

目 录

第一章 绪论

§1-1 为什么要学习量子力学	1
§1-2 经典物理学的困难和量子力学的诞生	3
§1-3 光子	8
§1-4 De Broglie 假设	36

第二章 波函数和 Schrödinger 方程

§2-1 波函数	39
§2-2 叠加原理	46
§2-3 Schrödinger 方程	49
§2-4 Hermite 算符 粒子流密度和粒子数守恒定律	64
§2-5 定态	68

第三章 一维波动力学

§3-1 一维 Schrödinger 方程解的通性	74
§3-2 自由粒子	80
§3-3 阶梯势能	84
§3-4 无限深势阱	93
§3-5 有限深方势阱	104
§3-6 势垒穿透	113
§3-7 线性势	124
§3-8 Wentzel-Kramers-Brillouin 近似法(半经典近似)	126
§3-9 谐振子	141

第四章 量子力学的数学基础

§4-1 引言	164
§4-2 距离空间	165
§4-3 线性空间	168
§4-4 赋范空间	170
§4-5 内积空间	171

§4-6	基	172
§4-7	线性算符和代数	175
§4-8	Dirac 符号和算符 • 代数	178
§4-9	投影算符和表象理论	183
§4-10	组合 Hilbert 空间	200
第五章 量子力学的基本假设和一些简单推论		
§5-1	基本假设	213
§5-2	表象理论	219
§5-3	q 表象和 p 表象, 波动力学	221
§5-4	Heisenberg 定理	229
§5-5	量子动力学——Ehrenfest 定理	236
§5-6	量子动力学——Schrödinger, Heisenberg 和 Dirac 图象	237
第六章 量子力学的路径积分表述		
§6-1	基本设想	246
§6-2	概率幅的构成	247
§6-3	Green 函数(或传播子)	249
§6-4	一维问题	251
§6-5	一维自由粒子	253
§6-6	路径积分形式和 Schrödinger 方程的关系	259
§6-7	磁场中的粒子	262
§6-8	计算路径积分的例子	264
§6-9	微扰理论和 Feynman 图	269
第七章 角动量		
§7-1	角动量的对易关系	273
§7-2	角动量的表示	282
§7-3	二原子分子的模型 振动转子	291
§7-4	坐标表象中的角动量——球谐函数	296
§7-5	自旋 $1/2$ 的基本转子	300
§7-6	自旋 $s=1$ 的基本转子	302
§7-7	基本转子的合成	305

§7-8 标量的性质·····	313
§7-9 不可约张量算符·····	315
§7-10 Wigner-Eckart定理·····	319
§7-11 矢量算符的性质·····	324
§7-12 量子力学 Kepler 问题·····	329
§7-13 自由粒子·····	340
§7-14 宇称·····	345
§7-15 三维谐振子·····	350

第八章 近似方法

§8-1 非简并态的定态微扰论·····	359
§8-2 例题·····	368
§8-3 简并态的微扰修正·····	374
§8-4 简并能级微扰论的应用——氢原子的Stark效应·····	376
§8-5 含时微扰论·····	380
§8-6 微扰势引起的跃迁·····	385
§8-7 电磁场的量子化·····	392
§8-8 辐射的初步理论·····	396
§8-9 外场突变及缓变时态的变化·····	403
§8-10 Berry 相因子和 Aharonov 效应·····	409
§8-11 变分法·····	416

第九章 自旋和二能级系统

§9-1 原子光谱的复杂性·····	422
§9-2 简单Zeeman效应·····	423
§9-3 从 Stern-Gerlach 实验推测电子自旋·····	425
§9-4 氢原子的自旋-轨道相互作用和相对论运动学修正·····	432
§9-5 若干计算技巧·····	438
§9-6 Zeeman效应和Paschen-Back效应·····	445
§9-7 Larmor进动·····	447
§9-8 磁共振·····	450
§9-9 二能级系统·····	454
§9-10 时间反演·····	458

第十章 全同粒子

§10-1 交换简并性和对称化公理.....	464
§10-2 Pauli 不相容原理.....	468
§10-3 量子理想气体.....	470

第一章 绪 论

§1-1 为什么要学习量子力学

为什么要学习量子力学？这个问题大致上可以从四个方面来阐述。

1. 量子力学开创了物理学的新时代

量子力学课程犹如一座桥梁，它能引导学生在基本通晓经典物理学的前提下，通向更高深的专门化课程和近代物理的研究工作。之所以能起如此重要的作用，是因为一切近代物理的研究几乎都离不开量子力学。量子力学的发现在物理学史上是一件划时代的大事。在此以前的物理学统称为经典物理学，以后的就叫做近代物理学。而所谓近代物理学，实际上可定义为需要用量子力学和相对论解释的物理学。

物理学发展中第一个重大突破是17世纪经典力学的创立，这是和 Galileo, Huygens, Kepler 以及 Newton 的名字相联系的。以后，19 世纪初叶 Young 和 Fresnel 发展了光的波动理论，再嗣后 Oersted, Faraday 和 Maxwell 发展了电磁理论并将光波归结为电磁波。到了 19 世纪后期更有 Clausius, Boltzmann 和 Gibbs 等人对热现象进行了深入的研究，在气体分子动力论的基础上建立了统计力学，这就开始了对物质结构从宏观到微观层次的研究。

M. Planck 说过，从一门科学的分类就可以看出它的现状和已达到的水平。物理学的发展史对此观点提供了充分的例证。从前看来不相干的学科，如光学和电磁学、声学和力学、热学和力学在发展中相互联系起来了。而其所以能做到这些，在很大程度上正是由于我们已深入到物质结构的微观层次。量子力学的建立是

人们研究物质的微观现象的必然结果，并由此开创了物理学的新时代。

2. 微观现象必须用量子力学去描述。

Rutherford 的原子有核模型彻底粉碎了一切想将经典物理学用到微观领域去的企图。例如经典物理学甚至不能解释原子的稳定存在，当然就更不可能去说明它们的物理、化学特性。不妨以最简单的氢原子为例。如果接受行星式的原子模型，设电子绕核作半径为 r 的圆周运动，其能量为

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (1-1-1)$$

可以根据 Coulomb 定律用 Newton 力学来计算此模型，即由 Coulomb 引力和惯性离心力的相等得到：

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \quad (1-1-2)$$

把它代入总能量的公式(1-1-1)，消去 mv^2 ，得

$$E = - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (1-1-3)$$

根据经典电动力学，当电荷以加速度运动时，就要发出辐射而使总能量减少，其规律是

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

式中 a 是电荷的加速度， c 是真空中光速。现在

$$a = \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mr^2}$$

由此算得

$$\frac{dr}{dt} = - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{4}{3c^3} \frac{e^4}{m^2 r^2}$$

积分之，得

$$r^3 = r_0^3 - \left(\frac{1}{\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{e^4}{4m^2 c^3} t \quad (1-1-5)$$

设 $t = 0$ 时，

$$r = r_0 \cong 1 \text{ \AA}$$

则当

$$t \cong 10^{-10} \text{ sec.} \quad (1-1-6)$$

时, $r \cong 0$, 即原子崩溃!

即使不考虑电子的电磁辐射, 大量的原子都处在同样的稳定态上, 虽经扰动还能回复到原来的状态去的事实, 在经典物理中也是不可思议的。

3. 对宏观现象的研究也应立足于量子力学

这是因为既然宏观物体是由微观粒子组成的, 那么一切已知的宏观现象原则上也应该可以由微观现象的规律推导出来。

4. 存在着量子宏观现象

还存在着许多用经典理论无法解释的宏观现象, 这些现象往往就是量子力学现象的宏观表现, 诸如超导、超流、半导体的导电行为、宏观量子隧道效应等等。

基于上述大致列出的四条理由, 已可见到学习量子力学是深入研究物理世界的必然要求。事实上, 量子力学早已成为物理学的基础课程之一, 它是过渡到许多专门课程的预备知识。

§1-2 经典物理学的困难和量子力学的诞生

1. 经典物理学的特点

经典物理学成功地将物理世界划分为两大范畴, 即物质和辐射。物质被认为具有粒子性, 服从 Newton 力学; 辐射则具有波动性, 服从 Maxwell 电磁理论。这两个范畴虽然不同, 但所用的方法却有一个共同点, 即物理系统是用物理量来描述的。经典物理学不考察测量过程的复杂性, 而仅简单地认为物理量是测量的结果。对于一个质点, 典型的经典物理量就是它的坐标和动量, 即 r 和 p (因此, 质点的运动具有轨道)。对于辐射, 则用空间每一点的场变量去确定它的状态, 量的个数为 ∞ 。承认物理量的数值可用来描述物理系统, 就是承认物理量是物理系统所固有的, 而与我们是否进行测量无关。在任一时刻, 对于某一系统来说, 这些物

理量都有确定的数值。承认这一组物理量的数值完全确定了此系统的状态,再承认因果律,那末在任何后继时刻这组物理量的值皆可由已知的某一时刻它们的值(即初始值)计算出来。因此,经典物理学的规律就成为一组对时间为一阶的微分方程组。

综上所述,经典物理学解决问题的途径不外是如下的三部曲:确定所感兴趣的物理系统的物理量,此即寻找描述该物理系统的方法;寻找它们所满足的微分方程,此即寻找物理规律;最后是根据初始条件求解微分方程。

经典物理学家运用这个方案去处理从天体力学到统计物理(在统计物理中,粒子数太多,已不可能用初条件求解方程,而另有统计规律性;但是,经典统计物理学却仍然是建立在经典力学的基础上的)到电磁学的各种问题,取得了巨大的成就。当然,也不是说所有的问题都已得到解决,但即使还存在着未能解决的问题,他们对于上述方案本身却是坚信不疑的。而认为有些问题之所以还未能解决,是因为。

(i) 方程复杂,解不出来,即归结为数学上的困难。因此原则上讲,在物理上该问题是已经解决了的;或

(ii) 有待寻找新的方程,例如还可能存在着新的未被发现的相互作用力等等。

不过,有一个问题应该认为是尚未解决的原则性的问题,即辐射场和物质粒子这两个范畴能否及如何进一步统一起来,可以说,近代物理学就是发源于对这一问题的探索。在探索中,人们才发现在经典物理学中被轻描淡写的测量过程,原来却是十分复杂和深奥的。

(i) 想用粒子去解释场,为此寻找以太,所得否定的结果导致相对论的发现。这里,测量中的同时性问题得到了充分的重视。

(ii) 寻找辐射和物质间的相互作用规律最初导致量子论的发现。此后,在量子力学发展中起关键作用的是测量结果的概率性。

2. 经典物理学的方法本身不可能解释原子内的现象。

当人们试图用经典物理学来解释原子内的现象时，它的破绽便暴露无遗了。任何一种基于经典物理学的原子模型都不能自圆其说，而且，其失败的原因也不能归结为前述的方程复杂或有待发现新的未知的力。例如，根据经典物理学，则不问电子在原子内部作何种的周期运动，其发射的电磁波必然是由基波及其谐波组成。至于使它作周期运动的力是 Coulomb 力还是什么其它的尚待发现的力，则与此结论无关。但这个结论却是与实验不符合的。也许我们可以设想存在着某种尚未知晓的机制使得谐波被抑制而不能发射，但那样就要求承认每一条谱线都相应于一个基波，即一个自由度，于是就要求原子的比热趋于 ∞ ，更何况这种设想是根本无法用来解释如此优美而准确的原子光谱的 Ritz-Rydberg 准则的。

旧量子论的方法（在量子力学诞生前的量子论，从 Planck 到 Bohr）成功地解决了氢原子的光谱规律，但是，不仅它所能解决的问题极为有限，而且它的方法本身带有严重的调和与妥协色彩。定态的概念是完全违背经典电动力学的，即使承认定态，则既然原子处在定态，为什么它还会在某一时刻发生跃迁？因为发生跃迁的时刻和它以前或以后的时刻对于定态并无区别！而且，即使承认跃迁，对于跃迁的过程到底如何也还是漆黑一团的未知之乡。例如在 Franck-Hertz 实验中，原子受电子的碰撞而从一定态跃迁到另一定态。我们要问，电子是不是沿着一定的轨道运动的？按照经典物理学，答案只能是肯定的，但须知在轨道上运动的电子，其能量只能是连续地变化的。由此就有可能沿轨道探索跃迁过程中原子的变化，而结论将是原子并非只能处在能量量子化的定态上。

这里所举的两个例子都说明了把电子看作一个沿轨道运动的经典粒子会带来无法克服的矛盾。光子的发现，物质波粒二象性的发现也都指出同样的矛盾。这些发现都向经典物理学发起了挑战，说明了经典物理学描述系统的方法，即用一组物理量的值来描

述系统状态的方法在微观领域内是行不通的。物理量和测量过程密切相关而不是独立于测量而存在的，这就是量子物理学与经典物理学的根本分歧之处。

3. 量子力学简史

粗略说来，量子力学是在本世纪的头三十年中发展起来的，这三十年是物理学史中最为光辉灿烂的三十年。在短短的一代人手中竟能实现物理学中如此深刻的变革，可称得是人类智慧所创造的奇迹。每一个学物理的学生都应从一、两本专著中去了解这一时期物理学发展的历史，了解当时的物理学家们是怎样热情地工作，相互密切交流和讨论的，也正因为如此才使他们同时成为一代伟大的物理学家。因此，了解当时的情况，了解他们的学术风气对于我们今天的学生是不无裨益的。在此，我们仅限于提出下面这一张最概略的年代表。

在1900年量子论诞生前的物理学背景中，最重要的有关大事有

1859年 Kirchhoff 发现辐射定律，同时解释了光谱中的 Fraunhofer 线，从而奠定了化学光谱分析的基础。

同年，Maxwell 指出了经典物理学在比热理论上碰到的无法克服的困难。

1895年 Röntgen 发现 X 光，翌年 Becquerel 发现放射性，Curie 随后就找到了镭。

1897年 J.J. Thomson 发现电子（对基本电荷存在的推测可以追溯到 Faraday 发现电解定律，事实上，Stoney 早在1880年就提出了电子 electron 这个名词）。

1900年12月14日这个日子被 Sommerfeld 称为量子论的诞生日，这一天，M. Planck 在德国物理学会的一次会议上宣读了他的论文《论正常光谱的能量分布定律的理论》，异常准确地解决了黑体辐射的能量分布。但他的发现被认为是数学技巧的某种巧合，尚有待物理的说明。

1905年 Einstein 在德国《物理记事》上发表《一个关于光的产生和转化的启发性观点》，以他的洞察力提出了光量子来解决光电效应，把 Planck 的量子论推进了一步。

1906年 Einstein 又利用能量量子化的观点解释了固体比热在低温时偏离 Dulong-Petit 定律的原因。Einstein 的理论在 1912 年被 Debye 进一步发展和修正，同时，Debye 也用能量量子化的观点得到一个推出 Planck 辐射公式的方法。

1908 年发现了光谱的组合定律，即 Ritz-Rydberg 定律。原来远在 1884 年 Balmer 就发现可以用一个经验公式

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

去表示当时已知的 14 条氢光谱线；这些谱线就被称为氢光谱的 Balmer 系。Balmer 还正确地推断这个公式有可能推广成

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

这里的 m 取固定的整数值。果然，1906 年 Lyman 发现了 $m=1$ 的线系，它们位于紫外区。组合定律更推广了上式的意义，提出了任何原子光谱（不限于氢光谱）都可由光谱项的差来计算。光谱项的存在，实际上即已暗示了定态的概念。所以后来 N. Bohr 说：“我一看到 Balmer 公式，就全都清楚了”。正是组合定律和 Planck 的量子化启发 N. Bohr 作出了其贡献。

同年 Paschen 发现了 $m=3$ 的在近红外区的氢光谱 Paschen 线系，可作为 Ritz-Rydberg 定律成功的验证。

1911 年 Rutherford 发现了原子有核模型以取代 Thomson 模型。

1913 年 Bohr 发表氢原子理论，后来 1916 年 Sommerfeld 又加以改进，给出了更好的量子化条件。

1916 年 Millikan 从实验上证明了 Einstein 光电效应的理论。

1917 年 Einstein 给出了辐射的简单理论, 以说明定态之间是如何跃迁的。并附带说明了为什么发射谱线和吸收谱线是一样的; 为什么有的发射谱线在吸收谱中却看不到, 例如在冷的气体中, 原子大都处在基态的情况。

1923 年 Compton 效应发现, 光子概念更具体化了。

1924 年 Louis de Broglie 提出了物质波动性的假设。

1925 年 Goudsmit 和 Uhlenbeck 提出电子自旋的概念。

1925 年 Pauli 建立不相容原理。

1925 年 G.P. Thomson, Davisson 和 Germer 实验证实电子的波动性。

1925 年 Heisenberg, Born, Jordan 建立矩阵力学。

1925 年 Schrödinger 建立波动力学。

1926 年 Schrödinger 证明波动力学和矩阵力学等效。

1927 年 Dirac 统一波动力学与矩阵力学, 建成了公理化的量子力学。

1928 年 Dirac 统一相对论与量子力学, 发展了电子理论。

此后, 量子力学一方面在应用上施展其身手, 另一方面在理论上又迈开向相对论量子力学、场论等方面的发展, 这方面的理论有的还未完全成熟, 尚有待今后的研究。

§1-3 光 子

1. 黑体辐射

固体物质由于其组成原子的热运动而不断地发射和吸收辐射, 如果用它构成一个空腔, 则腔内将存在电磁辐射, 在平衡状态下, 这就是熟知的所谓黑体辐射或称空腔辐射, 实验发现它含有各种频率的成分, 其能谱仅与温度 T 有关, 而与组成空腔的物质的化学成分及空腔的形状无关 (的确, 这也是热力学第二原理所要求的)。能量密度 $\rho(\omega, T)$ 对角频率 ω 的关系曲线大致如图 1-1 所示, 其中 $T_3 > T_2 > T_1$ 。这曲线的主要特征是

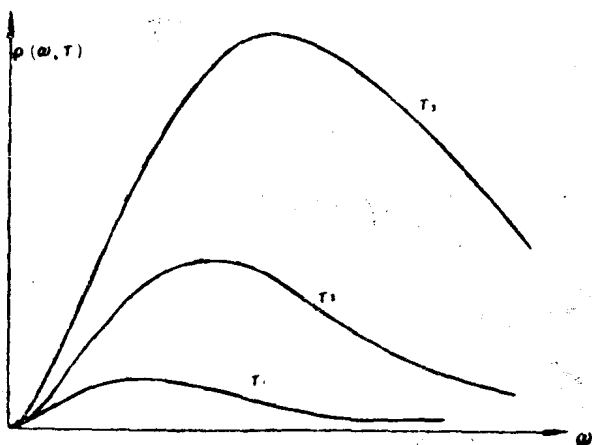


图 1-1

- (i) 总能量 $E = \int \rho d\omega$ 随 T 的增大而迅速增大;
 (ii) 对应 $\rho_{\max}$ 的 ω 值随热力学温度 T 成比例地增大。

1884 年, Boltzmann 将热力学第二定律

$$TdS = dU + pdV \quad (1-3-1)$$

用到辐射场上, 在上式中代入以

$$U = \rho V \quad (1-3-2)$$

和根据 Maxwell 电磁理论得到的

$$p = \frac{1}{3} \rho \quad (1-3-3)$$

并计算 S 的混合偏导数相等的条件, 即漂亮地导出了 Stefan 定律(1879)

$$\rho = \alpha T^4 \quad (1-3-4)$$

1893 年 Wien 同样地应用热力学第二定律于一个含有 Doppler 效应的过程得到

$$\rho(\omega, T) = \omega^3 F\left(\frac{\omega}{T}\right) \quad (1-3-5)$$

函数 F 的具体形式不能从热力学得出, 而要借助于统计力学

方法用适当的模型才能得到。但 F 的形式必须至少能保证 $\rho(\omega, T)$ 是一个有极大值的函数, 才能与实验一致。的确, 只要 F 满足相当普遍的条件(它是一个行为良好的函数)则由上述两点, 曲线的概貌就能得到保证了。

辐射的总能量是各种辐射能量的总和, 它可由下列积分得到

$$E(T) = \int_0^{\infty} \rho d\omega = \int_0^{\infty} \omega^3 F\left(\frac{\omega}{T}\right) d\omega = T^4 \int_0^{\infty} x^3 F(x) dx \quad (1-3-6)$$

只要积分收敛, 就有 $E(T) \propto T^4$ 。由此可得 Stefan-Boltzmann 定律

$$J = \sigma T^4 \quad (1-3-7)$$

式中 J 是辐射通量, 实验给出的常数 $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ J/m}^2\text{-sec-K}^4$ 。又求 $\rho_{\max}$ 的位置, 可由

$$\frac{d\rho}{d\omega} = 0$$

得

$$\frac{d}{dx} x^3 F(x) = 0 \quad (1-3-8)$$

即

$$x^3 F'(x) + 3x^2 F(x) = 0 \quad (1-3-9)$$

设其根为 x_0 , 则

$$\omega_{\max} = T x_0 \quad (1-3-10)$$

为相应 ρ 取极大值的频率。这频率与 T 成正比就是 Wien 位移定律的内容。实验上测知

$$\lambda_{\max} \cdot T = 2.898 \times 10^{-5} \text{ cm-K} \quad (1-3-11)$$

$\lambda_{\max}$ 为相应于 $\rho_{\max}$ 的波长, 它是由将 $\rho(\omega, T) d\omega$ 换成 $\rho(\lambda, T) d\lambda$ 后求 $\rho_{\max}$ 位置时得到的, 因此并不与 $\omega_{\max}$ 一致。

关于 Wien 导出公式(1-3-5)的方法, 读者可以从热力学的书中查到, 这里用量纲分析的方法来简易地解此问题, 我们取基本量纲为能量 E , 时间 t 和长度 L 。根据 ρ 为单位频段的能量密度, 就知道

$$[\rho] = [E][t][L]^{-3} \quad (1-3-12)$$

$\rho(\omega, T)$ 只是 ω 和 T 的函数, 当然, 这函数中还可以有电磁学和热学中的普适常数, 它们无非是光速 c 和与热力学温度 T 相联系的 Boltzmann 常数 k . 所有这些有关量的量纲为

$$\begin{aligned} [\omega] &= [t]^{-1} \\ [kT] &= [E] \\ [c] &= [L][t]^{-1} \end{aligned} \quad (1-3-12')$$

设

$$\rho = \Pi \omega^\alpha c^\beta (kT)^\gamma$$

其中 Π 是无量纲常数. 考虑公式 (1-3-12), (1-3-12') 由此便可解得

$$\alpha = 2, \beta = -3, \gamma = 1.$$

即

$$\rho = \Pi \frac{\omega^2}{c^3} kT. \quad (1-3-13)$$

定出常数 Π 后, [1-3-13] 式就是 Rayleigh-Jeans 定律. 对 ω 积分时总能量是发散的, 而且这个函数也没有极大值, 可见它不符合要求. 由此就可想到必然还存在着另一个自然界的普适常数, 记此常数为 $\hbar$, 利用 c 则可取此常数的量纲中不含 L , 且不失一般性, 可使

$$[\hbar] = [E][t] \quad (1-3-12'')$$

设

$$[\rho] = \Pi \omega^\alpha c^\beta (kT)^\gamma \hbar^\delta \quad (1-3-14)$$

可解得

$$\alpha = 2 + \mu\delta, \beta = -3, \gamma = 1 - \delta \quad (1-3-15)$$

即

$$\rho = \Pi \frac{\omega^2}{c^3} (kT) \left(\frac{\hbar \omega^\mu}{kT} \right)^\delta$$

其中 δ 可为任意常数而不受限制, 故 $\frac{\hbar \omega^\mu}{kT}$ 应为无量纲数 [从 (1-3-

12'')与(1-3-12')看这显然是对的]。因此, 没有理由认为 ρ 仅由一项组成, 即可能

$$\rho = \frac{\omega^2}{c^3} kT \left[a_1 \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^{\delta_1} + a_2 \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^{\delta_2} + \dots \right] \quad (1-3-16)$$

换言之

$$\rho = \frac{\omega^2}{c^3} kT f \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right) \quad (1-3-17)$$

将上式对 ω 积分

$$\int \rho d\omega = \int \frac{\omega^2}{c^3} kT f \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right) d\omega$$

并要求它与 T^4 成正比, 则不难看出必须 $\mu = 1$, 故

$$\rho(\omega, T) = \frac{\omega^2}{c^3} kT f \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right) \quad (1-3-18)$$

或写成

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar \omega^3}{c^3} F \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right) \quad (1-3-19)$$

这就是 Wien 定律。

为了求出函数 F 的具体形式, Wien 设想辐射是由符合 Maxwell 速率分布律

$$f dv = v^2 \exp \left[- \text{const} \frac{v^2}{T} \right] dv$$

的分子发出的。又假定辐射的频率 ω (或波长 λ) 仅是分子速率的函数。于是, 能密度与相应速率的分子密度相联系, 而有

$$\rho(\omega, T) = f_1(\omega) \exp \left[- \frac{f_2(\omega)}{T} \right] \quad (1-3-20)$$

与公式(1-3-19)相比较, 得

$$\frac{f_2(\omega)}{T} = \frac{\hbar \omega}{kT}, \quad f_1(\omega) \propto \omega^3$$

其中 $f_1(\omega)$ 的形式, 也是 Stefan 定律公式 (1-3-4) 所要求的。最后, 凑合实验数据得到

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}} \quad (1-3-21)$$

这就是 Wien 辐射定律。当时,波长在微米以及更长范围的测量技术还刚开始,所以对于 Wien 定律的验证都认为是极为满意的。但是 Planck 却不喜欢 Wien 的从分子动力论而来的论证,企图由热力学直接导出 F 。

既然空腔内的辐射与腔壁物质无关,Planck 就假定腔壁由振子(Resonator)组成。取其固有频率为 ω_0 ,阻尼常数为 κ 的一个振子,振子带有电荷 e ,在外电场 E_x 作用下作强迫振动的方程为

$$m(\ddot{x} + 2\kappa\dot{x} + \omega_0^2 x) = eE_x \quad (1-3-22)$$

其中 m 为振子的质量。设

$$eE_x = Ae^{i\omega t} \quad (1-3-23)$$

$$x = ae^{i(\omega t + \delta)} \quad (1-3-24)$$

代入方程后解出强迫振动的振幅

$$a = \frac{A}{m} \frac{1}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + 4\kappa^2 \omega^2}} \quad (1-3-25)$$

再令阻尼项

$$R = -2m\kappa\dot{x} \quad (1-3-26)$$

和电偶极子的辐射阻尼

$$R = -\frac{e^2 \omega^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \dot{x} \quad (1-3-27)$$

相等,得到

$$\kappa = \frac{1}{12\pi} \frac{e^2}{m\epsilon_0 c^3} \omega^2 = \sigma \omega^2 \quad (1-3-28)$$

式中

$$\sigma = \frac{1}{12\pi} \cdot \frac{e^2}{m\epsilon_0 c^3} \quad (1-3-29)$$

计算这个振动的能量

$$U_\omega = \frac{A_\omega^2}{4m} \frac{\omega^2 + \omega_0^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + 4\kappa^2 \omega^2} \quad (1-3-30)$$

将此式对一切 ω 求积分,得到固有频率为 ω_0 的振子在一切辐射激励下的能量 U_{ω_0}

$$U_{\omega_0} = \int U_\omega d\omega \cong \frac{\pi}{8m\sigma\omega_0^2} A_{\omega_0}^2 \quad (1-3-31)$$