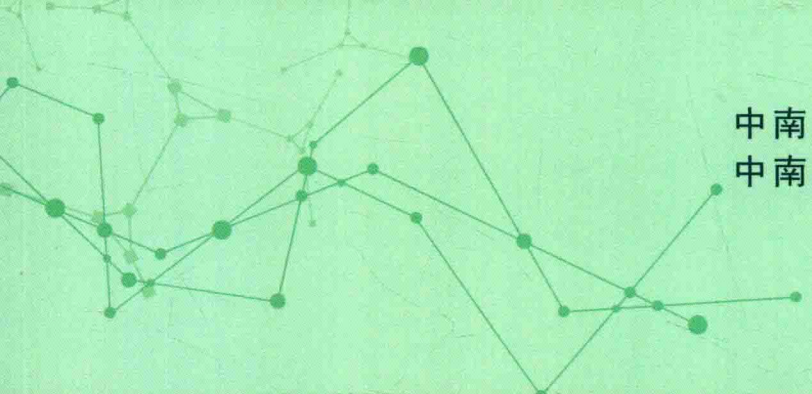




中南大学研究生规划教材
中南大学现代物理学丛书

分子量子力学

牛冬梅 主编



科学出版社

中南大学研究生规划教材
中南大学现代物理学丛书

分子量子力学

牛冬梅 主编



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书主要介绍量子力学基本原理及其在分子体系中的应用. 全书共 14 章, 前 6 章主要介绍量子力学发展历程、基本原理、近似方法以及多电子原子结构, 第 7 章起介绍群论基础及其在量子力学中的应用, 双原子、多原子的电子结构以及分子电子结构的计算方法, 分子光谱以及分子的电磁性质等, 最后简要介绍散射理论.

本书可作为我国高等院校物理及有关专业高年级本科生及研究生学习分子量子力学的参考书, 也可供有关专业教师和科研人员参考.

图书在版编目 (CIP) 数据

分子量子力学 / 牛冬梅主编. —北京: 科学出版社, 2018.6

(中南大学现代物理学丛书)

中南大学研究生规划教材

ISBN 978-7-03-057599-9

I. ①分… II. ①牛… III. ①分子-量子力学-研究生-教材
IV. ①O413.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 113126 号

责任编辑: 窦京涛 / 责任校对: 张凤琴

责任印制: 吴兆东 / 封面设计: 华路天然工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 6 月第 一 版 开本: 720×1 000 1/16

2018 年 6 月第一次印刷 印张: 17 1/2

字数: 352 000

定价: 79.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

传统的学科划分一般将分子物理学与原子物理学合并为原子和分子物理学二级学科。分子物理学主要研究分子的结构、分子的物理性质、分子间的相互作用，并以此为基础研究气体、液体、固体的物理性质。现实生活中的各种物理、化学，甚至生命过程，其微观机制大都发生在分子层面，而支配分子这一物质层次的所有作用过程，是物理学重要的理论基石之一：量子力学。分子量子力学主要是利用量子力学的基本原理解释分子的各种物理化学性质。

随着科学技术的不断进步，各个学科门类的研究也逐渐深入底层，例如，生物学已经发展到分子水平，现代化学更是以量子力学为其理论基础，而现代电子学、计算机科学、材料学、仿生学的发展，使得更快更小能耗更低的单分子器件、单分子马达等成为具有广阔发展前景以及现实意义的科学研究方向；因此，可以说，量子力学在分子层面的应用，推动了很多学科门类的发展和深入。

但是，与分子层面量子力学在现代科学中的重要地位严重不相称的是相关参考书籍的匮乏，以及各个学历教育层次中相关课程的普遍缺失。例如，原子物理、固体物理教材种类丰富多样，课程设置非常充分，但是介于原子与固体之间的分子物理几乎未见中文参考书，在绝大多数高校和科研院所也未有相关课程。作者在二十多年的物理教学与十多年的科研经历中，迫切地感受到需要分子量子力学的相关书籍以及开设相关课程，因此，申请了中南大学研究生课程创新项目，并获得资助，在紧张的科研和教学工作之余，前后用了近 5 年的时间，完成了这本书的编撰。

衷心感谢杨兵初教授，正是由于与他的沟通和讨论才形成了本书的写作意愿，在撰写过程中杨教授也不断地给予财力物力上的帮助和支持。感谢高永立教授提出的很多建设性意见，感谢徐慧教授站在学科发展和学院发展的立场上给予的大力支持。

由于作者水平有限，给自己规定的任务也仅限于介绍分子量子力学原理、方法等基础概念，省略了一些严格的推导过程，内容取舍上并不严谨和完善，难免存在许多疏漏偏颇之处，欢迎读者批评指正。

牛冬梅

2017 年 10 月 7 日

目 录

第 1 章 旧量子理论	1
1.1 黑体辐射与普朗克的能量子	1
1.1.1 瑞利-金斯公式	1
1.1.2 普朗克能量子	5
1.2 固体热容	6
1.2.1 经典理论的困难	7
1.2.2 爱因斯坦模型	7
1.2.3 德拜模型	8
1.3 光电效应和康普顿效应	11
1.3.1 光电效应	11
1.3.2 康普顿效应	12
1.4 氢原子光谱和玻尔理论	13
1.4.1 氢原子光谱	13
1.4.2 卢瑟福模型	13
1.4.3 玻尔假设	14
1.5 物质的波粒二象性	17
1.5.1 德布罗意假设	17
1.5.2 物质粒子波动性的实验证据	17
第 2 章 量子力学基础	19
2.1 量子力学中的算符	19
2.2 量子力学的基本假设	24
2.3 可同时观测的物理量	28
2.4 不确定原理	29
第 3 章 简单体系薛定谔方程的解	32
3.1 一维空间中的自由质点	32
3.2 一维势阱中的粒子	33
3.3 三维势箱中的粒子	36

3.4	势垒贯穿	38
3.4.1	一维方势垒问题	38
3.4.2	概率流密度、透射系数、反射系数	40
3.4.3	微观粒子和宏观粒子经势垒散射的不同之处	42
3.5	线性谐振子	43
3.6	刚性转子的平面内转动	47
3.7	角动量	48
3.7.1	角动量算符的形式	48
3.7.2	对易规则	50
3.7.3	角动量算符的本征值和本征函数	51
3.7.4	用阶梯算符法求角动量的本征值	53
3.8	电子在库仑场中的运动	57
3.8.1	电子在库仑场中的波动方程	57
3.8.2	关于解的讨论	61
3.9	氢原子和类氢离子的轨道	62
3.9.1	氢原子中电子的概率分布	62
3.9.2	常用氢原子轨道	65
3.9.3	氢原子轨道的图形表示	66
第4章	近似方法	68
4.1	变分法	68
4.1.1	变分原理	68
4.1.2	Rayleigh-Ritz 方法	71
4.2	非简并定态微扰论	73
4.2.1	一级微扰理论	73
4.2.2	二级微扰理论	77
4.3	简并定态微扰论	81
4.4	含时微扰论	83
4.4.1	两能级系统的含时微扰论	83
4.4.2	多能级系统的含时微扰论	86
4.5	微扰法与变分法对氢原子波函数的处理	93
4.5.1	微扰法对氢原子基态的处理	93
4.5.2	微扰法对氢原子激发态的处理	94
4.5.3	变分法对氢原子基态的处理	97

第 5 章 电子自旋和泡利原理	100
5.1 电子自旋	100
5.1.1 电子自旋的实验根据	100
5.1.2 电子自旋的理论	102
5.2 泡利原理	105
5.2.1 全同粒子	105
5.2.2 泡利原理	106
5.3 Slater 行列式	107
5.3.1 氢原子基态完全波函数	107
5.3.2 氢原子激发态完全波函数	108
第 6 章 多电子原子结构	110
6.1 氢原子光谱	110
6.1.1 氢原子光谱的选择定则	111
6.1.2 自旋轨道耦合	112
6.1.3 谱线的精细结构	113
6.1.4 氢原子的谱项符号	115
6.2 氢原子光谱	115
6.3 多电子原子轨道波函数	118
6.3.1 屏蔽和贯穿	118
6.3.2 Slater 原子轨道	119
6.3.3 Hartree-Fock 自洽场理论	120
6.4 多电子原子的谱项符号和洪特规则	122
6.5 处于外场中的原子	123
6.5.1 正常塞曼效应	123
6.5.2 反常塞曼效应	125
6.5.3 氢原子的斯塔克效应	126
第 7 章 群论与量子力学	128
7.1 分子的对称性	128
7.1.1 对称操作和对称元素	128
7.1.2 分子对称性的确定	129
7.2 群的定义和乘法表	131
7.3 群表示理论初步	133
7.3.1 群的矩阵表示	133

7.3.2 群的不可约表示	137
7.4 波函数作为不可约表示的基	144
7.4.1 哈密顿算符的不变性	144
7.4.2 波函数作为不可约表示基的可行性	146
7.4.3 原子轨道的分类	147
7.4.4 构造对称性匹配函数	148
7.5 群的直积及应用	154
7.5.1 群的直积	155
7.5.2 积分值的判断	156
第8章 双原子分子的电子结构	158
8.1 氢分子离子	158
8.1.1 H_2^+ 的薛定谔方程及其解	158
8.1.2 分子轨道理论	161
8.2 氢分子基态能量	164
8.3 同核双原子分子	165
8.3.1 分子轨道的构造原则	165
8.3.2 分子轨道的能量次序	166
8.3.3 同核双原子分子的电子组态和电子谱项	167
8.4 异核双原子分子	169
8.5 双原子分子的价键理论	170
8.5.1 海特勒-伦敦方法对 H_2 的处理	170
8.5.2 双原子分子的价键理论与分子轨道理论比较	173
第9章 多原子分子的电子结构	174
9.1 对称性匹配的原子轨道线性组合	174
9.2 共轭 π 体系	177
9.2.1 休克尔分子轨道法	178
9.2.2 群论在休克尔分子轨道法中的应用	181
9.3 配位场理论	183
9.4 固体能带理论	188
9.4.1 紧束缚近似	188
9.4.2 克勒尼希-彭尼模型	189
第10章 分子的电子结构计算方法	194
10.1 基于波函数的量子力学计算方法	194
10.1.1 单电子近似	195

10.1.2	平均场近似与 Hartree-Fock 自洽场方法	195
10.1.3	电子关联与 post-HF 方法	201
10.2	密度泛函理论	203
10.2.1	Kohn-Sham 方程	204
10.2.2	交换关联泛函	205
第 11 章	分子的转动和振动光谱	207
11.1	分子的转动光谱	208
11.1.1	转动能级	208
11.1.2	离心畸变	209
11.1.3	纯转动光谱的选择定则	210
11.2	双原子分子的振动	212
11.2.1	双分子的振动能级	212
11.2.2	振动的非谐性	213
11.2.3	振动选择定则	214
11.2.4	双原子分子的振转光谱	215
11.3	多原子分子的振动光谱	216
11.3.1	简正坐标和简正模式	216
11.3.2	多原子分子的振动选择定则	219
11.3.3	利用群论寻找分子振动模式	220
第 12 章	分子的电子光谱	223
12.1	双原子分子的光谱	223
12.1.1	洪特规则	223
12.1.2	脱耦及 A 分裂	225
12.1.3	选择定则	227
12.1.4	电子跃迁的振动结构	227
12.2	多原子分子的电子光谱	229
12.2.1	电子跃迁中的对称性	229
12.2.2	定域于键或基团的跃迁	230
12.2.3	共轭分子电子光谱的自由电子模型	231
第 13 章	分子的电磁现象	232
13.1	分子对电场的响应	232
13.1.1	极化系数	232
13.1.2	分子在静电场中的极化系数	233

13.1.3 极化系数与光谱强度	234
13.2 体相电学性质	235
13.2.1 介电常量	235
13.2.2 光学折射率	238
13.2.3 旋光性	241
13.3 分子对磁场的响应	244
13.3.1 抗磁性和顺磁性	244
13.3.2 微扰法处理分子磁化系数	246
13.3.3 磁化电流密度	249
第 14 章 散射理论	254
14.1 散射的量子力学基本描述	254
14.1.1 散射截面	254
14.1.2 散射问题的边界条件及散射振幅	255
14.2 分波法	257
14.2.1 中心势场中的弹性散射及分波方程	257
14.2.2 散射波的渐近解	258
14.2.3 相移与散射矩阵	261
14.2.4 散射截面	265
14.3 格林函数方法与玻恩近似	266
14.3.1 格林函数方法与势散射的基本积分方程	266
14.3.2 玻恩近似	267

第 1 章 旧量子理论

首先要回顾量子理论的发展历史，介绍一些对人们建立量子观念起到重要作用的有关实验、理论和假设，如黑体辐射问题、固体热容、光电效应以及康普顿效应、原子的线状光谱及其规律问题、原子的稳定性问题，以及微观粒子的波粒二象性。这些问题的提出以及相关假设，如普朗克的量子假设、爱因斯坦光量子理论以及玻尔的原子理论，被归结为旧量子论，直接导致了物理世界观念的革命，并推动了量子力学的建立。

1.1 黑体辐射与普朗克的能量子

黑体辐射的研究是促发 20 世纪初量子革命的最重要引子。下面将详细地讨论黑体辐射公式的推导过程，从普朗克引出能量子的关键步骤，理清能量子这个革命性概念的肇始。

所有落到（或照射到）某物体上的辐射完全被吸收，则称该物体为黑体。所谓黑体辐射，是指一个没有任何发射或吸收偏好的物体与辐射场间达到热平衡后的辐射。一般来说，黑色物体吸收光波的能力比白色物体强。自然界的物体都不是绝对黑体，任何物体的表面或多或少都具有一定的反射能力。即使像煤炭这样很黑的物体，也只能吸收 99% 的入射光。用人工方法可获得十分接近的黑体，例如，在一空腔的壁上挖上一小孔，一束射入小孔的光很难再从腔中逃离，经过若干次反射，其能量很快被壁吸收，因此腔壁上“小孔”具有黑体表面的性质（图 1.1）。

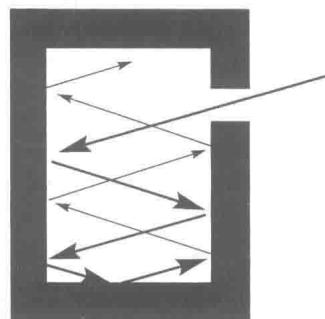


图 1.1 黑体模型

1.1.1 瑞利-金斯公式

为了定量地描述物体电磁辐射能力，通常使用辐射本领来定义，以 $E(\nu, T)$ 表示。因此，在 Δt 时间，从 Δs 面积上发射出频率在 $\nu \sim \nu + \Delta \nu$ 范围内的能量为 $E(\nu, T) \Delta t \Delta s \Delta \nu$ 。取 $d\lambda > 0$ ，我们也可以用 $E(\lambda, T)$ 来描述。由频率与波长的关系，即

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \text{ 以及 } |d\nu| = \frac{c}{\lambda^2} d\lambda \text{ 关系得到}$$

$$E(\nu, T) d\nu = \frac{c}{\lambda^2} E(\lambda, T) d\lambda \quad (1-1-1)$$

根据电磁学理论，黑体辐射是由于构成黑体壁的固体中带有电荷的微粒在其晶格附近振动而产生。这种振动可以近似地当作一种简谐运动来处理，作简谐运动的微粒就叫做谐振子，谐振子的能量 ε 与其振幅的平方成正比。当振子发出辐射时，它的能量就从 ε 降低到 ε' ，两者之差就是放出的辐射能。按照经典物理学的传统观点，振子的能量连续减少的时候，就不断地发出辐射。

从上述观点出发，瑞利和金斯（Rayleigh-Jeans）根据电动力学及统计力学严格导出辐射本领

$$E(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} d\nu \quad (1-1-2)$$

式中， k 是玻尔兹曼常量， T 是热力学温度。

现在来看瑞利-金斯公式是怎样推导出来的。这个公式的推导包含两个步骤：首先寻找在单位体积内一定频率间隔 $\nu \sim \nu + d\nu$ 驻波的个数，也就是找出所讨论的频率间隔内本征振动模式的个数，然后计算每个振动模式的平均能量，将 ν 与 $\nu + d\nu$ 间的振动模式个数乘以每个振动模式的平均能量，就得到 $E(\nu, T) d\nu$ 。下面讨论这两个步骤的简要推导过程。

我们知道，经典的波动过程中，如果波动受限，例如，在两端固定的弦上的波动（图 1.2），稳定后的波长或频率取值将不再是任意的连续的，而是分立的，其波节个数为 $n+1$ （ n 为正整数），或者说驻波波长 λ 和弦长 a 之间存在如下关系：

$$\frac{2a}{\lambda} = n \quad (1-1-3)$$

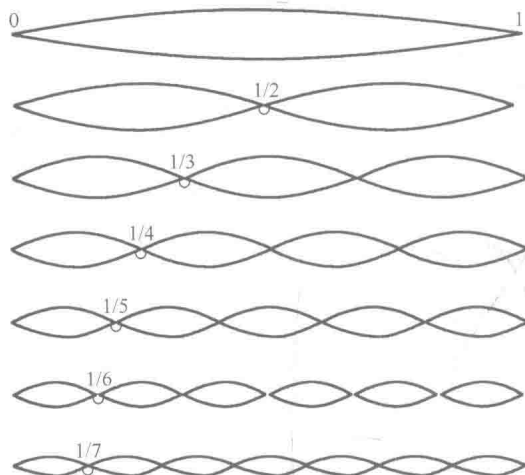


图 1.2 两端固定弦上的一维驻波

推广到二维边缘固定的受限波动(图 1.3), 如在 y 方向受限于 $x=0$ 与 $x=a$ 之间, 以及 y 方向受限于 $y=0$ 与 $y=a$ 之间, 将有类似的频率或波长限制, 即允许的频率或波长不再是连续可变的, 但是其本征频率比较复杂, 不再是基频的整数倍, 在此不展开讨论. 从波动的空间分布来看, 其波节线将边界截出数份, 与一维情况下波节点将弦长截为数份类似, 如图 1.3 所示.

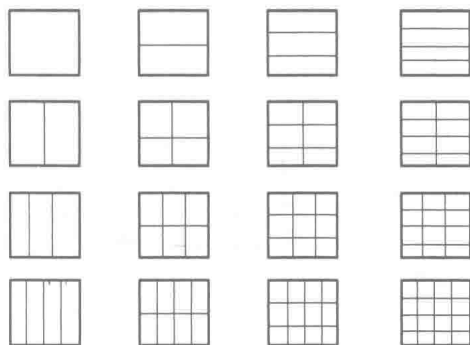


图 1.3 受限于正方形内的二维驻波示意图(线条代表波节)

进一步推广到三维受限空间的波动, 如某立方体内的驻波. 设立方体每边的长为 a , 且立方体三个边沿坐标轴三个方向, 并设驻波法线方向余弦为 $\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\gamma$. 驻波要求每边投影于驻波法线的长度必须是半波长的整数倍, 亦即

$$\frac{2a \cos \alpha}{\lambda} = n_1, \quad \frac{2a \cos \beta}{\lambda} = n_2, \quad \frac{2a \cos \gamma}{\lambda} = n_3 \quad (1-1-4)$$

n_1, n_2, n_3 为任意正整数, 将上列三式平方后相加, 即得

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{4a^2}{\lambda^2} \quad (1-1-5)$$

如将 $\nu = \frac{c}{\lambda}$ 代入, 上式将化为

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{4a^2 \nu^2}{c^2} \quad (1-1-6)$$

任意三个整数 (n_1, n_2, n_3) 就代表一个允许的驻波模式. 将 n_1, n_2, n_3 看成沿三个正交方向矢量的长度, 上式可代表一个球面方程, 球的半径为 $\frac{2a\nu}{c}$, 如图 1.4 所示. 因此

在频率间隔 ν 与 $\nu + d\nu$ 间的模式数 dN 等于以 $\frac{2a\nu}{c}$ 和 $\frac{2a(\nu + d\nu)}{c}$ 为半径的两个同心球的球壳夹层在第一象限内所包含的 (n_1, n_2, n_3) 可能组数. 由于 $\Delta n_i = 1$, 模式数 dN 显然等于两个球壳夹层在第一象限内所包含的体积, 如图 1.4 所示, 亦即

$$dN = \frac{1}{8} \cdot 4\pi \left(\frac{2a\nu}{c} \right)^2 d \left(\frac{2a\nu}{c} \right) = \frac{4\pi V \nu^2}{c^3} d\nu \quad (1-1-7)$$

式中, $V = a^3$, 即为立方体的体积.

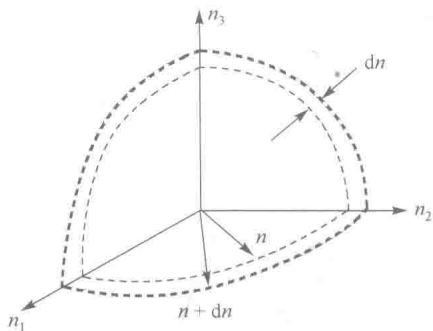
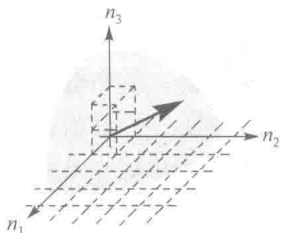


图 1.4 以 n 为三个坐标轴的振动模式数

电磁波是横波, 每一个驻波模式可以有两个相互垂直的振动方向, 因此单位体积内频率 ν 与 $\nu + d\nu$ 间隔内的允许的模式数, 或本征振动数为

$$dN_{\nu, \nu+d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \quad (1-1-8)$$

现在来看每一个模式的平均能量应该是多少. 从经典的统计力学出发可以得到能量均分定理, 对于质点而言, 其平均动能可以按此质点运动的自由度 f 来考虑, 每一个自由度都有相同的平均动能 $\frac{1}{2}kT$, 由于我们所考虑的是线性谐振子, 其平均势能等于其平均动能. 所以每一个自由度的平均能量等于其动能与势能之和, 即

$$\varepsilon = kT \quad (1-1-9)$$

上式乘以式 (1-1-8) 就得到瑞利-金斯公式

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^2} d\nu$$

表示在单位体积内, 在频率 $\nu \sim \nu + d\nu$ 内的辐射能量等于该频率间隔内的本征振动模式数乘以每个振动的平均能量.

瑞利-金斯公式在 λ 很大时和实验测得的曲线相符, 但在 λ 很小时, 却和实验曲线不符, 因为根据式 (1-1-1) 和 (1-1-2), 当 $\lambda \rightarrow 0$ 时, $E_\lambda \rightarrow \infty$, 而实验结果却是 $E_\lambda \rightarrow 0$. 当波长很小时, 维恩 (Wien) 发现要用他推导的公式

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi k \beta}{c^2} e^{-\frac{\beta\nu}{T}} \nu^3 d\nu \quad (1-1-10)$$

来描述, 式中 β 为常数. 上式仅在 $\frac{\nu}{T} \geq 10^{11} \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 时适用, 但这个公式加入了人为的假定, 因此没有说服力.

从经典物理的观点来看, 瑞利-金斯公式的推导步骤是完全正确的, 但是所得结果却和实验事实不符. 这一矛盾被当时的科学家称为“在紫外区域的意外事件”, 它深深动摇了经典物理学的基础.

1.1.2 普朗克能量子

普朗克仔细地研究了瑞利-金斯的推导过程,他认为式(1-1-8),即单位体积内频率 $\nu \sim \nu + d\nu$ 内的本征振动模式数的表示式不应该有问题,因为它是根据驻波的性质得来的(虽然推导过程中用了正立方体的容器,但若用三边不等长的立方容器,得到的结果仍然相同,这说明式(1-1-8)是一个极为普遍的公式,和容器的形状无关),他认为唯一可以怀疑的是公式(1-1-9),也就是平均能量的表示公式.它是根据经典力学得来的,其中假定振子的能量是连续变化的,如果采取能量不连续的概念就会得到不同于式(1-1-9)的平均能量表示公式.于是普朗克摆脱了传统的观念,大胆地假定振子的能量只能采取某一最小的能量单位 ε_0 的整数倍的那些数值,并称 ε_0 为“能的量子”,并假定它和振子的频率 ν 成正比,即

$$\varepsilon_0 \propto \nu \quad \text{或} \quad \varepsilon_0 = h\nu$$

式中的 h 是一比例常数,我们现在称它为普朗克常量,它的数值是 $h = 6.624 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

因此频率为 ν 的振子的能量可以等于 $0h\nu, 1h\nu, 2h\nu, \dots, nh\nu$ (n 为任意整数),当振子因辐射而降低它的能量时,也只能跳跃式地降低,放出 $h\nu$ 的整数倍的辐射能量.现在我们来计算频率为 ν 的本征振动的平均能量,它们出现的概率之比按玻尔兹曼分布公式应该等于

$$1, e^{-h\nu/kT}, e^{-2h\nu/kT}, \dots, e^{-nh\nu/kT} \quad (1-1-11)$$

因此频率为 ν 的本征振动的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT}} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (1-1-12)$$

上式证明如下. 因为

$$-\frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{kT}\right)} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT} = \sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/kT} \quad (1-1-13)$$

只要求出 $\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT}$, 则 $\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/kT}$ 就能求出. 可以用等比数列的求和公式得到

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT} = \frac{e^{h\nu/kT}}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (1-1-14)$$

将式(1-1-14)代入式(1-1-13)并对左端求偏导, 得到

$$\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/kT} = \frac{h\nu e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \quad (1-1-15)$$

将式(1-1-14)和(1-1-15)代入式(1-1-12)即得证. 将在单位体积内频率 $\nu \sim \nu + d\nu$ 内的本征振动的模式数式(1-1-8)乘以每个振动的平均能量式(1-1-12), 得到

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \quad (1-1-16)$$

这就是普朗克推导得来的黑体辐射公式.

按照普朗克公式, 当 λ 很大, 即 ν 很小时

$$e^{h\nu/kT} - 1 \cong \frac{h\nu}{kT}$$

于是式(1-1-16)可化为

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2 \cdot d\nu$$

上式即瑞利-金斯公式. 当 λ 很小, 即 ν 很大时, $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$,

$$e^{h\nu/kT} - 1 \cong e^{h\nu/kT}$$

于是式(1-1-16)可化为

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-h\nu/kT} d\nu$$

这就是维恩公式.

普朗克公式完全符合黑体辐射的实验曲线并圆满地解释了过去所提出来的各个黑体辐射定律(图1.5), 但是当时许多学者对普朗克的假定还是持怀疑态度. 直到后来量子理论的发展陆续解释了许多经典物理所无法说明的现象, 才逐渐为人们所接受.

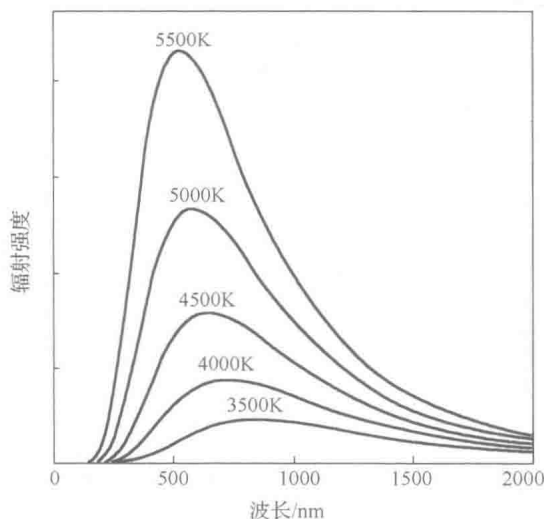


图 1.5 黑体辐射曲线

1.2 固体热容

研究固体的比热是探索固体微观结构与运动机理的重要手段. 固体物理学中的比热一般是指定容比热, 即

$$C_V(T) = \left(\frac{\partial \bar{E}(T)}{\partial T} \right)_V \quad (1-2-1)$$

其中, $\bar{E}(T)$ 为固体在温度 T 时的热力学平均能量. $C_V(T)$ 主要由两部分组成, 即

$$C_V(T) = C_{Vc}(T) + C_{Ve}(T) \quad (1-2-2)$$

其中, $C_{Vc}(T)$ 是晶格(离子)热运动的结果, 称晶格比热; $C_{Ve}(T)$ 是电子热运动的结果, 称为电子比热. 电子比热仅在低温下才起作用, 本节仅涉及晶格比热.

1.2.1 经典理论的困难

下面用经典的能量均分定理求 N 个原子三维运动的总能量 E . 设晶体有 N 个原子, 则总自由度数 $3N$, 根据经典统计的能量均分定理, 每个简谐振动的平均能量为 $\bar{E}_j = k_B T$, 因而晶体的总能量为 $\bar{E} = 3Nk_B T$, 比热为 $C_V(T) = 3Nk_B$, 摩尔比热为 $C_V(T) = 3N_0 k_B = 3R$ (大约为 $25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 是一个与材料性质和温度无关的常数, 此即为杜隆-珀蒂定律. 该定律在高温下成立, 但在低温下不成立. 实验发现, 温度很低时, C_V 很快下降, 并当 $T \rightarrow 0$ 时, $C_V \propto T^3$, 很快趋于零. 晶格比热在低温下趋于零的特征是经典理论无法解释的难题.

1.2.2 爱因斯坦模型

爱因斯坦(A.Einstein)意识到固体热容的低温难题与黑体辐射紫外难题的相似性, 并假设, 每一个振子必须获得一个最小的量子化的能量来激发这种振动, 那么就可以解释为什么低温时这种振动未能激发, 因而对热容没有贡献. 他将普朗克电磁场能量量子化假设推广到振子能量的量子化, 并作出简化的假设: 晶体中的原子振动是相互独立的, 所有原子都具有同一频率(此处指圆频率 $\omega = 2\pi\nu$), 即 $\omega_1 = \omega_2 = \dots = \omega_{3N} = \omega_E$, 其中, ω_E 为爱因斯坦频率, 这时由玻尔兹曼分布得到每一个振子的平均能量为

$$\bar{E}_j(T) = \frac{\hbar \omega_j}{e^{\hbar \omega_j / (k_B T)} - 1} \quad (1-2-3)$$

其中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, 晶体的总的能量为

$$\bar{E}(T) = \sum_{j=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_j}{e^{\hbar \omega_j / (k_B T)} - 1} = \frac{3N \hbar \omega_E}{e^{\hbar \omega_E / (k_B T)} - 1} \quad (1-2-4)$$

晶体比热为