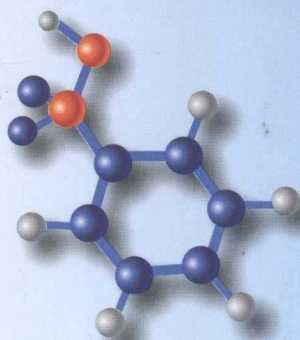




21世纪全国高等院校材料类 **创新型** 应用人才培养规划教材



MATERIALS

原子物理与量子力学

主 编 唐敬友

M
aterials



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材

原子物理与量子力学

主 编 唐敬友

副主编 任学藻 代 波



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

为了适应高等院校工科相关专业对原子物理与量子力学知识的需求,并考虑到工科专业学时数的限制,在认真探索了原子物理与量子力学知识和内容上的密切关系后,编者在多年工科教学实践的基础上组织编写了本书。本书共分 11 章,描述了近代物理中的主要实验事实,从经典物理理论中的矛盾分析入手,逐步引入量子力学的概念并阐述量子力学理论,注重哲学思想、逻辑方法和应用能力的培养。编写时,充分考虑了工科教学的特点和要求,力求结构层次分明,内容讲解清晰,知识体系完整,并在各章节中安排了一些典型的例题和习题。

本书可作为材料科学与工程专业、核工程与核技术专业、应用物理专业等各相关工科专业的本科生教材,也可作为物理专业或其他相关专业的教学参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

原子物理与量子力学/唐敬友主编. —北京:北京大学出版社,2011.1

(21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材)

ISBN 978-7-301-18498-1

I. ①原… II. ①唐… III. ①原子物理学—高等学校—教材 ②量子力学—高等学校—教材
IV. ①O562 ②O413.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 011801 号

书 名:原子物理与量子力学

著作责任者:唐敬友 主编

策划编辑:童君鑫

责任编辑:宋亚玲

标准书号:ISBN 978-7-301-18498-1/TG·0016

出 版 者:北京大学出版社

地 址:北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址:<http://www.pup.cn> <http://www.pup6.com>

电 话:邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62750667 出版部 62754962

电子邮箱:pup_6@163.com

印 刷 者:世界知识印刷厂

发 行 者:北京大学出版社

经 销 者:新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 15.5 印张 491 千字

2011 年 1 月第 1 版 2011 年 1 月第 1 次印刷

定 价:28.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话:010-62752024

电子邮箱:fd@pup.pku.edu.cn

前 言

原子物理学和量子力学都是大学物理专业必修的专业基础课程，国内外已经出版了许多优秀的教材和参考书籍。改革开放以来，随着我国高等教育事业的迅速发展，各高等院校的专业设置逐渐增多，专业分工更加细化，从而使许多理工科专业对原子物理学和量子力学知识的需求非常迫切。

编者在多年的大学工科专业(如无机非金属材料、核工程与核技术、辐射防护与环境安全、应用物理等)教学中发现，由于大学生的数理基础不够，特别是近代物理基础知识薄弱，严重制约了工科学生创新意识和创造能力的培养。

在工科学生培养方案制订或修订过程中，存在两个突出的矛盾：(1)各专业课程设置与学时数受限之间的矛盾；(2)专业基础课程与专业课程的教学内容之间衔接的矛盾。以材料科学与工程学科中材料物理、无机非金属材料专业的本科教学为例，材料科学本身是一门交叉学科，涉及的知识面广，其专业基础离不开数理化的基础知识。在大学高年级的材料类专业课程中，应用量子力学知识的地方随处可见。若开设量子力学课程又需要先修原子物理学和数学物理方法课程，但因学时数的限制而使课程设置难以面面俱到。目前，编者在教学实践中，曾尝试把原子物理学和量子力学两门课程内容合并在一起作为一门课程开设，但在教材选择和内容安排上遇到不少麻烦，教学效果欠佳。

近年来，编者针对高等院校相关工科专业对原子物理学和量子力学知识的需要，进行了大量的教学研讨和大胆的课程改革尝试。首先，分析了原子物理学和量子力学知识在某些工科专业中的地位和作用，认识到这两门课程的重要性；其次，探索了把这两门课程融合成一门课程的必要性和可能性；再次，充分考虑了编写《原子物理与量子力学》教材的困难，特别是全书章节的编排顺序、内容的逻辑关系与衔接问题等；最后，根据工科学生的认知能力和学习特点，注重教材特色，在编写过程中力求概念清楚、逻辑性强、讲解详尽，力争做到教师易教、学生易学。

在本书的编写过程中，始终以近代物理的实验事实为依据提出问题、分析问题，最终通过量子力学理论解决问题，这种教学思维模式能不断升华学生的认识能力。教学过程的实施充分体现了矛盾论、实践论的辩证唯物主义思想，同时使学生学习科学家们追求真理的崇高理想和奋斗精神，培养学生的创造能力，达到既教书又育人的目的。

本书共分为 11 章，第 1 章~第 4 章由唐敬友编写，第 5、6 章和第 8 章由任学藻编写，第 7 章和第 10 章由代波编写，第 9 章由吴栋编写，第 11 章由郝高宇编写。吴志华绘制了书中的部分插图。本书由唐敬友负责统稿。讲授全部内容需要约 80 学时，若不讲授带“*”的章节(内容稍难，可供有余力的学生选修)，可以安排 64 学时，教师在学时可以根据实际情况处理。

考虑到材料类、核工程类等工科专业的培养方案和知识体系的实际需求，本书中并未囊括原子物理学和量子力学的全部内容，而是做了适当的取舍，如 X 射线、散射理论、原子核物理概论等没有讲述的内容，留在相关专业(基础)课程中学习，以免内容重复。



本书被列为 21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材，希望本书的出版能为相关工科本科专业的建设和发展尽一份绵薄之力。编者感谢北京大学出版社资助出版。

由于编者经验不足，书中不妥和疏漏之处在所难免，恳请广大读者提出宝贵意见，以便今后再版时修订。

编者
2010 年 10 月

目 录

第 1 章 绪论	1	小结	36
1.1 19 世纪末经典物理的回顾	3	习题	36
1.1.1 经典力学理论	3	第 3 章 薛定谔方程的建立	38
1.1.2 热力学与统计物理理论	4	3.1 波粒二象性	40
1.1.3 光学与电磁学理论	7	3.1.1 光的波粒二象性	40
1.2 经典物理面临的主要困难	8	3.1.2 物质的波粒二象性	41
1.2.1 黑体辐射	8	3.2 波函数与态的叠加原理	43
1.2.2 固体比热	10	3.2.1 波函数及其统计解释	43
1.2.3 氢原子的线状光谱	10	3.2.2 态的叠加原理	46
1.2.4 原子的核式结构模型	11	3.3 薛定谔方程的建立及其性质	46
小结	18	3.3.1 自由粒子薛定谔方程的 建立	46
习题	18	3.3.2 推广的薛定谔方程及其 性质	48
第 2 章 玻尔的旧量子论	20	3.3.3 能量本征方程和本征态	49
2.1 玻尔的氢原子理论	21	3.4 一维定态薛定谔方程	51
2.1.1 氢原子中的电子运动	21	3.4.1 一维无限深势阱	51
2.1.2 经典理论的困难	22	3.4.2 势垒的贯穿——量子隧道 效应	53
2.1.3 玻尔的氢原子理论概述	23	3.4.3 一维谐振子	55
2.1.4 对应原理	24	小结	59
2.2 玻尔理论的光谱实验验证	25	习题	61
2.2.1 氢原子光谱	25	第 4 章 力学量用厄米算符表达	62
2.2.2 类氢离子光谱	25	4.1 算符及其运算规则	64
2.2.3 肯定氦的存在	27	4.2 量子力学中的力学量用厄米算符 表达	67
2.3 弗兰克-赫兹实验与原子能级量化的 进一步证明	28	4.2.1 量子力学中的力学量与 厄米算符的关系	67
2.3.1 实验原理与装置	28	4.2.2 厄米算符的本征值与本 征函数	70
2.3.2 实验结果的解释	29	4.2.3 简并态问题	72
2.4 玻尔模型的推广	29	4.3 不确定度关系	73
2.4.1 电子椭圆轨道的量子化	29		
2.4.2 相对论效应修正	32		
2.4.3 碱金属原子的光谱	33		
2.4.4 原子实极化和轨道 贯穿	34		



4.3.1 量子力学的基本对易式与角动量的对易式	73	习题	109
4.3.2 不确定度关系概述	75	第7章 电磁场中粒子的运动	111
4.3.3 共同本征态	77	7.1 电磁场中荷电粒子的运动	113
* 4.4 连续谱本征函数的归一化问题	80	7.1.1 电磁场中荷电粒子运动的薛定谔方程	113
4.4.1 连续谱的波函数与波包	80	7.1.2 定域的概率守恒与流密度	114
4.4.2 连续谱的归一化问题	80	7.1.3 规范不变性	114
小结	81	7.2 正常塞曼效应	115
习题	82	7.2.1 正常塞曼效应概述	115
第5章 力学量随时间的演化与对称性	83	7.2.2 正常塞曼效应的量子力学解释	116
5.1 对易力学量完全集	85	* 7.3 电子在均匀磁场中的运动	118
5.2 力学量随时间的演化	86	7.3.1 经典电磁理论的结果	118
5.2.1 守恒量	86	7.3.2 量子力学结果	118
5.2.2 量子力学中的守恒量与经典守恒量的区别	88	7.3.3 霍尔效应	119
5.2.3 能级简并与守恒量的关系——守恒量在能量本征值问题中的应用	89	小结	121
5.3 守恒量与对称性的关系	90	习题	122
5.3.1 对称性与守恒量	91	第8章 矩阵力学简介	123
5.3.2 时空对称性及其应用	91	8.1 态的表象	125
5.4 全同性原理	93	8.1.1 直角坐标系的旋转变换	125
5.4.1 全同粒子系统的交换对称性	93	8.1.2 量子力学中态矢量的表象	126
5.4.2 全同粒子系统的波函数构造	95	8.2 算符的矩阵表示	128
小结	98	8.2.1 算符的表象表示	128
习题	99	8.2.2 量子力学中算符的矩阵表示	130
第6章 中心力场	100	8.3 量子力学公式的矩阵表示	131
6.1 中心力场中的两体问题	102	8.3.1 薛定谔方程的矩阵表示	131
6.1.1 两体问题	102	8.3.2 平均值公式的矩阵表示	132
6.1.2 变量分离	103	8.3.3 本征值方程的矩阵表示	132
6.1.3 球坐标系下的哈密顿算符	103	8.3.4 力学量的表象变换	133
6.2 氢原子与类氢离子的量子力学理论	104	小结	134
6.2.1 径向方程的解	104	习题	135
6.2.2 结果及讨论	106		
小结	109		

<p>第 9 章 常用的近似方法 137</p> <p> 9.1 非简并态微扰理论 139</p> <p> 9.2 简并态微扰理论 143</p> <p> * 9.3 氢原子的一级 Stark 效应 144</p> <p> 9.4 变分法及其应用 146</p> <p> 9.4.1 变分法 146</p> <p> 9.4.2 氢原子基态 148</p> <p> * 9.5 晶体中一维近自由电子近似 151</p> <p> * 9.6 含时微扰理论 154</p> <p> * 9.7 跃迁概率 157</p> <p> * 9.8 光的发射和吸收、选择定则 161</p> <p> 小结 166</p> <p> 习题 167</p> <p>第 10 章 电子自旋 169</p> <p> 10.1 原子中电子轨道运动的磁矩 ... 171</p> <p> 10.1.1 经典表示式 171</p> <p> 10.1.2 量子力学的表示 172</p> <p> 10.2 斯特恩-盖拉赫实验 174</p> <p> 10.3 电子自旋的假设与电子自旋磁矩 176</p> <p> 10.4 电子自旋态与自旋算符 177</p> <p> 10.4.1 电子自旋态的描述 177</p> <p> 10.4.2 电子自旋算符, 泡利矩阵 178</p> <p> * 10.5 总角动量的本征态 182</p> <p> 10.6 碱金属原子光谱的精细结构 ... 185</p> <p> 10.6.1 碱金属原子光谱精细结构概述 185</p> <p> 10.6.2 自旋与轨道耦合解释 ... 186</p> <p> 10.6.3 光谱精细结构的量子力学求解 188</p> <p> 10.7 反常塞曼效应 189</p> <p> 小结 190</p> <p> 习题 191</p>	<p>第 11 章 多电子原子 192</p> <p> 11.1 多电子的耦合 194</p> <p> 11.1.1 氢的光谱和能级 194</p> <p> 11.1.2 电子组态与两个角动量的耦合 195</p> <p> 11.2 泡利原理 200</p> <p> 11.2.1 泡利不相容原理的叙述 200</p> <p> 11.2.2 应用举例 200</p> <p> 11.2.3 同科电子合成的状态 ... 202</p> <p> * 11.3 玻恩-奥本海默近似与哈特里-福克方法 204</p> <p> 11.3.1 玻恩-奥本海默近似 204</p> <p> 11.3.2 哈特里-福克方法 207</p> <p> 11.4 元素周期表与原子基态 211</p> <p> 11.4.1 元素性质的周期性变化 211</p> <p> 11.4.2 壳层中电子的数目 213</p> <p> 10.4.3 原子中电子组态的能量与电子在壳层的填充次序 215</p> <p> 11.4.4 原子基态 215</p> <p> 小结 222</p> <p> 习题 223</p> <p>附录 224</p> <p> 附录 A0 常用物理学常数(量)表 224</p> <p> 附录 A1 电子绕核作椭圆运动的 b/a 推导 225</p> <p> 附录 A2 厄米方程的求解 226</p> <p> 附录 A3 普朗克公式的导出 227</p> <p> 附录 A4 勒让德(Legendre)多项式与球谐函数 229</p> <p> 附录 A5 狄拉克符号 232</p> <p>参考文献 236</p>
--	--

第 1 章

绪 论



本章教学要点

知识要点	掌握程度	相关知识
19 世纪末经典物理的回顾	了解 19 世纪末经典物理学体系的构成, 熟悉相关的主要定律及其应用	物理学发展史; 大学物理
经典物理面临的主要困难	了解经典物理面临的主要困难; 掌握光电效应及其光量子假设; 知道氢原子线状光谱的实验规律; 熟悉卢瑟福核式结构模型及 α 粒子散射实验的主要结果, 知道行星模型的主要困难	黑体辐射与普朗克公式; 康普顿效应; 固体热容量



导读材料

19 世纪末，经典物理形成了完善的理论体系，大多数物理学家沉浸在物理学成功的喜悦中。然而，随着实验技术的进步，一些新的物理现象被发现，但经典物理理论却无能为力。20 世纪伊始，一些敏锐的物理学家已经开始认识到经典物理潜伏着的危机。1900 年 4 月 27 日，W. Thomson (Kelvin 勋爵) 在英国皇家学会发表了题为《19 世纪热和光的动力理论上空的乌云》的长篇讲话，他指出：晴朗的经典物理学上空悬浮着两朵小小的、令人不安的“乌云”。

第一朵“乌云”出现在光的波动理论上。光波为什么能在真空中传播？它的传播介质是什么？物理学家给光找了个绝对静止的传播介质“以太”，从而产生了“以太”学说。1887 年，迈克耳逊与莫雷合作，在克利夫兰进行了一个著名的迈克耳逊-莫雷实验，但是实验结果未能测量出地球相对于绝对静止介质“以太”的运动。1905 年，爱因斯坦在迈克耳逊-莫雷实验的实验事实基础上毅然抛弃了绝对时空观，提出了相对性原理和光速不变原理，建立了狭义相对论，为高能物理与粒子物理的发展奠定了理论基础。

第二朵“乌云”出现在关于能量均分的麦克斯韦-玻耳兹曼理论上。19 世纪末，卢梅尔等的著名实验——黑体辐射实验，发现黑体辐射的能量不是连续的，它按波长的分布仅与黑体的温度有关。为了解释黑体辐射实验的结果，物理学家瑞利和金斯认为能量是一种连续变化的物理量，建立起在波长比较长、温度比较高的时候和实验事实比较符合的黑体辐射公式。但是，这个公式推出，在短波区（紫外光区）随着波长的变短，辐射强度可以无止境增加，这和实验事实完全相悖。所以这一失败被埃伦菲斯特称为“紫外灾难”。1900 年，普朗克分析了维恩、瑞利和金斯的理论公式及黑体辐射实验结果，提出了电磁辐射的“量子”概念，并通过内插法，得到了著名的黑体辐射公式，与黑体辐射的能谱曲线完全相符。能量量子化的假设，突破了经典物理的传统观念，为量子力学的建立和发展起到了决定性的作用。

人类对大自然奥秘的探索和对科学真理的追求，正如屈原所说的“路漫漫其修远兮，吾将上下而求索”。人们采用各种科学手段和现代仪器探索宇宙，却只能看到茫茫宇宙的 4%，而 96% 都是看不见的暗物质、暗能量。至今，还有无数的不解之谜。李政道在评价 20 世纪物理学的发展和展望 21 世纪科学发展前景时指出：在世纪交替时又有两个科学疑难，就是对称性破缺和夸克禁闭，而且这两个疑难可能都来自真空。国内外许多学者认为，迈克耳逊-莫雷实验并非否定了“以太”的存在，只是否定了经典“以太漂移说”中的绝对时空观。科学家们对真空的研究，也许又要把“以太”呼唤出来。不过，这不是经典物理中的“以太”，而是与量子论密切相关的“新以太”。物理学天空中总会有“乌云”出现，但人类终会逐渐驱散它们，揭开大自然的一个又一个奥秘！

通过大学物理基础课程的学习，大家已经了解到经典物理理论体系及其相关的基础知识。19 世纪末，经典物理学理论已经十分完善，正如麦克斯韦 (J. C. Maxwell, 1831—1879) 于 1871 年在剑桥大学就职演说中所说“在几年中，所有重要的物理常数将被估计出来……给科学界人士留下来的只是提高这些常数的观测精度。”绝大多数物理学家认为物理学高楼大厦已经建成，未来物理学理论只需要做些修修补补的工作，主要

的任务是如何应用这些业已完善的理论。作为本门课程的开篇，本章首先简单回顾一下19世纪末经典物理的理论，然后指出一些用经典物理理论难以解释的实验现象。经典物理理论面临的困难，将通过本书后面的量子力学理论或后续课程中更为深入的理论逐一解决。

1.1 19世纪末经典物理的回顾

1.1.1 经典力学理论

1. 牛顿定律

伟大的英国科学家牛顿(I. Newton, 1642—1727)站在巨人(先辈们)的肩膀上，实现了物理学史上的第一次大综合，总结出了机械运动的三大基本定律。

定律 1: 每个物体继续保持其静止或沿一直线作等速运动状态，除非有力加于其上迫使它改变这种状态。

定律 2: 运动状态的改变和所加的动力成正比，并且发生在所加的力的那个直线方向上。

定律 3: 每一个作用总是有一个大小相等、方向相反的反作用与之对抗；或者说，两物体彼此之间的相互作用永远相等，并且各自指向对方。

牛顿三大定律完全可以解决质点力学(包括运动学和动力学)问题，用定律 2 和 3 可以实现质点力学体系的定量描述。牛顿定律原则上可以解决一切机械运动的力学问题，但是对于多质点体系和约束较多的复杂体系，直接应用牛顿定律则十分繁杂。

2. 分析力学

18世纪中叶以来，力学家和数学家们致力于寻找一种比牛顿定律更广泛、更简便的普遍原理和方法，从虚功原理、最小作用原理发展为数学上的变分方法，并引入广义坐标和代数分析方法，形成了一套独特而完整的分析方法，即分析力学，其理论体系形式有微分形式和积分形式两种。

1788年，法国数学家和物理学家拉格朗日(J. Lagrange, 1736—1813)引进了广义坐标 q_i 、广义速度 \dot{q}_i 和广义力 Q_i ，对于有 N 个自由度的质点体系，有以下动力学方程：

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right] - \frac{\partial L}{\partial q_i} = Q_i, \quad i=1, 2, 3, \dots, N \quad (1-1)$$

式中， $L=T-V$ ，为体系的动能与势能之差，称为拉格朗日函数。式(1-1)称为拉格朗日方程。在解决多质点、多约束体系问题时，式(1-1)比牛顿三大定律更简单而有效。

1834—1835年，英国的哈密顿(W. R. Hamilton, 1805—1865)提出的哈密顿原理，真正完成了由莫泊丢开始的尝试，成为继牛顿力学理论之后力学理论发展的一次最大飞跃。他利用广义坐标 q_i 和它“共轭”的广义动量 p_i 定义了哈密顿函数，即

$$H = \sum_{i=1}^n p_i \dot{q}_i - L(q, \dot{q}) \quad (1-2)$$



式中, $H=T+V$, 等于系统的总能量。

从而把力学原理归结为更为一般的形式, 即保守体系哈密顿正则方程(canonical equations)

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial q_i} &= -\dot{p}_i \\ \frac{\partial H}{\partial p_i} &= \dot{q}_i \end{aligned} \right\}, \quad i=1, 2, 3, \dots, N \quad (1-3)$$

式(1-3)中用到的广义动量定义为

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad (1-4)$$

及

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{d}{dt} p_i = \dot{p}_i \quad (1-5)$$

式(1-4)中, 第二个等式成立, 是因为保守体系的势能 V 不是广义速度 \dot{q}_i 的函数。

如果体系中同时含有保守力 $-\partial V/\partial q_i$ 和非保守力 Q_i 时, 正则方程可以推广到更一般的形式, 即

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial q_i} &= -\dot{p}_i + Q_i \\ \frac{\partial H}{\partial p_i} &= \dot{q}_i \end{aligned} \right\}, \quad i=1, 2, 3, \dots, N \quad (1-6)$$

由于广义坐标和广义动量的引入, 在实际应用中会涉及动量、角动量在不同坐标系(如笛卡尔坐标、极坐标、球坐标等)下的具体形式, 因此分析力学理论的研究对象包括质点力学和刚体力学, 除了能解决质点体系和刚体运动外, 还可以应用到诸如导弹的弹道、人造卫星的运行、天体运动等问题的研究中。但是, 当其应用涉及材料结构、材料应力状态或介质的状态时, 上述分析力学方法还不够, 需要进一步扩充到流体力学和固体力学, 从而发展为连续介质力学。由于连续介质力学属于力学类专业的内容, 在此不予以阐述, 感兴趣的同学可以阅读相关的书籍。声学属于弹性连续介质力学的范畴, 其理论可以归并在力学范围之内, 只是由于实用的原因而发展成为相对独立的科学。

需要指出, 大家熟知的三大守恒定律, 即质量守恒定律、动量守恒定律和能量守恒定律, 是物质系统普遍遵守的规律, 它们在热力学、电磁学等其他体系中也成立, 这里不作深入讨论。在机械运动中, 动量守恒定律和能量守恒定律在分析力学中可以用循环积分导出。

1.1.2 热力学与统计物理理论

1. 热力学定律

17世纪末, 法国人巴本(D. Papin, 1647—1714)开创了人类制造蒸汽机的先河。随后, 英国皇家工程队的军事工程师塞维利(T. Savery, 1698—1715)成功地研制出蒸汽泵, 并获得了发明专利, 这是人类历史上可以实际应用的第一部蒸汽机。从此, 西方国家有不少学者和工程师不断从技术和原理上对蒸汽机进行改进, 并寻求更多更宽的应用。特别值得一提的是, 英国格拉斯哥大学的仪器修理工瓦特(J. Watt, 1736—1819)对纽可门机(由英国铁匠纽可门发明的一种空气蒸汽机)进行了根本性的变革, 使蒸汽机的热机效率大大

提高,通过各种技术改进后的蒸汽机能适应很多生产部门的需要。18世纪中期后以蒸汽机的使用为主要标志的技术革命,使西欧资本主义生产关系的发展到了一个新的转折点,第一次工业革命已经到来。这一技术革命直接推动了自然科学特别是热力学的发展,其中能量守恒与转化定律、热力学第二定律的发现就是蒸汽机技术革命推动科学发展的产物。

在热力学理论研究的历史长河中,计温学、量热学等实验科学的建立和发展,为热力学理论的发展创造了条件。热传递的三种方式:传导、辐射和对流的规律被逐渐揭示出来。牛顿最早确立了传热现象的第一个定量规律——冷却定律,其公式为

$$-\frac{dQ}{dt} = K(T - T_0) \quad (1-7)$$

式中, dQ 为物体单位表面上在单位时间 dt 内所损失的热量; T 为物体在 t 时刻的温度; T_0 为周围介质的温度; K 为某一常数,称为散热系数。但这个定律仅适用于温差较小的情况。

热传导的数学理论是在温度概念和热量不灭的概念基础上于1804年由毕奥(J. B. Biot, 1774—1862)建立的,并在1807年由傅里叶(J. Fourier, 1768—1830)最终完成。傅里叶导出了三维空间的热传导方程,即

$$\nabla^2 T = \kappa^2 \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1-8)$$

式中, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 为拉普拉斯算符(后面还会经常用到); κ 为一个常数,其值与材料有关。式(1-8)是二阶偏微分方程,还需要适当的边界条件和初始条件,才能构成定解问题。

人们在生活与生产实践中,对各种热现象有很多感性的认识,而对热本质问题的认识长期悬而未决,争论不休。13世纪,英国科学家培根(R. Bacon, 1214—1294)从摩擦生热现象中得出,热是一种膨胀的、被约束的而在其斗争中作用于物体的较小粒子之上的运动,从而形成唯动说的基础。这种唯动说的观点认为热的充分根源在于某种物质的运动,并在科学界产生了深远的影响。到了18世纪热质说占了上风,热质说认为热是某种特殊的物质,即热是没有重量,可以在物体中自由流动的物质。虽然这两种观点在热力学理论建立发展的过程中起到过一定的促进作用,但它们最终被许多实验事实所否定。

很久以前,不少有杰出创造才能的人,付出了大量的劳动和智慧,试图制造出这样的一种理想机械,即它在不消耗任何燃料和动力的情况下,可以不断地进行有效工作,但形形色色的永动机方案无一成功。直到1775年,法国科学院发表声明,不再审查有关永动机的任何设计。永动机的不可能实现,从反面启示人们思考,自然界是否存在着某些普遍的规律,制约着人们无论用什么方法,都不能不付出代价地创造出可供利用的有效动力。

18世纪末到19世纪前半叶,经过许多科学家的共同努力,自然科学上的一系列重大发现,广泛地揭示出各种自然现象之间的普遍联系和转化规律。通过对摩擦生热、摩擦起电、温差电效应、动物电、化学反应生热等众多现象进行细致的分析,热的本质之谜终于被揭开,热和其他形式的能量之间的转化被联系起来。1843年8月21日英国曼彻斯特的业余科学家焦耳(J. P. Joule, 1818—1889)宣读了《论磁电的热效应和热的机械值》论文,他实现了热功当量的实验测量,为能量守恒及能量转化原理的确立奠定了坚实的实验基础。1850年,德国物理学家克劳修斯(R. E. Clausius, 1822—1888)在迈尔、焦耳关于热功



当量的结论和卡诺关于热机效率的结论基础上,提出了热力学第一定律,即

$$dQ = dU + dW \quad (1-9)$$

式中, dQ 为热力学系统热量的增加; dU 为该系统内能的增加; dW 为系统对外界做的功。

19 世纪以来,蒸汽机得到了广泛使用,如何提高热机效率成为人们关注的问题。法国年轻的工程师卡诺(S. Carnot, 1796—1832)专心研究了热机理论,总结出著名的有关理想热机循环的卡诺定理。可惜当时他本人和很多科学家继续信奉热质说,他已经包含的热力学第二定律的思想没有被人们理解,反而很快被人们遗忘了。1843 年法国工程师克拉伯龙(B. P. E. Clapeyron, 1799—1864)又重新注意到卡诺的研究,并再次证明了卡诺定理的正确性,热力学第二定律最终得到确认。克劳修斯还引进了系统“熵”,它是对热的转化程度的量度,并提出熵的增加原理,即热力学第二定律。

有了热力学第一定律和第二定律就完全否定了第一类和第二类永动机的存在,结束了人们追求永动机的幻想。

基于热力学温标的建立和量温技术的发展,摄氏温标、华氏温标被广泛使用。1852 年,英国著名物理学家汤姆孙(W. Thomson, 1824—1907, 即 Kelvin 勋爵)提出了热力学温标的概念。1906 年,德国物理化学家能斯特(W. Nernst, 1864—1941)发现“当热力学温度趋于零时,凝聚系的熵在等温过程中的改变趋于零。”最后于 1912 年建立了热力学第三定律,即不可能使一个物体冷却到热力学温度的零度。

至此,热力学三大定律已经建立起来,这些基本的热力学定律原则上可以用于任何物质形态的热力学系统。

2. 热力学基本关系与物态方程

一个确定的物质系统的热力学性质一般可以用热力学状态变量(如压强 p 、体积 V 、温度 T 、熵 S 和内能 U 等)描述,但可以证明其中只有两个是独立的。这两个独立变量原则上可以任意选择,其他变量应当是它们的函数。对于气体,通常把这个函数关系称为状态方程(Equation of State, EOS),对于凝聚物质来说则称为物态方程。由于状态变量之间可以有不同的搭配,就构成两类物态方程:一类是不完全的物态方程,人们不能仅根据热力学基本关系求出其他的全部状态变量,往往需要补充其他的热力学数据(如比热、热膨胀系数等);另一类是完全的物态方程,从中只需通过相应的热力学基本关系即可求出其余的各状态变量。平衡态热力学中,有四个可以作为热力学函数的状态函数,它们在各自的特定自变量之下形成四个特性函数,即

$$\left. \begin{aligned} U &= U(V, S) = H - pV \\ G &= G(p, T) = F + pV \\ H &= H(p, S) = G + TS \\ F &= F(V, T) = U - TS \end{aligned} \right\} \quad (1-10)$$

式中, U 、 G 、 H 、 F 分别为体系的内能、吉布斯势、焓和自由能。由热力学第一定律和第二定律,还可以写出它们的全微分关系(这就是热力学特性函数的特点)为

$$\left. \begin{aligned} dU &= TdS - pdV \\ dG &= -SdT + Vdp \\ dH &= TdS + Vdp \\ dF &= -SdT - pdV \end{aligned} \right\} \quad (1-11)$$

从式(1-11)中很容易看出, 以上每一个特性函数就是一个完全的物态方程。例如, 从内能的表达式(S 、 V 取为独立变量)和相应的全微分式立即可以得到温度 T 和压力 p (在工程力学中常把压强称为压力)为

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (1-12)$$

对于其他特性函数, 也可以得到相应的其他状态变量的表达式, 类似的表达式还有

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T, \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (1-13)$$

但值得注意的是, 这四个特性函数又无法用实验方法直接测量, 目前只能应用于理论物态方程的推导中。

利用式(1-12)和式(1-13)可以得到如下的麦克斯韦关系(简称麦氏关系):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1-14)$$

上述理论还可以推广到存在应力的各向异性的晶体材料的热力学体系中, 可以研究材料的压电、热释电性质, 只是应力应变、压电系数、热释电系数需要用张量来表示, 因此超出本书的讨论范围, 有兴趣的读者可以阅读有关压电物理学的教材。

3. 统计物理

19世纪中叶后, 英国物理学家麦克斯韦、奥地利物理学家玻耳兹曼(L. Boltzmann, 1844—1906)、美国理论物理学家吉布斯(J. W. Gibbs, 1839—1903)等从分子动理学(kinetics)出发研究物质的热运动规律, 最终通过统计方法建立了经典热力学统计理论。最著名、最常用的是 Boltzmann 统计分布律。

然而, 对于光子、电子、质子、中子等微观全同粒子的统计并非完全按 Boltzmann 统计分布, 这是 20 世纪量子力学建立后才能解决的问题。

1.1.3 光学与电磁学理论

光学的研究历史十分悠久, 从 17 世纪开始, 近代光学的发展经历了几何光学时期和波动光学时期。19 世纪下半叶, 随着麦克斯韦电磁场理论的建立, 最终实现了光、电、磁的统一。麦克斯韦在总结奥斯特、安培、法拉第、亨利等人的研究成果基础上, 提出了“位移电流”假设和“场”的观点。1873 年, 麦克斯韦出版了《电磁通论》, 完美地建立了电磁场理论, 即麦克斯韦方程组, 其微分形式为

$$\left. \begin{aligned} \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}_0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho_0 \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1-15)$$

式中, \mathbf{H} 、 \mathbf{E} 、 \mathbf{D} 、 \mathbf{B} 分别为磁场强度、电场强度、电位移矢量和磁感应强度



度； J_0 、 ρ_0 分别为自由电流密度和自由电荷密度； $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k}$ 是梯度算符。对于实际问题，偏微分方程组(1-15)并不完备，需要加上合适的初始条件和边界条件才能构成完备的定解问题。当电磁场中有不同介质分界面时，在两种介质的分界面处满足以下边界条件：

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{n} \times (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) &= \mathbf{i}_0 \\ \mathbf{n} \times (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) &= 0 \\ \mathbf{n} \cdot (\mathbf{D}_2 - \mathbf{D}_1) &= \sigma_0 \\ \mathbf{n} \cdot (\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}_1) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1-16)$$

式中， \mathbf{n} 为垂直于两介质界并由介质 1 指向介质 2 的法向矢量； \mathbf{i}_0 为界面上的自由电流面密度； σ_0 为界面上的自由电荷面密度；其他物理量的下标 1 为在介质 1 侧的量值，下标 2 为在介质 2 侧的量值。

除了微分形式的麦克斯韦方程组(1-15)外，利用数学中的高斯公式和斯托克斯公式可以写出相应的积分形式，因为实际应用很广，希望读者能自行写出，并能熟练应用。

麦克斯韦电磁理论建立后，德国的赫兹(H. Hertz, 1857—1894)通过电磁振荡在实验上证实了麦克斯韦电磁理论的正确性，为无线电通信的发展奠定了坚实的基础。麦克斯韦方程组不但能解决静电场和电磁场的问题，而且完全包括了光的电磁本质，把光的波动与传播规律统一在其中，是物理光学的重要理论基础。当然光学的研究内容很丰富，包括几何光学、光度学、色度学、光谱学和物理光学等，而涉及光的本性问题存在长期的争论，主要是波动说与微粒说之间的抗争。关于这个问题，将在本书的后续章节中揭开谜底。

1.2 经典物理面临的主要困难

1.2.1 黑体辐射

1. 黑体与黑体辐射

1800 年，天文学家赫歇尔(F. W. Herschel, 1738—1822)观察到了红外辐射的热效应；次年，利特(J. W. Ritter, 1776—1810)发现了紫外辐射。以后，许多物理学家对热辐射的性质、辐射能量与辐射源的关系、辐射能谱等进行了大量的研究，使人们认识到光谱、热辐射和光辐射是统一的。大约从 1849 年起，许多物理学家开始注意对物体发射光与这个物体对光吸收之间的关系进行研究。

1859 年年底，德国物理学家基尔霍夫(G. R. Kirchoff, 1824—1887)对光的吸收和发射之间的关系进行了定量研究，发现所有物体在一定温度下对同一波长的光，其发射本领 $e(\lambda, T)$ 与吸收本领 $a(\lambda, T)$ 之比是一常数，与物体的材料性质和结构无关，这就是著名的基尔霍夫定律，用公式表示为

$$\frac{e(\lambda, T)}{a(\lambda, T)} = E(\lambda, T) \quad (1-17)$$

式中， $E(\lambda, T)$ 称为表面亮度。

1860 年，基尔霍夫引入了绝对黑体(简称黑体)的概念，即在任何温度下都能全部吸

收落在它上面的一切辐射的理想吸收体。显然,当黑体的吸收本领 $a=1$ 时,物体的发射本领就是辐射的普适函数。在平衡辐射中,黑体的表面亮度 $E(\lambda, T)$ 又可以用平衡辐射时的能量密度 $\rho(\lambda, T)$ 来表示。 $\rho(\lambda, T)$ 是波长 $\lambda \rightarrow \lambda + d\lambda$ 之间的单位体积内的辐射能量,于是

$$E(\lambda, T) = \frac{c}{8\pi} \rho(\lambda, T) \quad (1-18)$$

式中, c 为光速。

因此,在实验和理论上探求普适函数 $E(\lambda, T)$ 或 $\rho(\lambda, T)$ 的具体形式就成为物理学家们解决辐射问题的关键了。

2. 黑体辐射规律的经验规律

1879年,德国物理学家斯特藩(J. Stefan, 1835—1893)根据丁铎尔(J. Tyndall, 1820—1893)等人的实验结果,总结出—条经验规律:黑体表面单位面积上在单位时间内发射出的总能量[即总辐射本领 $R_0(T)$]与它的热力学温度的四次方成正比,即斯特藩-玻耳兹曼公式

$$R_0(T) = \sigma T^4 \quad (1-19)$$

式中, $\sigma = 5.67051(19) \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$,称为斯特藩-玻耳兹曼常数,由实验测定。

1893年,德国物理学家维恩(W. Wien, 1864—1893)根据电磁学理论和热力学理论,并考虑了多普勒效应和斯特藩-玻耳兹曼定律,推导出维恩位移定律,即黑体辐射能谱峰位的波长与温度成反比,公式表示为

$$\lambda_m T = b = 0.2897756(24) \text{ cm} \cdot \text{K} \quad (1-20)$$

从维恩位移定律可以计算出,温度在 5000~6000K 范围内的黑体发射谱,其峰位处于可见光范围的中部,这样的辐射会引起“白光”感觉,照明技术上把具有这种光谱的光称为“白光”。

1895年,维恩首先指出,可以用一个带有小孔的辐射腔来实现黑体辐射研究。随后,黑体辐射的实验研究在不断进行。次年,维恩用半理论半经验的方法,得到了一个辐射能量分布公式,这就是著名的维恩分布定律,即

$$\rho(\nu, T) = B\nu^3 e^{-a\nu/T} \quad (1-21)$$

但在 1899年 11月,卢默尔和普林斯海姆对比了他们的实验结果,指出该公式只在波长较短(即高频)、温度较低情况下,理论值才与实验结果相符,而在长波(即低频)区域则理论值低于实验值。

1900年 6月,瑞利(L. Rayleigh, 1842—1919)采用驻波形式的电磁理论和能量均分定理,得到一个辐射定律。但公式中错了一个因子 8,后被金斯(J. H. Jeans, 1877—1946)于 1905年纠正,这就是著名的瑞利-金斯公式,即

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \quad (1-22)$$

其实该公式爱因斯坦(A. Einstein, 1879—1955)在金斯之前就已导出,所以这个式子又称瑞利-金斯-爱因斯坦定律。式(1-22)与式(1-21)的情况相反,当频率较低时,理论值与实验值符合较好,但在高频时,理论值与实验值相差甚远。由于辐射能量密度与频率的平方成正比,所以当频率极高时,必趋于无穷大,即紫外端发散,这完全不符合黑体辐射的真实情况。这一经典结果,后来被埃伦菲斯特(P. Ehrenfest, 1880—1933)称为“紫外灾难”。