讨论系综分布。统计力学的内容也可以分为平衡态理论、非平衡态理论和涨落理论，我们将着重阐述平衡态理论，只在几个地方涉及涨落问题，不讨论非平衡态理论。

为了适应不同读者的需要，我们在第一章简述了热力学的基本内容，作为预备知识供某些读者参考。同时，我们在编写此书时没有以量子力学为基础，而只是假定读者学习过普通物理学，包括其中的原子物理学部分。

第一章 热力学函数和热力学基本方程

普通物理已对热力学的基本定律作了详细论述,对温度、内能和熵等重要概念作了不同程度的讨论.在此基础上这里介绍热力学函数、热力学基本方程及其简单应用.

由于本章主要是为学习统计物理作准备的,因此不打算全面阐述热力学的内容.许多问题没有展开,有的甚至未能涉及,有兴趣的读者可参看熊吟涛编《热力学》和 Zemansky, Heat and Thermodynamics.

§ 1.1 热力学第零定律,温度

本节概述热力学第零定律,温度概念以及与此有关的某些问题.

一、热力学系统

热力学系统由大量粒子组成,其平衡状态可用几个宏观量(例如压强 P 、体积 V 和温度 T)描写.按照系统与外界的相互作用情况,可将它分为三类.(1)孤立系:系统与外界没有任何相互作用,既没有物质交换,也没有能量交换;(2)闭合系:系统与外界没有物质交换,但有能量交换;(3)开放系:系统与外界既有能量交换,又有物质交换.

按照系统内所含化学组元情况,可将它分为单元系和多元

系。只含有一种化学组元的系统叫**单元系**，含有两种以上化学组元的系统叫**多元系**。例如，纯氧气、纯水、纯铜等都是单元系；空气、盐水、铜锌合金等则为多元系。

按照系统是否均匀，可将它分为**单相系**和**多相系**。如果系统中各部分的性质都相同，此系统称为**单相系**或**均匀系**。如果整个系统不均匀，但可以分为若干个均匀部分，每个部分是一个相，整个系统称为**复相系**。例如，水和水蒸气构成一个单元二相系，水是一个相，水蒸气为另一个相。

本章将着重讨论单相系（均匀系），只在§1.9才涉及单元二相系。对于均匀系，我们也只讨论其中的 PVT 系和其它简单系统。所谓 PVT 系是指具有压强 P 、体积 V 和温度 T 三个宏观量的系统。气体、液体和简单固体都属于此类。具有 Y 、 X 和温度 T 三个宏观量的系统叫简单系统。 PVT 系是一种简单系统，其压强 P 相当于 Y ，体积 V 相当于 X 。磁介质也是一种简单系统，它具有磁场强度 \mathcal{H} 、总磁矩 M 和温度 T 三个宏观量。电介质、液体薄膜、拉伸丝、电池等都是简单系统。本章将以 PVT 系和磁介质为例进行各种讨论。其方法不难应用于其它简单系统，但限于篇幅，我们不拟叙述，将编写有关习题请读者自己去尝试。

二、热力学第零定律，温度概念

孤立系统经过足够长的时间之后，它的各种宏观量（例如压强、密度等）都将不再随时间而变，此即系统达到了平衡态。

如果将两个原来各自处于平衡态的系统 A 和 B 进行热接触，如图 1.1.1 所示，则一般来说， A 、 B 原来的平衡态将受到破坏。但是 A 和 B 热接触所构成的复合系统是个孤立系，经过足够长的时

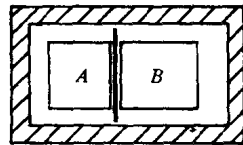


图 1.1.1

间之后,此复合系必然达到一个平衡态.在此状态下,复合系所有宏观量不随时间变化.因此, A, B 的宏观量也不随时间变化,达到各自的平衡态.此即两系统达到热平衡.

大量实验表明,若系统 A 分别与系统 B, C 达到热平衡,则系统 B 与 C 之间必然达到热平衡.这就是热平衡定律,否勒称之为**热力学第零定律**.

根据这个定律,若 $B, C, D, E \cdots R$ 分别与 A 达到热平衡,则它们彼此间达到热平衡.当它们彼此进行热接触时,它们各自的平衡态不会发生变化.人们根据压力平衡的经验要问,热平衡意味着系统的什么物理量的平衡?我们说,是各系统的**温度**彼此相等,也就是日常生活中所说的物体冷热程度相同.不难看出,这里的系统 A 实际上起着温度计的作用.

这样,一切彼此热平衡的系统,它们的温度相等.因此,温度是系统平衡态的一个性质,是个态函数.当两系统的温度相等时,它们达到热平衡,反之,当两系统达到热平衡时,它们的温度相等.这就是温度的定义.对于简单系统,温度 T 这个态函数可以表示为

$$T = T(X, Y). \quad (1.1.1)$$

为了给温度以定量表示,就要建立**温标**.热力学中有两个基本温标.一个温标是开耳文温度,它是理论温标,是在热力学第二定律基础上建立的,与测温物质的性质无关,因而也称为**绝对热力学温标**.另一个温标是**理想气体温标**.选气体作测温物质,气体压强作测温特性,选水的三相点的温度为 $\theta_3 = 273.16\text{K}$,采用线性假设,得到

$$\theta = \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_3} \right) \times 273.16\text{K} \quad (1.1.2)$$

式中 P_3 是在三相点下定容气体温度计中气体的压强,当气体的压强为 P 时,由线性假设规定这时的温度为 θ .为了让温度计中的