

$$p = \frac{1}{3}u \quad u = CT^4 \quad dS = \frac{dQ}{T} \quad S = k \ln W \quad U = kT$$

$$S = kN \left[\left(1 + \frac{U}{hf}\right) \ln \left(1 + \frac{U}{hf}\right) - \frac{U}{hf} \ln \frac{U}{hf} \right]$$

$$\ln W = N \left[\left(1 + \frac{U}{hf}\right) \ln \left(1 + \frac{U}{hf}\right) - \frac{U}{hf} \ln \frac{U}{hf} \right] \quad E_f = K_{\max} + \phi \quad p = \frac{hf}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad \Delta p_y \Delta y \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$p_x = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} = \hbar k \quad E = hf = \frac{h}{2\pi} 2\pi f = \hbar \omega \quad L\omega = W \quad \frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial t^2}$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \quad \Psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)} = Ae^{ikx} e^{-i\omega t}$$

$$\Psi(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(k) e^{i(kx-\omega t)} dk \quad \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + U(x) \Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad \psi(x) = A \cos \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x + B \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x$$

量子力学入门

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} k' x^2 \psi(x) = E \psi(x) \quad \text{alphacalculus.com}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi(x,y,z,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z,t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z,t)}{\partial z^2} \right)$$

$$+ U(x,y,z) \Psi(x,y,z,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,y,z,t)}{\partial t} \quad U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

$$\psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, (l=0,1,2,\dots,n-1)$$

$$L_z = m_l \hbar, (m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l) \quad F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} = \frac{\partial(\mu_z \cdot B)}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z}$$

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar \quad K = \frac{1}{2}mv_i^2 = \frac{1}{2}m(\omega r)^2 = \frac{1}{2}(mr^2)\omega^2 \quad F_x = ma = m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx$$

$$E = \frac{1}{2}kA^2 \quad \frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{K}{\rho} \frac{d^2 y}{dx^2} \quad v = \sqrt{\frac{K}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma P}{\rho}} = 343 \text{ ms}^{-1} \quad pV = nRT \quad f(v) = \frac{4v^2}{\sqrt{\pi} v_p^3} e^{-\frac{v^2}{v_p^2}}$$

$$n! = \int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx \quad f(x) = \ln(x^n e^{-x}) = \ln x^n + \ln e^{-x} = n \ln x - x \quad C_n^m = \frac{A_n^m}{A_m^m}$$

$$\Phi_E = \oint E \cdot dA = 0 \quad \Phi_M = \oint B \cdot dA = 0 \quad \oint B \cdot dl = \mu_0 \epsilon_0 \frac{d\Phi_E}{dt} \quad \oint E \cdot dl = -\frac{d\Phi_M}{dt}$$

$$c = \sqrt{\mu_0 \epsilon_0} \quad \vec{S} = \frac{1}{\mu_0} \vec{E} \times \vec{B}$$



目录

第一章 向量

第二章 功和动能

第三章 势能

第四章 动量

第五章 转动

第六章 角动量

第七章 振荡

第八章 机械波

第九章 热力学

第十章 麦克斯韦方程组与电磁波

第十一章 梯度，散度和旋度 麦克斯韦方程组的微分形式

第十二章 黑体辐射

第十三章 光电效应

第十四章 微观粒子的波动特性

第十五章 光速不变和狭义相对论

第十六章 量子力学 一维薛定谔方程

第十七章 三维薛定谔方程及其应用

第一章、向量

很多物理量可以由一个数字和合适的单位完全确定。例如，一节课持续的时间是 45 分钟，某天上午 8 点的温度是 22°C ， 4°C 时水的密度是 $1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ，一瓶水的体积是 1L。完全由一个数字和合适的单位确定的物理量称为标量 (scalar quantity)，“标”是“数字”的同义词。时间，温度，密度，体积等都是标量。

具有相同物理单位的标量可以根据代数的运算规则进行加、减乘除运算。以加、减为例。2 节课的持续时间是

$$45 \text{ 分钟} + 45 \text{ 分钟} = 90 \text{ 分钟}$$

2L 水被喝了 1.5L 还剩 0.5L

$$2\text{L} - 1.5\text{L} = 0.5\text{L}$$

但是，很多物理量不能由一个数字和单位来完整地描述。例如，你从 A 点开始走，10 分钟后距离该点 500 米，如果只知道你与 A 点的距离，我们无法判断你的具体位置，你可能在以 A 点为圆心的圆周上的任意一点，想要确定你的位置，需要知道你在 A 点的什么方向。我们用一个新的物理量位移 (displacement) 来描述你的位置，位移不仅指出你距离 A 点 500 米，还标明你与 A 点的方向关系，例如在 A 点东北方向的 B 点。位移从字面上讲，就是指位置的移动，需要同时指出移动的距离和移动的方向。像位移这种既需要大小，又需要方向来确定的物理量，称为向量 (vector)。

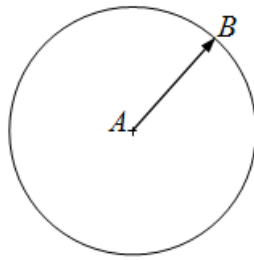


图 1.1

通常用一条有向线段表示向量，有向线段的长度表示向量的大小，有向线段的方向表示向量的方向，以 A 为起点，B 为终点的向量记作 \overrightarrow{AB} ，有时也用小写黑体字母表示向量，例如向量 $\vec{a}, \vec{r}, \vec{v}, \vec{F}$ 。

向量的大小称为向量的模，向量 $\overrightarrow{AB}, \vec{a}, \vec{v}$ 的模分别记为 $|\overrightarrow{AB}|, |\vec{a}|, |\vec{v}|$ ，如果两个向量 \vec{a}, \vec{b} 的方向相同，就说两个向量平行，如果两个向量的方向相互垂直，则称它们相互正交 (orthogonal)。如果两个向量 \vec{a}, \vec{b} 大小相等、方向相反，则它们相等，记为 $\vec{a} = \vec{b}$ 。

一辆汽车行驶一段时间后停下，位移为 \vec{A} ，之后又行驶一段时间，位移为 \vec{B} ，总位移

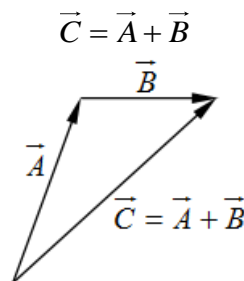


图 1.2

且有 $\vec{C} = \vec{A} + \vec{B} = \vec{B} + \vec{A}$

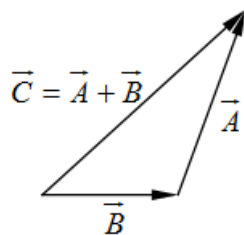


图 1.3

上述向量的加法规律称为三角形法则，还可以表示为平行四边形定则（图 1.4）。

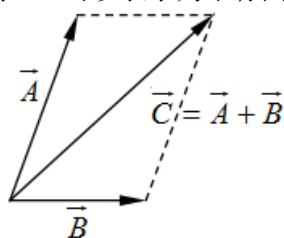


图 1.4

与向量 \vec{a} 的方向相反的向量，叫做 \vec{a} 的负向量，记作 $-\vec{a}$ 。两个向量只差规定为

$$\vec{a} - \vec{b} = \vec{a} + (-\vec{b})$$

一维情况下，两个向量之和为

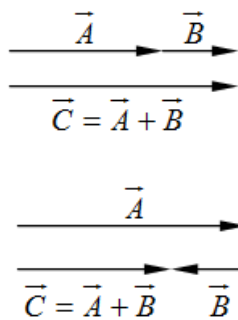


图 1.5

两个以上向量的加法，可以先求其中任意 2 个向量之和，再加上第三个向量，以此类推。

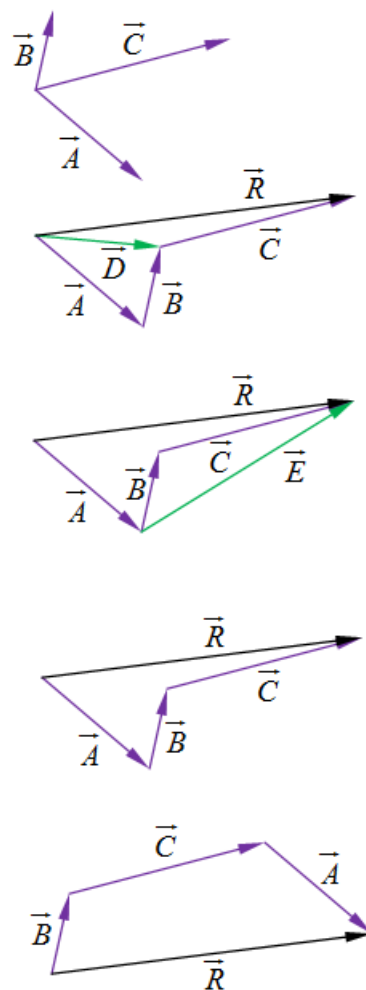


图 1.6

向量 \vec{A} 与实数 α 的乘积是一个向量，记作 $\alpha\vec{A}$ ，其模为 $|\alpha||\vec{A}|$ ，方向由 α 决定，当 $\alpha > 0$ 时， $\alpha\vec{A}$ 的方向与 \vec{A} 相同，当 $\alpha < 0$ 时， $\alpha\vec{A}$ 的方向与 \vec{A} 反向，当 $\alpha = 0$ 时， $|\alpha||\vec{A}| = 0$ ，规定模为 0 的向量为零向量，其方向是任意的。

此外，有

$$\alpha_1\vec{A} + \alpha_2\vec{A} = (\alpha_1 + \alpha_2)\vec{A}$$

在平面直角坐标系中，作起点位于坐标原点的向量 \vec{A} ，

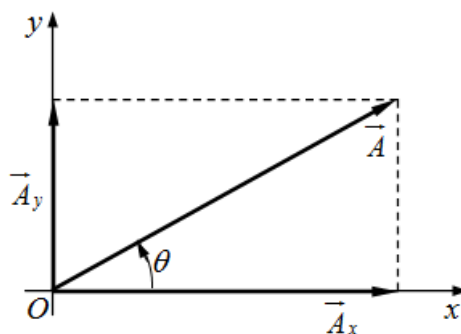


图 1.7

我们能够将平面直角坐标系中的任意向量表示为平行于 x 轴和 y 轴的两个向量 \vec{A}_x, \vec{A}_y 之

和，分别称为向量 \vec{A} 的分向量，如图 1.7 所示。

$$\vec{A} = \vec{A}_x + \vec{A}_y$$

设 i, j 为沿坐标轴方向的单位向量，即模为 1 的向量， A 为向量 \vec{A} 的模，则

$$\vec{A} = \vec{A}_x + \vec{A}_y = A_x i + A_y j$$

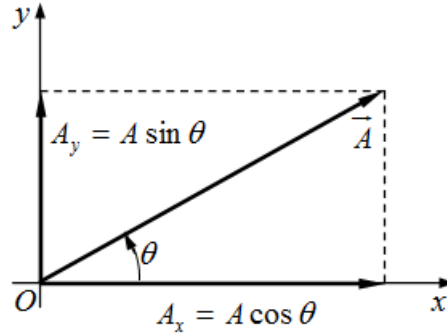


图 1.8

A_x, A_y 分别为向量 \vec{A} 的坐标，正负由 θ 决定。根据三角关系，有

$$A = \sqrt{A_x^2 + A_y^2}$$

$$\tan \theta = \frac{A_y}{A_x}, \theta = \arctan \frac{A_y}{A_x}$$

设有向量 $\vec{A} = A_x i + A_y j, \vec{B} = B_x i + B_y j$ ，则

$$\begin{aligned} \vec{A} + \vec{B} &= \vec{R} = (A_x i + A_y j) + (B_x i + B_y j) \\ &= A_x i + B_x i + A_y j + B_y j \\ &= (A_x + B_x) i + (A_y + B_y) j \end{aligned}$$

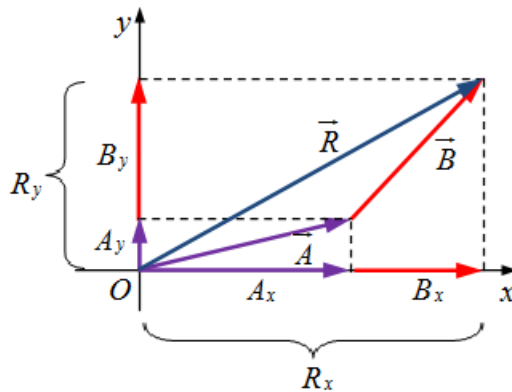


图 1.9

扩展到空间直角坐标系中，有 $\vec{A} = A_x i + A_y j + A_z k$

$$A = \sqrt{A_x^2 + A_y^2 + A_z^2}$$

向量乘积

两个向量 \vec{A}, \vec{B} 的标量积记为 $\vec{A} \cdot \vec{B}$ ，由于中间符号是点，也称为点积。尽管 \vec{A}, \vec{B} 是向量，但是标量积是标量。

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = AB \cos \phi = |\vec{A}| \cdot |\vec{B}| \cos \phi$$

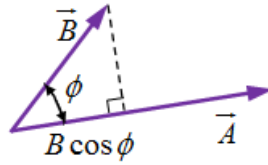


图 1.10

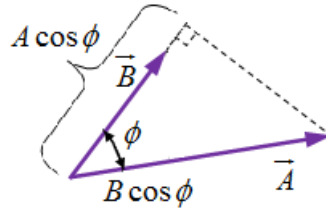


图 1.11

因为 $|\vec{A}| \cdot |\vec{B}| \cos \phi = |\vec{B}| \cdot |\vec{A}| \cos \phi$, 所以 $\vec{A} \cdot \vec{B} = \vec{B} \cdot \vec{A}$ 。

数量积的坐标表达式

$$\begin{aligned}
 \vec{A} \cdot \vec{B} &= (A_x i + A_y j + A_z k) \cdot (B_x i + B_y j + B_z k) \\
 &= A_x i \cdot B_x i + A_x i \cdot B_y j + A_x i \cdot B_z k \\
 &\quad + A_y j \cdot B_x i + A_y j \cdot B_y j + A_y j \cdot B_z k \\
 &\quad + A_z k \cdot B_x i + A_z k \cdot B_y j + A_z k \cdot B_z k \\
 &= A_x B_x i \cdot i + A_x B_y i \cdot j + A_x B_z i \cdot k \\
 &\quad + A_y B_x j \cdot i + A_y B_y j \cdot j + A_y B_z j \cdot k \\
 &\quad + A_z B_x k \cdot i + A_z B_y k \cdot j + A_z B_z k \cdot k \\
 &= A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z
 \end{aligned}$$

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z$$

向量 \vec{A}, \vec{B} 的向量积记作 $\vec{A} \times \vec{B}$, 由于符号 \times , 也称为叉积 (cross product), 正如名称所示, 向量积的结果是向量, 该向量同时垂直于向量 \vec{A}, \vec{B} , 即 $\vec{A} \times \vec{B}$ 垂直于包含向量 \vec{A}, \vec{B} 的平面, 设 $\vec{C} = \vec{A} \times \vec{B}$, 则定义 $|\vec{C}| = |\vec{A} \times \vec{B}| = AB \sin \phi$, ϕ 角是由 \vec{A} 到 \vec{B} 的 2 个角中的最小的角, 因此 $0^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$, \vec{C} 的方向与 \vec{A}, \vec{B} 之间满足右手定则, 即右手握住 \vec{C} , 旋转方向如图 1.12 所示。

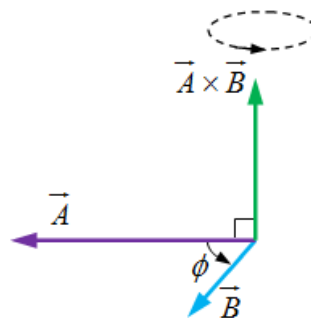


图 1.12

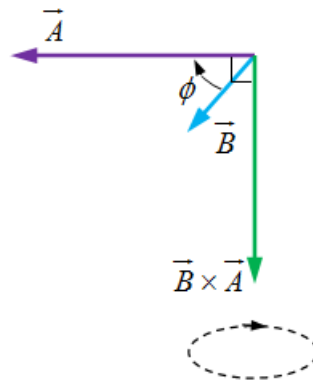


图 1.13

由于 $|\vec{A} \times \vec{B}| = AB \sin \phi = |\vec{B} \times \vec{A}| = BA \sin \phi$, 因此从向量积的方向可知,
 $\vec{A} \times \vec{B} = -\vec{B} \times \vec{A}$ 。在坐标系中, 单位向量之间有关系

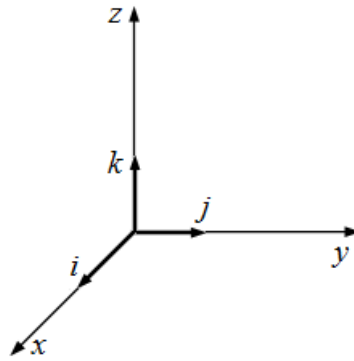


图 1.14

$$i \times i = j \times j = k \times k = 0$$

$$i \times j = -j \times i = k$$

$$j \times k = -k \times j = i$$

$$k \times i = -i \times k = j$$

因此向量积

$$\begin{aligned} \vec{A} \times \vec{B} &= (A_x i + A_y j + A_z k) \times (B_x i + B_y j + B_z k) \\ &= A_x i \times B_x i + A_x i \times B_y j + A_x i \times B_z k \\ &\quad + A_y j \times B_x i + A_y j \times B_y j + A_y j \times B_z k \\ &\quad + A_z k \times B_x i + A_z k \times B_y j + A_z k \times B_z k \\ &= (A_y B_z - A_z B_y) i + (A_z B_x - A_x B_z) j + (A_x B_y - A_y B_x) k \end{aligned}$$

向量积可以用行列式表示为

$$\vec{A} \times \vec{B} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix}$$

第二章、功和动能

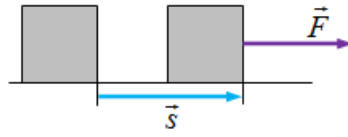


图 2.1

物体在恒定不变的力 \vec{F} 的作用下发生位移 \vec{s} ，我们将力做的功定义为力与位移的模的乘积，记作

$$W = |\vec{F}||\vec{s}|$$

此时力的方向与位移的方向相同。方向不同时，物体也可能发生位移，如图 2.2 所示。

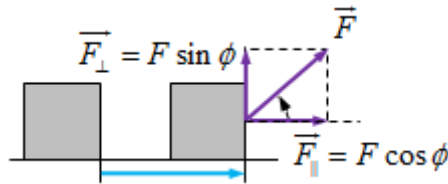


图 2.2

我们继续使用力的方向与位移方向相同时功的定义，将力 \vec{F} 分解为平行于位移方向的 $\vec{F}_{\parallel} = F \cos \phi$ 和垂直于位移方向的 $\vec{F}_{\perp} = F \sin \phi$ ，由于物体在垂直于位移方向物体的位移为 0，这个方向上分力做功为 0，所以力 \vec{F} 所做的功

$$W = |F||s| \cos \phi$$

结合上述两种情况以及向量点积的概念，我们有

作用在物体上的力 \vec{F} 与物体位移 \vec{s} 的点积，称为力 \vec{F} 所做的功，记为

$$W = \vec{F} \cdot \vec{s}$$

当力随着物体位置的变化而变化，即力是位置的函数，且物体沿着曲线运动时，将位移划分为无穷多个微小位移之和，设在每一个微小位移上，力不变，根据功的定义，我们定义功的微小变化量

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{s} = |\vec{F}||d\vec{s}| \cos \phi$$

物体在变力作用下沿曲线路径移动时，总功

$$W = \int_{AB} \vec{F} \cdot d\vec{s}$$

AB 表示曲线路径的起点和终点。

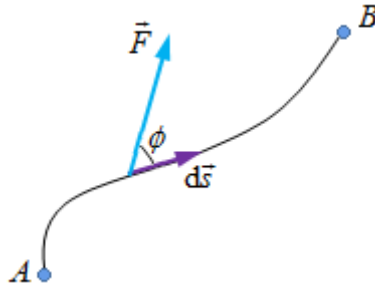


图 2.3

割草机在草地上移动时，动摩擦力 \vec{f}_d 平行于地面，且与位移 $d\vec{s}$ 反向，所以动摩擦力做功为负值，若动摩擦力大小不变，则

$$W = \int_A^B \vec{f}_d \cdot d\vec{s} = -|\vec{f}_d| \int_A^B |d\vec{s}| = -|\vec{f}_d| l_{AB}$$

l_{AB} 表示割草机移动的距离。

将弹簧一端固定，另一端沿水平方向拉动时，手对弹簧施加的拉力与弹簧对手的拉力大小相等、方向相反。弹簧的拉力与弹簧伸长量的关系满足胡克定律 $F = -kx$ ，则手对弹簧的拉力为 $F_x = kx$ ，设弹簧最初被拉伸的长度为 x_1 ，将其拉伸到 x_2 时，手对弹簧的拉力所做的功

$$W = \int_{x_1}^{x_2} F_x dx = \int_{x_1}^{x_2} kx dx = \frac{1}{2} kx_2^2 - \frac{1}{2} kx_1^2$$

当物体发生位移 $d\vec{s}$ 时，根据向量点积的定义，合外力所做的功

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{s}$$

结合牛顿第二定律

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt}$$

有

$$\begin{aligned} dW &= m \frac{d\vec{v}}{dt} \cdot d\vec{s} \\ &= m d\vec{v} \cdot \frac{d\vec{s}}{dt} \\ &= m \vec{v} \cdot d\vec{v} \\ W &= \int_A^B (m v_x dv_x + m v_y dv_y + m v_z dv_z) \\ &= \frac{1}{2} m |v_x^2 + v_y^2 + v_z^2|_A^B = \left. \frac{1}{2} m v^2 \right|_A^B \\ &= \frac{1}{2} m v_B^2 - \frac{1}{2} m v_A^2 \end{aligned}$$

定义 $\frac{1}{2} m v^2$ 为物体的动能，记作

$$K = \frac{1}{2}mv^2$$

由上述推导可知，合外力所做的功等于物体动能的变化量

$$W = K_B - K_A$$

上述功能关系不明显地包含时间，但是完成一定量的功所需的时间与功的量同样重要，为此引入功率的概念。在 Δt 时间内完成的功是 ΔW ，则平均功率，即单位时间内所做的功

$$P_{av} = \frac{\Delta W}{\Delta t}$$

做功的快慢会随时间变化，例如上午一头牛走得比较快，拉动犁做的功比下午多。为此定义瞬时功率

$$P = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta W}{\Delta t} = \frac{dW}{dt}$$

如果物体在力 \vec{F} 的作用下，在 Δt 时间内发生位移 $d\vec{r}$ ，则功率可表示为

$$P = \frac{dW}{dt} = \frac{\vec{F} \cdot d\vec{r}}{dt} = \vec{F} \cdot \frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{F} \cdot \vec{v}$$

第三章、势能

建筑工地上的起重机将货物提升至某一高度时，钢索的拉力对货物做正功，被提升的货物具有了某种能量，这种能量在钢索放开货物后转化为货物的动能。

这个例子告诉我们在由地球和地球附近的物体组成的系统中，有一种与位置有关的能量，这种能量是潜在的、可能用来做功的。我们称这种能量为势能。上面货物的例子中，货物的势能与距离地面的高度和货物的重力有关，称为重力势能。

当质量为 m 物体由高度为 h_1 处只在重力作用下自由下落至 h_2 处时，重力做正功

$$W_g = mg(h_1 - h_2) = mgh_1 - mgh_2 \dots (3.1)$$

当物体只在重力作用下向上运动时， $h_2 > h_1$ ，重力方向与位移方向相反，重力做负功，(3.1)依然成立，我们将 mgh 称为重力势能

$$U_g = mgh$$

重力势能的变化量是末值 $U_{g2} = mgh_2$ 与初值 $U_{g1} = mgh_1$ 之差 $\Delta U_g = U_{g2} - U_{g1}$ ，我们有

$$W_g = U_{g1} - U_{g2} = -(U_{g2} - U_{g1}) = -\Delta U_g$$

设质量为 m 的物体只在重力作用下运动， h_1 位置时速度为 v_1 ， h_2 位置时速度为 v_2 ，合外力所做的功等于动能的变化量，

$$W = \Delta K = K_2 - K_1$$

由于物体只在重力作用下运动， $W = W_g = -\Delta U_g = U_{g1} - U_{g2}$ ，于是有

$$\Delta K = -\Delta U_g$$

$$K_2 - K_1 = U_{g1} - U_{g2}$$

或写为

$$K_1 + U_{g1} = K_2 + U_{g2}$$

$$\frac{1}{2}mv_1^2 + mgh_1 = \frac{1}{2}mv_2^2 + mgh_2$$

我们将 $K + U_g$ 称为系统的总机械能，记作 $E = K + U_g$ ，这里的系统是指地球和物体组成的系统，其中 U 是由地球和物体共同决定的。由上述推导可知，物体只受重力作用时，总机械能不变。

$$E = K + U_g = \text{常量}$$

将弹簧一端固定并沿光滑水平方向拉伸或压缩一个形变量 x_1 ，另一端固定一个质量为 m 的物体，物体受到的弹力为 $F = -kx$ ，物体在弹力作用下移动至弹簧形变量为 x_2 时，弹力所做的功

$$W_e = \int_{x_1}^{x_2} F dx = \int_{x_1}^{x_2} -kx dx = \frac{1}{2}kx_1^2 - \frac{1}{2}kx_2^2$$

$\frac{1}{2}kx^2$ 具有能量单位，我们将其定义为弹簧的弹性势能。弹簧弹性势能的改变量为末势能

$U_{e2} = \frac{1}{2}kx_2^2$ 减去初势能 $U_{e1} = \frac{1}{2}kx_1^2$ ， $\Delta U_e = \frac{1}{2}kx_2^2 - \frac{1}{2}kx_1^2$ ，则

$$W_e = \frac{1}{2}kx_1^2 - \frac{1}{2}kx_2^2 = -\Delta U_e$$

无论合外力是什么力，根据功能关系，都有合外力所做的功等于动能的变化量，

$$W = \Delta K = K_2 - K_1$$

这里合外力只有弹力，则有

$$W = K_2 - K_1 = W_e = \frac{1}{2}kx_1^2 - \frac{1}{2}kx_2^2 = U_{e1} - U_{e2}$$

$$K_1 + U_{e1} = K_2 + U_{e2}$$

$$\frac{1}{2}kv_1^2 + \frac{1}{2}kx_1^2 = \frac{1}{2}kv_2^2 + \frac{1}{2}kx_2^2$$

弹簧的弹性势能与伸长或压缩量关系如图 3.1 所示。

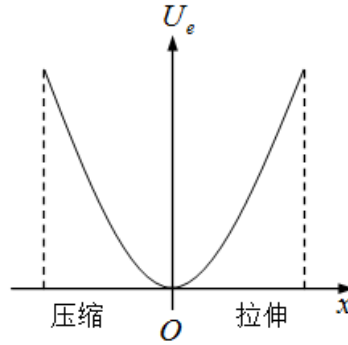


图 3.1

弹簧伸长或压缩量为 0 时，势能为 0，位于图像最低点，随着伸长或压缩量的增大，势能增大，这是一个一元二次函数图像。

如果一个力使物体在动能和势能之间相互转化，这种力称为保守力。例如上面分析的重力和弹簧的弹力。动摩擦力不是保守力，因为该力将动能或势能转化为热量散失了。

保守力与势能

沿直线运动的物体，所受力为 $F(x)$ ，具有的势能为 $U(x)$ ，我们有

$$W = -\Delta U$$

设物体的位移为 Δx ，我们假设 Δx 很小，以至于 $F(x)$ 在微小位移量上的变化不大，力的平均值为 $\bar{F}(x)$ ，则

$$\bar{F}(x)\Delta x = -\Delta U$$

$$\bar{F}(x) = -\frac{\Delta U}{\Delta x}$$

$$F(x) = -\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta x} = -\frac{dU}{dx}$$

$$F(x) = -\frac{dU}{dx}$$

与重力 $G = -mg$ （竖直向上为正方向）对应的势能 $U(h) = mgh$ ，

$$G = -dU(h)/dh = -mg$$

弹簧的弹力 $F_e = -kx$ 对应的弹性势能 $U_e = \frac{1}{2}kx^2$ ，

$$F_e = -dU_e/dx = -kx$$

弹簧的弹力与势能的关系图

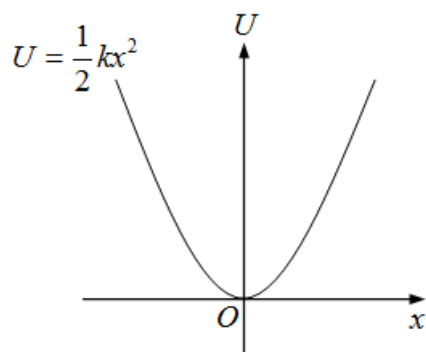


图 3.2a

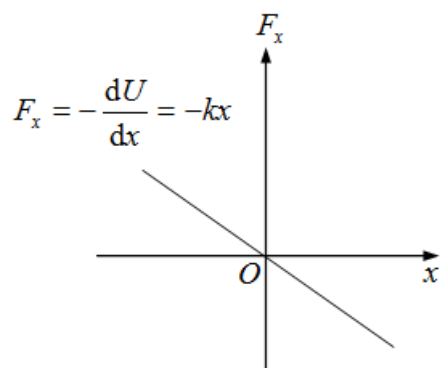


图 3.2b

重力势能与重力的关系图

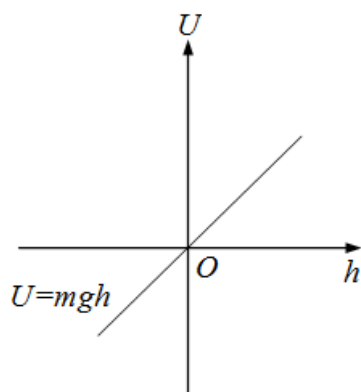


图 3.3a

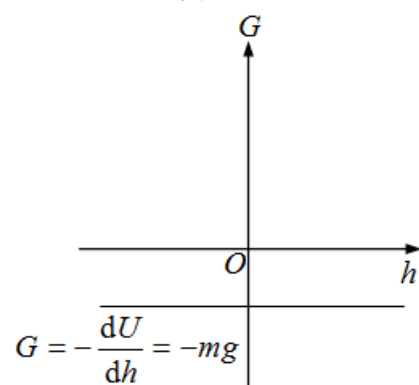


图 3.3b

对于气垫导轨上的弹簧振子，我们可以作一个势能函数图像，如图 3.4 所示

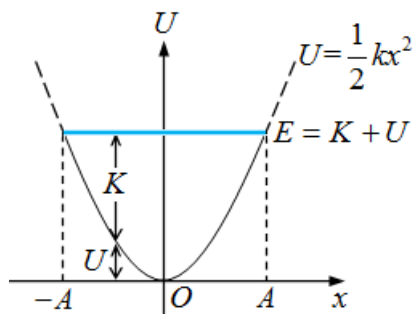


图 3.4

如果物体在水平方向上只受到弹力作用，则总机械能为定值，与弹簧末端滑块的位置 x 无关，即 $E = K + U$ 是一条独立于变量 x 的水平直线。 $x = 0$ 时，势能为零，动能最大。滑块所受的力等于势能对坐标求导的负值， $F(x) = -\frac{dU}{dx} = -kx$ 。 $x > 0$ 时， $U(x)$ 的曲线斜率大于 0， $F(x) < 0$ 并指向原点。 $x < 0$ 时， $U(x)$ 的曲线斜率小于 0， $F(x) > 0$ 并再次指向原点，这种力称之为回复力。 $x = 0$ 时，回复力为 0，该点称为平衡点。

第四章、动量

完整地描述物体的运动需要包括物体的质量和速度，其动能

$$K = \frac{1}{2}mv^2$$

然而并不能通过动能确定物体运动速度的方向，我们希望定义一个包含速度方向的物理量。根据牛顿第二定律，

$$\sum \vec{F} = m\vec{a} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d}{dt}(m\vec{v})$$

我们得到一个新的物理量 $m\vec{v}$ ，称其为动量，记为

$$\vec{p} = m\vec{v}$$

如果物体在恒定合外力 $\sum \vec{F}$ 作用下运动，根据牛顿第二定律，在 $t_2 - t_1$ 时间内，有

$$\sum \vec{F} = \frac{\vec{p}_2 - \vec{p}_1}{t_2 - t_1}$$

$$\vec{p}_2 - \vec{p}_1 = \sum \vec{F} (t_2 - t_1)$$

定义 $\sum \vec{F} (t_2 - t_1)$ 为冲量，记为

$$\vec{J} = \sum \vec{F} (t_2 - t_1)$$

如果合外力不是恒力，上述动量-冲量关系式依然成立。这种情况下，对牛顿第二定律

$$\sum \vec{F} = \frac{d}{dt}(m\vec{v}) = \frac{d\vec{p}}{dt} \text{ 两端求导，}$$

$$\int_{t_1}^{t_2} \sum \vec{F} dt = \int_{t_1}^{t_2} \frac{d\vec{p}}{dt} dt = \int_{\vec{p}_1}^{\vec{p}_2} d\vec{p} = \vec{p}_2 - \vec{p}_1$$

$$\vec{J} = \sum \vec{F} (t_2 - t_1) = \int_{t_1}^{t_2} \sum \vec{F} dt$$

现在来看由 2 个物体组成的孤立系统，所谓孤立系统是指这两个物体组成的整体不受外力作用或所受合外力为零。现实中很多例子可以近似看做这类系统，例如水平气垫导轨上相互碰撞的两个滑块，外太空中相互碰撞的陨石。

根据牛顿第三定律，由两个物体组成的孤立系统中，2 个物体相互作用时，有

$$\vec{F}_{21} = -\vec{F}_{12}$$

$$m_1 \vec{a}_1 = -m_2 \vec{a}_2$$

$$m_1 \frac{d\vec{v}_1}{dt} = -m_2 \frac{d\vec{v}_2}{dt}$$

$$\frac{d\vec{p}_1}{dt} = -\frac{d\vec{p}_2}{dt}$$

$$\frac{d\vec{p}_1}{dt} + \frac{d\vec{p}_2}{dt} = 0$$

$$\frac{d}{dt}(\vec{p}_1 + \vec{p}_2) = 0$$

$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = C \quad (C \text{ 是常数})$$

这就是动量守恒定律。

碰撞的分类

1. 爆炸

一个物体分解为 2 个或以上的碎片，例如爆竹，上升的火箭，摔碎的碗。爆炸过程的

动量和能量守恒，碎片的动能来自化学势能。

2. 非弹性碰撞

2 个或以上物体碰撞后形成一个单一物体。此过程动量守恒但是动能不守恒，动能减小。

3. 弹性碰撞

2 个或以上物体碰撞后又彼此弹开，碰撞前后，物体的相对速度大小相等。此过程动能守恒。

前面在描述物体的运动时，我们将物体视为一个整体而不考虑物体内部的组成，从而也不考虑内部各个组成部分之间的相互作用力。但是物体在受到外力作用时，内部各个组成部分之间是有相互作用力的。

假设质量为 M 的物体由 N 个相互作用的粒子组成，每个粒子的质量为 $m_j, j = 1, 2, 3, \dots, N$,

$$M = \sum_{j=1}^N M_j$$

如果物体受到外力 \vec{F}_{ex} 的作用，每个粒子都将受到这个外力的一部分分力 \vec{f}_{jex} ，这些分力通常是不同的，

$$\vec{f}_{1ex} \neq \vec{f}_{2ex} \neq \dots \neq \vec{f}_{Nex}$$

此外，我们假设粒子之间具有相互作用，从而每个粒子还会受到内部其他粒子的作用力 \vec{f}_{jin} ，因此，第 j 个粒子受到的合力为

$$\vec{f}_j = \vec{f}_{jex} + \vec{f}_{jin}$$

物体所受的合力是所有粒子所受的外力和内力之和，

$$\vec{F} = \sum_{j=1}^N (\vec{f}_{jex} + \vec{f}_{jin})$$

由牛顿第二定律，

$$\vec{F} = \sum_{j=1}^N \frac{d\vec{p}_j}{dt}$$

$$\sum_{j=1}^N (\vec{f}_{jex} + \vec{f}_{jin}) = \sum_{j=1}^N \frac{d\vec{p}_j}{dt}$$

但是由牛顿第三定律可知，粒子之间的相互作用力大小相等、方向相反，我们把所有粒子受到的内力 \vec{f}_{jin} 相加，其和为 0 ，

$$\sum_{j=1}^N \vec{f}_{jin} = 0$$

注意，作用力与反作用力是作用在不同物体上的，不能相互抵消，我们是将所有粒子受到的作用力相加。

$$\vec{F}_{ex} = \sum_{j=1}^N \frac{d\vec{p}_j}{dt}$$

从而物体动量的变化只由物体受到的合外力决定。设物体的总动量为 \vec{p}_M ，

$$\vec{p}_M = \sum_{j=1}^N \vec{p}_j$$

$$\vec{F} = M\vec{a} = \frac{d\vec{p}_M}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_{j=1}^N \vec{p}_j$$

$$\vec{p}_j = m_j \vec{v}_j = m_j \frac{d\vec{r}_j}{dt}$$

$$M\vec{a} = \frac{d}{dt} \sum_{j=1}^N m_j \frac{d\vec{r}_j}{dt} = \frac{d^2}{dt^2} \sum_{j=1}^N m_j \vec{r}$$

$$\vec{a} = \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{1}{M} \sum_{j=1}^N m_j \vec{r} \right)$$

注意括号内的部分具有位移的单位，且等号左端是指整个物体的加速度，右端应该是整个物体的位移对时间求二阶导数，因此我们将 $\frac{1}{M} \sum_{j=1}^N m_j \vec{r}$ 定义为物体的质心，

$$\vec{r}_{CM} = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^N m_j \vec{r}$$

如果物体是均匀分布的，则

$$\vec{r}_{CM} = \frac{1}{M} \int \vec{r} dm$$

第五章、转动

如图 5.1 所示，一质点绕坐标原点做匀速圆周运动，位置向量 \vec{r} 扫出的角 θ 随质点逆时针运动逐渐增大，质点的轨迹是弧 s ，有

$$\theta = \frac{s}{r}$$

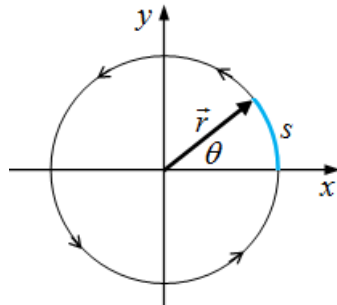


图 5.1

三者之间有向量关系式（如图 5.2 所示）

$$\vec{s} = \vec{\theta} \times \vec{r}$$

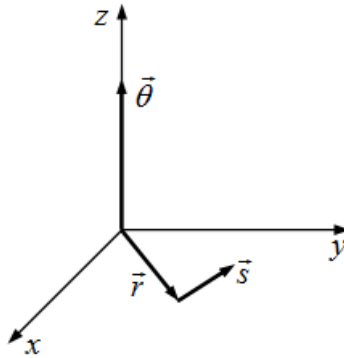


图 5.2

角速度

$$\vec{\omega} = \frac{\Delta\theta}{\Delta t}$$

$$\omega = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta\theta}{\Delta t} = \frac{d\theta}{dt}$$

由 $\theta = \frac{s}{r}$ 得 $s = r\theta$ ，两边对时间求导得

$$\frac{ds}{dt} = \frac{d}{dt}(r\theta) = \theta \frac{dr}{dt} + r \frac{d\theta}{dt}$$

由于 r 不变， $\frac{dr}{dt} = 0$ ， $\frac{ds}{dt}$ 是质点沿切线方向的速度 v_t ，因此有

$$v_t = r\omega$$

角速度的方向符合右手定则，如果 θ 增加的方向是逆时针方向，则右手四指从 x 轴向 y 轴逆时针绕动时，大拇指所指的方向就是角速度 $\vec{\omega}$ 的方向，如图 5.3 所示。

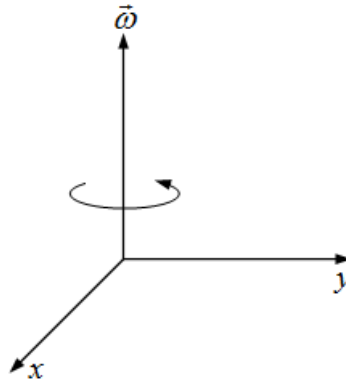


图 5.3

我们用向量表达式来验证右手定则。

$$\vec{s} = \vec{\theta} \times \vec{r}$$

$$\frac{d\vec{s}}{dt} = \frac{d}{dt}(\vec{\theta} \times \vec{r}) = \frac{d\vec{\theta}}{dt} \times \vec{r} + \vec{\theta} \times \frac{d\vec{r}}{dt}$$

$\vec{\theta} \times \frac{d\vec{r}}{dt} = 0, \vec{v} = \frac{d\vec{s}}{dt}, \vec{\omega} = \frac{d\vec{\theta}}{dt}$, 所以

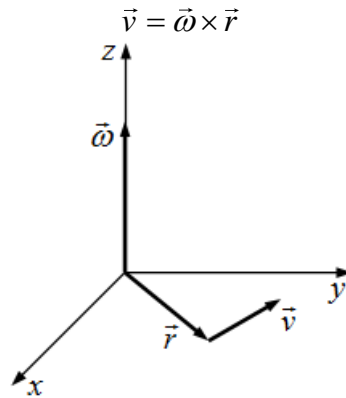


图 5.4

并不是所有转动都是匀速的，定义角加速度

$$\alpha = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta \omega}{\Delta t} = \frac{d\omega}{dt} = \frac{d^2\theta}{dt^2}$$

由 $\vec{v} = \vec{\omega} \times \vec{r}$ ，得

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d}{dt}(\vec{\omega} \times \vec{r}) = \frac{d\vec{\omega}}{dt} \times \vec{r} + \vec{\omega} \times \frac{d\vec{r}}{dt}$$

$$\vec{a} = \vec{\alpha} \times \vec{r}$$

质点的切线加速度大小

$$a = r\alpha$$

如果物体绕固定轴转动的角加速度是定值，即任意时间间隔内的角速度变化量相等，

$$\frac{\omega_f - \omega_0}{\Delta t} = k$$

则平均角速度

$$\bar{\omega} = \frac{\omega_f + \omega_0}{2}$$

而

$$\bar{\omega} = \frac{\Delta\theta}{\Delta t} = \frac{\theta_f - \theta_0}{t - t_0}$$

从而

$$\bar{\omega} = \frac{\Delta\theta}{\Delta t} = \frac{\theta_f - \theta_0}{t - t_0}$$

$$\theta_f = \theta_0 + \bar{\omega}(t - t_0)$$

设 $t_0 = 0$,

$$\theta_f = \theta_0 + \bar{\omega}t$$

根据角加速度的定义, $\alpha = \frac{d\omega}{dt}$, 考虑角加速度不变, 两端积分得

$$\alpha \int_{\omega_0}^{\omega_f} d\omega = \int_{t_0}^t dt'$$

$$\alpha(t - t_0) = \omega_f - \omega_0$$

$$\alpha t = \omega_f - \omega_0 + \alpha t_0$$

$$\alpha t = \omega_f - \omega_0, t_0 = 0$$

$$\omega_f = \omega_0 + \alpha t$$

这是与线性运动学方程 $v_f = v_0 + at$ 对应的转动方程。

由定义 $\omega = \frac{d\theta}{dt}$ 并带入上式, 得 $\omega_0 + \alpha t = \frac{d\theta}{dt}$, 两端积分

$$\int_{\theta_0}^{\theta_f} d\theta = \int_{t_0}^t (\omega_0 + \alpha t') dt'$$

$$\left[\omega_0 t + \frac{\alpha (t')^2}{2} \right]_{t_0}^t = \theta_f - \theta_0$$

$$\omega_0 t + \frac{\alpha t^2}{2} - \omega_0 t_0 - \frac{\alpha t_0^2}{2} = \theta_f - \theta_0$$

设 $t_0 = 0$, 有

$$\theta_f = \theta_0 + \omega_0 t + \frac{1}{2} \alpha t^2$$

根据 $\alpha = \frac{\omega_f - \omega_0}{t}$, 得 $t = \frac{\omega_f - \omega_0}{\alpha}$ 并带入上式, 得

$$\theta_f = \theta_0 + \omega_0 \left(\frac{\omega_f - \omega_0}{\alpha} \right) + \frac{1}{2} \alpha \left(\frac{\omega_f - \omega_0}{\alpha} \right)^2$$

$$= \theta_0 + \frac{\omega_0 \omega_f}{\alpha} - \frac{\omega_0^2}{\alpha} + \frac{\omega_f^2}{2\alpha} - \frac{\omega_0 \omega_f}{\alpha} + \frac{\omega_0^2}{2\alpha}$$

$$= \theta_0 + \frac{2\omega_0 \omega_f}{2\alpha} - \frac{2\omega_0^2}{2\alpha} + \frac{\omega_f^2}{2\alpha} - \frac{2\omega_0 \omega_f}{2\alpha} + \frac{\omega_0^2}{2\alpha}$$

$$= \theta_0 + \frac{\omega_f^2 - \omega_0^2}{2\alpha}$$

$$\theta_f - \theta_0 = \frac{\omega_f^2 - \omega_0^2}{2\alpha}$$

$$\omega_f^2 - \omega_0^2 = 2\alpha(\theta_f - \theta_0)$$

$$\omega_f^2 = \omega_0^2 + 2\alpha(\Delta\theta)$$

将平移运动与转动的公式进行对比，

	平移运动	转动
位置	x	θ
速度	$v = \frac{dx}{dt}$	$\omega = \frac{d\theta}{dt}$
加速度	$a = \frac{dv}{dt}$	$\alpha = \frac{d\omega}{dt}$

如果质点做匀速圆周运动，如图 5.5 所示。

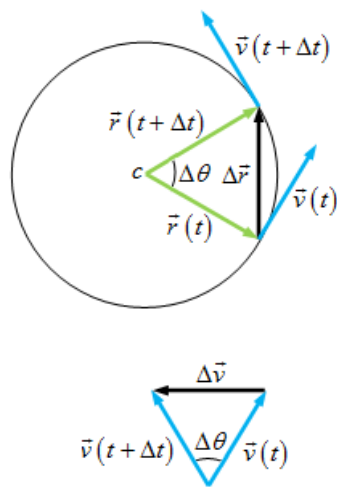


图 5.5

根据相似三角形关系，有

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta r}{r}$$

$$\Delta v = \frac{v}{r} \Delta r$$

加速度大小

$$a = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{v}{r} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta r}{\Delta t} = \frac{v^2}{r}$$

Δt 趋于 0 从而 $\Delta\theta$ 趋于 0 时， $\Delta\vec{v}$ 趋于垂直于 \vec{v} 并指向圆心，因此加速度指向圆心，称其为向心加速度，速度与轨迹相切，用 v_t 表示，有

$$a_c = \frac{v_t^2}{r}$$

若物体做非匀速转动，除了由速度方向的变化引起的向心加速度，还有因沿切线方向的速度变化引起的切向加速度 a_t ，总加速度

$$\vec{a} = \vec{a}_c + \vec{a}_t$$

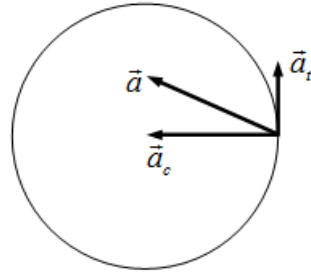


图 5.6

将平移运动与转动的方程进行对比，

转动	平移运动
$\theta_f = \theta_0 + \bar{\omega}t$	$x = x_0 + \bar{v}t$
$\omega_f = \omega_0 + \alpha t$	$v_f = v_0 + at$
$\theta_f = \theta_0 + \omega t + \frac{1}{2}\alpha t^2$	$x_f = x_0 + v_0 t + \frac{1}{2}at^2$
$\omega_f^2 = \omega_0^2 + 2\alpha(\Delta\theta)$	$v_f^2 = v_0^2 + 2a(\Delta x)$

金属切割机转动的圆盘切割金属时，产生振动、声音、热、光等不同形式的能量，但是大部分能量以动能的形式存在。我们可以计算平动物体的动能 $\frac{1}{2}mv^2$ ，但是转动刚体

(rigid body) 各个部分具有不同的线速度，如何计算它的动能？由于刚体各个部分都具有相同的角速度，因此我们可以使用角速度来描述刚体的动能。

对于绕固定轴转动的质点，动能

$$K = \frac{1}{2}mv_i^2 = \frac{1}{2}m(\omega r)^2 = \frac{1}{2}(mr^2)\omega^2$$

对于转动的刚体，我们可以将其看做由大量质量为 m_j 、速度为 v_j 距离转动轴为 r_j 的部分组成，刚体总质量 $M = \sum_j m_j$ ，总动能

$$K = \sum_j \frac{1}{2}m_j v_j^2 = \sum_j \frac{1}{2}m_j (r_j \omega_j)^2 = \sum_j \frac{1}{2}m_j r_j^2 \omega_j^2$$

由于 $\omega_j = \omega$ ，

$$K = \frac{1}{2} \sum_j (m_j r_j^2) \omega^2$$

将此式与平动物体的动能 $\frac{1}{2}mv^2$ 比较，我们可以为转动问题引入一个新的物理量 $\sum_j m_j r_j^2$ ，

这是与平动问题中的质量 m 对应的物理量，称为转动惯量，记为

$$I = \sum_j m_j r_j^2$$

转动惯量是转动的惯性的定量计算，就像质量是平动物体惯性的定量计算一样，质量越大，平动物体越难改变速度，转动惯量越大，转动的刚体越难以改变其绕固定轴转动的角速度，越容易转动；同样质量的刚体，如果质量集中于距离转动轴越近，转动惯量就越小，也越容易改变角速度，从而更容易转动，转动刚体的动能

$$K = \frac{1}{2}I\omega^2$$

对于质量均匀分布的刚体，转动惯量

$$I = \int r^2 dm$$

转动问题有一个物理量与平动问题中的力对应，那就是力矩。定义力矩

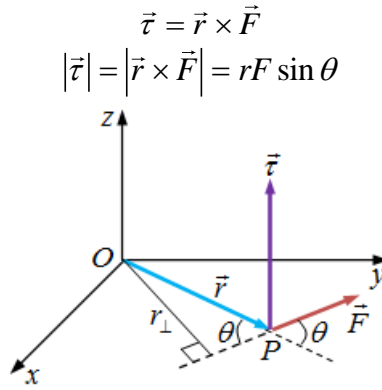


图 5.7

在光滑水平面绕固定点做圆周运动的质点，质量为 m ，距离固定点的距离为 r ，对质点施加沿轨迹切线方向的外力 F ，由牛顿第二定律，有

$$a = \frac{F}{m}$$

由切线方向的角加速度关系式 $a = r\alpha$ ，有

$$F = mr\alpha$$

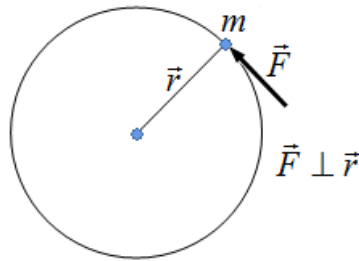


图 5.8

等式两边同时乘以 r ，

$$rF = mr^2\alpha$$

有

$$\tau = I\alpha$$

两个以上的力矩作用于绕固定轴转动的刚体上时，

$$\sum_i \tau_i = I\alpha$$

此式与平动问题中的牛顿第二定律对应，是转动问题中的牛顿第二定律。

由绕固定轴转动物体的切向加速度、角加速度和位置向量的关系

$$\vec{a} = \vec{\alpha} \times \vec{r}$$

有

$$\vec{r} \times \vec{a} = \vec{r} \times (\vec{\alpha} \times \vec{r}) = \vec{\alpha} r^2$$

$$\sum \vec{r} \times \vec{F} = \vec{r} \times (m\vec{a}) = m\vec{r} \times \vec{a} = mr^2\vec{\alpha}$$

$$\sum \vec{\tau} = I\vec{\alpha}$$

对于绕固定转动轴转动的刚体上的任意一点，有

$$\vec{s} = \vec{\theta} \times \vec{r}$$

$$d\vec{s} = d(\vec{\theta} \times \vec{r}) = d\vec{\theta} \times \vec{r} + \vec{\theta} \times d\vec{r} = d\vec{\theta} \times \vec{r}$$

$$W = \int \sum \vec{F} \cdot d\vec{s} = \int \sum \vec{F} \cdot (d\vec{\theta} \times \vec{r}) = \int d\vec{\theta} \cdot \sum (\vec{r} \times \vec{F})$$

$$W = \int \sum \vec{\tau} \cdot d\vec{\theta}$$

$$dW = (\sum \vec{\tau}) d\vec{\theta}$$

$$W_{AB} = K_B - K_A$$
$$K = \frac{1}{2} I \omega^2$$
$$W_{AB} = \int_{\theta_A}^{\theta_B} \left(\sum_i \tau_i \right) d\theta$$

由 $P = \frac{dW}{dt}$ ，如果合力矩恒定，则上式中的 $\sum_i \tau_i$ 可以提出积分符号外，有 $W = \tau\theta$

$$P = \frac{dW}{dt} = \frac{d}{dt}(\tau\theta) = \tau \frac{d\theta}{dt}$$
$$P = \tau\omega$$

此式与平动问题中的 $P = \vec{F} \cdot \vec{v}$ 对应。

第六章、角动量

没有滑动的转动问题

汽车起动时，如果油门过大，轮胎与地面之间有滑动，但是汽车（以及轮胎）没有向前运动，此式对轮胎而言，就是转动的同时具有滑动；如果油门慢慢加大，汽车缓慢起动，此式轮胎与地面没有滑动，汽车轮胎与地面接触部分与地面保持相对静止，地面与轮胎之间有静摩擦力。轮胎的这种现象称为转动但没有滑动。这种情况下，轮胎上与地面接触的点 P 相对于转动轴，即轮胎的质心的相对速度为 $-R\omega i$ ，根据坐标变换，点 P 相对于地面的速度 v_p 等于点 P 相对于质心的速度 $-R\omega i$ 与质心相对于地面的速度 $v_{CM}i$ 之和。

$$v_p = -R\omega i + v_{CM}i$$

由于 $v_p = 0$ ，有

$$v_{CM} = R\omega$$

两端对时间求导，

$$a_{CM} = R\alpha$$

如图 6.1 所示，一质点相对于坐标原点的动量 $\vec{p} = m\vec{v}$ ，即便质点没有绕坐标原点转动，我们依然可以定义角动量

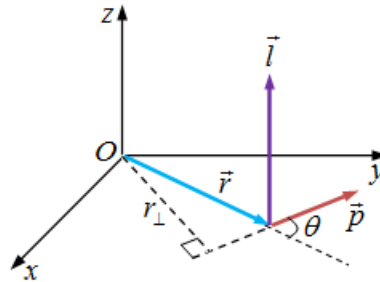


图 6.1

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$$

两端对时间求导，得

$$\frac{d\vec{l}}{dt} = \frac{d}{dt}(\vec{r} \times \vec{p}) = \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{p} + \vec{r} \times \frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{r} \times \frac{d\vec{p}}{dt}$$

根据牛顿第二定律 $\frac{d\vec{p}}{dt} = \sum \vec{F}$ ，有

$$\frac{d\vec{l}}{dt} = \sum \vec{\tau}$$

对于由可以看做质点的物体组成的系统，总角动量

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_N$$

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \sum_i \frac{d\vec{l}_i}{dt} = \sum_i \tau_i$$

设质点绕 z 轴转动，由 $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$ 得

$$\vec{l} = \vec{r} \times m\vec{v} = mr^2\omega = I\omega$$

若 $\sum_i \tau_i = 0$ ，则

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = 0$$

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_N = C$$

第七章、振荡

知道周期性运动的概念，以及频率和周期的关系

$$f = \frac{1}{T}$$

一种最普遍的周期运动称为简谐运动，做简谐振动的物体称为谐振子。

一维情况下，物体所受回复力为 $F_x = -kx$ 的振动，称为简谐振动。

$$F_x = ma = m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

$$a = -\frac{k}{m}x$$

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0$$

利用初始条件求解微分方程可以得到简谐运动的位移随时间变化的方程 $x = f(t)$ ，但是我们这里用一种简单方法来得到相同的解。

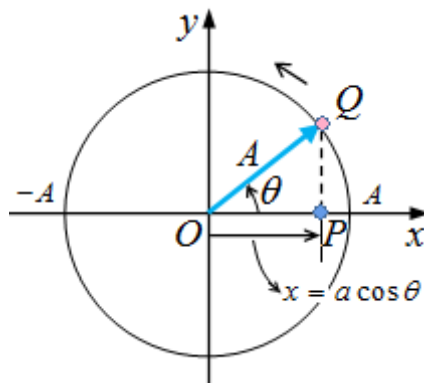


图 7.1

图 7.1 表示一质量为 m 的质点绕 O 点以角速度 ω 沿逆时针方向做匀速圆周运动，点 P 是质点运动到 Q 点时在 x 轴上的投影， $x = A \cos \omega t$ ，随着 Q 点的运动，其投影点 P 将在 x 轴的 $-A$ 到 A 之间做周期性运动，点 P 看起来很像是以 O 点为平衡点的弹簧振子，我们知道弹簧振子的运动是简谐运动，这样就求出简谐运动的运动方程为 $x = A \cos \omega t$ ，现在我们来分析点 P 的运动情况。

由 P 点的坐标 $x = A \cos \omega t$ ，两端对时间求导得

$$\frac{dx}{dt} = -A\omega \sin \omega t$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -A\omega^2 \cos \omega t = -\omega^2 x$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 x$$

即得 P 点沿 x 轴方向的加速度

$$a = -\omega^2 x$$

这与简谐振动的定义相同，因此 P 点做简谐振动，运动方程为

$$x = A \cos \omega t$$

将其带入振幅为 A 的弹簧振子的运动学方程 $\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0$ ，得

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = \sqrt{\frac{m}{k}}, \quad f = \frac{1}{T} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

一端系一质量为 m 的滑块的弹簧振子，弹簧因为形变而具有的势能与弹簧形变量的关系

$$U = \frac{1}{2} kx^2$$

整个系统的能量在弹簧的势能 $\frac{1}{2} kx^2$ 与滑块的动能 $\frac{1}{2} mv^2$ 之间震荡，总能量

$$E = U + K = \frac{1}{2} kx^2 + \frac{1}{2} mv^2$$

滑块的运动方程是 $x = A \cos \omega t$ ，为了不失一般性，假设滑块有一个初相位，

$$x = A \cos(\omega t + \varphi)$$

其速度

$$v = -A\omega \sin(\omega t + \varphi)$$

则总能量

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} kA^2 \cos^2(\omega t + \varphi) + \frac{1}{2} mA^2 \omega^2 \sin^2(\omega t + \varphi) \\ &= \frac{1}{2} kA^2 \cos^2(\omega t + \varphi) + \frac{1}{2} mA^2 \frac{k}{m} \sin^2(\omega t + \varphi) \\ &= \frac{1}{2} kA^2 \cos^2(\omega t + \varphi) + \frac{1}{2} kA^2 \sin^2(\omega t + \varphi) \\ &= \frac{1}{2} kA^2 \end{aligned}$$

弹簧振子的总能量是恒定不变的。

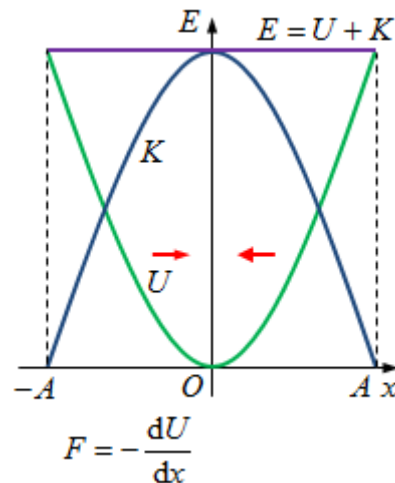


图 7.2

图中的红色箭头表示回复力的方向， $x > 0$ 时，由 $F = -\frac{dU}{dx}$ 知回复力小于 0， $x < 0$ 时，回复力大于 0，因此回复力总是指向平衡点。

第八章、机械波

上面说到的振动 (oscillation) 十分重要, 振动除了可以为很多现象建模外, 还有一个重要作用, 就是产生波动。

波是扰动的传播, 有三种基本的波: 机械波, 电磁波和物质波。

机械波的传播需要介质, 扰动使介质发生形变而产生弹性回复力。机械波传播能量和动量, 但是不传递质量。常见的机械波有水波、声波。

电磁波与电场和磁场的震荡有关且传播不需要介质。常见的电磁波包括 X 射线, 可见光, 红外线等。物质波与质子, 中子, 电子等基本物质粒子有关。

这里主要讲机械波。读者需要知道波峰, 波谷, 波长, 频率, 周期, 波速等基本概念, 这里不一一叙述, 波速

$$v = \frac{\lambda}{T} = \lambda f$$

此式适用于一切波。

介质的振动方向与波的传播方向垂直的称为横波, 水波, 绳波都是横波。振动方向与传播方向平行的波称为纵波, 例如声波。

除了用周期, 波速, 振幅描述波, 我们还可以用数学模型 (波动函数) 描述波的传播介质中介质粒子的运动, 并利用波动函数计算任意时刻介质粒子的位置, 速度, 加速度。

如果质点在介质中做简谐振动, 那么它会带动周围的点做简谐振动, 以绳子为例, 若使绳子的一端做简谐振动, 这种振动将向绳子的另一端传播出去, 在传播的过程中, 绳子上的其他点都将以相同的频率和振幅跟随振源振动, 这就是简谐振动产生波动的原理。

建立直角坐标系, 设振源在坐标原点, 该点的振动方程为

$$y(x=0, t) = A \cos \omega t$$

如果振源的振动向右传播, 波速为 v , 经过时间 t 后, 振源的波动向右移动了 vt 距离, 根据函数图像“左加右减”的平移规律, 在 $x = vt$ 距离处波动为

$$y(x, t) = A \cos \left[\omega \left(t - \frac{x}{v} \right) \right]$$

也就是说, 经过时间 t , 距离原点 vt 处的质点的振动情况与坐标原点处在 $t - \frac{x}{v}$ 时刻前的振动相同。做变换, 有

$$y(x, t) = A \cos \left(\omega t - 2\pi f \frac{x}{v} \right)$$

$$y(x, t) = A \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} x - \omega t \right)$$

设 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, 称为波数, $\lambda = \frac{2\pi}{k}$, $\lambda f = \frac{2\pi f}{k}$, $v = \frac{\omega}{k}$ 有

$$y(x, t) = A \cos(kx - \omega t)$$

考虑 $t=0$ 时质点的初始条件不是 $x=+A, v=0$, 有一个初相位, 则简谐波 (简谐运动产生的波) 的一般方程为

$$y(x, t) = A \cos(kx - \omega t + \varphi)$$

对 t 求导可得 x 处质点沿 y 方向的瞬时速度,

$$\begin{aligned} v_y &= \frac{\partial y(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} [A \cos(kx - \omega t + \varphi)] \\ &= \omega A \sin(kx - \omega t + \varphi) \end{aligned}$$

加速度

$$\begin{aligned}
 a_y &= \frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial t} [\omega A \sin(kx - \omega t + \phi)] \\
 &= -\omega^2 A \cos(kx - \omega t + \phi) \\
 &= -\omega^2 y(x,t)
 \end{aligned}$$

t 不变在 x 处对 x 求一阶导数，

$$\frac{\partial y(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} [A \cos(kx - \omega t + \phi)] = -Ak \sin(kx - \omega t + \phi)$$

表示 t 时刻波函数在 x 处的斜率。继续求二阶偏导数

$$\frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} [-A \sin(kx - \omega t + \phi)] = -Ak^2 \cos(kx - \omega t + \phi)$$

则

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial t^2} &= \frac{-\omega^2 A \cos(kx - \omega t + \phi)}{-Ak^2 \cos(kx - \omega t + \phi)} \\
 &= \frac{\omega^2}{k^2} = v^2
 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial t^2}$$

此式称为线性波动方程，是物理学和工程领域最重要的方程之一。我们用横波（余弦波）推导此方程，但它对于纵波也同样重要，可以用于描述任何具有 $y(x,t) = f(x \mp vt)$ 形式的波，说此式是线性方程，是因为介质的回复力是线性的，任何满足该方程的波都是线性波动函数。

如果 2 个线性函数 $y_1(x,t), y_2(x,t)$ 是这个方程的独立解，那么他们的和 $y_1(x,t) + y_2(x,t)$ 也这个方程的解，如果有 2 列横波在同一介质中沿 x 轴传播，如果这两列波可以表示为 2 个线性函数 $y_1(x,t) = f(x \mp vt), y_2(x,t) = g(x \mp vt)$ ，则它们的和是

$$y_1(x,t) + y_2(x,t) = f(x \mp vt) + g(x \mp vt)$$

则有

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 (f+g)}{\partial x^2} &= \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 (f+g)}{\partial t^2} \\
 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} &= \frac{1}{v^2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial t^2} \right)
 \end{aligned}$$

所有的波都带有能量，声波可能造成永久性听力受损，激光可用于治疗恶性肿瘤，水波能掀翻渔船，都说明波具有能量。

一只小舟漂浮在海面随波浪上下起伏，水波的振幅越大，小舟上下起伏越大，势能变化就越大。如果将每一个波长看作是一个离散的能量包，波的频率越高，单位时间内产生的能量包就越多，说明波的能量与波的振幅和频率都有关系（这里只讨论机械波）。

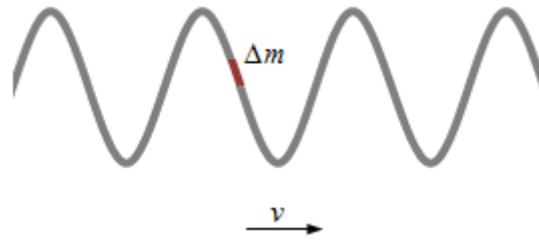


图 8.1

如图 8.1 所示，一绳子受左端简谐振动的作用上下振动，产生的波动沿绳子向右传播。绳子是均匀的，线密度为 μ ，则绳子上一质量微元为 $\Delta m = \mu \Delta x$ ，该微元以与绳子左端的振源相同的频率和振幅做简谐运动，绳波的总能量是绳子的动能与势能之和，动能是所有质量微元的动能之和，每一个微元的动能

$$\Delta K = \frac{1}{2} \Delta m v_y^2 = \frac{1}{2} (\mu \Delta x) v_y^2$$

$$dK = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{1}{2} (\mu \Delta x) v_y^2 = \frac{1}{2} \mu v_y^2 dx$$

由于是简谐运动产生的正弦波（余弦波），绳上每一个质量微元都做简谐运动，运动方程可以表示为

$$y(x, t) = A \cos(kx - \omega t)$$

其速度

$$v_y = \frac{\partial y(x, t)}{\partial t} = \omega A \sin(kx - \omega t)$$

则

$$\begin{aligned} dK &= \frac{1}{2} \mu [\omega A \sin(kx - \omega t)]^2 dx \\ &= \frac{1}{2} \mu \omega^2 A^2 \sin^2(kx - \omega t) dx \end{aligned}$$

一列波可能很长，我们只考虑一个波长的情况，

$$\begin{aligned}
\int_0^\lambda dK &= \int_0^\lambda \frac{1}{2} \mu \omega^2 A^2 \sin^2(kx - \omega t) dx \\
&= \frac{1}{2} \mu \omega^2 A^2 \int_0^\lambda \sin^2(kx - \omega t) dx \\
&= \frac{1}{2} \mu \omega^2 A^2 \int_0^\lambda \sin^2(kx) dx \\
u = kx, dx &= \frac{1}{k} du \\
&= \frac{1}{2} \mu \omega^2 A^2 \frac{1}{k} \int_0^\lambda \sin^2 u du \\
&= \frac{1}{2} \mu \omega^2 A^2 \frac{1}{k} \left(-\frac{\cos u \sin u}{2} + \frac{1}{2} \int 1 du \right)_0^\lambda \\
&= \frac{1}{2} \mu \omega^2 A^2 \left[\frac{kx}{2k} - \frac{\cos(kx) \sin(kx)}{2k} \right]_0^\lambda \\
&= \frac{1}{2} \mu \omega^2 A^2 \left[\frac{k\lambda}{2k} - \frac{\cos(k\lambda) \sin(k\lambda)}{2k} - \left(\frac{0}{2k} - \frac{\cos 0 \sin 0}{2k} \right) \right] \\
&= \frac{1}{4} \mu \lambda \omega^2 A^2
\end{aligned}$$

就像系在弹簧上做简谐振动的物体一样，波也具有势能，当质量微元离开平衡位置后，会受到回复力将其拉回平衡位置，其势能为

$$\Delta U = \frac{1}{2} k_s y^2$$

由第七节可知， $\omega = \sqrt{\frac{k_s}{m}}$ ， $k_s = \Delta m \omega^2$ ，

$$\Delta U = \frac{1}{2} k_s y^2 = \frac{1}{2} \Delta m \omega^2 y^2$$

$$dU = \frac{1}{2} k_s y^2 = \frac{1}{2} \mu \omega^2 y^2 dx$$

在一个波长内积分，得

$$\begin{aligned}
U &= \int_0^{\lambda} \frac{1}{2} \mu \omega^2 y^2 dx \\
&= \frac{1}{2} \mu \omega^2 A^2 \int_0^{\lambda} \cos^2(kx - \omega t) dx \\
&= \frac{1}{2} \mu \omega^2 A^2 \int_0^{\lambda} \cos^2(kx) dx \\
&= \frac{1}{2} \mu \omega^2 A^2 \left[\frac{1}{2} x + \frac{1}{4k} \sin(2kx) \right]_0^{\lambda} \\
&= \frac{1}{2} \mu \omega^2 A^2 \left[\frac{1}{2} \lambda + \frac{1}{4k} \sin(2k\lambda) - \frac{1}{4k} \sin 0 \right] \\
&= \frac{1}{4} \mu \omega^2 A^2 \lambda
\end{aligned}$$

一个波长的总能量为

$$\begin{aligned}
E &= U + K \\
&= \frac{1}{4} \mu \omega^2 A^2 \lambda + \frac{1}{4} \mu \omega^2 A^2 \lambda \\
&= \frac{1}{2} \mu \omega^2 A^2 \lambda
\end{aligned}$$

平均功率

$$\bar{P} = \frac{E}{T} = \frac{1}{2} \mu \omega^2 A^2 \frac{\lambda}{T} = \frac{1}{2} \mu \omega^2 A^2 v$$

由 $\omega = 2\pi f$ ，得

$$\bar{P} = \frac{E}{T} = \frac{1}{2} \mu \omega^2 A^2 \frac{\lambda}{T} = 2\mu\pi^2 f^2 A^2 v$$

波的另一个重要特征是波的强度，

$$I = \frac{P}{A}$$

接下来用微积分知识推导绳波和声波的波动方程。

绳波（横波）的波动方程

对于质量均匀的绳子（或弦、线）上的传播的波，我们可以将牛顿第二定律 $\vec{F} = m\vec{a}$ 作用于绳上的一小段来推导出波动方程，不过这只适用于振幅较小的波，即绳上一点偏离平衡位置（其静止时的位置）的距离比波长小。这种情况可以简化计算，且和乐器等具体情况十分相似。

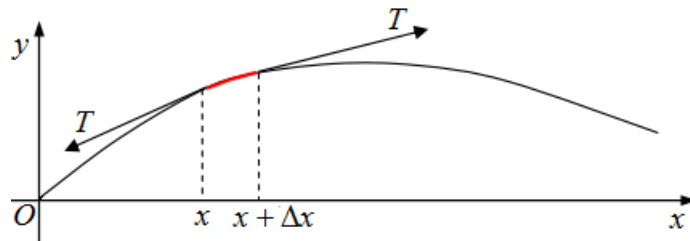


图 8.2

设绳的线密度为 μ kg/m，对图 8.2 中 x 到 $x + \Delta x$ 的一小段绳，质量为 $m = \mu\Delta x$ ，作用于该小段绳上的力（忽略了很小的重力，空气阻力等）是两端的张力 T 。沿绳的张力大小

是均匀的，处处大小相等，但是绳在波动时会弯曲，因此我们考虑的微小片段两端的两个张力 \vec{T} （向量）不会完全抵消，其合力就是我们要寻找的力 \vec{F} 。

请记住，我们只考虑小振幅的波动，从图中可以看出（在 y 方向上进行心理挤压），两个向量都将接近水平，并且由于指向相反的方向，合力 \vec{F} 非常接近垂直如图 8.3 所示：



图 8.3

在 $x + \Delta x$ 端张力 \vec{T} 的垂直分量为 $T \sin \theta$ ，其中 θ 是绳在该处的倾斜角度，该处的斜率为 $dy/dx = \tan \theta$ 。

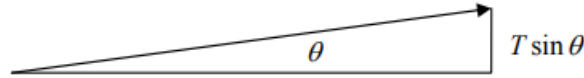


图 8.4

我们已经假设波的振幅很小，因此 θ 很小，从而 $\tan \theta = \sin \theta = \theta$ ， $T\theta = T \frac{dy(x + \Delta x)}{dx}$ ，则该段绳两端张力的垂直分量之差为

$$\vec{F} = T \left(\frac{dy(x + \Delta x)}{dx} - \frac{dy(x)}{dx} \right) \approx T \frac{d^2 y(x)}{dx^2} \Delta x$$

这里使用了导数与无穷小的关系，即

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\frac{dy(x + \Delta x)}{dx} - \frac{dy(x)}{dx}}{\Delta x} &= \frac{d^2 y(x)}{dx^2} \\ \frac{\frac{dy(x + \Delta x)}{dx} - \frac{dy(x)}{dx}}{\Delta x} &= \frac{d^2 y(x)}{dx^2} + o(\Delta x) \\ \frac{dy(x + \Delta x)}{dx} - \frac{dy(x)}{dx} &\approx \frac{d^2 y(x)}{dx^2} \Delta x \end{aligned}$$

我们还应该注意， y 还是 t 的函数，因此 $y = y(x, t)$ ，则用于表示相对于两个变量中的一个变量而另一个变量保持不变的求导（我们正在查看某时刻的力之和）将把 d/dx 替换为 $\partial/\partial x$ ，

$$\vec{F} = T \frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial x^2} \Delta x$$

根据 $\vec{F} = m\vec{a}$ ，而加速度是位移对时间的二次求导，且在我们的小幅值近似中，它只是上下移动，因此加速度 $\vec{a} = \frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial t^2}$ ，则

$$T \frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial x^2} \Delta x = m \frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial t^2}$$

代入 $m = \mu \Delta x$ ，得

$$T \frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial x^2} = \mu \frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial t^2}$$

这就是绳上的波动方程。

沿着绳传播的波保持其形状，设波沿 x 轴正向传播，根据函数平移的规律-左加右减，经过 t 时间后，函数向右平移了 vt 的距离，即有 $y(x, t) = f(x - vt)$ ，令 $u = x - vt$ 并利用链式求导法则，有

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial u}, \quad \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial t} = -v \frac{\partial f}{\partial u}$$

则 $T \frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial x^2} = \mu \frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial t^2}$ 变为

$$T \frac{\partial^2 f(u)}{\partial u^2} = \mu v^2 \frac{\partial^2 f(u)}{\partial u^2}$$

得到

$$v^2 = \frac{T}{\mu}$$

所有波都以相同的速度移动，该速度由张力和每单位长度的质量决定。根据上面的结果，波动方程通常写为

$$\frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial t^2}$$

声波的波动方程

声波产生的物理原理是什么？声音的速度是多少？

当我们分析横波时，用 y 表示沿 x 轴方向传播的波上的振动质点在 y 方向上的位移。在纵波中，振动质点的位移平行于波的传播方向，但是我们现在分析纵波时，依然使用 y 表示质点的位移，但是这个位移的方向是沿着 x 方向的。

假设声波在弹性介质，比如空气中传播，并且考虑沿 x 轴方向传播的一维情况。选取波上的一小段微元。

只考虑介质中的一小段微元的运动。当没有声音时，这小段的位置在 x_1 和 x_2 之间，且只考虑 $x_2 - x_1$ 远远小于波长的情况。在没有声音时，这小段的体积

$$V = A(x_2 - x_1)$$

质量

$$m = \rho V = \rho A(x_2 - x_1) \quad (1)$$

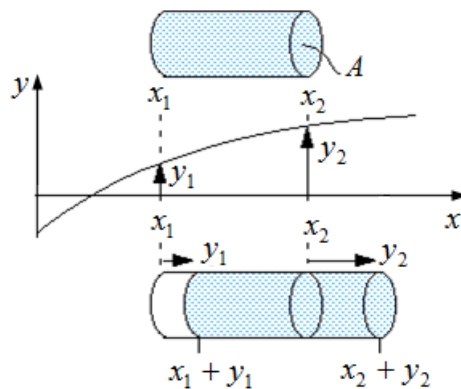


图 8.5

在任意时刻 t , y 是气体分子沿 x 方向的平均位移。在某些时刻 t , 在 x_1 处的介质将移动到 $x_1 + y_1$, 在 x_2 处的介质将移动到 $x_2 + y_2$, 我们分析的小段微元的新体积变为

$$V + \delta V = A(x_2 + y_2 - x_1 + y_1)$$

$$\delta V = A(y_2 - y_1)$$

当一种介质被压缩, 压强增大, 弹性模量为

$$p = -K \frac{\delta V}{V}$$

对于我们分析的一小段微元而言,

$$p = -K \frac{\delta V}{V} = -K \frac{A(y_2 - y_1)}{A(x_2 - x_1)}$$

$$p = -K \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

求极限得

$$p = -K \frac{dy}{dx} \quad (2)$$

在 x_1 处的绝对压强是 $P_{Atm} + p_1$, 其中 P_{Atm} 是没有声音时的大气压, 因此在左端, 作用在面积 A 上的压强产生的向右的压力为 $A(P_{Atm} + p_1)$, 同样地, 作用在右端, 向左的压力为 $A(P_{Atm} + p_2)$, 因此向右的力为

$$F = A(P_{Atm} + p_1) - A(P_{Atm} + p_2) = A(p_1 - p_2)$$

小段微元的平均位移为 y 时, 对时间求 2 阶导数得其加速度

$$a = \frac{d^2 y}{dt^2}$$

则牛顿第二定律 $F = ma$ 变形为

$$A(p_1 - p_2) = \rho A(x_2 - x_1) \frac{d^2 y}{dt^2}$$

$$\frac{p_2 - p_1}{x_2 - x_1} = -\rho \frac{d^2 y}{dt^2}$$

取极限得

$$\frac{dp}{dx} = -\rho \frac{d^2 y}{dt^2}$$

由 $p = -K \frac{dy}{dx}$ 得 $\frac{dp}{dx} = -K \frac{d^2 y}{dx^2}$, 则

$$K \frac{d^2 y}{dx^2} = \rho \frac{d^2 y}{dt^2}$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{K}{\rho} \frac{d^2 y}{dx^2}$$

则声速 $v = \sqrt{\frac{K}{\rho}}$, 为什么? 我们以绳波(横波)为例来推导。

我们将沿 x 轴传播的正弦波写为 $y = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} x'$, 当正弦波的波形向右移动时, $x' = 0, y = 0; x' = \lambda, y = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} \lambda = 0$, 即波形向右移动的距离为一个波长 $x' = \lambda$ 时, 波形没有变化, 设波的传播速度为 v , 则有 $x = x' + vt$, $y = A \sin \frac{2\pi(x-vt)}{\lambda}$, 对于坐标轴上固定的一点, 比如原点 $x = 0$, 有 $y_0 = A \sin \frac{-2\pi v}{\lambda} t = -A \sin \frac{2\pi v}{\lambda} t$, 这是 $x = 0$ 处的简谐运动的点的方程, 角频率 $\omega = \frac{2\pi v}{\lambda}$, $T = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{\lambda}{v}$, $v = \frac{\lambda}{T}$.

代入 v 得

$$y = A \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} x - \frac{2\pi v}{\lambda} t \right) = A \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} x - \frac{2\pi}{T} t \right)$$

定义 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, 有

$$y = A \sin(kx - \omega t)$$

$$\text{波速 } v = \frac{\omega}{k}$$

对于声波的方程 $\frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{K}{\rho} \frac{d^2 y}{dx^2}$, 如果我们有一个解 $y = y_m \sin(kx - \omega t)$, 则

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = -y_m \omega^2 \sin(kx - \omega t), \frac{d^2 y}{dx^2} = -y_m k^2 \sin(kx - \omega t)$$

则

$$\left(\frac{\omega}{k} \right)^2 = \frac{K}{\rho}$$

则声波的波速为 $v = \sqrt{\frac{K}{\rho}}$ 。

对于理想气体的绝热膨胀和压缩中, 压强和体积有如下关系

$$PV^\gamma = C$$

γ 是绝热常数, 对空气, 其值是 1.4。

$$\ln p + \gamma \ln V = C$$

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

$$dp = -\gamma p \frac{dV}{V}$$

体积模量 $p = -K \frac{\delta V}{V}$ 的微分形式为 $dp = -K \frac{dV}{V}$, 则有

$$K = -\frac{dp}{dV/V} = \gamma p$$

因此声速 $v = \sqrt{\frac{K}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma P}{\rho}}$, 在 (标准大气压) $p = 101 \text{ kPa}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\rho = 1.20 \text{ kg/m}^3$ 时,

$$v = \sqrt{\frac{K}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma P}{\rho}} = 343 \text{ ms}^{-1}$$

声强

当气体分子离开平衡位置时, 气体压强会瞬时增大, 气压增大有 2 种效果: 使该气体分子回复到平衡位置, 将气体分子离开自己的平衡位置的这种扰动传递给下一个气体分子. 气压的增大、减小的循环在介质中的传播就是声波. 在这个过程中有 2 个重要参数: 压强和气体分子在平衡位置振动的速度. 声强(sound intensity)就是用来表示气体分子的速度和压强的. 从人类听觉的效果来看, 这个参数 (声强) 决定了声音是否会使耳膜振动损坏, 因此是一个需要考虑的参数.

$$I = p \times v = \frac{F}{A} \times \frac{s}{t} = \frac{W}{At} = \frac{P}{A}$$

从上述变换可知, 声强等于单位面积上的功率. 在自由空间, 压强和速度是同时变化的, 压强最大时, 速度也最大, 这称为同相位. 在有反射, 干涉等效应时, 声强会出现叠加.

对于与声波传播方向垂直的平面 A , 根据压强的定义, 因空气分子振动而作用在上面的力 $F = pA$, 分子的运动速度为 v , 由功率 $P = \frac{W}{t} = \frac{F \cdot s}{t} = Fv$, 可得传递到分子上的瞬时功率为

$$P_{inst} = Fv = pAv$$

瞬时声强

$$I_{inst} = \frac{P}{A} = \frac{Fv}{A} = \frac{pAv}{A} = pv$$

单位时间内在声波的传播方向上通过的体积为

$$U = \frac{dV}{dt} = \frac{A dy}{dt} = \frac{Av dt}{dt} = Av$$

定义声阻抗

$$Z = \frac{p}{U} = \frac{p}{Av} = \frac{z}{A}$$

固有声音阻抗

$$z = \frac{p}{v}$$

$$y = A \sin(kx - \omega t), \quad v = \frac{dy}{dt} = -A\omega \cos(kx - \omega t), \quad p = -K \frac{dy}{dx} = -AkK \cos(kx - \omega t)$$

$$z = \frac{p}{v} = \frac{-AkK \cos(kx - \omega t)}{-A\omega \cos(kx - \omega t)} = \frac{Kk}{\omega}, \quad \text{因为 } v^2 = \frac{K}{\rho}, \quad K = v^2 \rho, \quad \text{且也有 } v = \frac{\omega}{k}, \quad \text{因此}$$

$$z = \frac{Kk}{\omega} = \frac{\rho v^2}{v} = \rho v$$

则

$$I_{inst} = pv = \frac{pz}{\rho} = \frac{p^2}{\rho v}$$

对于我们研究的波形, 有

$$I_{inst} = \frac{(AKk)^2 \cos^2(kx - \omega t)}{\rho v}$$

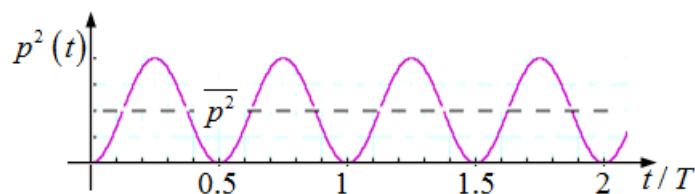


图 8.6

目前为止，我们讨论了在介质中连续传播的机械波，但是还没有讨论波遇到介质的边界或在同一介质中传播的两列波相遇时会发生什么。

介质中传播的波遇到边界时会发生反射，如何反射取决于边界条件。边界条件分为 2 种，一种是固定不动的，另一种可以自由移动。

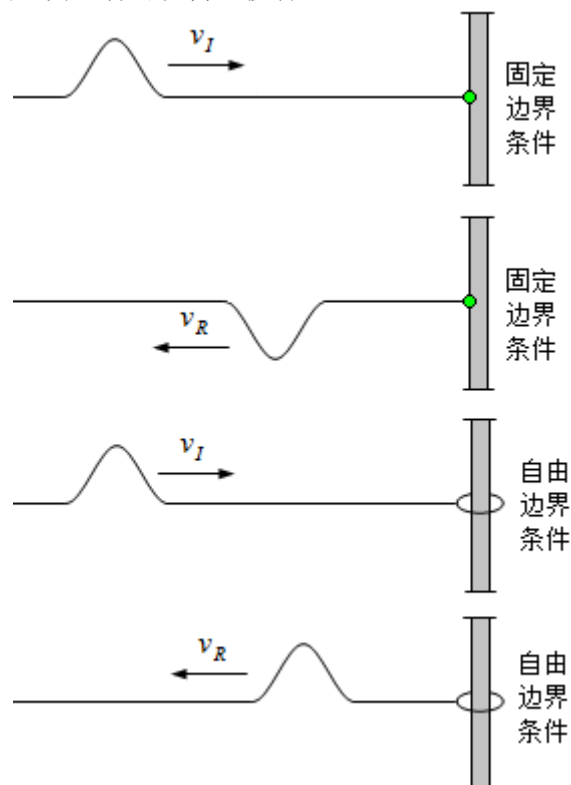


图 8.2

图 8.2 显示的固定边界条件中，绳子的一端固定在墙面，当波反射时，入射波和反射波的振幅不变，但是反射波与入射波相比反转了 180° ，这可以用牛顿第三运动定律来解释，反作用力与作用力大小相等、方向相反。当入射波接触墙面时，对墙面施加了一个向上的力，墙面反作用一个等大、反向的力于绳子。

在自由边界条件中，绳子的一端系于质量可以忽略不计的光滑圆环上，因此可以上下自由移动。当入射波遇到边界时会反射，反射波与入射波完全一致，具有相同的相位，这是因为当入射波接触墙面时，向圆环施加了一个向上的力，使圆环加速向上，圆环达到最高位置时再绳子张力的作用下加速向下，向平衡位置运动。

边界条件处于两者之间时，既有反射波又有透射波。具体情况读者可以基于上面的讨论自行分析。

大部分波看起来十分复杂，是由两列或两列以上的波在同一介质中传播时组合而成的，叠加原理可以用来分析波的组合。

两个相同振幅的脉冲波动在同一介质中相向传播，彼此接近时会叠加，形成一个具有 2 倍于原脉冲波振幅的波动，之后又毫无影响地彼此离开，这种现象称为干涉。

对于机械波，波的叠加是指两列或两列以上的波在同一点相遇时，介质在该点处的质量微元的位移，是各个波的位移之和。声波，绳波，水波都有这个性质。电磁波也遵从这个性质，但是不是介质位移的叠加，而是组成电磁波的电场和磁场的分别叠加。

遵从叠加原理的波称为线性波，否则是非线性的，我们这里只讨论线性波，尤其是正弦波。而且这些波通常来讲其振幅要小于波长，否则介质的形变会超出回复力的线性范围。

干涉时波的叠加在某些位置会出现干涉相消，有些位置出现干涉相长，而且会随着时间和位置而变化，但也有一类称为驻波的叠加，其干涉图样不随时间和位置变化，这种叠加是由 2 列相同的波相向而行时产生的。

对于两列初相位不同的正弦机械波，

$$y_1(x, t) = A \sin(kx - \omega t + \phi),$$

$$y_2(x, t) = A \sin(kx - \omega t).$$

当它们在介质中相遇时，叠加后的波为

$$\begin{aligned} y_R(x, t) &= y_1(x, t) + y_2(x, t) = A \sin(kx - \omega t + \phi) + A \sin(kx - \omega t) \\ &= 2A \sin\left(\frac{(kx - \omega t + \phi) + (kx - \omega t)}{2}\right) \cos\left(\frac{(kx - \omega t + \phi) - (kx - \omega t)}{2}\right) \\ &= 2A \sin\left(kx - \omega t + \frac{\phi}{2}\right) \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) \end{aligned}$$

通常写为

$$y_R(x, t) = 2A \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) \sin\left(kx - \omega t + \frac{\phi}{2}\right)$$

有时候波看起来并不移动。考虑两列相同的波相向传播，第一列波的波动函数为

$$y_1(x, t) = A \sin(kx - \omega t)$$

第二列波的波动函数为

$$y_2(x, t) = A \sin(kx + \omega t)$$

两列波干涉形成的波函数为

$$\begin{aligned} y(x, t) &= y_1(x, t) + y_2(x, t) \\ &= A \sin(kx - \omega t) + A \sin(kx + \omega t) \\ &= 2A \sin(kx) \cos(\omega t) \end{aligned}$$

叠加后形成的波是一个只包含位置变量的正弦函数乘以只包含时间变量的余弦函数， $t = 0$

时，两列波同相位，叠加后的波是一个 2 倍于原波振幅的波， $t = \frac{nT}{2}, n = 0, 1, 2, 3, \dots$ 时，

两列波都具有相同相位， $t = \frac{T}{4}, \frac{3T}{4}, \frac{5T}{4}, \dots, \frac{nT}{4}, n = 1, 3, 5, \dots$ 时，两列波的相位差相差

180° 。

同时注意到，在某些位置，叠加后的波始终是 0 振幅，这些点称为节点。令

$$\sin(kx) = 0$$

$$kx = 0, \pi, 2\pi, 3\pi, \dots$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} x = 0, \pi, 2\pi, 3\pi, \dots$$

$$x = 0, \frac{\lambda}{2}, \frac{3\lambda}{2}, \dots, \frac{n\lambda}{2}, n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

得节点的位置。将 $y = \pm A$ 的点称为波腹，令 $\sin(kx) = \pm 1$ 可得波腹位置，

$$\sin(kx) = \pm 1,$$

$$kx = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2}, \dots, \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$x = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2}, \dots$$

$$x = \frac{\lambda}{4}, \frac{3\lambda}{4}, \frac{5\lambda}{4}, \dots, n\frac{\lambda}{4}, n = 1, 3, 5, \dots$$

在许多乐器中可以看到长度一定、两端固定的弦，例如小提琴，吉他。当小提琴的弦被波动时，会在弦中产生波动，波动被固定的两端反射后，在弦中形成驻波。假如我们在长度为 L 的弦中产生一个正弦波，由于两个固定端的反射产生的驻波，必定在 2 端有节点，我们知道，相邻 2 个节点之间时半个波长，因此弦长是半个波长的整数倍，

$$L = n\frac{\lambda}{2} (n = 1, 2, 3, \dots)$$

$$\lambda_n = \frac{2L}{n} (n = 1, 2, 3, \dots)$$

弦上的波也可以不满足上述条件，但是如此一来，就不再是驻波。由 $v = \frac{\lambda}{T} = \lambda f$ ，得相应的驻波频率

$$f_n = \frac{v}{\lambda_n}$$

且由 $\omega = \omega_n = 2\pi f_n, k = k_n = 2\pi / \lambda_n$ ，得驻波函数为

$$y(x, t) = 2A \sin k_n x \cos \omega_n t$$

第九章、热力学

两个物体紧密接触时，允许各自从对方吸收能量，并最终达到没有能量传递，此时两个物体达到热平衡。即便没有相互接触，当使其相互接触时，如果彼此没有能量传递，我们也说两个物体处于热平衡。两个物体接触时间足够长的话，通常最终会到达热平衡。因此，处于热平衡的两个物体之间没有能量交换。

如果物体 A 与 B 处于热平衡，而 B 与 C 处于热平衡，那么 A 与 C 就处于热平衡。这就是热力学第零定律。如果 A 是温度计，那么 A 测量了 B 的温度（与 B 达到热平衡）后与 C 接触时，不会与 C 有热交换，温度将保持不变。

一个温度计测量它本身的温度，通过热平衡的概念和热力学第零定律，我们才说温度计测量其他物体的温度，以及两个物体具有相同的温度。

任何随温度的变化而连续变化且可以再次重复的物体性质，都可以用来制作温度计。例如许多物体的体积随温度变化，我们用这个性质制作酒精和水银温度计。电阻，颜色，红外辐射等都可以用来制作温度计。摄氏温度以标准大气压下冰水的温度为 0°C ，沸水的温度为 100°C 。

绝对温度或绝对零度是英国物理学家汤姆森（William Thomson）在 1848 年发明的。汤姆森以法国物理学家查尔斯（Charles）的理论为基础给出一个绝对的刻度（absolute scale）。查尔斯的观察显示，气体在 0°C 也能继续降温变冷（从而体积变小），温度每降低 1°C ，气体的体积就会减小 $1/273$ 。Charles 的定律显示，在 -273°C 时，气体的体积将变为 0。这种现象令那些不能理解气体的体积会变为零的科学家困惑不解，或者说，当体积变为零时，气体到底发生了什么情况？

与焦耳在冷却气体方面一起工作之后，汤姆森给出了如下建议：气体的温度是气体原子（atoms）（我们现在知道气体是以分子形式存在的，这里使用 atom，主要是想表达气体的最小微粒，而不是原子的概念）的动能的反应（解析来会有推理）。温度降低时气体原子的活性减小，运动量减小，占有的空间减小，因此体积就减小。在 -273°C 时，每一个原子（atom）的能量为 0，此时他们停止运动并实际上不占有体积，汤姆森认为这个理论适合于所有物质。

汤姆森提出绝对温度的原因在于，他研究了 carnot-clapeyron 理论时发现气体温度计只是提供了一种可测量的温度的定义，但是正如 Charles 的理论所述，当温度低于 0° 后，气体温度计的示数还会继续缩小，这和惠更斯提出的以冰点 0° 为 0 点的理论是相互矛盾的，理论的 0 点，按照查尔斯的理论，应该是 -273° ，这就需要提出一种新的温度的刻度，这种刻度的 0 点是摄氏度的 -273° 。绝对温度与摄氏温度之间的关系是

$$T_K = T_C + 273.15$$

温度升高时，酒精温度计中的酒精会膨胀，这是热膨胀的许多例子中的一个，最容易看到的热膨胀是气体的膨胀，当气体被加热时，体积增大，密度减小，周围密度大的气体对其施加向上的合外力，使其向上升。固体也有热膨胀，桥梁设计时考虑到热膨胀，在连接处留有一定的间隙。

导致热膨胀的原因是温度的升高引起构成物体的原子或分子的动能增大。与气体不同，在固体中，原子被周围原子的作用力限制，通常使用兰纳-琼斯势函数来描述不带电的原子与和分子之间的相互作用，

$$U_{LJ}(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

r 是原子和分子之间的距离， $A, B, \varepsilon, \sigma$ 是正常数。

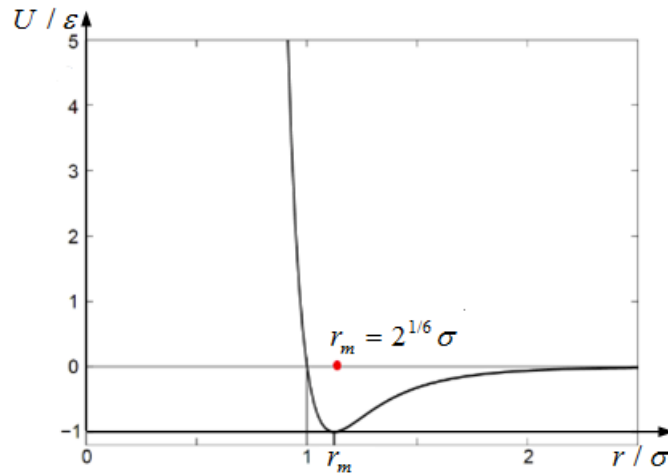


图 9.1

$$F = -\frac{dU}{dr} = 4\epsilon \left(\frac{12\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{6\sigma^6}{r^7} \right)$$

$$0 = \frac{dU}{dr} = 24 \frac{\epsilon\sigma^{12}}{r^7} \left(\frac{2\sigma^6}{r^6} - 1 \right)$$

$$r = 2^{1/6}\sigma$$

由图 9.1 所示，在平衡位置，相邻原子或分子之间的势能是不对称的，距离变小时，势能增加得更快，因此，当动能一定时，相邻原子或分子之间更倾向于远离，结果是动能的增加（温度的升高）导致平均距离变大，即物质膨胀。

大部分物质在通常情况下，其膨胀方向没有明确地限制，也就是向各个方向膨胀的可能性是相同的，即固体的各向同性，因此温度变化导致固体尺寸向各个方向都有改变，所以只是大小发生了变化，各部分的形状比例没有变化。

实验表明，热膨胀与温度、原长度的关系有

$$\frac{dL}{dT} = \alpha L$$

将物体表面截出一个圆形的孔，温度升高时这个孔是缩小还是扩大了？是扩大了，因为我们截下来的圆形是膨胀了的，当将其放到圆孔时，物体上的圆孔要扩大了才放得下。

一般情况下物质随着温度的升高而膨胀，水是例外，水在 4℃ 时密度最大，低于该温度是趋向结冰导致密度变小，因此冬季来临时，水面最先降温，达到 4℃ 时密度变大，大密度的水下降到底部，因此即便是结冰的湖面，水下依然是 4℃，适合鱼类生存。

一个系统的内能是内部所有原子或分子的机械能之和，与温度成正比。温度不同的两个物体相互接触时，能量会从高温物体传递到低温物体，直至温度相同。这一现象揭露了一个事实，即热是温度差造成的能量传递。既然热是一种能量，其单位就是能量单位焦耳。热还有另一个单位 - 卡路里 (cal)，1 cal 等于将 1kg 水温提升 1℃ 所需的能量。通过对物体做功可以改变物体的温度，这一现象使人们认识到热是一种能量，焦耳做了大量实验确定了热与功之间的定量关系，

$$1\text{cal} = 4186\text{J}$$

他将物体的势能转化为旋转叶片的动能，动能推动水运动，使水温上升，进一步转化为水的热量，因此，对物体做功和热传递都可以改变物体的内能。同时应该注意，改变物体的内能未必会改变其温度，比如加热融化时，温度不变，但是内能增加。

在没有态的变化以及外接对系统做功或系统对外做功时，实验表明传递的热通常与物质的温度和质量成正比，比例系数由物质及其的态（固、液、气）决定。传递了多少热就改变了多少内能，通常情况下，物质分子或原子的总动能 K_T 是内能的一部分，一个分子或原子的平均动能 K_a 正比于绝对温度，因此，内能的变化通常正比于温度变化和原子或分子数量，即

$$\Delta U \propto K_T = NK_a \Delta T$$

传递的热量与温度有近似关系式

$$Q = cm\Delta T$$

c 是比例系数，称为比热容。水的比热是最大的，对维持地球生命存在至关重要，气体的比热容要看是体积还是压强是恒定值时的情况，因此分为两种。由上式得

$$c = \frac{Q}{m\Delta T}$$

通常比热容还与温度有关，因此精确定义为

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$

这个式子对气体不成立，因为气体在常温下的比热容变化很小。

气体“gas”的本意是混乱，由于气体由大量运动且随机碰撞的分子组成，所以这个词使用得十分恰当。这种随机性使气体的微观和宏观领域之间的联系比液体或固体更为简单。通常情况下，为气体分子之间的距离比固体和液体原子或分子间距离大，也比气体分子大很多，导致气体分子之间除了相互碰撞外，其他时间彼此间的相互作用力都可以忽略不计。而且温度高于沸腾温度时，气体会膨胀到占有所有可能的空间。相反，固体和液体分子或原子间距离较近，相互间受到彼此作用力的限制。

波义耳的实验表明，温度和气体分子数不变时，气体的绝对压强与体积成反比。

$$p \propto \frac{1}{V}$$

查理斯的实验表明，压强和气体分子数不变时，体积与绝对温度成正比。

$$V \propto T$$

盖·卢萨克实验表明，体积和分子数一定时，压强和绝对温度成正比，

$$p \propto T$$

这三个关系式可以合并为 1 个，

$$pV \propto T$$

$$pV = Nk_B T$$

这个公式在低密度，高于沸点温度时，适用于所有气体，比例系数恒定不变，我们称这种限制条件下的气体为理想气体。 k_B 称为玻尔兹曼常数。如果将气体密封，使 N 不变，则 pV/T 为常数。

$$pV = \frac{N}{N_A} N_A k_B T$$

$$pV = nRT$$

我们已经知道压强是压力除以面积，温度用温度计测量。但是现在，我们要使用气体动力学理论，即将气体的宏观物理量（例如压强，温度）与气体分子的运动联系在一起的理论来对这两个概念做更深入的理解。首先对理想气体的分子做 2 个假设：

1. 气体分子的数量 N 非常大，且所有分子都相同并具有质量 m 。
2. 分子遵守牛顿运动定律，且随机地、各向同性地连续运动。各向同性就是运动方向没有偏好，向任意方向运动的可能性都是一致的

为了推导出理想气体定律以及微观量（例如典型分子的能量）和宏观量（例如温度）之间的联系，我们分析刚性容器中的理想气体，对此再做两个进一步的假设：

3. 分子比它们之间的平均距离小得多，因此分子的总体积比容器（体积为 V ）的体积小得多。换句话说，一摩尔气体分子的体积与容器中一摩尔气体的体积相比可以忽略不计。
4. 分子与容器壁以及分子彼此之间发生完全弹性的碰撞。对它们的其他作用力，包括重力和范德华力都可以忽略不计。

分子之间的碰撞不会出现在理想气体定律的推导中。它们也不会干扰推导，因为以随机速度运动的分子之间的碰撞会产生新的随机速度。此外，如果容器中气体分子的速度最初不是随机且各向同性的，那么分子碰撞会使它们随机且各向同性。

我们再更进一步做一些假设来简化计算，但不影响结果。首先，将容器设为矩形容

器。其次，首先考虑单原子气体，这些气体的分子由单个原子组成，例如氦。然后，可以假设原子除了平移动能之外没有其他能量；例如，既没有旋转能量，也没有振动能量。

（稍后，我们讨论此假设对实际单原子气体的正确性，但是省去考虑双原子和多原子气体的假设。）

图 9.1 显示了一个气体分子与容器壁的一次碰撞，根据牛顿第三定律，分子对壁施加了力的作用。这些碰撞是气体中压强的来源。随着分子数量的增加，碰撞次数增加，压强也随之增加。类似地，如果分子的平均速度较高，则气体压强也较高。

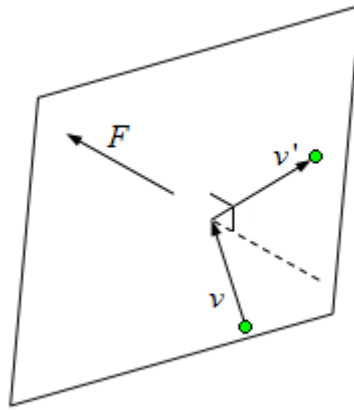


图 9.1

当分子与容器壁碰撞时，其垂直于壁的动量分量将反转。一个力将作用在壁上，产生压强。

在容器中的气体中，分子运动的随机性导致在给定时间内分子与壁的任何部分的碰撞次数发生波动比如某个 10 秒内碰撞次数是 100 次，另一个 10 秒内碰撞次数可能是 90 次。但是，由于大量分子在短时间内与壁碰撞，因此我们在一个时间段内在某个面上测量到的碰撞次数比平均水平波动小，通常是无法观察到的。

计算分子在容器壁上施加的力的平均值让我们得到理想气体的定律，并得出温度与分子动能之间的联系。（实际上，我们将取两个平均值：一个是随着时间的推移以获得给定速度下一个分子所施加的平均力，另一个是获得具有不同速度的分子所施加的平均力。）这种方法由丹尼尔·伯努利（Daniel Bernoulli）（1700–1782）给出。

图 9.2 显示了一个装满气体的容器，和放大的了的气体分子与容器壁的弹性碰撞（分解成多个组件）图。我们假设与气体中的其余部分分子相比，一个分子较小，可以忽略与其他分子的相互作用。在这些条件下，理想气体定律在实验上是有效的。因为我们还假设壁是刚性的，并且粒子是点，所以碰撞是弹性的（根据能量守恒，粒子的动能没有转化为其他能量）。因此，分子的动能保持恒定，因此其速度和动量大小也保持恒定。这个假设并不总是正确的，但是这一节其余部分的结果也可以在使分子与壁交换能量和动量的情况下获得。

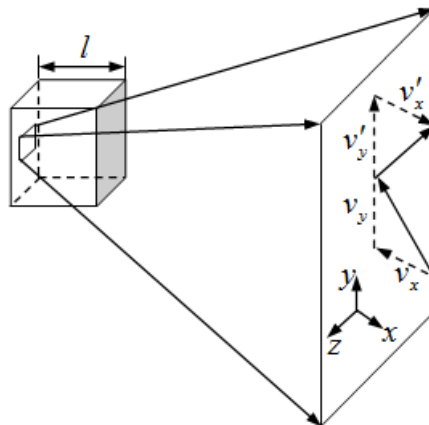


图 9.2

容器中的气体在其壁上施加向外的压力。与刚性壁碰撞的分子在 x 方向上的速度和动

量反转了。该方向垂直于容器壁。它在 y 和 z 方向上的速度和动量分量不变，这意味着没有力平行于这两个方向的容器壁。

如果分子在 x 方向上的速度发生了反转，它的动量将从 $-mv_x$ 变到 mv_x ，动量的改变量为 $\Delta mv = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$ 。根据冲量定理，第 i 个气体分子受到的力

$$F_i = \frac{\Delta P_i}{\Delta t} = \frac{2mv_{ix}}{\Delta t}$$

只有当气体分子与容器壁碰撞时，容器壁与气体分子之间才有相互作用力，在极短的碰撞时间内，相互作用力很大，但是这个力不是我们要寻找的力，我们寻找的是平均作用力，因此我们使用一个时间间隔 Δt ，即我们期望找到一个碰撞所需的时间，作为碰撞的平均时间。令 l 为容器沿 x 方向的长度，那么 Δt 就是气体分子通过容器并返回所需的时间，走过的路程为 $2l$ ，速度大小为 v_x ，则

$$F_i = \frac{2mv_{ix}}{\Delta t} = \frac{2mv_{ix}}{2l/v_{ix}} = \frac{mv_{ix}^2}{l}$$

这是一个气体分子对容器壁施加的力，容器内所有气体分子对容器壁施加的力

$$F = \sum_{i=1}^N F_i = \frac{m}{l} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

采用平均值的定义，

$$F = N \frac{m}{l} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 \right) = N \frac{m\bar{v}_{ix}^2}{l}$$

总的平均速度

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2$$

我们已经假设各向同性，因此 3 个方向的平均值是相等的，

$$\bar{v}^2 = 3\bar{v}_{ix}^2$$

$$F = N \frac{m\bar{v}^2}{3l}$$

对容器壁的压强

$$p = \frac{F}{A} = N \frac{m\bar{v}^2}{3lA} = \frac{Nm\bar{v}^2}{3V}$$

$$pV = \frac{1}{3} Nm\bar{v}^2$$

代入 $pV = Nk_B T$ 得

$$\frac{1}{3} Nm\bar{v}^2 = Nk_B T$$

每个气体分子的平均动能

$$\bar{K} = \frac{1}{2} m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

这就是每个气体分子的平均动能。注意这个方程与气体分子的质量、气体的压强等都没有关系，只与绝对温度有关。如果具有非常不同的分子质量的氢气和氦气处于相同的温度，则这些分子具有相同的平均动能。

热力学系统的内能是所有分子或原子的机械能之和，对于单原子理想气体，根据前面的假设，这些气体分子的能量都是平移运动的动能，因此内能为 $E_{int} = N\bar{K}$ ，

$$E_{int} = \frac{3}{2} Nk_B T$$

通常也使用摩尔量

$$E_{\text{int}} = \frac{3}{2}nRT$$

根据 $\bar{K} = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}k_B T$ ，一个气体分子的均方根速度

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

根据麦克斯韦-玻尔兹曼理想气体速度分布函数可知，均方根速度不是平均速度或最可能的气体分子速度，但是它提供了一个简单地估计分子速度的方法，使用摩尔质量，有

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

我们使用的是原子而不是将其看做质点，这就存在一个问题，假如原子旋转，就具有旋转动能，则是否会改变我们的推导结果？这需要用到量子力学，在量子力学中，旋转动能只具有离散值，且最小值与转动惯量成反比，原子半径通常小于 10^{-14} m，因此，对于任何可达到的温度，原子的最小旋转能量远大于 $\frac{1}{2}k_B T$ ，可用的能量不足以使原子旋转。

20°C时，氮气分子的均方根速度计算如下： $T = (20.0 + 273) K = 293 K$

$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{2(14.0067 \times 10^{-2} \text{ kg/mol})}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 4.65 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\bar{K} = \frac{3}{2}k_B T = \frac{3}{2}(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(293 \text{ K}) = 6.07 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(293 \text{ K})}{4.65 \times 10^{-26} \text{ kg}}} = 511 \text{ m/s}$$

如果气体占据了所有可以被它占用的体积，其产生的压强称为该气体的分压。如果两种或多种气体混合，由于分子之间的碰撞，它们将达到热平衡。从上面的动力学理论可知，当气体具有相同的温度时，它们的分子具有相同的平均动能。因此，每种气体分别遵守理想气体的定律，并在容器壁上施加与单独使用时相同的压强。因此，在气体混合物中，假设气体是理想气体且各组成部分之间没有化学反应，总压强是组成气体的分压的总和。在英国科学家约翰·道尔顿（John Dalton, 1766 - 1844）提出该定律之后，该定律被称为道尔顿的分压定律。

在处于热平衡状态的混合理想气体中，每一种气体分子的数量与各自的分压成正比。这一结论是通过应用下面的理想气体定律的形式得到的

$$\frac{p}{n} = \frac{RT}{V}$$

一个人肺部氧气的分压对生命和健康十分重要，呼吸的气体中如果氧气的分压低于 0.16 个标准大气压，会阻碍协调和判断，特别是在不适应高海拔的人群中。较低的氧气分压会产生更严重的影响。低于 0.06 个标准大气压的局部压力可能会很快致命，即使将人员救出也可能造成永久性伤害。但是，就像屏住呼吸一样，需要呼吸的感觉更多是由血液中高浓度的二氧化碳引起的，而不是由低浓度的氧气引起的。因此，如果在一个小房间或壁橱中充满了低氧气浓度的空气，则可能是因为它其中存储了一些压缩气体的泄漏气瓶，使人不会感到“窒息”的感觉，并且可能会抽搐或失去知觉而没有注意到任何异常。

现在来考虑气体分子间的碰撞，首先计算平均自由程 λ ，即与其他分子碰撞前一个分子的平均移动距离，以及平均自由时间 τ ，即碰撞间隔的平均时间。如果假设所有分子都是半径为 r 的球体，则一个分子与另一个分子的中心距离小于 $2r$ 时将发生碰撞，且对于一个气体分子，发生碰撞的横截面积为 $4\pi r^2$ ，随着分子的运动，其轨迹为一条横截面积为 $4\pi r^2$ 的圆柱体，因此平均自由程 λ 就是指在这个长度为 λ ，横截面积为 $4\pi r^2$ 的圆柱中，其他分子的预期数量为 1。如果我们暂时忽略其他分子，则预期的分子数量是分子密度

N/V 乘以圆柱的体积，即

$$(N/V)4\pi r^2 \lambda = 1$$

$$\lambda = \frac{V}{4\pi r^2 N}$$

考虑所有分子的运动会使计算困难得多，但是唯一的变化是一个参数 $\sqrt{2}$ ，

$$\lambda = \frac{V}{4\sqrt{2}\pi r^2 N}$$

带入理想气体方程 $V/N = k_B T/p$ ，

$$\lambda = \frac{k_B T}{4\sqrt{2}\pi r^2 p}$$

平均自由时间 τ 只需要除以均方根速度，

$$\tau = \frac{k_B T}{4\sqrt{2}\pi r^2 p v_{rms}}$$

氩原子 (39.9 g/mol) 在 0°C 和 1 个标准大气压下 (1.70×10^{-10} m)

$$\lambda = \frac{k_B T}{4\sqrt{2}\pi r^2 p} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 273}{4\sqrt{2}\pi (1.70 \times 10^{-10})^2 \times (1.0 \times 10^5)} = 7.34 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$\lambda = \frac{k_B T}{4\sqrt{2}\pi r^2 p v_{rms}} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 273}{4\sqrt{2}\pi (1.70 \times 10^{-10})^2 \times (1.0 \times 10^5) \times 413} = 1.76 \times 10^{-10} \text{ s}$$

可见气体分子碰撞频率非常高。

前面定义了固体和液体的比热容为 $c = \frac{Q}{m\Delta T}$ 或 $c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$ ，但是理想气体的性质依

赖气体样品的摩尔数，因此我们用摩尔数来定义比热容，同时由于温度变化对固、液体的体积和压强的影响较小而忽略不计，但是对气体影响很大，因此要考虑压强和体积不变时 2 种情况下的比热容。

体积一定时，气体吸收的热量与温度变化量和气体摩尔数成正比，比例系数即为等体积时的比热容

$$Q = C_V n \Delta T$$

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{Q}{\Delta T}$$

由于体积不变，没有做功，因此内能的变化只是由热传递引起的，即 $\Delta E = Q$ ，由

$$E = \frac{3nRT}{2} \text{ 得 } \Delta E = Q = \frac{3nR\Delta T}{2}, \text{ 则}$$

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

前面介绍过，每个气体分子的平均动能 $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$ ，以及 $v^2 = 3v_x^2$ ，因此有

$$\frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{1}{2}k_B T, \text{ 同时, } \frac{3}{2}k_B T \text{ 与 3 个坐标轴方向的平动有关, 故每个方向的分量是}$$

$$\frac{1}{2}k_B T, \text{ 以及 } C_V = \frac{3}{2}R \text{ 也反映了 3 个坐标方向 (3 个维度), 我们定义一个自由度表示一个}$$

分子独立的可能的运动，例如 3 维坐标中的每个方向，并用 d 表示自由度数量，则等体积情况下的理想气体摩尔比热容 $C_V = \frac{d}{2}R$ ， $d = 3$ 。

对于多原子理想气体的分子，例如氮气和氧气 (N_2, O_2)，它们的自由度比单原子气

体的多，除了三个平移自由度之外，还有两个垂直于其轴（两个原子的连线）旋转的自由度。此外，分子可以沿轴振动，这种振动通常通过想象连接两个原子的弹簧来模拟，这种运动同时具有动能和势能，这些能量形式中的每一种都对应于一个自由度。我们可能以为，对于双原子气体，应该使用 7 作为自由度数。一般来说，如果气体分子仅具有平移动能，则分子之间的碰撞将很快使它们旋转和振动，但是，如前所述，量子力学决定着哪个自由度有效，旋转能和振动能都只限于离散值。对于低于约 60 K 的温度，氢分子的能量太低而无法碰撞，无法将分子的旋转状态或振动状态从最低能量提升到第二最低能量，因此唯一的能量形式是平移动能，像单原子理想气体分子一样，自由度数 $d = 3$ 或 $CV = 3R/2$ 。在该温度以上，两个旋转自由度开始起作用，也就是说，一些分子以第二低的能量被激发到旋转状态。（此温度远低于单原子气体旋转的温度，因为双原子分子具有更高的旋转惯性，因此旋转能量也低得多。）从大约室温（略低于 300 K）到大约 600 K，旋转自由度是完全有效的，而振动自由度则不是，并且 $d = 5$ 。然后，在大约 3000 K 以上，振动自由度被完全激活， $d = 7$ ，如经典理论（经典力学）所预测的一样。

单原子和双原子理想气体摩尔比热容 C_V 的值与实验结果吻合的很好，但是三原子的有差异，这主要是忽略了分子之间以及分子内部的碰撞。

均分的热力学思想导致对常温下固体元素的摩尔热容的估计。我们可以通过弹簧连接到相邻原子的方法模拟固体原子。所谓均分是指分子的总能量在不同的自由度之间平均分配。例如前面介绍的每个单原子理想气体分子的平均动能 $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$ ，每个自由度的动能相

等，即 $\frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{1}{2}mv_y^2 = \frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{1}{2}k_B T$ 。

与前面讨论过的振动类似，固体元素每个原子都有六个自由度： x 、 y 和 z 方向每个都具有一个动能和一个势能。因此，金属的摩尔比热应为 $C_V = \frac{d}{2}R = \frac{6}{2}R = 3R$ 。这个结论称为杜隆和珀蒂定律。在室温下该结论在实验上效果很好。（对于每个元素，由于量子力学的原因，结论在低温下都会失效。由于量子效应对于低质量粒子尤为重要，因此杜隆和珀蒂定律在室温下对某些轻元素（如铍和碳）失效。由于某些原因，它也因某些较重的元素而失效。）

理想气体中的气体分子都以相对较高的速度运动，但它们的速度并非都相同。均方根速度是平均值的一种，但是许多分子运动更快而许多运动较慢。

对于单个分子，运动速度在大小和方向上是随机的，但是数量很多的气体，其分子的运动具有可预测的速度分布。这种可预测的分子速度分布被称为麦克斯韦-玻耳兹曼分布，在其创立者根据动力学理论对其进行计算之后，此结果已经通过实验得到证实（如图 9.3 所示）。如果分子数量有限，那么一个分子完全具有某个给定速度的概率为 0，因此要理解该图，我们必须定义分子速度的分布函数 $f(v)$ 。

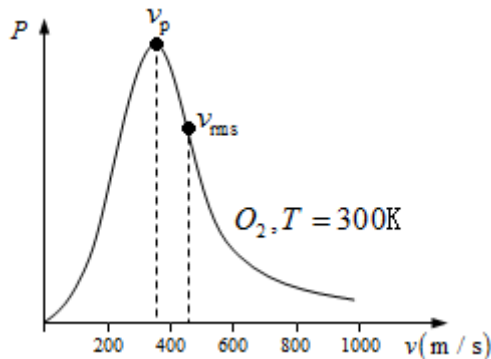


图 9.3

如果我们观察 N 个分子，则速度大小处于 v_1 到 v_2 之间的气体分子微粒的个数为

$$N(v_1, v_2) = N \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

微分形式为

$$dN = Nf(v)dv$$

对于微分形式，我们可以说，随机选择的分子的速度大小介于 v 到 $v + dv$ 之间概率为 $f(v)dv$ ，因此 $f(v)$ 就是单位速度区间的概率。

温度为 T 时理想气体中的气体分子微粒的速度分布函数

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}}$ 是归一化因子，是为了保证 $N(0, +\infty) = N$ 而使 $\int_0^{+\infty} f(v)dv = 1$ 得到的。 v^2

意味着 $f(0) = 0$ 且对于很小的 v ，函数图像看起来像抛物线， $e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$ 意味着 $\lim_{v \rightarrow +\infty} f(v) = 0$ 且图像具有指数尾巴，暗示有少数分子的速度可以比均方根速度大好几倍。

我们可以使用概率分布来计算平均值，方法是将分布函数乘以要求平均值的量，然后在所有可能的速度上对乘积进行积分。（这类似于计算离散分布的平均值，在该方法中，将每个值乘以其出现的次数，相加结果，然后除以值的数量。积分类似于前两个步骤，归一化类似于除以值的数量。）因此，平均速度为

$$\bar{v} = \int_0^{+\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M}}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\int_0^{+\infty} v^2 f(v) dv} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

最可能的速度 v_p 是速度分布函数的最大值，通过对速度 v 求导并等于 0 求得，比均方根速度 v_{rms} 小，

$$\frac{df(v)}{dv} = 0$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

可见均方根速度 v_{rms} 比最可能速度 v_p 和平均速度 \bar{v} 都大。

最可能速度提供了一种更为方便的分子速度分布函数 $f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$ ，即

$$f(v) = \frac{4v^2}{\sqrt{\pi}v_p^3} e^{-\frac{v^2}{v_p^2}}$$

斯特林公式

首先， $n! = \int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx$

证明：

$n = 0$ 时， $n! = 0! = 1$ ， $\int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx = \int_0^{\infty} x^0 e^{-x} dx = -\int_0^{\infty} e^{-x} d(-x) = -e^{-x} \Big|_0^{\infty} = 1$ ，原式成立，

设 $n = k$ 时成立，即 $k! = \int_0^{\infty} x^k e^{-x} dx$ ，则 $n = k + 1$ 时，

$$\begin{aligned}
& \int_0^{\infty} x^{k+1} e^{-x} dx \\
& f = x^{k+1}, g' = e^{-x}, f' = (k+1)x^k, g = -e^{-x} \\
& = -e^{-x} x^{k+1} \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} (k+1)x^k (-e^{-x}) dx \\
& = (k+1) \int_0^{\infty} x^k e^{-x} dx \\
& = (k+1)k! = (k+1)!
\end{aligned}$$

得证，称 $n! = \int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx$ 为阶乘积分。

现在来求阶乘积分的积分部分的近似值。由于被积函数 $x^n e^{-x}$ 包含了一个随 x 增大而增大的函数 x^n 和一个随 x 增大而减小的函数 e^{-x} ，所以其一定有一个最大值。大部分积分值主要就是由这个最大值（凸起的部分）决定的，因此我们将围绕凸起的部分近似这个函数，

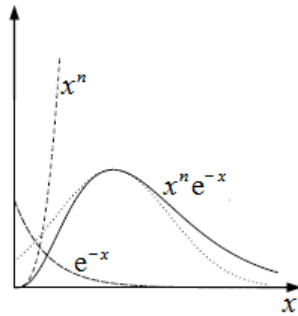


图 9.4

定义函数 $f(x)$ 为

$$e^{f(x)} = x^n e^{-x}$$

则

$$\begin{aligned}
f(x) &= \ln(x^n e^{-x}) = \ln x^n + \ln e^{-x} \\
&= n \ln x - x
\end{aligned}$$

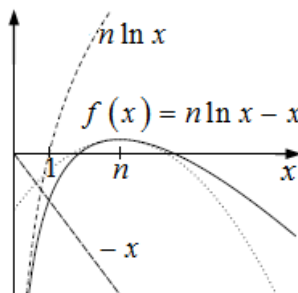


图 9.4

当被积函数 $x^n e^{-x}$ 有最大值时， $f(x)$ 也有最大值，可以通过对 $f(x)$ 求导并令其为 0 来求出这个最大值，

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{n}{x} - 1 = 0$$

$$x = n$$

即 $x = n$ 时 $f(x)$ 有最大值，我们需要在最大值处对函数 $f(x)$ 泰勒展开，因此急需二阶导数

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{n}{x^2}$$

泰勒展开为

$$\begin{aligned} f(x) &= f(n) + f'(n)(x-n) + \frac{1}{2!} f''(n)(x-n)^2 + \dots \\ &= n \ln n - n + 0 \times (x-n) - \frac{1}{2} \frac{n}{n^2} (x-n)^2 + \dots \\ &= n \ln n - n - \frac{1}{2n} (x-n)^2 + \dots \end{aligned}$$

则有

$$\begin{aligned} e^{f(x)} &= e^{n \ln n - n - \frac{1}{2n}(x-n)^2 + \dots} = x^n e^{-x} \\ n! &= e^{n \ln n - n} \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{2n}(x-n)^2 + \dots} dx \end{aligned}$$

这需要用到高斯积分来计算，我们先来看高斯积分，

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \\ I^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} dy \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} dy \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy \\ &= \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} e^{-\alpha r^2} r dr \\ &= 2\pi \times \frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} e^{-\alpha r^2} d\alpha r^2 \\ &= 2\pi \times \left[\frac{-1}{2\alpha} \int_0^{\infty} e^{-\alpha r^2} d(-\alpha r^2) \right] \\ &= 2\pi \times \left(\frac{-1}{2\alpha} e^{-\alpha r^2} \Big|_0^{\infty} \right) \\ &= \frac{\pi}{\alpha} \\ I &= \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \end{aligned}$$

被积函数是偶函数，因此有

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

令 $\alpha = \frac{1}{2n}$, $x = x - n$ 得

$$\begin{aligned}
 n! &= e^{n \ln n - n} \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{2n}(x-n)^2 + \dots} dx \\
 &\approx e^{n \ln n - n} \left(\frac{1}{2} \sqrt{2n\pi} \right) \\
 \ln n! &\approx n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln n\pi
 \end{aligned}$$

当 n 非常大时, 可以写为

$$\ln n! \approx n \ln n - n$$

现在来看斯特林公式的应用。假如一个系统含有 n 个原子, 每个原子可以以 m 个状态存在, 例如一个氢原子的外层电子具有不同能量时可能处于不同能级, 处于某个能级对应一种状态, 可能的能级数为 m , 因此可以有 m 种状态。那么这 n 个原子一共有多少种状态? 这个问题可以理解为, 从 n 个不同元素中任意选出 m 个, 一共有多少种组合?

我们首先求出从 n 个中选出 m 个进行排列, 一共有多少种排列方式。方法是首先从 n 个中选出 m 个, 计算出有多少种组合, 每一种组合再进行排列, 则

$$A_n^m = C_n^m \cdot A_m^m$$

就有

$$C_n^m = \frac{A_n^m}{A_m^m}$$

可能的状态数通常用 Ω 表示,

$$\begin{aligned}
 \Omega &= \frac{A_n^m}{A_m^m} \\
 &= \frac{n(n-1)(n-2)\dots(n-m+1)}{m!} \\
 &= \frac{n!}{m!(n-m)!}
 \end{aligned}$$

举几个例子:

$$n = 10, m = 10, \Omega = \frac{10!}{10!0!} = 1$$

$$n = 10, m = 4, \Omega = \frac{10!}{6! \times 4!} = 210$$

$$n = 100, m = 40, \Omega = \frac{100!}{60! \times 40!} = 10^{28}$$

$$n = 1000, m = 400, \Omega = 10^{290}$$

实际中如果我们考虑 1mol 的原子数, 则状态数会非常大, 因此通常对状态数取对数, 得

$$\ln \Omega = \ln n! - \ln m! - \ln(n-m)!$$

大多数计算器在计算大于 69! 时就会出现困难, 因此需要一些技巧, 例如斯特林公式

$$\ln n! \approx n \ln n - n$$

第十章、麦克斯韦方程组与电磁波

第十、第十一章的内容需要对多元函数的微积分有一定的了解。

高斯定理 (电通量 Electric flux)

大约在 1837 年, 英国皇家学会的法拉第对静电场以及静电场与各种绝缘物质的相互作用非常感兴趣, 于是设计了如下的实验:



图 10.1

法拉第设计了如图所示的一大一小 2 个同轴球体, 外面一个可以分成两个半球。将外层球体分开, 给内部小球带上正电荷 Q , 然后用大约 2 cm 厚的“理想”绝缘物质填充在两球之间的空隙中, 用外层球体盖住。接下来, 外层球体迅速接地使其不带电 (放电), 再小心地将外层大球分开为 2 个半球, 然后再测量两个半球上感应出的负电荷。

法拉第发现, 外层球体感应出的电荷量等于内部小球体的电荷量 Q , 且与中间的绝缘物质的种类无关。他总结认为, 有某种量 (displacement) 从内部球体流到外部球体上了, 量的大小与绝缘层的种类无关。

今天, 这种虽然被绝缘物质隔离但是依然从内部球体流到外部球体上的量被称为 displacement flux 或电通量 (electric flux)。

电通量用 Φ 表示, 则

$$\Phi = Q$$

法拉第的实验可以概括为高斯定理:

通过任何闭曲面的电通量等于闭曲面内的电荷量。

假如包围电荷 Q 的曲面是任意形状的, 定义 D 为电通量密度, 即通过单位面积上垂直于曲面向外的电通量。

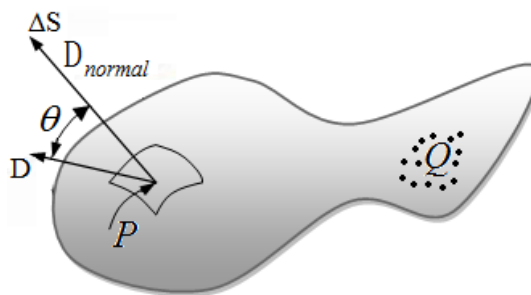


图 10.2

$$\Phi_M = \int d\Phi = \iint_S D \cdot dS$$

根据高斯定理, 有

$$\Phi_M = \int d\Phi = \iint_S D \cdot dS = Q$$

对自由空间 (free space) 中的一个点电荷 Q ,

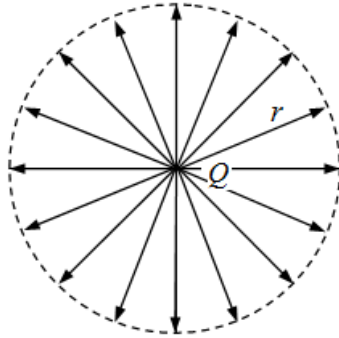


图 10.3

电通量密度 $D = \frac{Q}{S} = \frac{Q}{4\pi r^2}$, 电场强度 $E = \frac{kQ}{r^2}$, 从而 $D = \frac{1}{4\pi k} E$, 令 $\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi k}, k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$, 则 $D = \epsilon_0 E$ 。

高斯定理又可以写为

$$\Phi_M = \int d\Phi = \iint_S \epsilon_0 E \cdot dS$$

$$\Phi_E = \iint_S E \cdot dS = \frac{Q}{\epsilon_0}$$

由

$$\Phi_M = \int d\Phi = \iint_S D \cdot dS = Q$$

即 $\Phi = DS = Q$, 得

$$\epsilon_0 = \frac{D}{E} = \frac{Q}{ES}$$

在学习平行板电容器时, 电容

$$C = \frac{\epsilon A}{d} = \frac{Q}{U}, \epsilon = \frac{Qd}{AU} = \frac{Qd}{AE d} = \frac{Q}{AE}$$

A 是平行板电容器正对极板的面积, 用 S 代替 A , 有 $\epsilon = \frac{Q}{ES}$, 可见我们在上面定义的 ϵ_0 与介电常数的单位相同, 实际上两者就是同一个量, 对于真空, 称其为真空介电常数, 即 ϵ_0 。

我们还可以通过电场线密度的概念来推导

电荷量为 $+q$ 的点电荷周围的电场如图所示, 虚线表示以 $+q$ 为圆心, 半径为 r 的球面。

球面上任意一点的电场强度大小 $E = \frac{kq}{r^2}$, 我们知道, 电场强度的大小还可以用电场线的疏密程度表示, 即电场强度与穿过该点的, 垂直于电场方向单位面积的电场线条数成正比,

$\frac{\Delta N}{\Delta A} \propto E$ 。定义 $\frac{\Delta N}{\Delta A} = \epsilon_0 E$, $\Delta N = \epsilon_0 E \Delta A$, 把球面上所有面积上的电场线相加, 有

$$\frac{\Delta N}{\Delta A} \propto E \text{。定义 } \frac{\Delta N}{\Delta A} = \epsilon_0 E, \Delta N = \epsilon_0 E \Delta A, \text{ 把球面上所有面积上的电场线相加, 有}$$

$$N = \epsilon_0 EA$$

对上面的球体,

$$N = \varepsilon_0 EA = \varepsilon_0 \frac{kq}{r^2} \times 4\pi r^2 = 4\pi k \varepsilon_0 q$$

令 $k = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$ ，则有 $N = q$ ，从而穿过球面的电场线总数量等于封闭在球内的电荷量。这

就是高斯定理：

垂直穿出或穿入任何闭曲面的净电场线条数在数量上等于曲面内的净电荷量。

$$N = \sum \varepsilon_0 EA = \sum q$$

或

穿过封闭曲面的电通量与封闭曲面所包围的电荷量成正比：

$$\Phi = \oiint_{\partial V} E \cdot dS = \frac{1}{\varepsilon_0} \sum q$$

从上述可见，电通量有 2 种：

$$\Phi_E = \oiint_A E \cdot dA = \frac{\sum q}{\varepsilon_0}$$

$$\Phi_D = \oiint_A D \cdot dA = \sum q = Q$$

这正是高斯定理不同表述的来源。

平行板电容器极板间的电场强度，高斯定理的应用

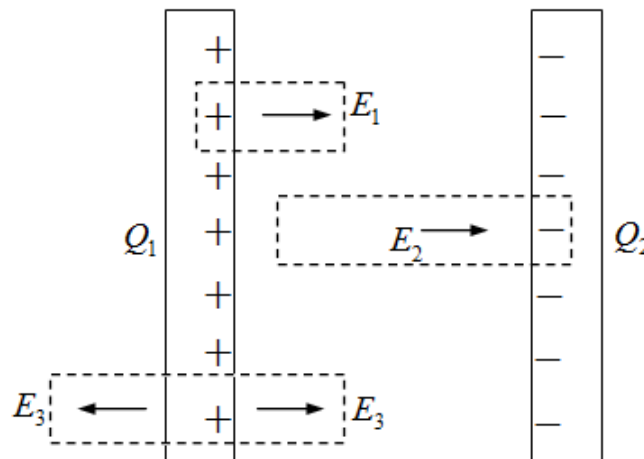


图 10.4

将电容器两板分别连接电池的正负极，闭合开关，正电荷将从电池的正极流入电容器的正极板，从另一极板（电容器负极）流出进入电池负极，尽管电容器两板之间是断开的，在电容器两极板完全充满电之前，都有电流流入电容器正极板，再从负极板流出。

如图所示画 2 个高斯曲面，对电场强度为 E_1 的曲面，由高斯定理得，

$$\Phi_M = \oiint_A E \cdot dA = \frac{Q}{\varepsilon_0}, E(2A) = \frac{Q}{\varepsilon_0},$$

$$E = \frac{Q}{2A\varepsilon_0} = \frac{\sigma}{2\varepsilon_0}$$

σ 为极板上的电荷密度，两块极板除边缘外各处的电荷密度相等，所以平行板电容器内部各处的电场强度大小相等，方向也相同，是匀强电场。同理电场强度为 E_2 的曲面，有

$$E = \frac{\sigma}{2\varepsilon_0}$$

平行板中间任意一点的电场强度是 $E_1 + E_2 = \frac{\sigma}{2\varepsilon_0} + \frac{\sigma}{2\varepsilon_0} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0}$ 。因此平板内电场强度大小

$$\text{为 } E = \frac{\sigma}{\varepsilon_0}。$$

除了用高斯定理分析得到电场强度，我们还可以通过积分计算。

如图 10.5 所示，平面上宽度为 dR' 的环带上的电荷对距离平面为 z 的点产生的场强在水平方向的

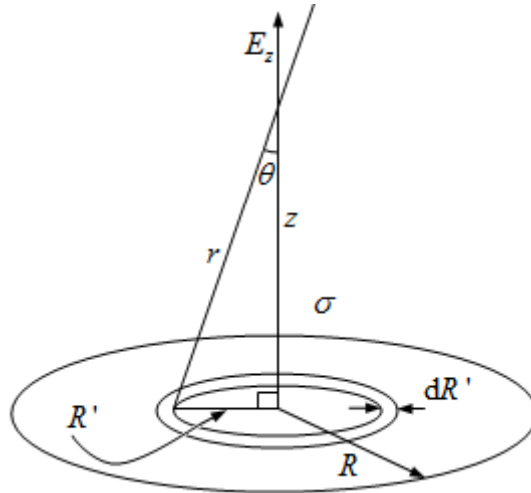


图 10.5

分量相互抵消，只剩沿 z 轴正方向的分量，有

$$\begin{aligned} dE &= \frac{k dq}{r^2} \cos \theta = \frac{k dq}{R'^2 + z^2} \frac{R'}{\sqrt{R'^2 + z^2}} \\ &= \frac{k dq}{(R'^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \end{aligned}$$

$$S = \pi R'^2, dS = 2\pi R' dR',$$

$$dq = \sigma dS = 2\pi R' \sigma dR'$$

$$dE = \frac{2\pi R' \sigma k dR'}{(R'^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}}$$

$$E_z = 2\pi \sigma k \int_0^R \frac{R'}{(R'^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} dR'$$

$$= 2\pi \sigma k \left(1 - \frac{z}{\sqrt{z^2 + R^2}} \right)$$

对于无限大平面， $R \rightarrow \infty$ ， $E_z = 2\pi \sigma k = 2\pi \sigma \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} = \frac{\sigma}{2\varepsilon_0}$ 。

这就是单个无限大带电平板附近一点的电场强度，可以由此推导出 2 个带等量异号电荷的平行板间（平行板电容器）内部的电场强度 $E = \frac{\sigma}{2\varepsilon_0} + \frac{\sigma}{2\varepsilon_0} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0}$ 。

电场能

设有一未充电电容（不一定是平行板电容），在某一瞬间，将其连在电池两端，使两级间的电势差为 $V = q/C$ 。最初，极板上的电量 $Q = 0$ ，随着充电过程的持续，极板上逐渐

积累起电荷，直至总电荷量为 Q 。为了将微小的电荷量 dq 从负极移到正极，从低电势到高电势，所做的功 $dW = Vdq = \frac{q}{C} dq$ 。所做的功以能量的形式储存在电容器的电场中，为了使电容充电电量为 Q ，需要做的总功

$$W = \int_0^Q dW = \int_0^Q \frac{q}{C} dq = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C}$$

由于我们没有具体指明电容的几何尺寸和结构，这个等式对所有电容都适用。给电容充电所做的总功 W 就是储存在电容中的电势能 U_C ， $U_C = W$ 。现在来考虑没有电介质的平行板电容器两极板间的能量密度 u_E ，只需要总电势能除以极板间的体积 Ad 即可，其中 A 是平行板的面积， d 是两极板的间距，

$$u_E = \frac{U_C}{Ad} = \frac{Q^2}{2C} \frac{1}{Ad} = \frac{Q^2}{2\varepsilon_0 A / d} \frac{1}{Ad} = \frac{1}{2\varepsilon_0} \left(\frac{Q}{A} \right)^2 = \frac{1}{2\varepsilon_0} \sigma^2 = \frac{(\varepsilon_0 E)^2}{2\varepsilon_0} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2$$

位移电流和安培定律

对平行板电容器，有 $C = \frac{q}{U} = \varepsilon_0 \frac{A}{d}$ ，设板间电场强度为 E ，距离为 d ，一电荷量为 Q 的带电粒子在两板间沿电场方向运动，有

$$W = Fd = EQd = QU,$$

$$E = \frac{U}{d} = \frac{q}{\varepsilon_0 A}$$

两端对 q 求导，得 $dE = \frac{dq}{\varepsilon_0 A}$ 。

由于 $I = \frac{dq}{dt}$ ， $dq = Idt$ ，得 $dE = \frac{Idt}{\varepsilon_0 A}$ ， $I_D = \varepsilon_0 A \frac{dE}{dt}$ 。麦克斯韦认为，电容器内电场的变化等价于通过电容器的电流，称其为**位移电流** I_D 。我们将导线中普通的电流称为传导电流 I_C ，如图所示，传导电流 I_C 进入电容，位移电流通过电容，传导电流离开电容。

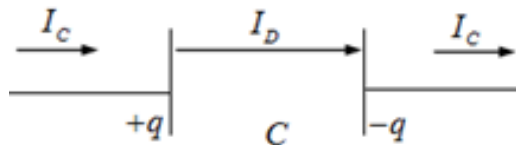


图 10.6

正如通电直导线周围存在磁场一样，由于位移电流的存在，电容器周围也存在磁场，如图所示：

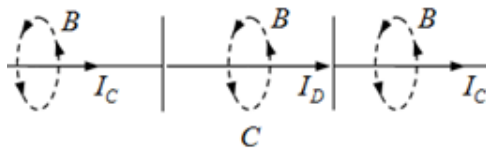


图 10.7

毕奥-萨伐尔定律 (Biot-Savart Law)

我们知道，通电导线周围存在磁场，类似于库仑定律，毕奥-萨伐尔定律指出，点电流（或电流元）周围产生的磁场的磁感应强度大小与距离的平方成反比。不过困难在于，库仑定律中的元电荷容易实现，但是元电流却比较困难。毕奥-萨伐尔定律是处理、研究电流元的，即通电导线上的电流元 Idl 。电流元就像是一个元磁体，但是，电流元不会像点电荷一样以一个点的形式存在。

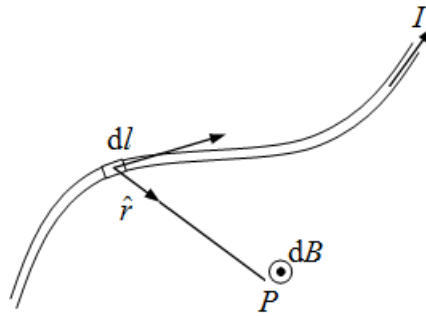


图 10.8

根据库仑定律，有 $E = k \frac{q}{r^2}$ ，用 $I dl$ 代替 q （ I 是恒定的），用 dB 代替 E ，我们得到最基本的毕奥-萨伐尔定律

$$dB = k \frac{I dl \times \hat{r}}{r^2}$$

其中 \hat{r} 是电流元 $I dl$ 指向考察点的单位向量。

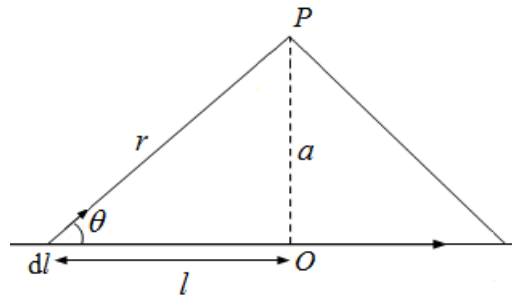


图 10.9

根据毕奥-萨伐尔定律，我们来计算通电直导线周围一点 P 的磁场强度大小：

$$r = \frac{a}{\sin \theta}, l = a \cot \theta, dl = -\frac{a}{\sin^2 \theta} d\theta$$

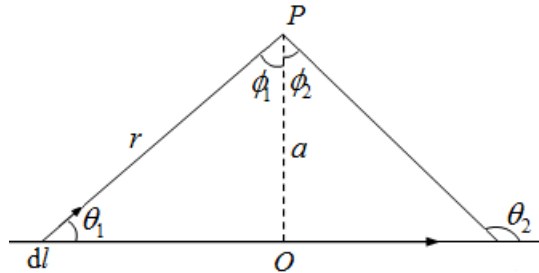


图 10.10

$$\begin{aligned} dB &= k \frac{I dl \times \hat{r}}{r^2} = kI \frac{|dl| \sin \theta}{r^2} \hat{k} \\ &= kI \frac{\sin \theta}{a} d\theta \hat{k} \\ B &= kI \hat{k} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{\sin \theta}{a} d\theta \\ &= \frac{kI \hat{k}}{a} [-\cos \theta]_{\theta_1}^{\theta_2} \\ &= \frac{kI \hat{k}}{a} (-\cos \theta_2 + \cos \theta_1) \end{aligned}$$

当导线无限长时, $\theta_1 = 0, \theta_2 = \pi$, $B = \frac{2kI}{a} \hat{k}$ 。

在静电学中, 电场强度和场源 (电荷) 的关系有高斯定律

$$\Phi = \oiint_{\partial V} E \cdot dS = \frac{1}{\epsilon_0} \sum q = \frac{Q}{\epsilon_0}$$

也就是说,

电场	磁场
库仑定律 $\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q\hat{r}}{r^2}$	毕奥-萨伐尔定律 $\vec{B} = k \frac{Idl \times \hat{r}}{r^2}$
高斯定律 $\oiint_A E \cdot dA = \frac{q}{\epsilon_0}$	对于磁场 B 应该还有对应的什么定律

安培环路定理

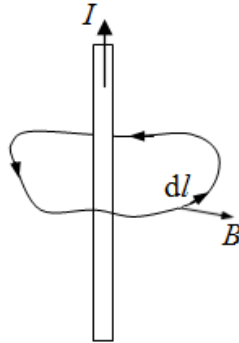


图 10.11

在稳恒磁场中, 磁感应强度 B 沿任何闭合路径的线积分, 等于这闭合路径所包围的各个电流的代数和乘以磁导率。

$$\oint B \cdot dl = u_0 I$$

在真空中, u_0 为真空磁导率。

电场	磁场
库仑定律 $\vec{E} = k \frac{q\hat{r}}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q\hat{r}}{r^2}$	毕奥-萨伐尔定律 $\vec{B} = k' \frac{Idl \times \hat{r}}{r^2}$
高斯定律 $\oiint_A E \cdot dA = \frac{q}{\epsilon_0}$	安培环路定理 $\oint B \cdot dl = u_0 I$

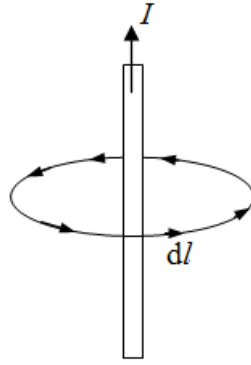


图 10.12

对于通电直导线周围的电场，利用安培环路定理，有

$$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = u_0 I$$

$$B \oint dl = u_0 I$$

$$B(2\pi a) = u_0 I$$

$$B = \frac{u_0 I}{2\pi a}$$

与用毕奥-萨伐尔定律得出的电场强度 $B = \frac{2k'I}{a} \hat{k}$ 相比，有 $k' = \frac{u_0}{4\pi}$ ，从而毕奥-萨伐尔定

律写为 $\vec{B} = \frac{u_0}{4\pi} \frac{Id\mathbf{l} \times \hat{r}}{r^2}$ 。

麦克斯韦重新注释了安培环路定理，对于电容器周围产生电场与电流的关系：总电流是传导电流和位移电流之和。

$$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = u_0 (I_c + I_D)$$

再由位移电流与电场强度的关系

$$E = \frac{q}{\epsilon_0 A}, dE = \frac{Idt}{\epsilon_0 A}, I_D = \epsilon_0 A \frac{dE}{dt}$$

就有

$$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = u_0 I_c + u_0 \epsilon_0 A \frac{dE}{dt}$$

上式说明，磁场可以由传导电流或随时间变化的电场产生。

由高斯定理 $\Phi_E = EA$ ，得 $\frac{d\Phi_E}{dt} = A \frac{dE}{dt}$ ，于是

$$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = u_0 I_c + u_0 \epsilon_0 \frac{d\Phi_E}{dt}$$

利用安培环路定律，我们来计算由于两板之间电场的变化而产生的存在于平行板电容器周围的磁场，

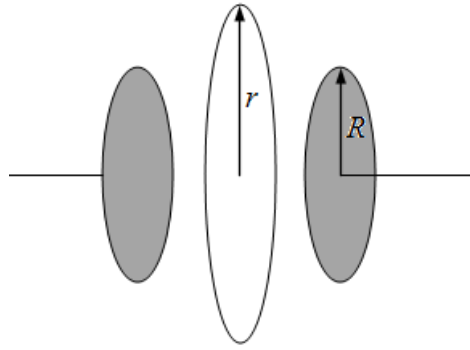


图 10.13

如图所示，平行板是半径为 R 的圆形，我们要计算距离电容器中心为 r 处的磁场强度 B 。电容内部没有传导电流 ($I_C = 0$)，因此

$$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = u_0 \varepsilon_0 A \frac{dE}{dt}$$

因为沿着电流为 I 的长直导线周围的磁场是圆形的，从对称性的角度来看，位移电流产生的磁场也是圆形的，我们也可以通过在电容周围放小磁针的实验方法验证磁场是圆形的。因此位移电流产生的磁场 B 与 $d\mathbf{l}$ 平行，则

$$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \oint B dl \cos 0^\circ = B \oint d\mathbf{l} = B(2\pi r)$$

$$B(2\pi r) = u_0 \varepsilon_0 A \frac{dE}{dt} = u_0 \varepsilon_0 \pi R^2 \frac{dE}{dt}$$

$$B = \frac{u_0 \varepsilon_0 R^2}{2r} \frac{dE}{dt}$$

如果电容器内变化的电场可以产生磁场，那么其它变化的电场是否也能产生磁场呢？答案是肯定的。因此大自然有一个对称性，即变化的磁场能产生电场（法拉第定律），变化的电场也能产生磁场。

对于安培环路定律

$$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = u_0 I_c + u_0 \varepsilon_0 \frac{d\Phi_E}{dt}$$

由于传导电流是带电粒子的流动，我们定义 J 为导体中垂直于电流方向的单位横截面积上的电流大小，即电流密度，有 $I = \int J \cdot d\mathbf{A}$ ，上式变为

$$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = u_0 \int J \cdot d\mathbf{A} + u_0 \varepsilon_0 \frac{d\Phi_E}{dt}$$

联系电通量 $\Phi_E = \int E \cdot d\mathbf{A}$ ，有

$$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = u_0 \int J \cdot d\mathbf{A} + u_0 \varepsilon_0 \frac{d}{dt} \int E \cdot d\mathbf{A}$$

这就是安培环路定律的一般表达式。

再来回顾一下法拉第定律。

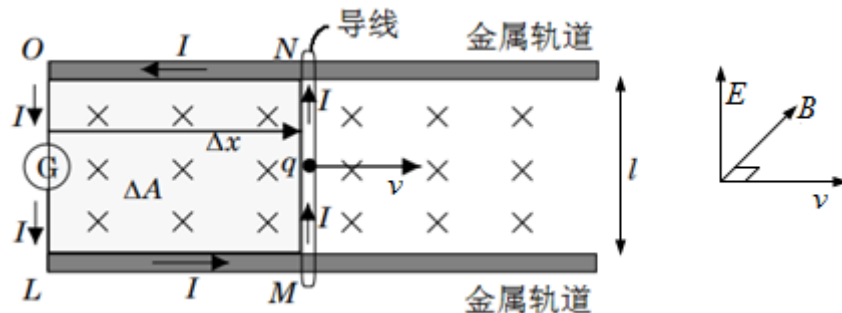


图 10.14

由于导线向右以速度 v 运动，导线内的任何电荷 q 都将受到一个力的作用，

$$F = qv \times B$$

$$\frac{F}{q} = v \times B$$

$$E = v \times B$$

这种电场与静电场是不同的，这种电场只有当电荷以速度 v 移动时才存在。如果以电荷为参考点，那么电荷以速度 v 向右运动就是磁场以速度 v 向左运动，于是电场 $E = v \times B$ 就是运动电荷周围产生的电场。又乘指出电场方向，电场强度的大小为

$$E = vB \sin \theta$$

此处 $\theta = 90^\circ$ ， $E = vB$ 。

对于匀强电场，我们有 $E = \frac{U}{d}$ ，对于我们研究的导线，感应产生的电场强度可以认为是匀强电场，我们用 ε 来表示导线两端 MN 之间的感应电动势，有

$$E = \frac{\varepsilon}{l}$$

$$\frac{\varepsilon}{l} = vB$$

$$\varepsilon = vBl$$

如果电路中的电阻为 R ， $I = \frac{\varepsilon}{R}$ 。

设导线向右运动的速度 $v = \frac{dx}{dt}$ ，则

$$\varepsilon = \frac{dx}{dt} Bl = \frac{Bl dx}{dt} = B \frac{dA}{dt}$$

我们假设电场是匀强电场得到上式，从 $v = \frac{dx}{dt}$ 是常量也验证了假设是正确的。

考虑到磁通量 $\Phi_M = B \cdot A$ ，对于匀强磁场，磁通量的变化只可能是面积的变化，因此

$d\Phi_M = B \cdot dA$ ， $\frac{d\Phi_M}{dt} = B \cdot \frac{dA}{dt}$ 。在上图中， B 与 dA 的方向夹角为 180° ，因此

$$\frac{d\Phi_M}{dt} = B \frac{dA}{dt} \cos 180^\circ = -B \frac{dA}{dt}$$

$$B \frac{dA}{dt} = -\frac{d\Phi_M}{dt}$$

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi_M}{dt}$$

上式就是法拉第电磁感应定律，即任何时候磁通量随时间的变化，将产生一个感应电动势。

磁通量的变化也可以由磁场的变化而来，即 $d\Phi_M = dB \cdot A$ ，一般情况下，磁通量的变化是由磁场变化和面积变化产生的，

$$d\Phi_M = B \cdot dA + A \cdot dB$$

因而

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi_M}{dt} = -B \cdot \frac{dA}{dt} - A \cdot \frac{dB}{dt}$$

这个形式的法拉第定律说明感应电动势要么由面积随时间的变化而磁场不变产生，要

么由磁场随时间变化而面积不变产生。由于是点积，因此磁场和电场都不变而只改变两者的夹角也可以改变磁通量从而产生感应电动势。

楞次定律

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi_M}{dt}$$

中的负号意味着感应电动势的方向始终与该感应电动势引起的电流方向相反。

反。

交流发电机

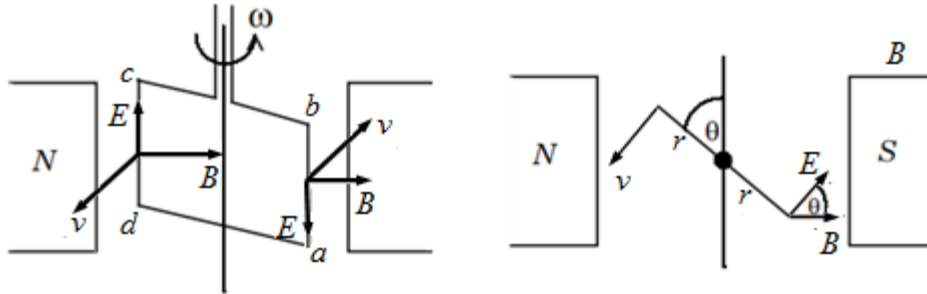


图 10.15

如图所示，线圈转动角速度为 ω ， ab 边的线速度为 v ， ab 边上产生的感应电场

$$E = v \times B$$

方向如图所示，大小

$$E = vB \sin \theta$$

θ 是速度 v 与磁感应强度 B 之间的夹角，也是线圈的转角， ab 边上产生的感应电场也表示为

$$E = \frac{\varepsilon}{l}$$

l 是 ab 的长度，则

$$\varepsilon_{ab} = vBl \sin \theta$$

同理可得

$$\varepsilon_{cd} = vBl \sin \theta, \varepsilon_{bc} = \varepsilon_{da} = 0$$

线圈中总的感应电动势

$$\varepsilon = \varepsilon_{ab} + \varepsilon_{cd}$$

$$\varepsilon = vBl \sin \theta + vBl \sin \theta$$

$$\varepsilon = 2vBl \sin \theta$$

$$v = \omega r, 2r = bc, A = 2rl, \theta = \omega t,$$

$$\varepsilon = 2vBl \sin \theta = 2\omega rBl \sin \theta$$

$$\varepsilon = \omega AB \sin \omega t$$

如果线圈连入电阻为 R 的电路，从线圈流到电路中的电流

$$i = \frac{\varepsilon}{R} = 2vBl \sin \theta = 2\omega rBl \sin \theta$$

$$i = \frac{\varepsilon}{R} = \frac{\varepsilon_{\max}}{R} \sin \omega t = i_{\max} \sin \omega t$$

交流发电机的结论也可以根据法拉第定律，以纯数学的方式得到，感应电动势

$$\begin{aligned}\varepsilon &= -\frac{d\Phi_M}{dt} \\ \varepsilon &= -\frac{d(BA \cos \theta)}{dt} \\ \varepsilon &= -BA \frac{d(\cos \theta)}{dt} = BA \sin \theta \frac{d\theta}{dt}\end{aligned}$$

考虑到 $\frac{d\theta}{dt} = \omega$, 有

$$\varepsilon = BA\omega \sin \theta$$

现实中我们希望获得非常大的感应电动势, 这可以通过增加线圈匝数的方法获得, 如果线圈有 2 匝, 感应电动势和感应电流会加倍, 如果有 10 匝, 就会增加 10 倍, 对于有 N 匝的线圈, 有

$$\varepsilon = NBA\omega \sin \theta$$

电势差

和重力做功与重力势能的变化类比, 在匀强电场中将电荷从 A 点移动到 B 点的过程中, 电场力所做的功等于 A 点的电势能减去 B 点的电势能, $W_{AB} = E_{PA} - E_{PB} = qEy$, A, B 两

点间的电势差 $U_A - U_B = \frac{W_{AB}}{q} = \frac{E_{PA} - E_{PB}}{q}$ 。

如果不是匀强电场, 电荷在电场中不同点受到的力的大小就不同。假如我们有 2 个点电荷, 我们希望将第 2 个电荷移向第 1 个电荷, 这个过程做功多少? 第 2 个电荷受到来自第一个电荷的库仑力为

$$F = k \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

这个力是随着距离的变化而变化的, 每一个 r 都对对应着一个不同的功, 我们的办法是将移动的路径细分为一系列小部分 $d\mathbf{l}$, 假设每一小部分上的力 F 为常量, 每一小部分做功

$$dW = Fd\mathbf{l}$$

总功为

$$W = \int dW = \int Fd\mathbf{l}$$

上面的功的计算是假设力的方向与位移方向同向, 通常情况下方向是不同的, 如图所示, 电场强度的大小和方向在路径上的不同点不同。

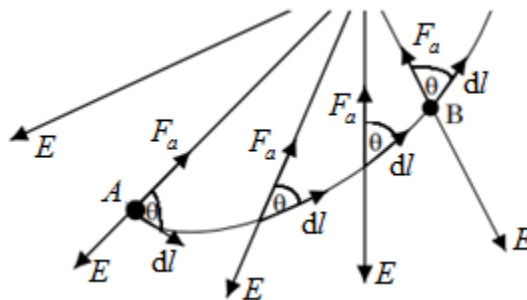


图 10.15

位于 A 点, 电荷量为 q 的点电荷正在外力 F_a 的作用下从 A 点移动到 B 点, 我们需要计算这个过程中需要做的功。

由于电场强度的大小和方向不恒定, 用外力 F_a 将电荷 q 从 A 点移到 B 点的过程中, F_a 是变力, 在 A 点附近的路径上的一小段 $d\mathbf{l}$ 距离上, 假设 F_a 不变, 则功

$$dW = F_a \cdot d\mathbf{l}$$

在下一个小段上所做的功也是 $dW = F_a \cdot dl$ ，不过力的大小会随着力 F_a 与 dl 之间的角度 θ 的变化而变化，总功

$$W = \int dW = \int F_a \cdot dl$$

路径上不同点处电势变化为

$$dU = \frac{dW}{q}$$

B 之间的电势变化量

$$\int_{U_A}^{U_B} dU = \int \frac{dW}{q} = \int \frac{F_a \cdot dl}{q}$$

但是外力 F_a 与电场力大小相等，方向相反， $F_a = -F_E$ ，所以

$$\int_{U_A}^{U_B} dU = U_B - U_A = -\int \frac{F_E \cdot dl}{q}$$

$$U_B - U_A = -\int \frac{qE \cdot dl}{q} = -\int E \cdot dl$$

$$U_B - U_A = -\int E \cdot dl$$

如果我们从 A 点开始，此处的电势为 U_A ，移动到 B 点，该处的电势为 U_B ，电势差 $U_A - U_B = \int E \cdot dl$ ，但是，如果我们到达 B 点后又返回 A 点，电势差又会是多少？

$$U_B - U_A = -\int E \cdot dl$$

$$U_A - U_B = \int E \cdot dl$$

则 $U_A - U_A = \oint E \cdot dl$ ，注意这里使用的积分号上多了一个圆圈，以表示积分是沿着一个闭合路径。有

$$\oint E \cdot dl = 0$$

上式是所有静电场的特征，说明静电场是保守场，意思是指在静电场中移动电荷所做的功与路径无关。但是对于感应电场却没有这种性质。如图所示，对于运动的电动势（MN 在运动，指其中的电动势），

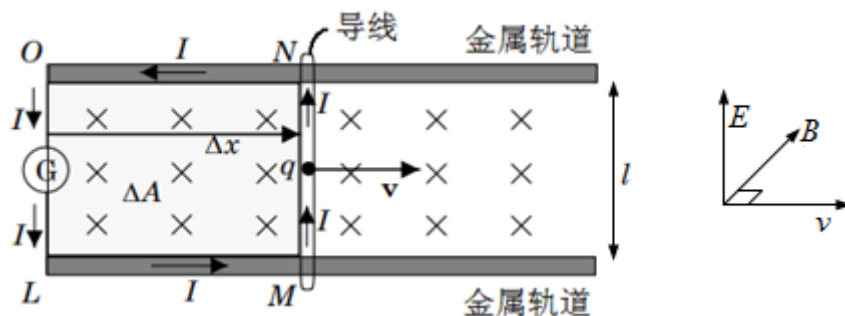


图 10.16

我们来计算环路 NMOLM 的积分 $E \cdot dl$ 。将其分为 MN 和 NOLM 两部分。

$$\oint E \cdot dl = \int_{MN} E \cdot dl + \int_{NOLM} E \cdot dl$$

没有电场沿着 NOLM 路径，而 MN 路径中的 E 是感应电场 $E = v \times B$ ，是由于导线在电场 B 中的运动而产生的，

$$\oint E \cdot dl = \int_{MN} (v \times B) \cdot dl + 0$$

$$\oint E \cdot dl = \int_{MN} (v \times B) \cdot dl = \int_{MN} vB \sin 90^\circ dl \cos 0^\circ = vBl$$

前面已经证明 $\varepsilon = vBl$ ，所以

$$\varepsilon = \oint E \cdot dl$$

上式说明了闭合线圈中产生的感应电动势等于感应电场沿线圈的积分。对于静电场，电场强度沿闭合路径的积分为 0，对于感应电场，也就是运动的电场，电场强度沿闭合路径的积分等于感应电动势，由于感应电场是运动的，而闭合路径不变，我们也可以认为是在变化的电场中，电场沿闭合路径的积分等于感应电动势。

我们已经证明法拉第定律可以写为

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi_M}{dt}$$

磁通量 $\Phi_M = B \cdot A$ 。此式是通过平面 A 的总的磁通量，但是对于一般情况，表面可以是任何形状，我们可以将表面细分为一系列微元 dA ，通过这些面积微元的磁通量

$$d\Phi_M = B \cdot dA$$

$$\Phi_M = \int d\Phi_M = \int B \cdot dA$$

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi_M}{dt} = -\frac{d}{dt} \int B \cdot dA$$

$$\oint E \cdot dl = -\frac{d}{dt} \int B \cdot dA$$

上式就是法拉第定律的积分形式。此式也是麦克斯韦方程组的第 4 个式子。

我们来看当磁感应强度随时间变化而产生感应电动势的情况。如图所示，固定 MN，磁感应强度由 0 增加到 0.5 T。

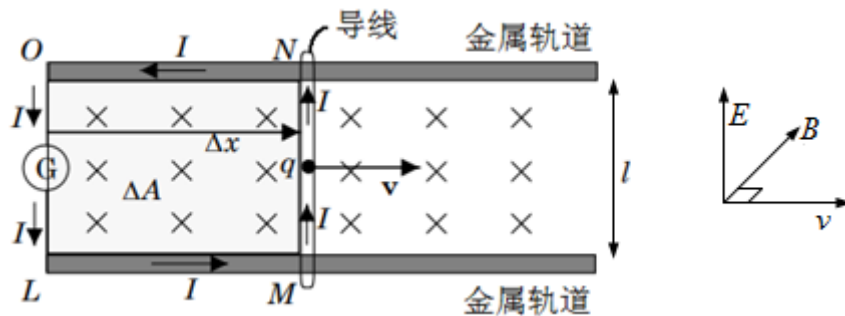


图 10.17

根据法拉第定律，有

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi_M}{dt} = -B \cdot \frac{dA}{dt} - A \cdot \frac{dB}{dt}$$

$$\varepsilon = -A \cdot \frac{dB}{dt}$$

$dB = B_f - B_i$ ，由于 $B_i = 0$ ， dB 与 B_f 同向，垂直于纸面向里，从而 A 与 dB 的夹角为 180° ，

$$\varepsilon = -A \frac{dB}{dt} \cos 180^\circ = A \frac{dB}{dt}$$

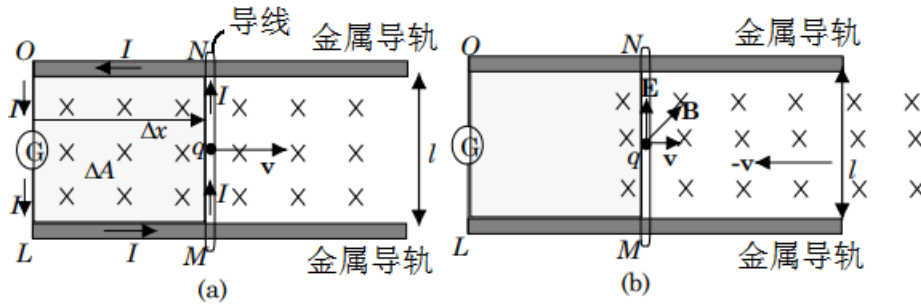


图 10.18

如图所示，导线 MN 在匀强磁场中以速度 v 向右运动，导体中产生的感应电场大小

$$E = vB \sin \theta$$

由感应电场引起的感应电动势由 $E = \frac{\mathcal{E}}{l}$ 计算，注意，感应电场和感应电动势都是由于 MN

的运动产生的，然而，导体 MN 在匀强磁场中以速度 v 向右运动和导体静止而匀强磁场以速度 v 向左运动之间有什么不同呢？稍加思考我们就可以明白，两者的结果是相同的，过程中最重要的，是导体与匀强磁场之间发生了相对运动。假如导体静止而匀强磁场向左运动经过导体，则静止的导体中就会发现有感应电场，感应电场在 M、N 之间引起感应电动势，于是就通过电流计 G 看到了电流。

现在，如果导线 MN 的电阻增加，通过它的电流将减小。如果导线的电阻增加到无穷大，导线中将没有电流通过，但是感应电场以及与其联系在一起的感应电动势依然存在。如果电阻无穷大，那么 MN 不再是导体，而是绝缘体。实际上，如果 MN 用木头代替，磁场依然由右向左运动，木头内依然会有感应电场，此时当然没有电流流过木头。假如木头不用木头，中间完全是空气间隔，空气依然像绝缘体一样，如果这个匀强磁场依然通过空气间隔以速度 v 相对向左运动，那么同样会在空气间隔内产生感应电场。

根据法拉第定律

$$\oint E \cdot dl = -\frac{d}{dt} \int B \cdot dA$$

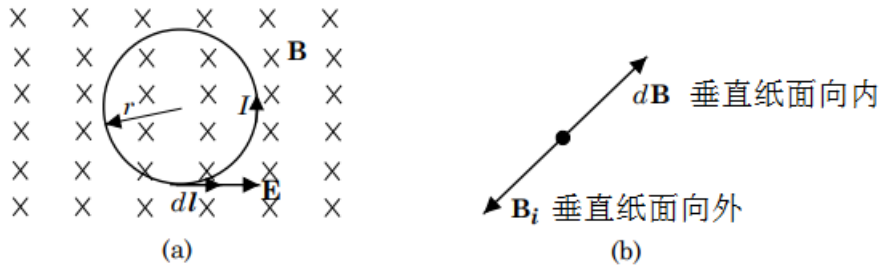


图 10.19

考虑图中所示线圈，磁场强度的方向垂直纸面向里，大小随着时间增加，从而 dB 的方向也垂直纸面向里，变化的磁场感应产生于线圈中的电流感应产生的磁场会阻碍原来磁场的变化，因此，感应磁场 B_i 的方向垂直于纸面向外，线圈中感应电流的方向为逆时针方向，因为电荷（正电荷）的运动方向与电场方向同向，线圈中必定有感应电场 E ，方向与线圈相切，从而 E 与 dl 同向，

$$\oint E \cdot dl = \oint Edl \cos 0^\circ = \oint Edl$$

由于对称性，可知 E 在各点处的大小相等，从而

$$\oint E \cdot dl = E \oint dl$$

$$\oint E \cdot dl = E(2\pi r)$$

$$E(2\pi r) = -\frac{d}{dt} \int B \cdot dA = -\frac{dB}{dt} A \cos \theta = -\frac{dB}{dt} A \cos 180^\circ$$

$$E(2\pi r) = A \frac{dB}{dt}$$

$$E = \frac{A}{2\pi r} \frac{dB}{dt}$$

$$E = \frac{\pi r^2}{2\pi r} \frac{dB}{dt}$$

$$E = \frac{r}{2} \frac{dB}{dt}$$

我们说，随时间变化的磁场在线圈中感应出电场 E ， r 是线圈半径，为常量。于是我们有

$$E = \frac{r}{2} \frac{dB}{dt}$$

$$B = \frac{u_0 \varepsilon_0 R^2}{2r} \frac{dE}{dt}$$

两式表明变化的磁场会感应出电场，变化的电场也会感应出磁场，现在，描述电磁波现象的 4 个麦克斯韦方程组的积分形式已经全部给出，它们是：

$$\text{电场的高斯定律 } \Phi_E = \oint E \cdot dA = \frac{q}{\varepsilon_0}$$

$$\text{磁场的高斯定律 } \Phi_M = \oint B \cdot dA = 0$$

$$\text{安培定律 } \oint B \cdot dl = u_0 I_C + u_0 \varepsilon_0 \frac{d\Phi_E}{dt}$$

$$\text{法拉第定律 } \oint E \cdot dl = -\frac{d\Phi_M}{dt}$$

接下来研究电磁波在空间中的传播，也就是说，空间中有电磁波的传播，而不是说空间中有电荷 q ，从而根据电场的高斯定律有 $\Phi_E = \oint E \cdot dA = \frac{q}{\varepsilon_0}$ ，对于有波的空间，里面只有

波动，空间中的沿任意曲面，流入和流出的场线（电场线磁场线）相等，从而积分为 0，也就是不存在电荷，电流密度 J 也等于 0，因此，积分形式的麦克斯韦方程组在没有电荷（charge-free）的空间写为

$$\text{电场的高斯定律 } \Phi_E = \oint E \cdot dA = 0$$

$$\text{磁场的高斯定律 } \Phi_M = \oint B \cdot dA = 0$$

$$\text{安培定律 } \oint B \cdot dl = u_0 \varepsilon_0 \frac{d\Phi_E}{dt}$$

$$\text{法拉第定律 } \oint E \cdot dl = -\frac{d\Phi_M}{dt}$$

1.2 两式说明，在没有电荷的空间，所有电场和磁场都是连续的，电场不开始或结束于任何电荷，安培定律告诉我们，变化的电场产生磁场，法拉第定律说明变化的磁场产生电场，随时间变化的电场产生磁场和随时间变化的磁场产生电场这个事实提示我们，在空旷的空间传播电磁波是有可能的。

接下来我们通过麦克斯韦方程组中的方程 3 和方程 4 分析理解电磁扰动（变化的电场产生磁场，变化的磁场产生电场）如何形成电磁波并在空间传播。

我们在前面说过，导线 MN 在匀强磁场中以速 v 向右运动，导体中产生的感应电场大小为

$$E = vB \sin \theta$$

由感应电场引起的感应电动势由 $E = \frac{\varepsilon}{l}$ 计算，注意，感应电场和感应电动势都是由于 MN 的运动产生的，然而，导体 MN 在匀强磁场中以速度 v 向右运动和导体静止而匀强磁场以速度 v 向左运动之间有什么不同呢？稍加思考我们就可以明白，两者的结果是相同的，过程中最重要的，是导体与匀强磁场之间发生了相对运动。假如导体静止而匀强磁场向左运动经过导体，则静止的导体中就会发现有感应电场，感应电场在 M,N 之间引起感应电动势，于是就通过电流计 G 看到了电流。

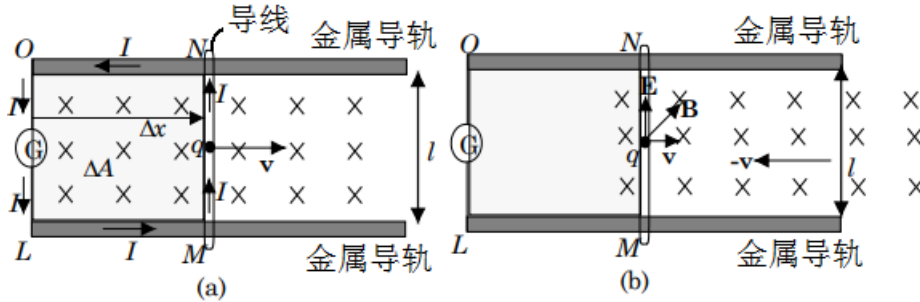


图 10.20

上面有一个非常重要的思想，就是**匀强磁场的运动**，也就是场的运动传播。由于很容易实现变化的电场，比如 LC 电路、上面介绍的电偶极子。因此，我们来看电场的变化如何产生磁场。如图所示，当竖直向上的电场从 0 增大时，根据安培环路定律，在其周围的空间将产生从 0 开始增大的磁场，随着电场的大小和方向的变化，周围相应地感应出变化的磁场，我们在池塘中一点使水面振动，握着绳子一端使其上下振动，以及使空间中某一位置处的音叉振动，就会有水波，绳波和声波向周围传播开去，那么电容器或电偶极子中电场的变化（振荡，振动）以及因此在电容器或电偶极子周围产生的电场和磁场变化（振荡，振动）会不会也以波动的形式传播出去？

假设电磁场像波一样能够传播，我们来计算电磁波的波速。

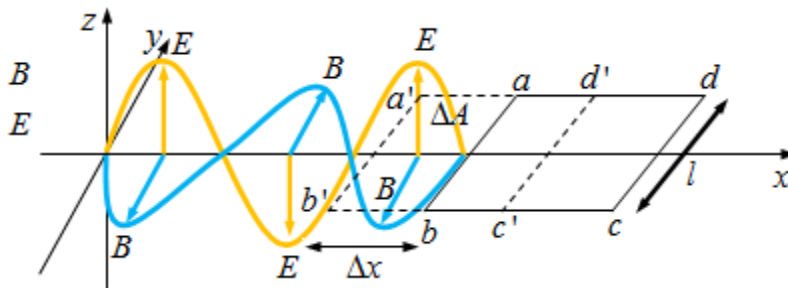


图 10.21

如图所示，考虑电磁波向右传播，某一时刻，波刚刚开始通过线圈 $abcd$ ，虽然电磁波向右传播，我们为了方便分析，可以认为电磁波静止，线圈 $abcd$ 以同样的速度 v 向左运动， dt 时间内线圈运动的距离为 dx ，移动到了 $a'b'c'd'$ ，随着线圈的移动，穿过线圈的电通量随时间发生变化，我们假设线圈的电阻无穷大，从而传导电流 I_C 为 0，只有位移电流，根据安培环路定律，有

$$\oint B \cdot dl = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{d\Phi_E}{dt}$$

$$\frac{d\Phi_E}{dt} = EdA \cos \theta = EdA \cos 0^\circ = EdA$$

$$dA = l dx$$

$$\oint B \cdot dl = \mu_0 \varepsilon_0 E \frac{dA}{dt} = \mu_0 \varepsilon_0 E l \frac{dx}{dt} = \mu_0 \varepsilon_0 E l \frac{v dt}{dt} = \mu_0 \varepsilon_0 E l v$$

$$\oint B \cdot dl = \int_{ab} B \cdot dl + \int_{bc} B \cdot dl + \int_{cd} B \cdot dl + \int_{da} B \cdot dl = Bl$$

$$Bl = \mu_0 \varepsilon_0 E l v$$

$$B = \mu_0 \epsilon_0 E v$$

$$E = v B$$

$$B = \mu_0 \epsilon_0 v^2 B$$

$$1 = \mu_0 \epsilon_0 v^2$$

$$v = \sqrt{\frac{1}{\mu_0 \epsilon_0}} = \sqrt{\frac{1}{(4\pi \times 10^{-7} \text{ Tm/A})(8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2)}} \approx 3.00 \times 10^8 \text{ m/s}$$

这个速度与实际测量的光速十分接近，这个结果使麦克斯韦认为光是某种波长和频率的电磁波，我们用 c 表示光速，则 $E = vB$ 改为 $E = cB$ ，

$$c = \sqrt{\frac{1}{\mu_0 \epsilon_0}}$$

赫兹在柏林大学随赫尔姆霍兹学物理时，受赫尔姆霍兹之鼓励研究麦克斯韦电磁理论，依照麦克斯韦理论，电扰动能辐射电磁波。赫兹将一感应线圈的两端接于产生器（ $c c$ ）两铜棒上。当感应线圈的电流突然中断时，其感应高电压使电火花隙（ s ）之间产生火花。瞬间后，电荷便经由电火花隙在锌板（ $c c$ ）间振荡，频率高达数百万周。由麦克斯韦理论，此火花应产生电磁波，于是赫兹设计了一简单的检波器来探测此电磁波。他将一小段导线弯成圆形，线的两端点间留有微小火花隙。因电磁波应在此小线圈上产生感应电压，而使电火花隙产生火花。所以他坐在一暗室内，检波器距振荡器 10 米远，结果他发现检波器的电火花隙间确有小火花产生。赫兹在暗室远端的墙壁上覆有可反射电波的锌板，入射波与反射波重叠应产生驻波，他也以检波器在距振荡器不同距离处侦测加以证实。赫兹先求出振荡器的频率，又以检波器量得驻波的波长，二者乘积即电磁波的传播速度。正如麦克斯韦预测的一样。电磁波传播的速度等于光速。1888 年，赫兹的实验成功了，而麦克斯韦理论也因此获得了无上的光彩。赫兹在实验时曾指出，电磁波可以被反射、折射和如同可见光、热波一样的被偏振。由他的振荡器所发出的电磁波是平面偏振波，其电场平行于振荡器的导线，而磁场垂直于电场，且两者均垂直传播方向。1889 年在一次著名的演说中，赫兹明确的指出，光是一种电磁现象。

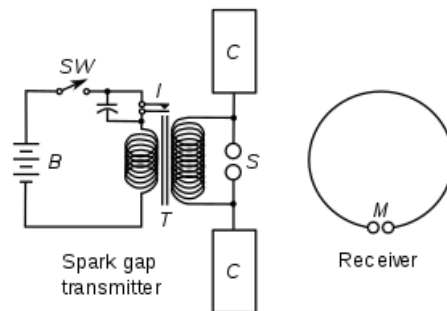


图 10.22

磁场能

对于任意一个电感，通交流电时，某一瞬间的感生电动势大小 $\varepsilon = L \frac{di}{dt}$ ，电感吸收的功率 $P = \varepsilon i = Li \frac{di}{dt}$ ，电感对电流有阻碍作用，设电流从 0 增加到 I 所需时间为 t ，通过积分，可以求出此过程中存储于电感的总磁场能

$$U = \int_0^t P dt' = \int_0^t Li \frac{di}{dt'} dt' = L \int_0^I i di = \frac{1}{2} LI^2$$

根据安培定律 $\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \mu_0 I$ ，电感轴线上的磁感应强度大小 $B = \mu_0 nI = \mu_0 \frac{N}{l} I$

($\frac{N}{l} = n$)，设电感长度为 l ，感生电动势 $\varepsilon = -N \frac{\Delta\Phi}{\Delta t} = -NA \frac{\Delta B}{\Delta t}$ ，则

$$\varepsilon = -NA \frac{\Delta B}{\Delta t} = -NA \frac{\mu_0 N \Delta I}{\Delta t} = -\frac{\mu_0 N^2 A \Delta I}{\Delta t}, \text{ 而 } \varepsilon = -L \frac{\Delta I}{\Delta t}, \text{ 得 } L = \mu_0 N^2 A = \mu_0 n^2 l A,$$

则

$$U = \frac{1}{2} LI^2 = \frac{1}{2} \mu_0 n^2 l A \frac{B^2}{\mu_0^2 n^2} = \frac{1}{2} \frac{B^2}{\mu_0} l A$$

磁场强度的密度

$$u_B = \frac{U}{V} = \frac{\frac{1}{2} \frac{B^2}{\mu_0} l A}{l A} = \frac{1}{2} \frac{B^2}{\mu_0}$$

电磁波的能量密度是电场和磁场之和，

$$u = u_E + u_B = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2 + \frac{B^2}{2\mu_0}$$

又由 $E = cB$ ，得

$$u = u_E + u_B = \varepsilon_0 E^2$$

电磁波将能量从一个地方传递到另一个地方，我们可以用垂直于电磁波传播方向的单位横截面积上单位时间内通过的能量来描述这种能量传递。

设有面积为 A 的垂直于电磁波传播方向的平面， $t = 0$ 时波前恰好与平面重合， dt 时间后波前进的距离为 $dx = cdt$ ，在 $dV = Acdt$ 体积内，电磁波的能量为

$$dU = udV = \varepsilon_0 E^2 Acdt$$

单位时间内通过垂直于传播方向的单位面积的能量为

$$S = \frac{1}{A} \frac{dU}{dt} = \varepsilon_0 c E^2$$

由 $c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$ ，得

$$S = \frac{\varepsilon_0 E^2}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} E^2 = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} c B E = \frac{B E}{\mu_0}$$

用向量表示为

$$\vec{S} = \frac{1}{\mu_0} \vec{E} \times \vec{B}$$

称 \vec{S} 为波印廷向量。由于电场和磁场随时间变化，是时间的函数，因此波印廷向量在任何一个点也是时间的函数，而且典型的电磁波的频率非常高，波印廷向量随时间的变化非常快以至于最好是看它的平均值，这个平均值称为电磁辐射在该点的强度。对于正弦波，

$$\begin{aligned} \vec{S}(x, t) &= \frac{1}{\mu_0} \vec{E}(x, t) \times \vec{B}(x, t) \\ &= \frac{1}{\mu_0} \left[\hat{j} E_{\max} \cos(kx - \omega t) \right] \times \left[\hat{k} B_{\max} \cos(kx - \omega t) \right] \\ &= \frac{1}{\mu_0} \hat{i} E_{\max} B_{\max} \cos^2(kx - \omega t) \\ &= \frac{1}{2\mu_0} \hat{i} E_{\max} B_{\max} [1 + \cos 2(kx - \omega t)] \end{aligned}$$

$\cos 2(kx - \omega t)$ 在一个周期内的平均值为 0, 因此

$$\vec{S}_{av}(x, t) = \frac{1}{2\mu_0} \hat{i} E_{\max} B_{\max}$$

由 $E_{\max} = cB_{\max}$, $\epsilon_0\mu_0 = 1/c^2$, 正弦波的强度

$$I = S_{av} = \frac{E_{\max} B_{\max}}{2\mu_0} = \frac{E_{\max}^2}{2\mu_0 c} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_{\max}^2 = \frac{1}{2} c \epsilon_0 E_{\max}^2$$

第十一章、梯度，散度和旋度 麦克斯韦方程组的微分形式

梯度

如果函数 $f(x, y, z)$ 在点 (x_0, y_0, z_0) 可微分, 那么函数在该点沿任一方向 l 的方向导数存在, 且有

$$\left. \frac{\partial f}{\partial l} \right|_{(x_0, y_0, z_0)} = f_x(x_0, y_0, z_0) \cos \alpha + f_y(x_0, y_0, z_0) \cos \beta + f_z(x_0, y_0, z_0) \cos \gamma$$

其中 $\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma$ 是方向 l 的方向余弦. (沿 l 方向的单位向量在 x, y, z 轴方向的投影)

称 $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} i + \frac{\partial}{\partial y} j + \frac{\partial}{\partial z} k$, 记为 grad 为 (三维) 向量微分算子或 Nabla 算子,

$$\text{grad} f(x_0, y_0, z_0) = \nabla f(x_0, y_0, z_0) = f_x(x_0, y_0, z_0) i + f_y(x_0, y_0, z_0) j + f_z(x_0, y_0, z_0) k$$

为函数 $f(x, y, z)$ 在点 (x_0, y_0, z_0) 的梯度。

则有

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f}{\partial l} \right|_{(x_0, y_0, z_0)} &= f_x(x_0, y_0, z_0) \cos \alpha + f_y(x_0, y_0, z_0) \cos \beta + f_z(x_0, y_0, z_0) \cos \gamma = \text{grad} f(x_0, y_0, z_0) \cdot e_l \\ &= |\text{grad} f(x_0, y_0, z_0)| \cos \theta \end{aligned}$$

当 $\theta = 0$ 时, 即方向 e_l 与梯度 $\text{grad} f(x_0, y_0, z_0)$ 的方向相同时, 函数 $f(x, y, z)$ 增加最快。

此时函数在这个方向上的导数达到最大值, 这个最大值就是 $\text{grad} f(x_0, y_0, z_0)$ 的模。

散度

设向量值函数

$$f(x, y, z) = P(x, y, z) i + Q(x, y, z) j + R(x, y, z) k$$

它在任意一点处的散度定义为

$$\text{div} f(x, y, z) = \nabla \cdot f = \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z}$$

散度的意义

我们来考虑一个水流的向量场 $a(r)$, 该向量的模等于单位时间内通过垂直于向量 $a(r)$ 的单位面积的水的质量。在向量场中取一微小体积 dV , 现在来求流入和流出 dV 的水的净质量。作为特例, 我们考虑空间直角坐标系中的微小体积 $dV = dx dy dz$ 。

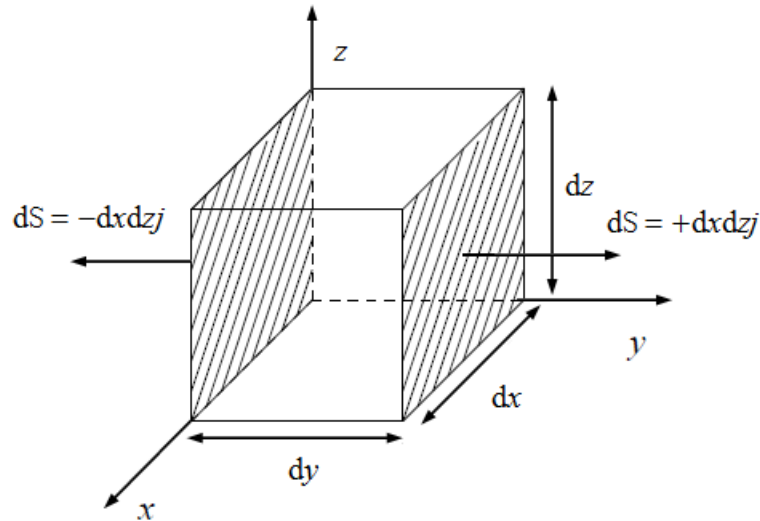


图 11.1

首先来看垂直于 y 轴并面向 y 轴负半轴方向的面积 $dzdx$ ， $dS = -dzdxj$ ，向量 $a(r)$ 垂直于该面积元的分量是 $a(r) \cdot j = a_y$ ，方向沿 y 轴正向，通过该面积元流出去的水的质量

$$a(r) \cdot dS = -a_y dzdx$$

同理，与它正对面的面积元上流出去的水的质量为

$$a(r) \cdot dS = a_y dzdx$$

还要考虑到沿 y 轴正向增加的量 $a_y dy dz dx$ ，所以从这两个面积元流出去的总质量是

$$-a_y dzdx + a_y dzdx + a_y dy dz dx = a_y dy dz dx$$

$a(r) = a_x i + a_y j + a_z k$ ， a_y 是水流的向量场 $a(r)$ 在 y 轴方向的分量，这个量沿 y 轴的偏

导数乘以 dy 就是水流在 dy 长度上的量，所以 $a_y dy = \frac{\partial a_y}{\partial y} dy$

$$a_y = \frac{\partial a_y}{\partial y}$$

所以这两个面的净流量为

$$a_y dy = \frac{\partial a_y}{\partial y} dy dz dx = \frac{\partial a_y}{\partial y} dV$$

各个面的净流量加起来就是总的净流量

$$\left(\frac{\partial a_x}{\partial x} + \frac{\partial a_y}{\partial y} + \frac{\partial a_z}{\partial z} \right) dV = \nabla \cdot a dV$$

则

$$\frac{\partial a_x}{\partial x} + \frac{\partial a_y}{\partial y} + \frac{\partial a_z}{\partial z} = \nabla \cdot a$$

由于 $dV = dx dy dz$ 是无穷小量，上式表示向量场 $a(r)$ 内某一点处单位体积内流出来的水的质量，称

$$\frac{\partial a_x}{\partial x} + \frac{\partial a_y}{\partial y} + \frac{\partial a_z}{\partial z} = \nabla \cdot a$$

为向量场 $a(r)$ 内任意一点的散度（因为是从某一点散出来水），整个向量场的散度之和等于沿体积 v 的边界面的面积分（可以从电通量的概念来理解），

$$\iiint_v \left(\frac{\partial a_x}{\partial x} + \frac{\partial a_y}{\partial y} + \frac{\partial a_z}{\partial z} \right) dV = \iint_\Sigma a(r) \cdot ndS$$

旋度

设向量场 $a = a_x i + a_y j + a_z k$ ，它的旋度

$$\begin{aligned} \text{curl}(a) &= \text{rot } a = \nabla \times a \\ &= \begin{vmatrix} i & j & k \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ a_x & a_y & a_z \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial a_z}{\partial y} - \frac{\partial a_y}{\partial z} \right) i + \left(\frac{\partial a_x}{\partial z} - \frac{\partial a_z}{\partial x} \right) j + \left(\frac{\partial a_y}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial y} \right) k \end{aligned}$$

对向量 $a = -yi + xj$ ，

$$a\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{2}i + \frac{1}{2}j$$

$$a\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}i + \frac{1}{2}j$$

$$a\left(\frac{3}{2}, -\frac{1}{4}\right) = -\frac{1}{4}i + \frac{3}{2}j$$

在点 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ 作出向量 $-\frac{1}{2}i + \frac{1}{2}j$ ，在点 $\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$ 作出向量 $\frac{1}{2}i + \frac{1}{2}j$ ，得向量场

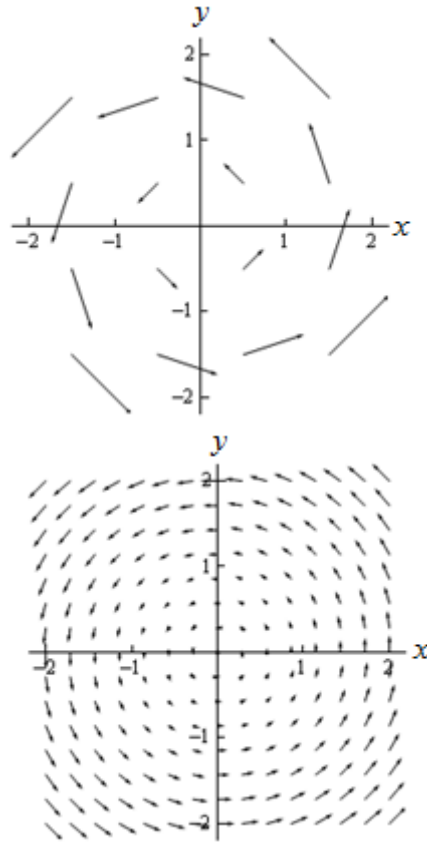


图 11.2

旋度

$$\nabla \times a = 0i + 0j + \left(\frac{\partial x}{\partial x} - \frac{\partial(-y)}{\partial y} \right) k = 2k$$

我们来计算向量场 a 沿小矩形 $dx dy$ 正方向（逆时针方向）的曲线积分

$$\oint_C a \cdot dr$$

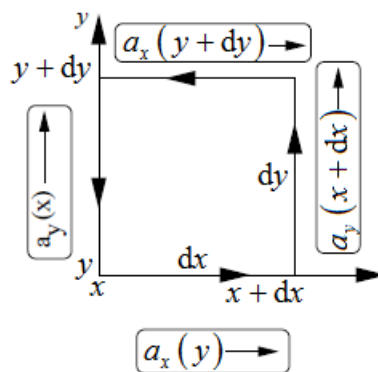


图 11.3

向量场 a 在底部和上部沿 x 轴方向的分量为

$$a_x(y) \text{ 和 } a_x(y+dy) = a_x(y) + \frac{\partial a_x}{\partial y} dy$$

向量场 a 在左右沿 y 轴方向的分量为

$$a_y(x) \text{ 和 } a_y(x+dx) = a_y(x) + \frac{\partial a_y}{\partial x} dx$$

则在向量场 a 中任意一点处微小线圈沿正方向（逆时针）的线积分

$$\begin{aligned} dC &= \\ & a_x(y)dx + a_y(x+dx)dy - a_x(y+dy)dx - a_y(x)dy \\ &= \\ & a_x(y)dx + \left(a_y(x) + \frac{\partial a_y}{\partial x} dx \right) dy - \left(a_x(y) + \frac{\partial a_x}{\partial y} dy \right) dx - a_y(x)dy \\ &= \\ & a_x(y)dx + a_y(x)dy + \frac{\partial a_y}{\partial x} dx dy - a_x(y)dx - \frac{\partial a_x}{\partial y} dx dy - a_y(x)dy \\ &= \frac{\partial a_y}{\partial x} dx dy - \frac{\partial a_x}{\partial y} dx dy = \left(\frac{\partial a_y}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial y} \right) dx dy = (\nabla \times a) \cdot dS \end{aligned}$$

$dS = dx dy k$,

$$\oint_C a \cdot dr = \int dC = \iint_{\Sigma} (\nabla \times a) \cdot dS$$

（可见这可以直接推导出线积分等于面积分。）

$$\nabla \times a = \lim_{A \rightarrow 0} \frac{1}{|A|} \oint_C a \cdot dr$$

由此可见，旋度表示向量场中任意一点的环流密度。

微小圆环

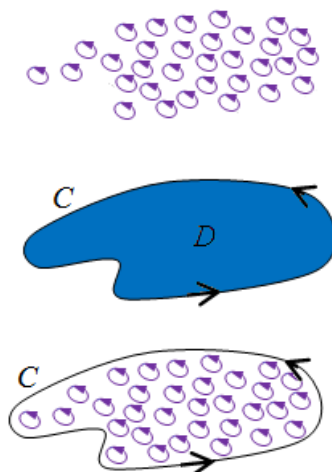


图 11.4

旋度还有另一种解释

在空间给定向量场 \vec{F} 和一个有方向的线圈 C ，线积分

$$\oint_C \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

称为沿线圈 C 的环流量。若 \vec{F} 是流体的速度场， C 是流体中的一个线圈，当我们推动一颗串在线圈上的小珠子移动时，流体可能会起到阻碍或帮助推动的作用，线积分就是将速度沿线圈 C 各点切线方向的分量与沿线圈曲线方向的位移之积累加。在某一点，如果速度沿切线方向的分量与位移方向相同，则对线积分的贡献是正的，这相当于流体的流动帮助我们推动小珠子；如果某一点的速度沿切线方向的分量与该点的位移方向相反，则对线积分的贡献是负的，则相当于流体的流动阻碍我们推动小珠子，线积分计算的是流体对推动小珠子的净帮助作用。因此环流是用来计算我们沿线圈方向推动小珠子时流体的帮助作用大小的。如果环流为正，流体的作用就是帮助，负则是阻碍。

在向量场 \vec{F} 中的某一点 P ，想象有一个非常小且平的含 P 的区域（例如一个小矩形或一个小圆盘），我们用 ΔD 表示这个平面区域。用 $\Delta \vec{A}$ 表示 ΔD 的面积向量（具有正方向的平面）， ΔC 为 ΔD 的边界曲线，其方向符合右手螺旋定则。

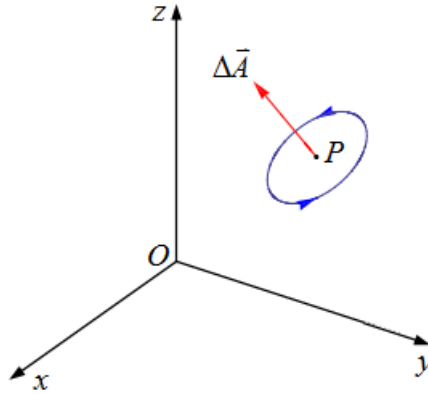


图 11.5

当我们使边界曲线 ΔC 缩小到点 P 时， ΔA 和环流量 $\oint_C \vec{F} \cdot d\vec{r}$ 都将趋于 0，但是

$$\lim_{\Delta C \rightarrow P} \frac{\oint_C \vec{F} \cdot d\vec{r}}{\Delta A}$$

可能存在，如果存在，我们称之为环流密度，也就是单位面积的环流量。我们将向量场 \vec{F} 的环流密度定义为向量场 \vec{F} 的旋度。向量场 \vec{F} 的旋度是有方向的，其方向满足右手定则。在空间直角坐标系中，向量场 \vec{F} 的旋度沿某一坐标轴方向 \hat{n} 的分量为

$$(\text{curl } \vec{F}) \cdot \hat{n} = \lim_{\Delta C \rightarrow P} \frac{\oint_C \vec{F} \cdot d\vec{r}}{\Delta A}$$

在流体中，我们可以将旋度（环流密度）认为是一个非常小的漩涡。想象有一个很小的桨轮固定在流体中的一点，桨轮的方向为沿轴向指向 \hat{p} ，轮叶垂直于轴向。绕着非常小的

线圈(相当于非常小的漩涡)的非零的环流量 $\oint_C \vec{F} \cdot d\vec{r}$ 将使桨轮旋转。沿 \hat{p} 方向的向量场 \vec{F} 的旋度正比于桨轮的转速, 正的旋转方向是指沿着桨轮的轴向 \hat{p} 向下看时的逆时针方向。

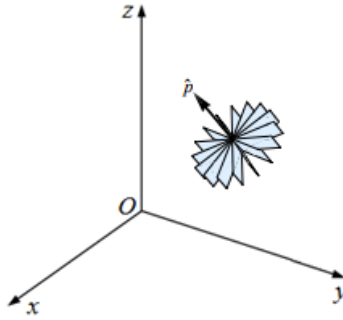


图 11.6

用环流密度的定义计算旋度很困难, 我们用空间直角坐标系中的偏导数来计算。在空间直角坐标系中, 有向量场

$$\vec{F}(x, y, z) = P(x, y, z)\hat{i} + Q(x, y, z)\hat{j} + R(x, y, z)\hat{k}$$

\vec{F} 的旋度可以表示为

$$\text{curl } \vec{F} = (\text{curl } \vec{F})\hat{i} + (\text{curl } \vec{F})\hat{j} + (\text{curl } \vec{F})\hat{k}$$

令 ΔD 为平行于 xOy 面的一个小矩形, $\Delta \vec{A} = \Delta A \hat{k}$,

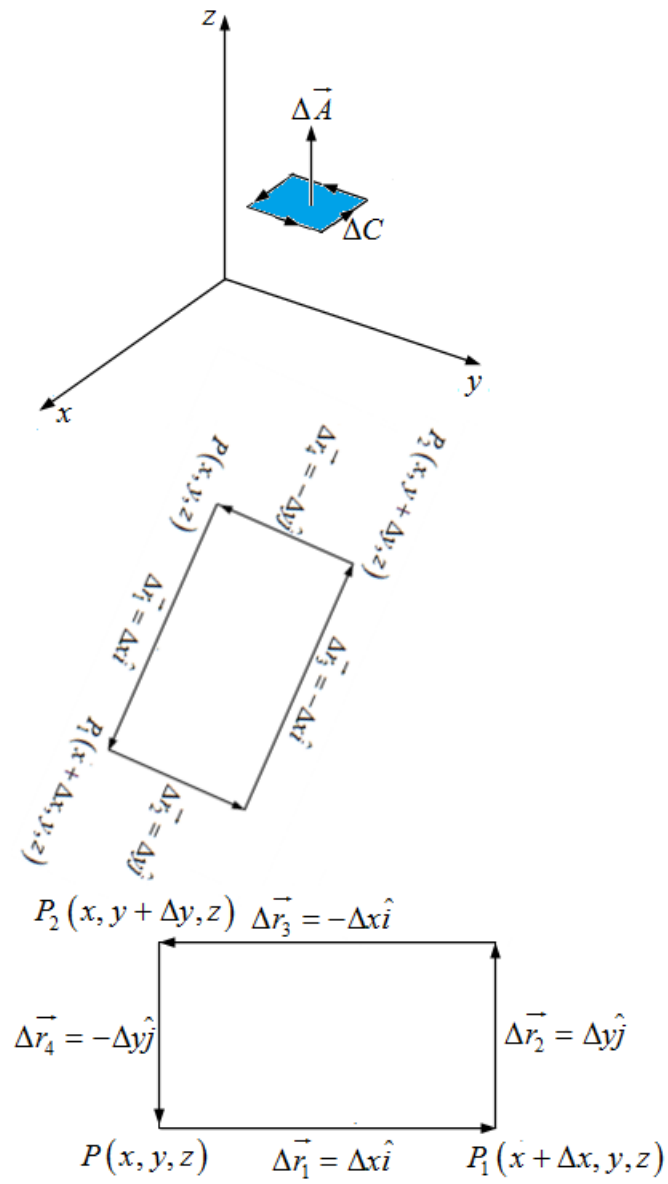


图 11.7

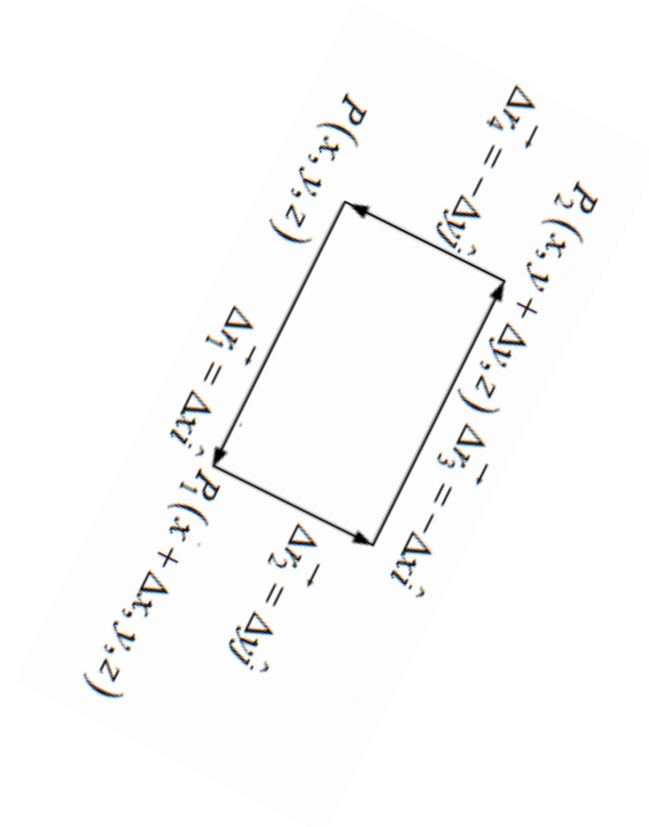


图 11.8

俯视时， ΔC 的方向就是逆时针的， $P(x, y, z)$ 为矩形的一个顶点，小矩形的面积为

$\Delta A = \Delta x \Delta y$ 。我们用线积分

$$\oint_{\Delta C} \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

来计算这个小矩形的环流量。

$$\oint_{\Delta C} \vec{F} \cdot d\vec{r} \approx \vec{F}(P) \cdot \Delta\vec{r}_1 + \vec{F}(P_1) \cdot \Delta\vec{r}_2 + \vec{F}(P_2) \cdot \Delta\vec{r}_3 + \vec{F}(P) \cdot \Delta\vec{r}_4$$

我们有

$$\vec{F}(P) \cdot \Delta\vec{r}_1 = (P(x, y, z)\hat{i} + Q(x, y, z)\hat{j} + R(x, y, z)\hat{k}) \cdot \Delta x \hat{i} = P(x, y, z) \Delta x$$

$$\vec{F}(P) \cdot \Delta\vec{r}_1 = (P(x, y, z)\hat{i} + Q(x, y, z)\hat{j} + R(x, y, z)\hat{k}) \cdot \Delta x \hat{i}$$

$$\Delta\vec{r}_2 = \Delta y \hat{j}, \vec{F}(P_1) \cdot \Delta\vec{r}_2 = Q(x + \Delta x, y, z) \Delta y$$

$$\Delta\vec{r}_3 = -\Delta x \hat{i}, \vec{F}(P_2) \cdot \Delta\vec{r}_3 = -P(x, y + \Delta y, z) \Delta x$$

$$\Delta\vec{r}_4 = -\Delta y \hat{j}, \vec{F}(P) \cdot \Delta\vec{r}_4 = -Q(x, y, z) \Delta y$$

$$\begin{aligned} \oint_{\Delta C} \vec{F} \cdot d\vec{r} &\approx \vec{F}(P) \cdot \Delta\vec{r}_1 + \vec{F}(P_1) \cdot \Delta\vec{r}_2 + \vec{F}(P_2) \cdot \Delta\vec{r}_3 + \vec{F}(P) \cdot \Delta\vec{r}_4 \\ &= P(x, y, z) \Delta x + Q(x + \Delta x, y, z) \Delta y - P(x, y + \Delta y, z) \Delta x - Q(x, y, z) \Delta y \\ &= [P(x, y, z) - P(x, y + \Delta y, z)] \Delta x + [Q(x + \Delta x, y, z) - Q(x, y, z)] \Delta y \end{aligned}$$

$$\frac{\oint_{\Delta C} \vec{F} \cdot d\vec{r}}{\Delta A} = \frac{\{ [P(x, y, z) - P(x, y + \Delta y, z)] \Delta x + [Q(x + \Delta x, y, z) - Q(x, y, z)] \Delta y \}}{\Delta x \Delta y}$$

$$= \frac{\{ [Q(x + \Delta x, y, z) - Q(x, y, z)] \Delta y - [P(x, y + \Delta y, z) - P(x, y, z)] \Delta x \}}{\Delta x \Delta y}$$

$$= \frac{[Q(x + \Delta x, y, z) - Q(x, y, z)] \Delta y}{\Delta x} - \frac{[P(x, y + \Delta y, z) - P(x, y, z)] \Delta x}{\Delta y}$$

$$\oint_{\Delta C} \vec{F} \cdot d\vec{r} = \left\{ \frac{[Q(x + \Delta x, y, z) - Q(x, y, z)] \Delta y}{\Delta x} - \frac{[P(x, y + \Delta y, z) - P(x, y, z)] \Delta x}{\Delta y} \right\} \Delta A$$

当 ΔC 缩小至 P 点时, 有

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta x, \Delta y \rightarrow 0} \frac{\oint_{\Delta C} \vec{F} \cdot d\vec{r}}{\Delta A} &= \lim_{\Delta x, \Delta y \rightarrow 0} (f) = \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial x} \\ f &= \frac{[Q(x + \Delta x, y, z) - Q(x, y, z)] \Delta y}{\Delta x} - \frac{[P(x, y + \Delta y, z) - P(x, y, z)] \Delta x}{\Delta y} \end{aligned}$$

同理可以计算

P 点处平行于 yOz 面无限小的循环线圈 (P 点处) 的环流量为 $\frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial z}$

P 点处平行于 zOx 面无限小的循环线圈 (P 点处) 的环流量为 $\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial x}$

则

$$\text{curl } \vec{F} = \left(\frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial z} \right) \hat{i} + \left(\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial x} \right) \hat{j} + \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) \hat{k}$$

在高等数学下册已经定义过空间直角坐标系中的向量微分算符

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{k}$$

且向量场 \vec{F} 的散度为 $\nabla \cdot \vec{F}$ ，是标量，那么向量微分算符与向量场 $\vec{F} = P\hat{i} + Q\hat{j} + R\hat{k}$ 的叉乘是向量，是什么向量呢？

$$\begin{aligned}\nabla \times \vec{F} &= \left(\frac{\partial}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{k} \right) \times (P\hat{i} + Q\hat{j} + R\hat{k}) \\ &= \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ P & Q & R \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial z} \right) \hat{i} + \left(\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial x} \right) \hat{j} + \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) \hat{k}\end{aligned}$$

根据散度和旋度的概念，我们把在没有电荷（charge-free）的空间的积分形式的麦克斯韦方程组改写为微分形式

1. 电场的高斯定律 $\Phi_E = \oint E \cdot dA = 0$

$$\begin{aligned}\Phi_E &= \oiint_{\partial\Omega} E \cdot dA = \iiint_{\Omega} (\nabla \cdot E) dV = 0 \\ \nabla \cdot E &= 0\end{aligned}$$

2. 磁场的高斯定律 $\Phi_M = \oint B \cdot dA = 0$

$$\begin{aligned}\Phi_M &= \oiint_{\partial\Omega} B \cdot dA = \iiint_{\Omega} (\nabla \times B) \cdot dV = 0 \\ \nabla \times B &= 0\end{aligned}$$

3. 安培定律 $\oint B \cdot dl = u_0 \int J \cdot dA + u_0 \varepsilon_0 \frac{d}{dt} \int E \cdot dA$

$$\begin{aligned}\oint_{\partial\Sigma} B \cdot dl &= \iint_{\Sigma} (\nabla \times B) \cdot dS = u_0 \int J \cdot dA + u_0 \varepsilon_0 \frac{d}{dt} \int E \cdot dA \\ \nabla \times B &= u_0 \left(J + \varepsilon_0 \frac{dE}{dt} \right)\end{aligned}$$

4. 法拉第定律 $\oint E \cdot dl = -\frac{d}{dt} \int B \cdot dA$

$$\begin{aligned}\oint_{\partial\Sigma} E \cdot dl &= \iint_{\Sigma} (\nabla \times E) \cdot dS = -\frac{d}{dt} \iint_{\Sigma} B \cdot dS \\ \nabla \times E &= -\frac{dB}{dt}\end{aligned}$$

上述分别在 3 维空间使用了散度和旋度的概念。

第十二章、黑体辐射

黑体的概念

本生与基尔霍夫合作，利用分光计观察不同元素在火焰上燃烧时的光谱，看到每种元素的光谱中都对应一些亮线，即现在的发射谱线。用同样的方法分析太阳光时，在不同颜色区看到一些黑线，这些线被称为吸收线，因为颜色好像从这些狭小的线（bands）上去除了一样。他们注意到太阳光谱中黄色区域中的两条线与钠盐在本生灯上燃烧后发出的光线的光谱中的两条明亮的黄色线一致。基尔霍夫还注意到，当阳光通过钠的火焰时，重叠的光谱中，夫琅禾费线会更黑。经过一夜的思考后，基尔霍夫认为，黑线是被原子吸收了。太阳内部发出的光线被太阳大气中的钠吸收了。

除了在实验室中使太阳光通过稍低温度的本生灯火焰上燃烧的不同元素（钠，铜）而使太阳的吸收谱线更黑来证明太阳谱线是被相应物质吸收的，以及同一种物质在实验室中发出亮线光谱经过低温的相同物质的气体时亮线被吸收，也可以证明太阳的吸收光谱是被低温大气吸收的。

太阳的吸收谱线是被太阳大气吸收还是被地球大气吸收的呢？通过在一天的不同时段，不同的天气条件，不同的年份和季节观察太阳的吸收光谱都没有变化可知，太阳的吸收光谱不是被地球大气吸收的，因为在这些不同时段和天气条件下，地球大地会有不同的变化，而这并没有影响太阳吸收光谱。

不同的元素有不同的谱线，对于氢原子，它只有一个质子和一个电子，光谱线较简单。



图 13.1 氢的发射光谱

但是对于原子系数为 26 的铁元素，在可见光区就有很多非常复杂的发射谱线。

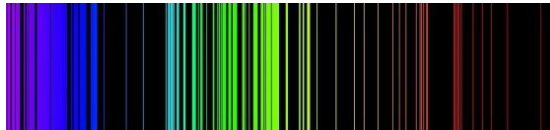


图 13.2 铁的发射谱线

上面两张图是在可见光区的谱线，对某些元素，有很多强度很大的谱线在紫外线区，这些谱线不能看到它们的颜色，但是可以从它们的感光相片上看到。

基尔霍夫和本生共同合作，通过一系列实验后得出 3 个定律，这三个定律显示有 3 种光谱。

1. 发光的或热的固体和液体、以及发光的或热的密度够大的气体发出所有波长的光，因此产生连续的光谱。（连续光谱）
2. 低密度的热气体产生不同的颜色，这些颜色中存在一些亮线。（发射光谱）
3. 连续光谱通过较低温度的气体时，会被该气体吸收相应频率的光线而产生暗线成为吸收光谱。

在试验中有这样的现象，用铝箔细棒将食盐（含有钠）放在本生灯上燃烧，会产生黄光且有亮的黄色谱线。此时用太阳光射向本生灯，则在重叠的光谱中，黄色谱线的位置产生较暗 darker 的谱线。

于是，在相同或近似相同（由于太阳光的照射使本生灯温度略微增加）的温度条件下，钠既可以发光（发射谱线），也可以吸收光线，那么，吸收和发射光线之间有什么关系呢？为了安全起见，由于原子模型，或者细节的原子模型的解释还不能提供足够的可靠性，而热力学却相对可靠安全得多，因此基尔霍夫努力应用热力学来解释这种现象，并达到了一个十分重要的结论。

发射率 emissive power (或 emittance e): 任何物体在单位表面积、单位频率范围内的发射频率 (辐射频率)。

吸收率 a: 入射到物体上的单位频率范围内的辐射中被吸收的部分。

基尔霍夫证明了发射和吸收率之比只是频率和温度两个变量的函数, 与物体的大小, 材质和尺寸没有关系。

基尔霍夫创建了一个思想实验 (thought experiment) 来研究辐射的发射率与吸收率之间的关系, 这个实验包含了两块不同材质且相互平行的无限大平面之间的发射与吸收的平衡态。

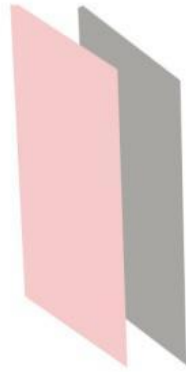


图 13.3

对于特定波长 λ , 左边平面的发射率用 E 表示, 这表示在单位面积单位时间内波长为 λ 的辐射发射出去的总能量。波长为 λ 的辐射的吸收率是被吸收的那部分辐射的比例 (百分比), 用 A 来表示左边平面的吸收率。反射率是指被反射的比例, 用 R 表示左边平面的反射率, 则 $R=1-A$, 右边平面的相应量用 e, a, r 表示。

现在来考虑右边平面单位面积上波长为 λ 的辐射的流入和流出。流出部分是发射率 e , 流入的有两个来源, 一部分来源于直接吸收左边平面的辐射或间接地将来自左边的辐射反射到左边又有被部分被反射回来后被吸收的辐射, 另一部分是右边平面发射后被左边平面反射回来而被吸收的部分。

从左边平面发射出的辐射 E , 第一次被右边平面吸收的比例是 Ea , 然后被反射到左侧的比例是 Er , 又有 ErR 被反射到右边平面后, 第二次有 $ErRa$ 被右边吸收, 以此类推, 第三次被右边吸收的有 $ErRrRa$, 从左边发射, 被右边吸收的总量为

$$\begin{aligned} & Ea + Ea(rR) + Ea(rR)^2 + Ea(rR)^3 + \dots \\ &= Ea \left[1 + rR + (rR)^2 + (rR)^3 + \dots \right] \\ &= Ea \frac{1 - (rR)^n}{1 - rR} \\ &= \frac{Ea}{1 - rR} \end{aligned}$$

右边平面发射出去 e 而被左边反射回来 ER , 然后有 ERa 被右侧吸收, 又有 Err 被反射到左侧, 再有 $ErrR$ 被反射回右侧, 第二次被吸收的为 $ErrRa$, 以此类推, 右侧发出去 e 又被反射回来被吸收的总量为

$$\begin{aligned}
& eRa + eRa(rR) + eRa(rR)^2 + eRa(rR)^3 + \dots \\
&= eRa \left[1 + rR + (rR)^2 + (rR)^3 + \dots \right] \\
&= \frac{eRa}{1 - rR}
\end{aligned}$$

由于温度不变，因此右边平面流入和流出的辐射量相同，有

$$e = \frac{Ea}{1 - rR} + \frac{eRa}{1 - rR}$$

同理，左边也有

$$E = \frac{eA}{1 - rR} + \frac{ErA}{1 - rR}$$

做变换

$$\begin{aligned}
\frac{E}{A} &= \frac{e}{1 - rR} + \frac{Er}{1 - rR} \\
\frac{e}{a} &= \frac{E + eR}{1 - rR} \\
\left[(1 - rR) - Ra \right] (e/a) - A(E/A) &= 0 \\
-a(e/a) + \left[(1 - rR) - rR \right] (E/A) &= 0
\end{aligned}$$

这是含有两个变量 e/a 和 E/A 的齐次方程组，我们可以验证 $e/a = E/A \neq 0$ 是这个方程组的解，等于 0 的话就是只吸收而不发射的平面，在此不考虑，因为我们求的是平衡态，即温度不变的情况。

于是就有

$$\frac{e}{a} = \frac{E}{A} = f(\lambda, T)$$

这就说明物体对辐射的发射率和吸收率之比只与物体的温度和辐射的频率有关，而与物质本身无关。如果这个方程能被找到，那么任何物体对辐射的发射率就可以由吸收率或反射率决定，

$$e(\lambda, T) = a(\lambda, T) f(\lambda, T) = (1 - r)(\lambda, T) f(\lambda, T)$$

基尔霍夫设想了一种吸收率 $a=1$ 的物体，这种物体能够完全吸收射入它的辐射而没有反射和透射，由于没有反射，物体看起来是黑色的，因此称为黑体 (black body)。

对于黑体来说，辐射的发射率就只与温度和波长有关。基尔霍夫在 1861 年给出了更为严格的上述结论的证明。基尔霍夫确认，一个空心且通有一个小孔的物体在恒定温度下有黑体辐射器 (black body radiator) 的功能，从小孔射入的辐射会被有效吸收。

物体辐射量的测量

冰岛物理学家约翰·廷德尔 (John Tyndall) 从事过一些土地测量和铁路建设工作，之后成为数学和测量教师，在学校和一个同事成为朋友后，两人决定去德国继续他们在科学上的学习，在德国，本生是廷德尔的老师。1701 年牛顿通过实验，给出了一个冷却过程中温度与时间的关系定律，牛顿没有使用任何数学公式，由于文章很短，也没有数据支持，这对后续的研究者影响很大，后来继续有人研究这个问题，一直到廷德尔，在他前面的研究者杜龙 (Dulong) 和派提 (Petit) 的实验中温度范围太小，而且没有使用绝对温度。与此相反，廷德尔测量的温度高达 1200°C ，他精确地测量了金箔线通电后的辐射。

一螺旋的金线用球形玻璃封闭以避免空气流动，玻璃球上有一个孔能够将螺旋线上发出的光射到热电（由热生电）电池上，……金线从黑色低温状态被逐步加温到完全的白热，这样，使金线从最初的黑色状态变到白热所增加的电流，使暗淡的辐射增加 440 倍。

约瑟夫·斯蒂芬（Joseph Stefan）是澳大利亚物理学家，1879 年，从廷德尔和杜龙，派提的实验测量，斯蒂芬提出一个有名的经验关系式，这个关系式声称一个物体单位时间辐射出的总能量与物体绝对温度的四次方成正比。但是斯蒂芬对杜龙和派提的公式不太满意，在研究了他们的实验的细节后，斯蒂芬注意到，金线由于与周围的灯泡有传导而损失了热量。在修正后，他给出了公式 $H=AT^4$ ，然而，杜龙和派提使用的温度很低，测试这个公式需要更高温度，此时斯蒂芬看到了廷德尔的高达 1200°C 的大范围的实验数据，且与公式完全符合。

从微红的大约 525°C 到完全的白热的大约 1200°C ，辐射从 10.4 增加到 122，大约 12 倍（11.7），这使我考虑到热辐射与绝对温度的四次方成比例。绝对温度从 $273+1200$ 到 $273+525$ 的比是 1.849，1.849 的四次方是 11.6，与 $122/10.4=11.7$ 十分接近。

斯蒂芬的发现十分走运，因为廷德尔的实验数据是错误的，廷德尔不是测试一个近似的黑体。廷德尔应该得到的数据是 18.6 而不是 11.7，他的错误的测量数据恰好与黑体辐射的数据相近。

斯蒂芬的公式没有被科学界立即接受，直到他的学生玻尔兹曼（Ludwig Boltzmann）于 1884 年做出一个理论性的推导。这个推导需要用到巴托利（Bartoli）的辐射压（radiation pressure）。

巴托利是意大利物理学家，1874 年麦克斯韦发现以太有 tension，换句话说，就是有辐射压。1876 年，巴托利从热力学角度推导出辐射压的存在，他论述说，由于物体的辐射温度会由于光线通过镜子反射而升高，因此从低温物体传递能量到高温物体是可能的，为了避免与热力学第二定律矛盾，光对镜子有作用力是必须的，之后辐射压在爱因斯坦的质能方程和光电效应中有重要作用，当爱因斯坦 1895 年生活在帕维亚时，巴托利正好是当地大学的物理学教师。巴托利基于自己设想的思想实验来研究这个问题的，我们来详述巴托利的实验。

他想象有一个圆柱体被可以移动的、完全反射的活塞 A，B 分为 3 个空腔（想象为真空中），活塞被完全封住但是可以无摩擦地滑动，每一个活塞中间有一个带有阀门的孔，阀门可以无摩擦地打开使得相邻空腔之间可以连通。圆柱左右两头用黑体封闭且处于不同温度， $T_1 < T_2$ ，

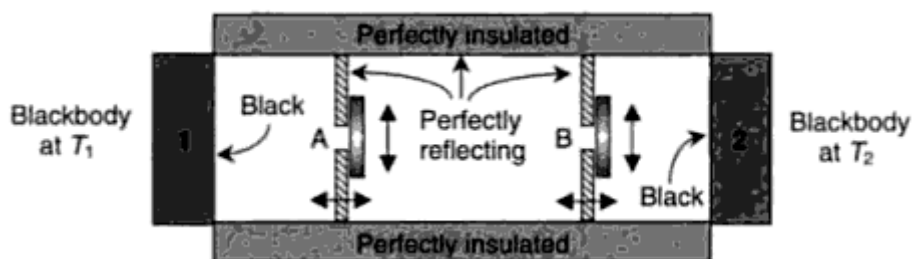


图 13.4

活塞 A 最初靠近圆柱体左边且阀门打开，活塞 B 最初靠近圆柱右边且阀门关闭。这样，两个活塞之间充入辐射 (radiation)，且能量密度与黑体温度一致达到 T_1 ，巴托利于是假定如下循环：

1. 关闭活塞 A 的孔，使与温度为 T_1 的黑体处于平衡态的辐射封闭在两个活塞之间。然后将活塞 A 向活塞 B 移动直到两活塞之间的辐射能量密度 (radiation energy density) 增加到与右边黑体温度相同，然后打开活塞 B 的孔。（圆柱内充满辐射，比如光，光在圆

柱内壁、活塞表面来回反射，随着活塞的运动，空腔体积减小，单位表面积和单位体积内的辐射增加，温度升高)

2. 将活塞 A 向右移动直到与 B 接触，然后继续一起移动这两个活塞，直到活塞 B 与圆柱右端黑体接触，这使得活塞 A、B 间的辐射进入温度为 T2 的黑体。
3. 关闭 B 上的孔同时打开 A 上的孔使两个活塞回复到最初的位置，这就完成了一个循环。

很明显，这个循环的结果是将热从低温容器传递到了高温容器，然而热力学第二定律表明外界不作功的情况下，热不可能从低温物体转移到高温物体，因此，我们推论，在这次循环中做了一定量的功。但是由于活塞和阀门都是无摩擦的，功只可能是反抗辐射压做的 (against radiation pressure)。

很偶然地，巴托利的结果被玻尔兹曼知道了。玻尔兹曼是奥地利物理学家，热力学和统计物理学的奠基人之一。1866 年在维也纳大学时，在斯蒂芬的指导下写了一篇论文《a thesis on the kinetic theory of gases》获得博士论文，之后成为斯蒂芬的助手，之后再由斯蒂芬的推荐，成为某校教授。

玻尔兹曼在分析了巴托利 的结果后，得到辐射压

$$p = \frac{1}{3}u$$

u 表示辐射能量密度。再利用基本热力学关系以及辐射能量密度，得到了斯蒂芬根据实验所得的公式，具体过程如下。

质能方程

当外力作用在静止质量为 m_0 的自由质点上时，质点每经历位移 ds ，其动能的增量是

$$dE_k = F \cdot ds, \text{ 如果外力与位移同方向, 则上式成为 } dE_k = Fds,$$

设外力作用于质点的时间为 dt ，则质点在外力冲量 Fdt 的作用下，其动量增量是

$$dp = Fdt, \text{ 考虑到 } v = \frac{ds}{dt}, \text{ 上两式相除, 即得质点的速度表达式为 } v = \frac{dE_k}{dp}, \text{ 亦即}$$

$$dE_k = vdp = vd(mv) = v(mdv + vdm) = v^2dm + mvdv$$

根据洛伦兹变换 (狭义相对论)，得质量的变换公式为 $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ ，两边平方得

$$m^2(c^2 - v^2) = m_0^2c^2, \text{ 对速度 } v \text{ 求导: 得}$$

$$\frac{d[m^2(c^2 - v^2)]}{dv} = \frac{d(m_0^2c^2)}{dv},$$

注意到等式右边为 0，即上式可化为

$$m^2 \frac{d(c^2 - v^2)}{dv} + \frac{dm^2}{dv}(c^2 - v^2) = 0,$$

$$\begin{aligned}
 -2vm^2 + 2m(c^2 - v^2)\frac{dm}{dv} &= 0 \\
 vmdv &= (c^2 - v^2)dm = c^2dm - v^2dm \\
 vmdv + v^2dm &= c^2dm
 \end{aligned}$$

代入上式得 $dE_k = c^2dm$ 。

上式说明，当质点的速度 v 增大时，其质量 m 和动能 E_k 都在增加，质量的增量 dm 和动能的增量 dE_k 之间始终保持 $dE_k = c^2dm$ 所示的量值上的正比关系。

当 $v = 0$ 时，质量 $m = m_0$ ，动能 $E_k = 0$ ，

据此，将上式积分，即得

$$E_k = \int_{m_0}^m c^2 dm = mc^2 - m_0c^2$$

上式是相对论中的动能表达式。爱因斯坦在这里引入了经典力学中从未有过的独特见解，他把 m_0c^2 叫做物体的静止能量，把 mc^2 叫做运动时的能量，我们分别用 $E_0 = m_0c^2$ 和 $E = mc^2$ 表示。

在第九章热力学中，我们推导了理想气体对容器壁的压强

$$p = \frac{F}{A} = N \frac{m\bar{v}^2}{3A} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m\bar{v}^2$$

其中 N 是单原子理想气体分子的数量， V 是气体体积， m 是单个气体分子的质量。基于波粒二象性，电磁波也可以想象成一束光子，如果将光摄入一个不透射的空腔中，光在空腔中的不断反射，可以看做没有质量的光子在空腔中的运动，其速度是光速，类比于容器中的理想气体分子，空腔壁也会因为光子的运动而产生压强，称为辐射压。

对于光子，需要将 $p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m\bar{v}^2$ 中的质量换为相对论质量，且由于所有光子的速度都是光速，因此速度也不用平均速度，有

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m_{rel}c^2$$

虽然光子没有静止质量，但是根据爱因斯坦的质能方程，它有一个运动质量，则

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m_{rel}c^2 = \frac{1}{3} \frac{NE}{V}$$

其中 NE 为内能， $\frac{NE}{V}$ 为能量密度，则有

$$p = \frac{1}{3} u$$

根据热力学第一定律，系统内能的变化

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

对于微小的变化,

$$dU = dQ + dW$$

气体对外做功 $dW = -Fds = -pAds = -pdV$, 因此

$$dU = dQ - pdV$$

根据熵的定义 $dS = dQ/T$,

$$dU = TdS - pdV$$

熵是克劳修斯在研究卡诺热机操作循环过程中,发现的一个定量。热机是工作在两个不同储热器之间的理想机器,它从温度为 t_1 的储热器获取热量做功,再将余热排到温度为 t_2 的较低温储热器。

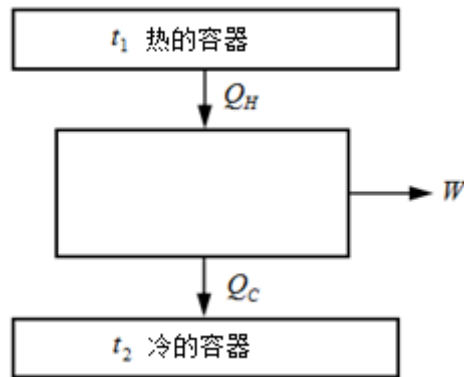


图 12.1

卡诺热机的效率

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H}$$

对于理想热机的卡诺循环,效率也可根据温度变化写为

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

从而

$$1 - \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H},$$

$$\frac{Q_C}{T_C} = \frac{Q_H}{T_H}, \text{ or } \frac{Q_C}{T_C} - \frac{Q_H}{T_H} = 0$$

注意,上图是从温度为 T_1 的储热器流出温度为 T_1 、热量为 Q_H 的热量,流出这部分热之后,原来的储热器温度依然是 T_1 ,只是热量减少了。同理,温度为 T_2 的低温储热器里,流入温度为 T_2 的热量,总热量增加,但是温度不变。

理想的卡诺循环是**可逆循环**,但是对于现实中的**不可逆循环**,克劳修斯给出了一个例子,

如果 10 J 的热量从 350 K (K 是热力学温度的单位) 的物体流到 300 K 的较冷物体, 注意, 此情况不是热机, 只是自然界中温度从高温物体传递到低温物体, 则有

$$\frac{Q}{T_H} < \frac{Q}{T_C}, \frac{10}{350} < \frac{10}{300}$$

(注意上述过程只有绝对温度才成立)

在研究卡诺热机操作循环过程中, 他发现热量在减少的同时, 却可以看出有一个量在整个循环的过程中自始至终保持不变。如果是在理想过程中的话, 那么这个比值是个常数, 而且从不会减少。这就是说, 在密闭系统中, 系统的热量和系统的绝对温度的比值在任何过程中都是不变的。1865 年, 克劳修斯明确表达了“熵”的概念。熵是物质的状态函数, 即状态一定时, 物质的熵值也一定。

$dU = TdS - pdV$ 两端除以 dV , 在恒温下得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

根据麦克斯韦关系 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ (不熟悉可以查阅相关资料)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$u = \frac{\partial U}{\partial V}$, $p = \frac{1}{3}u$, 因此

$$u = T\left(\frac{\partial \frac{1}{3}u}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{3}u$$

$$u = \frac{1}{3}T\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{3}u$$

$$3u = T\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V - u$$

由于能量密度只是温度的函数, 因此偏导数可以写为一元函数的导数,

$$4u = T \frac{du}{dT}$$

$$\frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T}$$

$$\int \frac{du}{u} = 4 \int \frac{dT}{T}$$

$$\ln |u| = 4 \ln |T| + C$$

$$|u| = e^{4 \ln |T| + C} = e^{\ln T^4} e^C$$

$$u = \pm e^C e^{\ln T^4} = CT^4$$

$$u = CT^4$$

巴托利和玻尔兹曼将电磁学和热力学结合起来处理热辐射的想法被维恩（Wien）使用。维恩的推导过程是用了多普勒效应，我们先来认识多普勒效应。

多普勒效应

Stars are suns, 距离地球遥远的星星是一些类似太阳一样发光发热的恒星，它们在宇宙中高速运动。但为什么有些星星是橘黄色的(orange)，其它一些又是红色或蓝色的？这种颜色的不同在特定联星中尤其突出。联星是指两颗绕由其组成的系统的质心运动的星星。1842年，澳大利亚天文学和数学家，布拉格大学教授多普勒（doppler）觉得他找到了一种解释。

根据多普勒的解释，光是一种波动现象，我们看到的光的颜色是由光的频率决定的。这个频率依赖于光源和观察者之间的相对运动速度。如果光源和观察者相互靠近，每秒钟达到观察者的光波就更多，观察到的频率就会更高，所以光的颜色将会变得更绿。如果观察者和光源之间的距离不停地增加，观察到的频率就会减小，观察者就会看到更红的颜色。

1842年5月25日，多普勒在布拉格大学进行了一场演讲，在演讲中解释了他的如上理论，一年后，这个理论被发表。多普勒还提到，同样的效应在声波中也应该可以被观察到。多普勒效应在声波上于1845年被巴洛特(ballot)验证，但是不能用来解释恒星颜色的不同，因为颜色的不同是由于不同表面温度造成的。联星的颜色不同主要是由于相互之间的对比、差异造成的。然而多普勒效应在现代天文学中依然十分重要。天梯的旋转和运动可以通过它们发出的光的微小变化计算出来。

维恩位移定律

在国家物理工程研究所，维恩与路德维希·霍尔伯恩（Ludwig Holborn）一起研究用勒沙特列（Le Chatelier）温度计测量高温的方法，同时对热动力学进行理论研究，尤其是热辐射的定律。1893年，维恩提出波长随温度改变的定律，后来被称为维恩位移定律。

黑体的辐射是由一个波长范围的辐射组成的，基尔霍夫已经给出黑体辐射是频率和温度两个变量的函数，所以当温度一定时，我们就可以测量辐射能量与频率的关系，借助光谱分析，我们可以测量频率与辐射的关系。将辐射集中在分光计的狭缝使其分散为光谱。可以通过放置热电偶(温度转换为电压)在不同波长的位置来研究。在光谱的任意一点上，热电偶接头截取到波长范围为 λ 到 $\Delta\lambda$ 这个波长范围内的能量，这个能量除以 $\Delta\lambda$ ，商就是单位波长的能量。如果我们测量发射的能量与发射面积的比值，我们就可以得到单位波长范围的辐射出射度 M_λ 。

19世纪末期时像这样的测量已经做完了，产生了类似下图的曲线图：

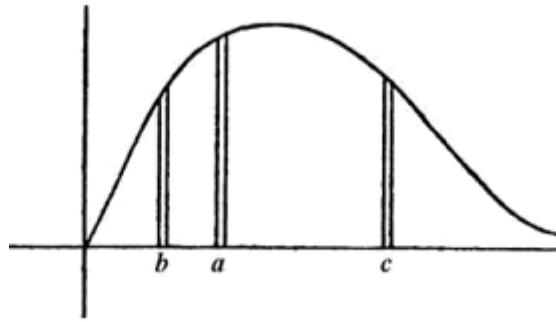


图 12.2

横坐标表示波长，纵坐标表示能量密度（复制于维恩 1894 年发表的论文中，说明温恩曾经做过这个实验。

维恩的想法是使用一个有一个小洞的像烤炉一样的物体近似模拟黑体，通过小洞进入黑体的辐射经过内壁的散射和反射，从而几乎所有进入火炉的辐射都被吸收了，那些找到路径再次射出烤炉的辐射会非常少，于是从小洞出来的辐射就非常接近黑体达到平衡状态时与其温度对应的电磁辐射。（这种模型基尔霍夫曾经给出过。）

维恩发现，温度不变时，单位波长范围 $d\lambda$ 的辐射能量 dW 在某一特定波长 λ_m 处有一个最大值，随着温度的增加，这个最大值所处的波长 λ_m 向短波方向移动，他发现 $\lambda_m T$ 是一个常量，

$$\lambda_m T = 0.2898 \text{ cmK}.$$

温度增加时辐射能量的最大值向更高频率移动的维恩位移定律以量的形式表达了我们平常观察到的情况。我们的皮肤感觉温暖的物体会产生红外辐射；温度接近 $T=950 \text{ K}$ 会观察到昏暗的红光；温度增加时，光的颜色会增强，变成橘黄色和黄色。钨丝灯的温度是 $T=2500 \text{ K}$ 会发出白光，但是根据维恩的定律，此时光谱的最大值依然是红外的，当温度达到 $T=6000 \text{ K}$ 时，光谱的最大值移向可见的黄色，就像太阳表面的颜色一样。

维恩的定律只是一个通过实验得到的经验公式而不是理论推导得到的。1894 年，维恩通过一个思想实验进行了理论推导。

维恩研究了由两个过程导致的辐射能量密度的增加：温度的增加和绝热情况下含有辐射的密闭体积的减小。如果这两个过程最终都达到相同的温度，那么两个过程应该达到相同的能量分布，在考虑了多普勒效应后，他达到了这个目标。

想象一个装有黑体辐射的圆柱体被一个能够完全反射辐射的可移动的活塞封闭，移动活塞，我们可以缓慢地减小圆柱体空腔的体积，从而这种压缩过程是绝热的，也就是说，平衡态始终被保持着，被活塞反射的辐射的频率将根据多普勒效应而变化，因此由于活塞的运动做功，这个封闭空间内的温度将上升，定量的变化过程使得维恩得到了维恩位移定律

$$\lambda_m T = 0.2898 \text{ cmK}.$$

普朗克与黑体辐射

维恩最终得到一个黑体辐射公式，很快，卢默(lummer)和普林斯海姆(pringsheim)就通过实验证实了维恩和斯蒂芬-玻尔兹曼的结果，但是只有高频部分符合。普朗克以不可逆的过程重新导出了维恩的公式，普朗克的基本思想是将辐射场看作是谐振子的集合，这些谐振子与空腔壁交换能量。

维恩和普朗克是同事，普朗克在黑体辐射上的兴趣很有可能是被维恩的文章激发起来的。

很幸运地，普朗克继承了基尔霍夫在柏林大学的理论物理学教授职位，普朗克在学校时，他的教师包括基尔霍夫，赫姆赫兹等，普朗克最初的科学研究是一个普通的主题，热力学第二定律，尤其是熵的概念及其在物理和化学平衡问题中的应用。另一方面，他倾注了极大地热情来给出基本概念清晰定义。在深深地受到克劳修斯的手稿的影响下，他尤其想在热力学中建立熵的增加原理，就像能量守恒定律在热力学中的地位一样。在这些努力中，他曾经指出了一条非常重要的规则，不可逆过程。比如，在自然过程中，热的传导过程是不能完全可逆的。与此同时普朗克进入到热辐射领域。

普朗克进入热辐射领域的原因

维恩的分析具有很强的热力学喜好，而普朗克正是热力学方面的高手，因而可能会求助于普朗克。此外，由于赫兹在电磁波实验上的成功，当时很多科学家对电磁波现象都很感兴趣。还有一个原因是普朗克很关心热力学在电磁学领域的使用。比如，普朗克在 1894 年 6 月 28 日到普鲁士科学院的就职演说中说，我们可以获得电动过程的很 closer 的理解，这个过程直接由温度的作用产生，尤其是热辐射的作用，而不必沿着艰苦的电的力学解释路线。（这里可能指热电转换），最终，普朗克有机会参与了他的柏林同事，比如维恩，鲁本斯 (rubens) 的大量的关于热辐射的讨论。在开始理论分析之前，普朗克知道探寻黑体辐射特性的详细的实验已经做出来了。

“卢默和普林斯海姆通过测量来研究热辐射的光谱，而我的注意力是基尔霍夫的理论，一个内壁完全反射辐射的空腔里含有形状、材质和温度都不定的吸收和发射热辐射的微粒 (bodies)，经过一段时间后回到一个状态，在这个状态中，所有微粒呈现相同的温度，空腔内所有辐射的特性，甚至是它们的光谱能量分布，都不依赖于这些微粒的材质和结构，而只依赖于它们的温度，这就是空腔内获得的辐射的平均能量分布，因此，呈现出一种绝对的数量，因为寻求这种绝对的数量对我来说是最漂亮的研究任务，所以我急切地开始处理它。

普朗克知道维恩的定律公式，那个公式与观察相当吻合。然而，尽管维恩使用了热力学的论述来推导，但是普朗克对其不是完全地满意。普朗克希望用一个更系统的方法实现一个相同或相似的等式。

麦克斯韦的电动力学和结果是清楚的，比如，1890 年代在柏林大学有大量关于它的课，维恩在 1892 年夏季和冬季的课，温斯坦 (weinstein) 还将麦克斯韦的论文翻译成德文，以及鲁本斯的实验基础课。普朗克还有规律地在柏林大学学习了电和磁理论，值得一提的是，普朗克关于赫兹的回忆录中，强调了赫兹在麦克斯韦理论和电磁波的发展中的作用。

普朗克于 1895 年 3 月 21 日在普鲁士科学院的会议上呈交了他的第一篇关于电磁辐射的论文。在论文中他研究了作为辐射源的具有相同特征频率的带电系统吸收和发射辐射的过程，他将这些系统称为谐振子。在接下来的几年里他继续研究这些谐振系统。包括，比如辐射产生的阻尼效应的处理。

普朗克在他的第一篇论文中提及，‘第二个 conductor 特征周期几乎与原波的周期相同’，因此会因为共振而开始电磁振荡，彼此的周期相差越小，振荡就越大。也就是说，在普朗克的脑海里包含了第一级和第二级传导系统的赫兹的实验设备。赫兹用这个实验设备来计算电磁波的传播。也就是说，电磁波在第一级系统中产生，然后在第二级系统中被发现。在之后的论文中赫兹也给出了他的系统的理论；赫兹用长度为 l 的导体做第一和第二级系统，在导体中，带电量为 e 的电做简谐振动，赫兹还研究了由第一级系统产生的电磁波的特征，以及这个电磁波被第二级系统吸收和再次发射。普朗克引用了赫兹的这些结果来建立他的通过共振产生的电磁波的吸收和发射理论。

普朗克议论说，基于力学理论的严格的摩擦的理论只有借助于附加的假设才能实现。与玻尔兹曼在气体中的理论不同，普朗克希望他可以证明空腔中的不可逆过程是成立的（不需要参考概率假设）。例如，由完全反射的空腔壁组成的空腔中充满热辐射以及一个赫兹的谐

振子，这个振子会吸收和发射辐射。特别地，普朗克说：这样一个振子会由于吸收了外界射向它的辐射而激发，又因为发射辐射而被阻尼，现在它发射的辐射一般来说与吸收的辐射不具有相同的能量分布，因此这个振子将通过它的振动改变经过它的周围的电磁波的特性，比如会同化射入的辐射的温度。

1895年，普朗克发表了自从进入黑体辐射问题以来第一篇文章，是关于平面电磁波被简谐偶极子的共振散射 (resonant scattering of plan electromagnetic waves by an oscillating dipole)。普朗克认为这是他朝着处理黑体辐射迈出的第一步。他的目的是建立起一个在封闭空腔中的振子系统，振子可以产生辐射并与空腔壁反射回来的辐射相互作用，从而一段时间后达到平衡态。然后可以运用热力学定律与黑体辐射来理解黑体辐射光谱。当振子通过辐射损失能量后，因为辐射被封闭在一个内壁可以反射的盒子里，所以振子损失能量的过程是守恒的，因为这些能量会被反射回来作用于振子上。

气体分子运动论

我们知道，气体是由一个个分子组成的。那么，由千百万个分子组成的气体，其宏观性质自然也应该与每一个微观分子的运动息息相关。但是很显然，由于分子数量太大，用牛顿力学来解释系统内每一个分子的运动，实际上是不可能的。为了建立气体分子的微观运动与宏观现象之间的理论联系，从19世纪中叶开始，人们逐渐建立了一门新的学科——气体分子运动论。

气体分子运动论认为，气体中的大量分子处在混乱的运动之中。而整个体系所表现出来的宏观性质，可以根据力学定律以及大量分子运动所表现出来的统计规律来说明。例如，气体的压强是由大量分子撞击容器的器壁而产生的，气体温度的升高是分子平均动能增加的结果。

现在看来，上面这些东西似乎都很简单，我们在中学物理课本上就已经对它们很熟悉了。可是当分子运动论在19世纪中叶刚刚出现的时候，它却引起了一场轩然大波。玻尔兹曼就是这场风波的主角之一，并为此付出了生命的代价。

玻尔兹曼熵公式

1863年，玻尔兹曼进入著名的维也纳大学学习物理学和数学专业。大学毕业后，他继续攻读博士学位。1866年2月6日，不满22岁的玻尔兹曼完成了他的博士论文《力学在热力学第二定律中的地位和作用》。在论文中，他试图利用分子运动和相互碰撞来阐述热力学第二定律，但并没有得到满意的结果。

1866年，著名物理学家麦克斯韦连续发表了两篇关于气体分子运动论方面的论文，首次引入了统计学思想，并计算出了分子速度的麦克斯韦分布律。玻尔兹曼受其启发，也转向研究分子运动论。经过两年的研究，1868年，他在《关于运动质点活力平衡研究》一文中，推广了麦克斯韦的结果，证明了在有势的力场中处于热平衡的分子运动速度分布律，即现在所称的麦克斯韦-玻尔兹曼分布律。由于这一成果，玻尔兹曼获得了在大学任教的资格。1869年，他受聘于奥地利的格拉茨大学，继任著名物理学家、哲学家马赫的数学物理学讲师职位。

1872年，玻尔兹曼对气体从不平衡过渡到平衡的过程进行了研究，导出了著名的玻尔兹曼方程。1877年，玻尔兹曼又发表了“第二定律与机械热理论的关系以及热平衡定律的概率计算”这一长篇论文，建立了热力学第二定律与概率论规律之间的直接联系，这就是玻尔兹曼熵公式。

要解释玻尔兹曼熵公式，我们先来了解一下熵的概念。熵在希腊语中是“变化”的意思，它是1854年由德国科学家克劳修斯首先引进到物理学中的，用来说明热力学过程的不可逆性。克劳修斯是从宏观热力学角度来研究熵的。所谓“宏观”，也就是说，我们是用温度、热量、体积、压强等宏观物理量来描述所研究的体系。克劳修斯把熵同系统的热量交换联系在一起，系统熵的变化就等于热量变化除以绝对温度后所得的商。

我们大家都知道热力学第二定律：在没有外界做功的情况下，热永远不能由冷的物体传向热的物体。利用熵的概念，我们可以把热力学第二定律表示成更简洁的说法：在孤立系统中，熵总是不断趋于增大。

那么，从微观角度看，熵又代表了什么呢？玻尔兹曼给出了他的答案：熵就是无序度。我们前面已经说过，气体内分子的数目是非常大的，我们不可能描述每一个分子的运动。为了解决这个难题，玻尔兹曼利用了统计的观念，用考察分子运动排列的概率来对相关物理量进行研究。

所谓概率，其实就是可能性。气体里的大量运动分子，总是有的向东有的向西，各个方向都有。对于某个分子而言，它向哪个方向运动都有可能，也就是都有一定的概率。但由于条件的限制，分子在不同方向上运动的概率是不同的。如果我们确定了这些概率，我们就能运用统计规律，得出相应的结果。例如，对于包围你的室内空气而言，就可以计算每个空气分子所有可能的分布方式及其所有可能的运动方式。这就是玻尔兹曼的思想——用统计理论来解释热力学问题，这在当时的物理学界引起了很大的争议。但事实证明，玻尔兹曼是对的。

要在热力学中计算分子处于某个微观状态的概率，首先要计算体系中粒子可能具有的所有不同微观状态的总数，它是一个非常大的数。在 1877 年的论文中，玻尔兹曼发现了微观状态数与宏观系统的克劳修斯熵之间的关系，并用下面这个关系式把它们联系起来：

$$S \propto \ln W$$

从 n 个不同元中取出 m 个元素的排列数

$$A_n^m = C_n^m \cdot A_m^m$$

组合数公式：

$$\begin{aligned} C_n^m &= \frac{A_n^m}{A_m^m} \\ &= \frac{n(n-1)(n-2)\dots(n-m+1)}{m!} \\ C_n^m &= \frac{n!}{m!(n-m)!} \end{aligned}$$

玻尔兹曼常数

原体积为 V_i ，在更小的体积 V_f 中找到一个气体分子的概率与体积成正比，

$$\frac{V_f}{V_i}$$

在 V_f 中找到 N 个气体分子的概率是找到每 1 个分子的概率的乘积

$$\begin{aligned} &\left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N \\ \text{probability} = p &= \frac{W_f}{W_i} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N \end{aligned}$$

W 表示微观状态数，取对数得

$$\ln \frac{W_f}{W_i} = N \ln \frac{V_f}{V_i}$$

想象一个绝热容器内密封的理想气体, 体积为 V_i , 能量为 E_i , 现在在容器壁开一个孔, 让气体自由进入外面的真空腔内, 达到平衡状态后, 气体均匀分布在两个腔中, 如图 12.3 所示。

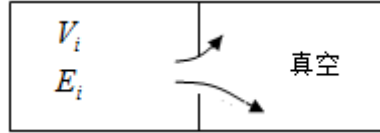


图 12.3

设两个空腔的体积为 V_f , 由于在这个过程中总能量不变, 末状态的体积更大, 但是温度和初态相同, 因此这是一个等温膨胀过程, 由理想气体的热力学第一定律

$$dU = dQ - pdV$$

可得

$$dU = dQ - pdV = 0$$

$$dQ = pdV$$

再由熵 $dS = \frac{dQ}{T}$, 得

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{pdV}{T}$$

理想气体状态方程 $pV = nRT$, 得

$$dS = nR \frac{dV}{V}$$

两端积分得

$$\Delta S = S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{N}{N_A} R \ln \frac{V_f}{V_i} = kN \ln \frac{V_f}{V_i} = k \ln \frac{W_f}{W_i} = k \ln W_f - k \ln W_i$$

则

$$S = k \ln W$$

其中 $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K, 为了纪念玻尔兹曼, 我们把它称为玻尔兹曼常数。

根据玻尔兹曼熵公式，熵越大， W 也就越大，即微观态数越多，也就是说，分子可以处在更多的微观状态。从宏观上看，整个系统就越混乱越无序。由此，我们可以看出熵的微观意义：熵是分子运动或排列混乱程度的衡量尺度，或者说，熵是系统内分子热运动无序性的量度。

玻尔兹曼熵公式直接沟通了热力学系统的宏观与微观之间的关联，并对热力学第二定律进行了微观解释。原来，热力学第二定律仅仅表明，如果没有外界的干涉，一个孤立的系统总是会越来越混乱。正像懒人的房间，如果没有人替他收拾打扫，只会越来越杂乱下去，决不会自然变得整齐起来。

维恩用经典热力学证明了黑体辐射曲线形状不随温度而变化，只是长高变宽。但是，热力学方法没有明确得出实际的曲线。1893 年，维恩基于实际测量数据猜测出一个公式：

$$\rho(f, T) = \alpha f^3 e^{-\frac{\beta f}{T}}$$

α , β 是常量。这个公式似乎意味着基尔霍夫的挑战已经实现了。但是在长波、低频率部分与实际测量值不是非常精确地吻合，并且随着改进了的红外测量技术被引进后，最低频率部分的 $\rho(f, T)$ 是 f^2 而不是 f^3 ，并且这些低频率的辐射能量强度与绝对温度成正比。因此维恩的公式不正确，基尔霍夫的挑战依然存在。

普朗克的黑体辐射热力学方法：炉壁内的振子

1898 年，普朗克 40 岁了，是柏林大学久负盛名的理论物理学家。他的早期工作在化学物理领域，将热力学应用于该领域，他取得了极大的成功。他坚信热力学是最深程度地理解自然本质的关键。并且花了好几年时间清理热力学第二定律的各种障碍（熵一直增加）。他相信热力学第二定律非常严格地正确，并且最终可以以更基础的理论加以证明。

现在，热力学通过斯蒂芬定律和维恩位移定律，已经在分析黑体辐射上开了一个好头。看起来似乎热力学非常可能导出黑体辐射曲线。他感觉这个曲线是理解电磁辐射与物质相互交换能量的关键。这在物理学里是非常基础的问题，具有明显的技术上的重要性。并且，实际上，当时他所在的学校里，实验物理学家们正在将黑体辐射曲线的测量数据的精确度提升到一个新的水平。

（玻尔兹曼已经在分子水平分析了气体的特性，将热力学定量关系与微观粒子的分布联系起来。普朗克对此方法不太看好，因为那个方法暗示热力学第二定律仅仅是统计上的，只在大的系统中适用（比如有大量气体分子）。尽管如此，他对玻尔兹曼的工作还是非常熟悉的，玻尔兹曼教过普朗克几次课，讲了所有的观点。然而普朗克甚至并不确信是否有原子和分子这种东西。）

但是怎么开始用热力学分析黑体辐射呢？实验物理学家们使用的炉子是一个令人生畏的复杂系统：炽热的炉壁内含有大量微小的带电振动微粒（振子），从这些加速运动的带电微粒产生的电磁辐射就是火炉内的光和热。与此同时，这些振子又通过这些振荡的电场补充能量。换句话说，温度不变时，火炉内的辐射和炉壁内的振子处于热平衡态，彼此之间不随时间的变化而出现能量的增减，但是小分量的能量在每一个振子之间连续地来回传递。

幸运的是，基尔霍夫很早以前就证明了，火炉的材质并不重要，2 个同温度的火炉如果在某些频率上具有不同的辐射能量密度，那么能量可能从一个火炉流向另一个火炉，这违反了热力学第二定律。因此普朗克可以将他的火炉看做最简单的可以与辐射相互作用的材料：

他考虑了一种最简单的简谐运动振子（一维的，质量为 m ，线性回复力为 $-m\omega_0^2 x$ ）。作为预先的练习，他用单频振荡电场 $E \cos \omega t$ 代替杂乱无章（频率之间没有关系）的热辐射来驱动振子，这些振子模型带有电量 e ，在电磁波理论中已经证明了加速运动的带电体会以辐射的

形式失去能量，有效的阻力是 $\left(\frac{2e^2}{3c^3}\right)\frac{d^3x}{dt^3}$

振子的运动方程就是

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + m\omega_0^2x - \left(\frac{2e^2}{3c^3}\right)\frac{d^3x}{dt^3} = eE \cos \omega t$$

对于受迫振动振子（做阻尼运动的振子受到外力作用）(driven oscillator)，普朗克指出

$$\frac{d^3x}{dt^3} = -\omega^2 \frac{dx}{dt}$$

一个联系振子能量与辐射强度的经典结果

接下来普朗克将振子置于真实的辐射场中，因此单频的驱动源动被大量不同频率的驱动场所取代，对于单一驱动电场，最初的瞬态行为后，振子稳定在一个与驱动力相适应的固定振幅和相位上，但是当驱动电场为复杂不相关的电场后，即便是最重要的那些振子的运动频率也趋于自身的固有频率了，运动不再类似钟摆，更像是挂在门口糟糕天气里的篮子。

普朗克根据自己的分析，得到了炉壁内振子的平均能量 $U(f, T)$ 与空腔内辐射场的单位频率能量密度 $\rho(f, T)$ 之间的关系：

$$\rho(f, T) = \frac{8\pi f^2}{c^3} U(f, T)$$

这里值得强调的是，这是一个经典结果：唯一的输入是经典动力学和麦克斯韦的电磁理论。注意，振子的带电量 e 并没有出现在上式中。

振子动力学：普朗克聚焦于熵

有了振子的能量与黑体辐射曲线的联系，普朗克认识到，结合维恩的辐射定律

$$\rho(f, T) = \alpha f^3 e^{-\frac{\beta f}{T}}$$

能量为

$$U(f, T) = \frac{\alpha c^3 f}{8\pi} e^{-\frac{\beta f}{T}}$$

相应的熵为

$$S = -\frac{U}{\beta f} \left(\ln \frac{8\pi U}{\alpha f c^3} - 1 \right)$$

(TdS = dU)

$$\begin{aligned}
S &= -\frac{U}{\beta f} \left(\ln \frac{8\pi U}{\alpha f c^3} - 1 \right) \\
dS &= -\left[\frac{1}{\beta f} \left(\ln \frac{8\pi U}{\alpha f c^3} - 1 \right) + \frac{\alpha f c^3}{8\pi U} \frac{8\pi}{\alpha f c^3} \frac{U}{\beta f} \right] dU \\
&= -\left[\frac{1}{\beta f} \left(\ln \frac{8\pi U}{\alpha f c^3} - 1 \right) + \frac{1}{\beta f} \right] dU \\
\ln \frac{8\pi U}{\alpha f c^3} &= -\frac{\beta f}{T} \\
\frac{8\pi U}{\alpha f c^3} &= e^{-\frac{\beta f}{T}} \\
U &= \frac{\alpha f c^3}{8\pi} e^{-\frac{\beta f}{T}}
\end{aligned}$$

热力学中一个重要的定量关系是熵的二阶导数，这与热力学第二定律密切相关：二阶导数为负能保证如果系统被干扰，熵将增加倒回平衡状态。

他发现一个非常简洁的结果：

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{1}{\beta f U}$$

二阶导数是负的，他被这一简洁感到吃惊，以为自己已经接近热力学真相。他分析到，这暗示着热力学第二定律和位移定律很可能唯一地决定黑体辐射的曲线，然而他错了。

统计力学应用于一个振子可以给出它的能量为 kT 已经被人们熟知多年了，为什么普朗克完全没有注意到这一点？他虽然很熟悉玻尔兹曼的工作，但是似乎并不关注统计力学。他是一个旧热力学支持者。

新的实验，新的理论

1900年10月，柏林的鲁本斯和库尔鲍姆(Kurlbaum)宣布了一些新的实验发现：辐射强度在低频部分是随着 f^2 变化不是 f^3 ，而且低频的辐射强度与温度成正比。

这使普朗克感到震惊，对于一个振子，他得到的简单结果

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{1}{\beta f U}$$

在高频部分非常接近真相了，但是在低频部分不正确。振子的能量是

$$U = kT$$

接下来推导 $U = kT$ 。

麦克斯韦推导出一个方程 $f(v)$ ，来表示一个气体分子速度介于 v_1, v_2 之间的概率为

$\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$ 。考虑一个圆柱中的气体，温度不变时，由于重力作用，气体的压强和密度随高度变化，如图 12.4 所示。

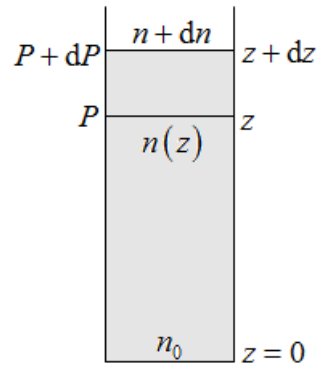


图 12.4

设 z 处气体的密度和压强分别是 ρ, P ，则 $z + dz$ 处的压强为 $P + dP$ ，其中 $dP = -\rho g dz$ 。

又根据理想气体定律 $PV = nRT$ ，得

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{\rho RT}{M}$$

其中 M 是摩尔质量，相除得

$$\frac{dP}{P} = -Mg \frac{dz}{RT}$$

$$\int \frac{dP}{P} = -Mg \int \frac{dz}{RT}$$

$$\ln P = -\frac{Mg}{RT} z + C$$

$$P = P_0 e^{-\frac{Mg}{RT} z}$$

P_0 是 $z = 0$ 的压强，由于 P 与 n 成正比， n 也随 z 变化，从而

$$n = n_0 e^{-\frac{Mg}{RT} z} = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

其中 k 是玻尔兹曼参常数， $k = \frac{R}{N_A}$ ， $M = m \times N_A$ 。

由于 mgz 是一个气体分子的势能，即 $E = mgz$ ，因此我们可以将上式指数部分改写为 $e^{-\frac{E}{kT}}$ ，这个指数就是玻尔兹曼因子，它决定了所有系统中处于各种可能能量的粒子的分布，为了导出速度分布函数，我们先要寻找处于各种动能值的粒子的分布，这种分布中玻尔兹曼因子又会以 $e^{-\frac{mv^2}{kT}}$ 的形式出现。

为了将高度 z 的分布转换成速度分布，首先类比 $f(v)$ 定义一个一维的速度分布函数 $h(v_z)$ ，从而 $h(v_z) dv_z$ 就是一个气体分子的 z 轴速度分量介于 v_z 到 $v_z + dv_z$ 之间的概率。

假设没有碰撞，则根据能量守恒，离开 $z=0$ 向上运动、速度介于 v_z 到 $v_z + dv_z$ 之间的每个气体分子将上升至一个介于 z 到 $z + dz$ 的最高速度，其中

$$v_z^2 = 2gz$$

$$v_z dv_z = g dz$$

这些气体分子就是在 z 到 $z + dz$ 之间产生密度差的分子，分子数量可以通过对 $n = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$ 求导得到，即

$$dn = -\frac{n_0 mg}{kT} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz$$

则有

$$|dn| = \frac{n_0 mg}{kT} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} \frac{v_z}{g} dv_z$$

显然有

$$|dn| = \frac{n_0 mg}{kT} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} \frac{v_z}{g} dv_z = h(v_z) dv_z$$

平均速度定义为

$$\bar{v} = \int_{v_z=0}^{v_z=\infty} v_z h(v_z) dv_z$$

$$h(v_z) = \frac{n_0 m v_z}{kT} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} = \frac{m \bar{v}}{kT} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} = C e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}$$

由于各向同性， x, y 方向也具有相同的速度分布函数，独立事件同时出现的概率是各个概率之积，即

$$C e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

选择合适的 C ，就得到了一个气体分子同时在 x, y, z 方向具有速度介于 v_x 到 $v_x + dv_x$ ， v_y 到

$v_y + dv_y$ 和 v_z 到 $v_z + dv_z$ 的概率。使用球坐标积分 ($v^2 dv \sin \theta d\theta d\phi$)，上式变为

$$4\pi C v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = f(v) dv$$

$4\pi v^2 dv$ 是直径为 v ，厚度为 dv 的球面的体积， C 可以通过求一个气体分子的速度介于 0 到无穷大的概率为 1 得到，

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$$

积分得

$$f(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\sqrt{\frac{m}{kT}} \right)^3 v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

接下来推导一个在统计力学中十分有用公式，即玻尔兹曼能量分布公式

$$f(E) = Ae^{-\frac{E}{kT}}$$

这个公式表示系统 S 与温度 T 的容器 R 处于热平衡时具有能量 E 时处于某一微观状态的概率，如图 12.5 所示。

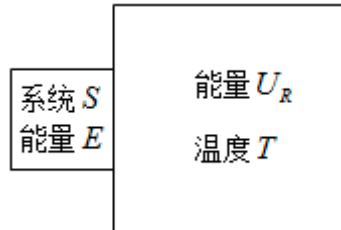


图 12.5

系统 S 可以是任何东西，比如一个原子，则系统的微观状态就是原子的不同能量等级，例如一个氢原子具有不同能量等级时，核外电子与原子核的距离可能不同（或者说电子云半径不同），即使是同一个能级，通常也会对应多种独立的状态，这就好比一个人的体温 39°C 时，很有可能要么还咳嗽，头痛，拉肚子等， 39°C 对应的不同情况就是不同的状态。

如果原子完全与外界隔绝，它的能量就是确定不变的，该能量对应的所有微观状态出现的可能性相同（概率相等）。不过我们现在感兴趣的是这个原子没有与外界隔离，而是和其它很多原子交换能量，其它原子处于能量和温度分别为 U_R, T 的容器中。如此一来，系统（我们分析的原子）虽然可以处于任何它的微观状态，但是根据能量的不同，某些微观状态更可能出现。

原子处于某一微观状态的概率大小由其它微观状态数的大小决定，不过现在我们来查看处于 2 个微观状态的概率之比。我们称这两种状态为 s_1, s_2 ，能量为 $E(s_1), E(s_2)$ ，以及概率为 $P(s_1), P(s_2)$ 。对于一个孤立系统，所有可能的微观状态出现的可能性是相同的，虽然我们的系统不是孤立的，但是系统和容器组成的系统是，不过我们不在乎容器的微观状态是什么，而只想知道我们的系统，即那个原子的微观状态。如果那个原子处于微观状态 s_1 ，容器中的其它原子将具有很多出现概率相等的微观状态，这些微观状态数表示为 $\Omega_R(s_1)$ ，同样地，用 $\Omega_R(s_2)$ 表示系统（那个原子）处于微观状态 s_2 时容器中的原子的微观状态数， $\Omega_R(s_1)$ 和 $\Omega_R(s_2)$ 通常是不同的，因为当系统处于一个低能量状态是，容器中将获得更多能量。

假设微观状态 s_1 具有的能量较低，则 $\Omega_R(s_1) > \Omega_R(s_2)$ ，例如

$\Omega_R(s_1) = 50, \Omega_R(s_2) = 10$ 。现在，组合系统的所有微观状态都是等可能的，状态数多的出

现的概率就要更大。一般地，原子（我们分析的系统）处于某一特定微观状态的概率正比于容器中可能出现的微观状态数，因此，2种可能状态出现概率之比为

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{\Omega_R(s_2)}{\Omega_R(s_1)}$$

根据玻尔兹曼熵的定义 $S = k \ln \Omega$ ，有

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{e^{S_R(s_2)/k}}{e^{S_R(s_1)/k}} = e^{[S_R(s_2) - S_R(s_1)]/k}$$

指数部分包含了容器中原子的熵的变化，这个变化是我们分析的单个原子的微观状态的变化产生的，由于单个原子非常小，这个变化也很微小，因此有

$$dS_R = \frac{1}{T}(dU_R + PdV_R)$$

等式右端包含了容器的体积，能量变化，但是这些变化的获得都会对应于我们分析的单个原子（系统）的损失，因此我们可以将其用单个原子的量来的负值来代替，同时 dV_R 的变化

与 dU_R 相比也可以忽略不计，因此

$$S_R(s_2) - S_R(s_1) = \frac{1}{T}[U_R(s_2) - U_R(s_1)] = -\frac{1}{T}[E(s_2) - E(s_1)]$$

其中 E 是单个原子（系统）的能量，则有

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = e^{-[E(s_2) - E(s_1)]/kT} = \frac{e^{-E(s_2)/kT}}{e^{-E(s_1)/kT}}$$

变换为

$$\frac{P(s_2)}{e^{-E(s_2)/kT}} = \frac{P(s_1)}{e^{-E(s_1)/kT}}$$

注意到等式左端是独立于 s_1 的，因此右端也是；同样地，有短时独立于 s_2 的，因此左端也

是，那么既然两端都独立于 s_1 和 s_2 ，则两端都应等于一个常数，这个常数适用于所有微观

状态，我们称这个常数为 $\frac{1}{Z}$ ，因此，对于任何状态 s ，

$$P(s) = \frac{1}{Z} e^{-E(s)/kT}$$

由总概率为 1 得

$$\int_0^{\infty} P(s) dE = 1$$

$$-kT \frac{1}{Z} \int_0^{\infty} e^{-\frac{E(s)}{kT}} d\left(-\frac{E(s)}{kT}\right) = 1$$

$$Z = kT$$

将其表述为常见形式

$$f(E) = \frac{1}{kT} e^{-E/kT}$$

平均能量为

$$\langle E \rangle = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} E f(E) dE$$

利用分部积分 $\int u dv = uv - \int v du$

$$u = E, dv = e^{-\frac{E}{kT}} dE$$

$$du = dE, v = -kT e^{-\frac{E}{kT}}$$

$$\frac{1}{kT} \int_0^{\infty} E f(E) dE$$

$$= -\frac{1}{kT} E kT e^{-\frac{E}{kT}} \Big|_0^{\infty} + \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} kT e^{-\frac{E}{kT}} dE$$

$$= kT$$

即

$$\langle E \rangle = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} E f(E) dE = kT$$

也可以写为

$$U = kT$$

联立

$$dU = T dS$$

立即得到

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{k}{U^2}$$

这意味着普朗克之前认为黑体辐射曲线唯一地由

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{1}{\beta f U}$$

决定是不正确的。怎样才能低频部分得到

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{k}{U^2}$$

而在高频部分得到

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{1}{\beta f U}$$

呢？有一个简单的办法：

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{k}{U(hf + U)}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{k}{U(\beta k f + U)}$$

(已经在 1 式参数中放入正确的值： k 是玻尔兹曼常数，这个参数对于符合低频等式是必须的，维恩公式中的 β 变换为普朗克常数除以玻尔兹曼常数 $\beta = h/k$)。

这当然是完全没有验证的猜测，但是接着，两次积分得到熵：

$$S = k \left[\left(1 + \frac{U}{hf} \right) \ln \left(1 + \frac{U}{hf} \right) - \frac{U}{hf} \ln \frac{U}{hf} \right]$$

对此，

$$\frac{dS}{dU} = \frac{k}{hf} \left[\ln \left(1 + \frac{U}{hf} \right) - \ln \frac{U}{hf} \right] = \frac{1}{T}$$

(右边是绝对温度的热力学定义)，得到

$$U = \frac{hf}{e^{\frac{hf}{kT}} - 1}$$

从而导出黑体辐射曲线：

$$\rho(f, T) = \frac{8\pi f^2}{c^3} \frac{hf}{e^{\frac{hf}{kT}} - 1}$$

k 是玻尔兹曼常数， h 是一个新的常数，现在被称为普朗克常数。

普朗克的这项工作非常出色，它在高频部分与维恩公式相符，在低频部分与 τ 成正比。并且更好的是：在整个频率范围内，它在最小的测量误差内与最精确的测量相符。

伟大的突破：量子力学的诞生

这令人吃惊的好消息使普朗克拼命地寻找理论上的理由！一如既往地，他聚焦于熵：

$$S = k \left[\left(1 + \frac{U}{hf} \right) \ln \left(1 + \frac{U}{hf} \right) - \frac{U}{hf} \ln \frac{U}{hf} \right]$$

这个形式的表达式应如何解释？这里事情发生了意想不到的转变。他对于玻尔兹曼关于气体原子的熵的分析的了解提供了线索，尽管普朗克自己还怀疑原子的存在性。玻尔兹曼对熵的表达式是

$$S = k \ln W$$

其中 W 是对应于给定宏观变量的微观状态总数， k 是玻尔兹曼常数。（实际上，这个在玻尔兹曼墓碑上的公式是普朗克第一次写上去的。）

在温度 T 时具有平均能量 U 的一个振子的熵与振子被周围辐射相互作用而产生的状态总数相关。1884 年，玻尔兹曼已经引入了一个**全体**的概念：对于振子，这个全体就是具有随机状态但是相同 U 和 T 的 N 个振子的集合，因此在某一瞬间，整个集合将呈现单个振子在所有时间内的可能的状态。

全体就具有熵 NS ，其中 S 是单个振子的熵。全体的熵就是 $NS = Nk \ln W$ 。现在，

$$S = kN \left[\left(1 + \frac{U}{hf} \right) \ln \left(1 + \frac{U}{hf} \right) - \frac{U}{hf} \ln \frac{U}{hf} \right]$$

$$\ln W = N \left[\left(1 + \frac{U}{hf} \right) \ln \left(1 + \frac{U}{hf} \right) - \frac{U}{hf} \ln \frac{U}{hf} \right]$$

N 个振子的可能的不同排列数意味着：总能量 NU 分配给 N 个振子，有多少种不同的方式？这就是 W 的含义。实际上， W 的表达式非常类似于一个众所周知的组合表达式：将 M 个物体分配到 N 个盒子里，有多少种分法，如果假设 M 个物体都是不同的？答案是

$$W = \frac{(N + M - 1)!}{M!(N - 1)!}$$

对于 N, M 的大数值，使用斯特林公式 $\ln N! \cong N \ln N - N$ ，这变为

$$\ln W = N \left[\left(1 + \frac{M}{N} \right) \ln \left(1 + \frac{M}{N} \right) - \frac{M}{N} \ln \frac{M}{N} \right]$$

于是，和前面的公式对比，就有

$$\frac{U}{hf} = \frac{M}{N}, \text{ 或 } NU = Mhf$$

这就是说， N 个相同频率的振子的总能量 NU 等于 Mhf ，关键地，这个熵的表达式告诉我们，这个能量是一份一份地分配到这些振子中，每一份等于 hf 。

也就是将总能量 NU 分成了 M 份，每一份是 hf ，即某一时刻，总能量 NU 是以离散不连续的份量 hf 分配给各个谐振子。熵的表达式告诉我们，能量在谐振子中的分配是离散不连续的，每一份是 hf 。

普朗克在看到新的实验数据后，觉得有必要修正他的曲线，在紧张地工作了 2 个月后，于 1900 年 12 月得到上述结论。但是他依然半信半疑，毕竟他的推导的第一部分中，辐射场中的一个谐振子的能量是经典力学的：他假设了能量的发射和吸收都是连续的。然而，他突然做了改变，使用了完全非经典力学的概念，谐振子只能一份一份地失去或得到能量。（他不认为辐射是量子化的，他将这种量子化纯粹地看作是炉壁上谐振子的一种属性）。结果，尽管他的曲线的精确性被大家广泛地认可了，并且视为是量子力学的诞生，然而任何人，包括普朗克本人在接下来的好几年里都没有理解这一点。

1905，爱因斯坦结合普朗克的理论（普朗克常数）使用光子的概念对光电效应给出一个解释。

第十三章、光电效应

光电效应最早是赫兹研究的。在验证电磁波的实验中，他发现，如果将接收端暴露在电火花中的紫外线照射下，接收端的火花会更明亮。这个结论是花了很长时间才找出的，他首先检查了各种不同的电磁效应，只找到了一片玻璃可以有效屏蔽接收端的火花，使其接收不到电磁波。之后又发现一片石英不能屏蔽火花，之后用一块石英三棱镜将发射端的大火花分解成不同成分，发现使接收端的小火花更加旺盛的波长在不可见光区，在紫外线之外。赫兹写到，当我确信地知道我所处理是紫外光的效应时，我就把这个研究放在一旁而把注意力再一次放到了主要问题上（电磁波）。

紫外线入射于火花间隙会帮助产生火花的发现立刻引起了物理学者们的研究调查，这些研究调查证实，刚刚清洁干净的锌金属表面，假如带有负电荷，不论数量有多少，当被紫外线照射时，会快速地失去这些负电荷；假若电中性的锌金属被紫外线照射，则会很快地变为带有正电荷。

德国物理学家埃尔斯特和盖特爾是同学，毕业后在同一所学校教书。1889年他们共同发表了一系列关于光电方面的论文，将各种金属依光电效应放电能力从大到小顺序排列：铷、钾、钠钾合金、钠、锂、镁、铊、铟、铊。对于铜、铂、铅、铁、镉、汞，普通光波造成的光电效应很小，无法测量到任何效应。上述金属排列顺序与亚历山德罗·伏特的电化学排列相同。在空气中、大气压环境下，被绝缘的锌板在光照时会获得 2.5V 电压。1890年，他们描述了一种现代光电池的先驱。一个玻璃球内含有碱金属或碱金属的合金或水银合金，并且用抽气泵将里面抽空并封口，其中还有一个金属电极用来收集从碱金属飞出的带负电的粒子，因此当这个电极从外部附加的电池提供正电压时，如果用可见光照射，则会有电流。1892年，他们在第一个光电光度计中使用一个光电设备作为敏感元件，用来测量来自太阳的紫外线辐射。同一年，他们制作了第一个气体填充的光电池，里面有一个碱性金属、充有 0.33mm 压力的氢气，这个压强正好可以给出最大的导电率。他们还证实了这样的光电池中的光电流强度与光强度成正比。

1888年，俄国物理学家亚历山大·斯托列托夫(Aleksandr Stoletov)将注意力转向赫兹发现的光电效应，在 1888年 2月到 1891年之间，他对光电效应做了详细的分析。首先，他设计了一种非常适合于对光电效应做定量分析的仪器。使用这个仪器，他发现了光强度(intensity of light)与光电流之间有直接的成正比关系，得出光电效应的第一个定律。另外，斯托列托夫和里吉还共同研究了光电流与气压之间的关系，他们发现气压越低，光电流越大，直到最优气压为止；低于这最优气压，则气压越低，光电流越小。这个特性被用来制造太阳能电池。

当金属表面暴露在波长足够短(频率足够高)的单色光中时，入射光被吸收，金属表面发射出电子，这种现象称为光电效应，发射的电子称为光电子。

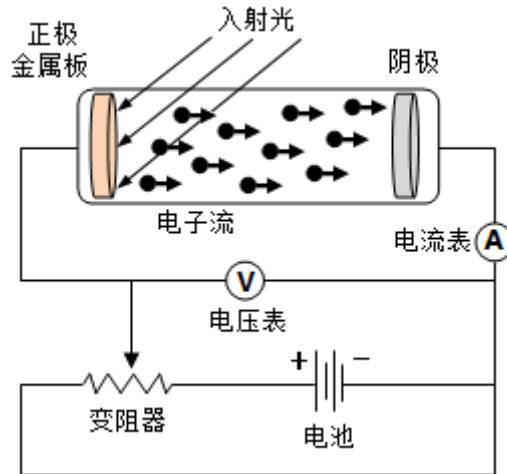


图 13.1

研究光电效应的实验如图 13.1 所示，金属材料充当正极（阳极），当被单色光照射时发射电子，在阴极处收集光电子，该阴极相对于阳极保持较低的电势。可以增大或减小电极之间的电势差，或者颠倒其极性。电极被封闭在抽成真空的玻璃管中，因此光电子不会因与电极之间空间中的空气分子碰撞而损失动能。

当金属未暴露于单色光时，由于电路断开（请注意，电极之间存在间隙），因此该电路中不会有任何电流。但是，当金属连接到电池负极并暴露于单色光时，电路中会出现电流，该电流称为光电流。假设现在反转电极，使金属与电池的正极连接，然后缓慢增加电压。光电流将会逐渐消失，最终在此反向电压的某个值处完全停止。光电流停止时的电势差称为截止电压。

光电效应具有三个无法用经典物理学解释的重要特征：

(1) 没有滞后时间

当入射光撞击电极中的金属材料时，即使在非常低的入射光强度下，电子也几乎立即发射。缺少滞后时间与我们基于经典物理学的理解相矛盾。经典物理学预测，对于低能量的光，被照射的电子可能需要大量时间才能获得足够的能量离开电极表面。但是，没有观察到这种能量积累。

(2) 光电子的动能与入射光的强度无关

典型的实验曲线如图 13.2 所示，横坐标是电极之间施加的电势差。对于正电势差，电流稳定增长，直到达到平稳状态。进一步将电势增加到该点以上不会增加光电流。较高的光强度会产生较高的光电流值。对于负电势差，随着电势差的绝对值增加，光电流的值减小，并且在截止电压处变为零。对于任何入射光强度，无论强度是高还是低，截止电压的值始终相等。

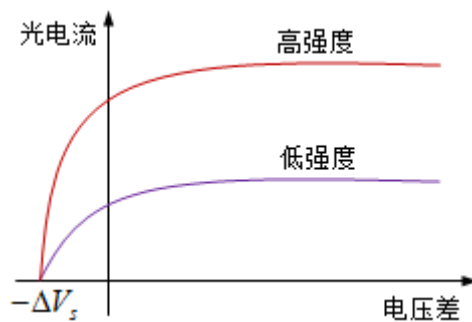


图 13.2

为了从经典物理来理解这个实验结果的不正常，首先必须分析光电子的能量，光电子离开金属表面时具有动能 K ，这个动能是从入射光获得的。光电子通过两极之间时，能量的变化量

为 $e\Delta U$ ，当介质电压为 $-\Delta U_s$ 时，光电子失去初动能 K_i ，因此 $e\Delta U_s = K_i$ ，随着反向电压增加到截止电压，初动能最大的那些光电子最终停止运动，因此光电子的最大动能可以直接通过测量截止电压获得

$$K_{\max} = e\Delta U_s$$

根据经典物理理论，光电子以连续的方式吸收入射光的能量，这意味着入射光强度大时，光电子的最大动能应该大，入射光强度小时，光电子的最大动能变小，但是实验显示最大动能与光强度无关，因为无论光强如何变化，截止电压都是相等的。

(3) 存在截止频率

对于任何金属表面，都有最小的入射光频率，低于该频率不会产生光电流。光电效应的截止频率值是金属的物理特性：不同的材料具有不同的截止频率值。实验数据显示出典型的线性趋势（图 13.3）。表面电子的动能随入射光频率的增大而线性增长。所有金属表面的测量值给出相同斜率的线性图。这些观察到的现象都不符合对自然的经典理解。根据经典描述，光电子的动能完全不应该取决于入射光的频率，并且不应有截止频率。取而代之的是，在经典物理中，电子以连续的方式从入射的电磁波中接收能量，而电子接收的能量仅取决于入射光的强度。因此，按照经典的理解，只要光在发光，光电效应就有望继续。

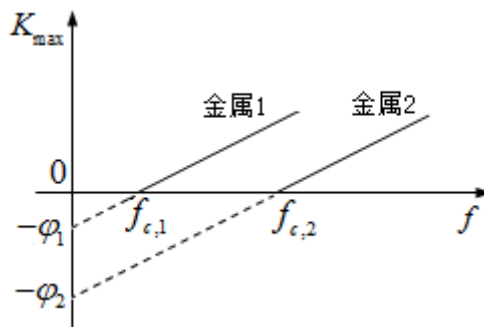


图 13.3

爱因斯坦于 1905 年对光电效应做出了解释。他认为，如果普朗克关于能量量子的假设正确地描述了电磁辐射和空腔壁之间的能量交换，那么它也应该用来描述金属电极表面吸收电磁辐射（入射光）的能量。他假设电磁波以离散的包的形式携带其能量。爱因斯坦的假设超出了普朗克的假设，因为它指出光本身由能量量子组成。换句话说，它表明电磁波已被量子化。

在爱因斯坦的方法中，频率为 f 的单色光束是由光子组成的。光子是光的粒子。每个光子以光速移动并携带能量量子 E_f 。光子的能量仅取决于其频率 f 。光子的能量是

$$E_f = hf$$

其中 h 是普朗克常数。在光电效应中，光子到达金属表面，每个光子将所有能量释放给金属表面上的一个电子。量子现象的本质是光子转移其全部能量而不再存在，或者根本不转移。这与经典物理相反，在经典理论中，允许部分能量传输。有了这种量子理解，从光子接收能量 E_f 的表面电子具有如下能量关系

$$E_f = K_{\max} + \phi$$

其中 K_{\max} 是电子在从金属表面脱离瞬间的动能， ϕ 是使光电子从金属表面逃逸（脱离）所需的能量。该能量 ϕ 称为金属的逸出功。每种金属都有其特征逸出功。金属表面上光电子的动能

$$K_{\max} = E_f - \phi$$

按照爱因斯坦的解释，相互作用发生在单个电子和单个光子之间。没有滞后时间意味着这些一对一的相互作用是瞬时发生的。不能通过降低光强度来增加相互作用所需时间。光强度对应于每单位时间到达金属表面的光子数。即使在非常低的光强度下，由于相互作用是在一个电子和一个光子之间，因此仍然会发生光电效应。只要至少一个具有足够能量的光子将其转移到束缚电子上，光电子就会出现在金属电极的表面。

因为光电子的动能 K_{\max} 只能取正值。这意味着必须存在一些动能为零的频率，即 $0 = hf_c - \phi$ 。这样，我们获得了截止频率的明确公式：

$$f_c = \frac{\phi}{h}$$

爱因斯坦的解释告诉我们，光电子的最大动能是入射光频率的线性函数，对于任何金属，此图的斜率具有普朗克常数的值。 K_{\max} 轴的截距为我们提供了金属的逸出功函数值。另一方面，在实验中，可以通过测量光电流停止时的停止电位 ΔV_s 的值直接测量 K_{\max} 。这些直接的测量值使我们能够通过实验确定普朗克常数的值以及材料的逸出功。

爱因斯坦的解释还对图 13.2 中显示的光电流值给出了简单的解释。例如，使光强度加倍意味着每单位时间撞击金属表面的光子数量加倍。光子数量越多，光电子数量越大，从而导致电路中的光电流更大。这就是光强度如何影响光电流的方式。

由爱因斯坦的 $E = mc^2 + m_0c^2$ 和光电效应中的 $E = hf$ 并考虑到光子的静止质量为 0，有

$$mc^2 = hf$$

$$pc = hf$$

$$p = \frac{hf}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

光的干涉和衍射效应证明了光的波的特性，但是光电效应又证明光具有粒子性，光怎么会既是波又是粒子呢？我们可以通过丹麦物理学家波尔于 1928 年首次提出的互补性原理回答这个问题。波动性和粒子性的描述是互补的，我们需要两者才能对光有一个正确的认识，但是我们不需要同时使用波动性和粒子性来描述光的某一种现象。

我们再次考虑光的单缝衍射，不过这次使用可以探测单个光子的光电倍增管来探测光子。如图 13.4 所示，

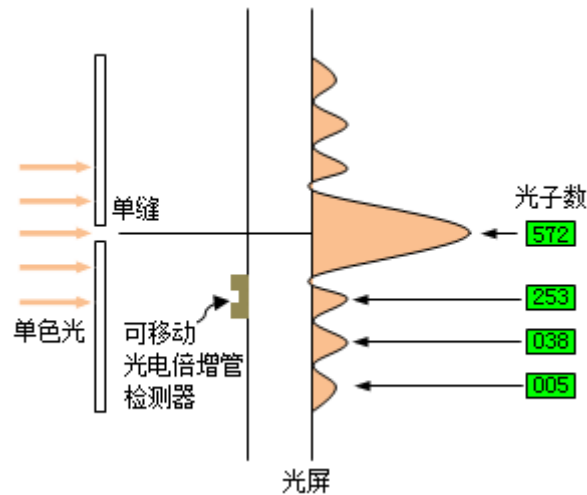


图 13.4

将光电倍增管放在各个位置等间隔时间，对每个位置上的光子计数并绘制出强度分布。平均而言，在各点光子数与用数学方法给出的衍射图一致。但是如果减弱光强，只允许一秒钟有几个光子通过单缝的话，会记录到一些列离散的点，每个点代表一个光子。我们虽然无法预测一个给定光子将要射向哪里，但是一段时间后光屏上累积起来的点却展现出波的衍射图像。上面说过，我们不在同一个现象上同时使用波动和粒子性，因此，可以将此图像看作是统计分布，该图像可以告诉我们，平均而言，有多少光子射向某一点。同样地，此图像也告诉我们一个光子将射向某一点的概率大小。如果我们使用双缝干涉装置，也可以得到同样的统计解释。请注意，我们无法精确地预测一个光子会射向哪里，干涉图像只是一种统计分布。

互补原理如何应用于衍射和干涉实验？波的描述解释了单缝和双缝图像为什么是那样。而粒子性描述解释了为什么光电倍增管记录到离散的能量包。这两个描述完成了我们对实验结果的认识。假设我们考虑单个光子，并询问它穿过狭缝时如何知道“走哪条路”。这个问题看起来像是一个难题，但这是因为它是根据粒子性描述来构思的，而光的波动性决定了光子的分布。反过来，光电倍增管探测到一些列离散的点却不能用波的特性解释。

尽管光子具有能量和动量，但与牛顿力学中的粒子有很大不同。牛顿力学中的粒子将对象视为质点，并利用三维空间坐标和三个动量分量来描述该类粒子在任何时刻的位置和运动状态，然后可以预测粒子的运动。但是，该模型对于光子不起作用：我们不能将光子视为点。这是因为可以同时确定光子的位置和动量的精度存在限制。光子行为的许多方面只能用概率来表述。

为了更深入地了解同时测量光子的位置和动量的问题，我们再次看一下光的单缝衍射（图 13.5）。衍射产生的条件之一是波长远小于或与狭缝宽度 a 相近。然后大部分（85%）的光子进入衍射图像的中心最大值，其余的进入图的其他部分，

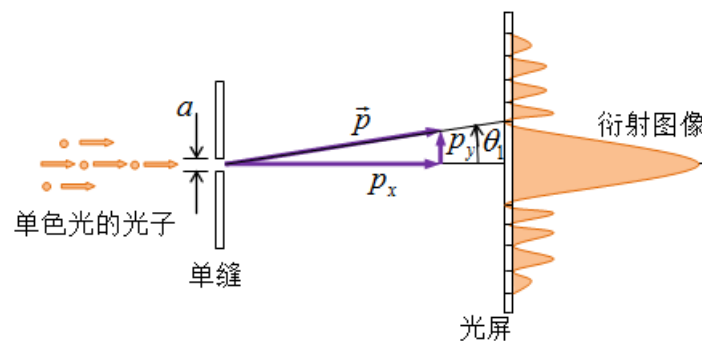


图 13.5

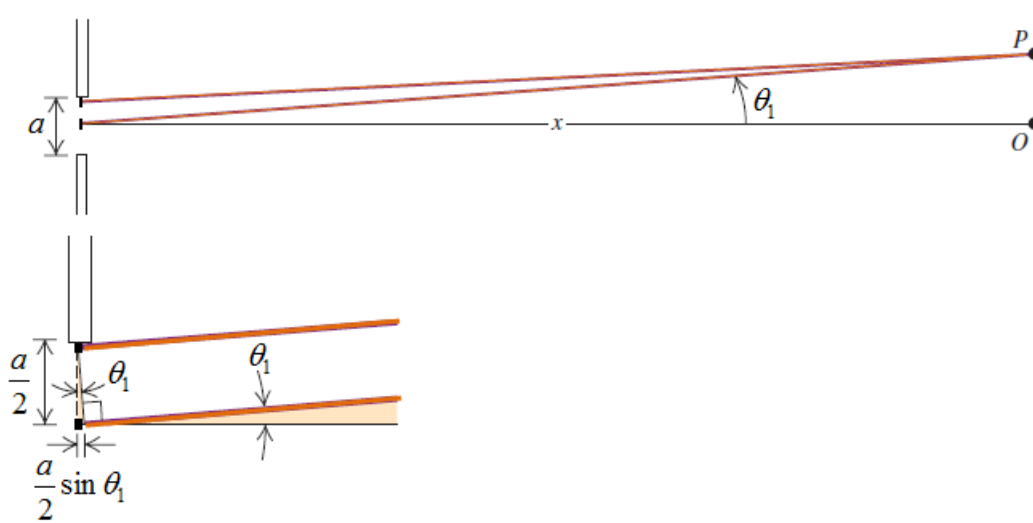


图 13.6

由图 13.6 所示，两侧的第一个暗线处是光程差为 $\pm \frac{\lambda}{2}$ ，根据几何关系，有

$$\frac{a}{2} \sin \theta_1 = \frac{\lambda}{2}$$

$$\sin \theta_1 = \frac{\lambda}{a}$$

由于单缝宽度 a 与波长相近，因此 θ_1 很小，有

$$\sin \theta_1 \approx \theta_1 = \frac{\lambda}{a}$$

即使所有光子都具有相同的初始运动状态，它们也不都遵循相同的路径。我们无法通过了解单个光子的初始状态来预测其确切轨迹，只能描述单个光子撞击屏幕上给定点的概率。这种基本的不确定性在牛顿力学中是没有的。此外，单个光子的位置和动量也存在基本的不确定性。虽然初始时所有光线都沿着 x 方向射入单缝，但是出射后，射向 θ_1 角度的光子分

别具有了 x 、 y 方向上的动量分量 p_x, p_y ，根据几何关系有

$$\frac{p_y}{p_x} = \tan \theta_1 \approx \theta_1$$

$$p_y = p_x \theta_1$$

带入 $\theta_1 = \frac{\lambda}{a}$ ，得

$$p_y = p_x \frac{\lambda}{a}$$

虽然 85% 的光子进入衍射图像的中心最大值，但是出射后，动量沿 y 方向的的变化量（不确定量）至少是

$$\Delta p_y \geq p_x \frac{\lambda}{a}$$

单缝的宽度越小，衍射图像越大，动量沿 y 方向的分量也越大。不过我们还应该看到，由于衍射图像是对称的，因此光子射出后沿 y 方向的动量分量的平均值为 0。

根据 $p_x = \frac{h}{\lambda_1}$ (λ_1 是动量方向发生变化后，根据 $p = \frac{h}{\lambda}$ ，与 x 轴方向的动量 p_x 对应的波长分量)，有

$$\Delta p_y \geq p_x \frac{\lambda}{a} = \frac{h}{\lambda_1} \frac{\lambda}{a} = \frac{\lambda}{\lambda_1} \frac{h}{a}$$

$$\frac{\lambda}{\lambda_1} = \frac{\frac{h}{p}}{\frac{h}{p_x}} = \frac{p_x}{p} = \cos \theta_1$$

由于 θ_1 很小，有 $\cos \theta_1 = 1$ ，从而

$$\Delta p_y \geq \frac{h}{a}$$

$$\Delta p_y a \geq h$$

单缝宽度 a 表示光子通过狭缝时位置的 y 分量的不确定性。我们不知道每个光子穿过狭缝的确切位置。因此 y 位置和动量的 y 分量都具有不确定性，并且这两个不确定性与上式相关。我们只能通过减小衍射图的宽度来减小动量不确定性。为此，必须增加缝隙宽度 a ，这会增加位置的不确定性。相反，当通过缩小狭缝来减小位置的不确定性时，衍射图案会变宽，相应的动量不确定性会增加。

在不确定性关系的更一般性讨论中，更一般的不确定性关系为

$$\Delta p_y \Delta y \geq \frac{\hbar}{2}$$

其中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 。

我们也可以从波的特性来理解不确定性原理，考虑一列沿 x 轴正方向传播的正弦电磁波，波函数

$$E_y(x, t) = A \sin(kx - \omega t)$$

波长为 λ ，频率为 f ，振幅为 A ， $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ， $\omega = 2\pi f$ ，我们可以认为该方程描述了一个频率和波长一定的光子，其动量和能量为

$$p_x = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} = \hbar k$$

$$E = hf = \frac{h}{2\pi} 2\pi f = \hbar \omega$$

应用两式，光子的波函数为

$$E_y(x, t) = A \sin[(p_x x - Et) / \hbar]$$

由于波函数具有确定的动量 p_x ，因此 $\Delta p_x = 0$ ，根据不确定性原理 $\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$ ， Δx 将是无穷大的，确实如此，该波函数沿 x 轴方向处处存在且各处的振幅都是 A ，我们为了确切地知道光子的动量，付出的代价是不知道光子在什么地方。

实际情况中，我们知道光子在某个地方，为了描述这种情况，需要一个在空间中更能确定位置的波函数，可以通过叠加 2 个波函数来得到，例如叠加 2 个波长和频率稍微不同的波函数，

$$E_y(x, t) = A_1 \sin[(p_{1x} x - E_1 t) / \hbar] + A_2 \sin[(p_{2x} x - E_2 t) / \hbar]$$

在某一时间，例如 $t = 0$ 时，

$$E_y(x, t = 0) = A_1 \sin(p_{1x} x / \hbar) + A_2 \sin(p_{2x} x / \hbar)$$

当叠加两个频率略有不同的正弦波时，叠加之后的波表现出原波中不存在的振幅变化。如果波函数表示的光子，其最有可能在叠加后的波函数振幅最大的区域中找到。但是，光子的动量不再具有确定的值而是两个，这与不确定性原理一致：通过减小光子位置的不确定性，我们增加了其动量的不确定性。

对叠加波的讨论也表明不确定性原理涉及能量和时间。想象在某处（例如 $x = 0$ ），叠加后的波函数为

$$E_y(x = 0, t) = -A_1 \sin(E_1 t / \hbar) - A_2 \sin(E_2 t / \hbar)$$

也就是我们在 $x = 0$ 处测量时，测量到的是两个角频率有点差异（ $\omega_1 = E_1 / \hbar$, $\omega_2 = E_2 / \hbar$ ）

的振荡电磁场，由该叠加函数描述的光子在时间和位置上都是确定的。光子最有可能在振幅大的时候被发现。但是为及时定位光子付出的代价是，波函数没有确定的能量而是 2 个。就像动量-位置不确定性原理一样，可以为与能量和时间相关的不确定性原理写一个数学表达式

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$$

现在我们将光看做波，来分析衍射图样上不同位置处的光强。我们看到，衍射图样在光屏的不同位置，由于两列光的光程差异导致光的强度不同。现在，让我们看看如何在图样的任何一点上得到光的强度。为此，我们必须在辐射方向图上的一点 P 上结合两列正弦变化的光（光是电磁波），并考虑到两个波在该点处由路径差异引起的相位差。正如我们在第十章中了解到的那样，强度与两列光合并后的电场振幅的平方成正比。

如图 13.6 所示，由于两列光都是同源光，到达 P 点的两列光的相位差只与光程差成比例，设相位差为 ϕ ，则两列光可表示为

$$E_1(t) = E \cos(\omega t + \phi)$$

$$E_2(t) = E \cos \omega t$$

如图 13.7 所示的几何与向量关系，并利用余弦定理

$$a^2 = b^2 + c^2 - 2bc \cos A$$

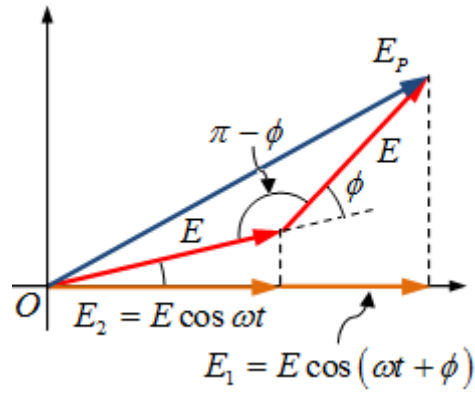


图 13.7

有

$$E_p^2 = E^2 + E^2 - 2E^2 \cos(\pi - \phi)$$

$$\cos(\pi - \phi) = \cos \pi \cos \phi - \sin \pi \sin \phi = -\cos \phi$$

$$E_p^2 = 2E^2 (1 + \cos \phi)$$

$$1 + \cos \phi = \cos^2 \frac{\phi}{2} + \sin^2 \frac{\phi}{2} + \cos^2 \frac{\phi}{2} - \sin^2 \frac{\phi}{2} = 2 \cos^2 \frac{\phi}{2}$$

$$E_p^2 = 4E^2 \cos^2 \frac{\phi}{2}$$

$$I = S_{av} = \frac{E_p^2}{2\mu_0 c} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_p^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_p^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E^2 \cos^2 \frac{\phi}{2}$$

第十四章、微观粒子的波动特性

1924年，法国物理学家德布罗意对物质的性质提出了一个非凡的建议：大自然喜欢对称性，光具有波粒二象性，某些情况下像波某些情况下像粒子，如果大自然是对称的，这种波粒二象性对其他物质也应该成立。通常认为是粒子的电子和质子，在某些情况下可能表现得像波。

如果粒子的行为像波，它就应该具有波长和频率，对于静止质量为 m ，速度足够大到需要考虑相对论原理的粒子，其波长应该是

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

如果速度接近光速，则用 $\frac{v}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$ 代替 v ，频率由 $E = hf$ 决定，根据德布罗意的这种假设，

粒子的波长与动量的关系以及能量与频率的关系和光子一致。

电子的荷质比 e/m 的值换算成厘米克秒单位制，大约等于 1.7×10^7 ，如果把这个比值与其他已知的任何值作比较，就会发现他们的数量级的差异非常大，在阴极射线被研究之前，在液体的电解中带电的氢离子的 e/m 是十分熟知的，只有 10^4 的数量级，因此，阴极射线中的离子的这个比值是氢离子的 1700 倍，这种差异只可能由两种情况引起，要么是阴极射线中的粒子的质量比氢离子的质量小的多，而氢离子的质量是我们在物理学中最近已知的最小的质量，或者阴极射线中的粒子的带电量比氢原子带的电量要大得多。我接下来会简短地说一下，通过威尔逊云室可以测量出电子的质量和电量，因此我们可以得出结论，那就是组成阴极射线的粒子的质量只有氢原子质量的 $1/1700$ ，因此，原子不是组成物质的最小微粒。

我们可以在很大的范围内找到阴极射线中的离子，当金属加热至红热状态时会放出；实际上，任何物质在加热时都会一定程度地放出微粒，我们能从铷以及钠和钾的化合物中探测出这种粒子，即便他们处于冷却状态也可以探测到，这也许允许我们这样推测，就是所有物质都有这种粒子的发射，尽管我们的仪器还不够精确地探测到它们，直到量很大才行。电子（此处使用电子代替阴极射线的粒子）也可以从其他物体和金属放出，尤其是当碱性金属暴露到光照之下时。

放射性物质铀和镭可以持续大量地放出这种离子，当食盐放在火焰上时，也会大量放出，我们有理由推断，从太阳来的电子也会达到地球接触到我们。

电子这样被大范围地发现，但是无论在何处发现， e/m 的值都是常量，电子似乎是组成各种不同物质的一部分，因此，将其认为是组成原子的一个组成部分是很自然的。

卢瑟福的散射实验证实原子的质量和正电荷主要集中在原子核。他的发现提出了一个严重的问题：是什么阻止了由于静电吸引而使带负电的电子落入带正电的核中？卢瑟福暗示，也许电子绕着原子核绕轨道旋转，就像行星绕着太阳旋转一样。但是根据经典的电磁理论，任何加速电荷（振荡或旋转）都会辐射电磁波。原子内部运动的电子将向核加速，因此应始终发射辐射，绕行电子的能量应连续减小，其轨道应越来越小，并且应在几分之一秒内旋入原子核。根据经典理论，发出的电磁波的频率应等于旋转的频率。随着电子辐射能量，它们的角速度将连续变化，并且将发射出连续光谱（所有频率的混合），而不是实际观察到的线状光谱。因此，基于牛顿力学和经典电磁理论的绕原子核运动的电子模型对原子做出了三个完全错误的预测：它们应该连续发光，它们应该是不稳定的，并且它们发射的光应该具有连

续的光谱。显然，需要对原子尺度的物理学进行彻底的重新建构。

当电流通过含有氢气的低压管，电压在 5000 V 左右时，玻璃管内会放电发出蓝色的光。将光线通过狭缝后射到三棱镜上，就会在黑色的墙壁上看到 4 条狭小的亮线。不同的元素有不同的谱线，对于氢原子，它只有一个质子和一个电子，谱线较简单。



图 14.1 氢的发射光谱

但是对于原子系数为 26 的铁元素，在可见光区就有很多非常复杂的发射谱线。

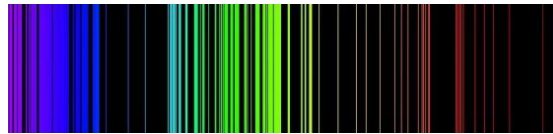


图 14.2 铁的发射谱线

上面两张图是在可见光区的谱线，对某些元素，有很多强度很大的谱线在紫外线区，这些谱线看不到它们的颜色，但是可以从它们的感光相片上看到。

谱线的强度与元素在样品中的多少有关，多种元素放在样品中时，可区分的不同波长的谱线对应不同元素，这些谱线必须是看起来分离的，以使我们鉴别不同元素以及确定它们在样品中的量，通常只在很多谱线中选择一条来决定特定元素在样品中的比例，要区分不同元素，不是看分离的、线状的原子光谱，而是看连续谱。

1858 年，埃格斯特朗（Ångström）指出电火花会产生两个重叠的光谱，其中一个光谱来自金属电极，另一个光谱则来自电火花通过的气体；并且他根据莱昂哈德·欧拉的共振理论提出了炽热气体辐射的明亮光线的折射率与这种气体冷却时吸收的光线的折射率是一样的（热气体发出的光线的波长与冷却时吸收的光线的波长相同），这比基尔霍夫在光谱学上的发现早，埃格斯特朗被认为是其中一位光谱学的奠基者。

1853 年，埃格斯特朗最先从气体放电的光谱中确定了氢的 $H\alpha$ 谱线，证明它就是夫琅禾费在太阳光谱中发现的 C 线，除此之外，他还找到了氢原子光谱另外三根在可见光波段内的谱线，即 $H\beta$ 、 $H\gamma$ 、 $H\delta$ 谱线，并精确测量了它们的波长。

巴尔末是数学家，年近 60 岁时受到该校一位研究光谱的物理学教授哈根拜希（E. Hagenbach）的鼓励，开始试图寻找氢原子光谱的规律。当时氢光谱见光区波段的 4 条谱线已经经过埃姆斯特朗等人的精确测定。巴尔末找到了一个数学公式来表达包括这 4 条谱线，以及哈金斯（Huggins）通过观察恒星得到的紫外区的 10 条氢光谱线一共 14 条氢谱线的波长的经验公式，他还推测可能有额外的谱线在氢的光谱中。

巴耳末公式是

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

$$B = 3.6450682 \times 10^{-7} \text{ m 或 } 364.50682 \text{ nm}$$

瑞典物理学家里德伯总结出了更为普遍的光谱线公式里德伯公式：

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{n^2}{n^2 - n'^2} \right), n = 1, 2, 3, \dots$$

$$n' = n + 1, n + 2, n + 3, \dots$$

$$R = \frac{4}{B}$$

其中 λ 为氢原子光谱波长, R 为里德伯常数。

然而巴耳末公式和里德伯公式都是经验公式, 人们并不了解它们的物理含义。

1911 年, 卢瑟福根据 1910 年进行的 α 粒子散射实验, 提出了原子结构的行星模型。在这个模型里, 电子像太阳系的行星围绕太阳转一样围绕着原子核旋转。但是根据经典电磁理论, 这样的电子会发射出电磁辐射而损失能量, 以至瞬间坍缩到原子核里。这与实际情况不符, 卢瑟福无法解释这个矛盾。

1912 年, 玻尔在行星模型的基础上引入了普朗克的量子概念, 认为原子中的电子处在一系列分立的定态上。1913 年 2 月 4 日前后的某一天, 玻尔的同事汉森拜访他, 提到了 1885 年瑞士数学教师巴耳末的工作以及巴耳末公式, 玻尔顿时受到启发。后来他回忆到“就在我看到巴耳末公式的那一瞬间, 突然一切都清楚了,” “就像是七巧板游戏中的最后一块。”这件事被称为玻尔的“二月转变”。

玻尔的理论仍是以经典理论为基础, 且其理论又与经典理论相抵触。它只能解释氢原子以及类氢原子(如锂离子)的光谱, 在解决其他原子的光谱时就遇到了困难, 把理论应用于其它原子时, 理论结果与实验不符, 且不能求出谱线的强度及相邻谱线之间的宽度。这些缺陷主要是由于把微观粒子(电子, 原子等)看作是经典力学中的质点, 从而把经典力学规律强加于微观粒子上(如轨道概念)而导致的。

玻尔模型的难点在于角动量量子化条件的得出, 即

$$L = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar$$

这个问题的解释需要如下知识点:

1. 电磁波携带角动量
2. 电磁辐射的能量是量子化的(见十二章)
3. 光电效应和光子理论(见十三章)

这里讨论第一个知识点。

所有已经学过的声波, 弹簧波(纵波), 绳波(横波都不携带动量, 我们根据狭义相对论来快速地讨论一下为什么电磁波带有动量。根据狭义相对论, $E = mc^2 = pc$, 可知光子的动量是 $p = E/c$, 已知电磁波带有能量 E , 因此这个关系式告诉我们电磁波也带有动量。

这样的讨论是完全正确的, 但不是很令人满意。首先这个讨论包含狭义相对论的内容。其次还包含了将电磁波(光)看作是由称为光子的微观粒子组成的事实。

为什么光的粒子性是导出电磁波带有动量的必要条件呢? 我们希望能够只用波的概念和目前已经学过的波的特性来导出 $p = E/c$ 。

考虑一个在某种物质中运动, 带有电量为 q 的粒子, 使其受到一束电磁波的影响, 这个微粒将受到组成电磁波的电场 \vec{E} 和磁场 \vec{B} 的作用力, 也还会受到周围物质的力的阻尼作用, 且这个粒子还会因为加速度而产生辐射, 因而损失能量, 但是辐射和阻尼作用在我们的讨论

中不重要。

假设这个电磁波沿 z 轴正向传播, \vec{E} 沿 x 轴正向, 因为 $\vec{E} \times \vec{B} \propto \vec{k}$, 于是 \vec{B} 指向 y 轴正向, 带电粒子的运动通常来说很复杂, 但是就现在讨论的目的而言, 只需考虑粒子的 x 轴方向的速度分量就足够了, 也就是说, 这个分量平行于电场 \vec{E} 。由于电场的振荡, 带电粒子也会沿着 \vec{E} 的方向向前向后振荡(主要沿着这个方向振荡), 不过我们并不知道振荡的相位, 通常来说, 带电粒子的速度将部分与 \vec{E} 同相位, 部分与 \vec{E} 有 $\pm 90^\circ$ 的差异, 后面这部分与我们的讨论无关, 所以只需要集中考虑与 \vec{E} 同相位的速度即可, 我们称之为 v_E ,

如下图所示

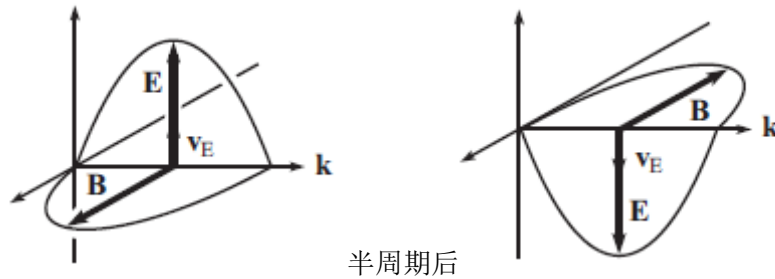


图 14.3

根据右手定则, 磁力 $qv_E B$ 在整个周期都指向 k 的方向, v_E 和 \vec{B} 会周期性地改变符号, 但是两个负号会相互抵消, 因此始终有一个指向 k 方向的力, 于是带电粒子就在这个力的作用下加速而获得动量, 而这个动量肯定是来源于这个电磁波的, 在 dt 时间内, 这个电磁波给带电粒子的动量大小为

$$|dp| = F_B dt = |q\vec{v}_E \times \vec{B}| dt = qv_E B dt = \frac{qv_E E dt}{c}$$

这个波带给带电粒子的能量是多少? 或者说, 这个电磁波对带电粒子所做的功是多少? (平衡状态下, 这个功被带电粒子受到的阻尼作用和辐射的能量抵消了), 假设带电粒子的速度远远小于光速, 此时磁场对粒子的力 $qv_E E/c$ [qv_B ($B = E/c$)] 比电场力 qE 小得多, 因此电磁波施加在带电粒子上的力主要是电场力。

只考虑电场力所做的功, 电场力是 qE , 在 dt 时间间隔内所做的功为

$$dW = F_E \cdot dx = qE(v_E dt) = qv_E E dt$$

与上式相比, 得

$$|dp| = \frac{dW}{c}$$

这个公式可以扩张到 Δt 的时间间隔, 因为任何时间间隔都是由无穷小量的 dt 组成的。因为上式对任何电磁波与带电微粒相遇都成立, 我们可以推断, 电磁波确实带有这个大小的动量, 即便我们在上面的论述中没有设置一个带电微粒, 我们可以想象放一个在那里, 则这个想象的带电微粒同样会获得上式给出的动量, 因此这个动量一定是电磁波固有的特性。

另一个相对简单的推导过程。

如图 14.4 所示，电磁波沿 x 轴正向传播，电子在电场 \vec{E}_y 的作用下，沿 y 轴负向运动，速度为 \vec{v} ，

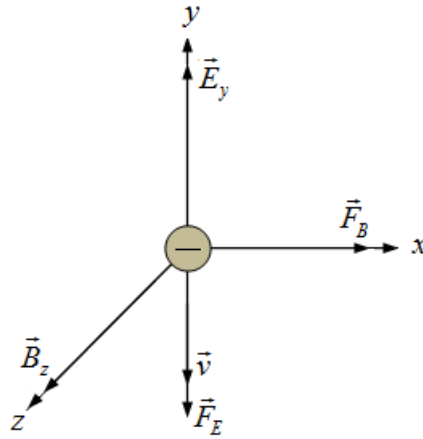


图 14.4 电磁波作用下的电子

由于电子处于电磁波作用下，因此运动电子还受到磁场力的作用，根据左手定则，此时磁场力的方向沿 x 轴正向，电子所受合力

$$F = q\vec{E} + q\vec{v} \times \vec{B}$$

对于电场力，在半个周期内力的方向向下，在另一个半周期内方向向上，因此在一个周期内电场力的平均值为 0，对于磁场力，在 2 个半周期内，磁场力的方向始终垂直于电子运动方向并指向 x 轴正向，因此

$$F = q\vec{v} \times \vec{B}$$

$$F_{Bx} = |q\vec{v} \times \vec{B}_z| = |q|v_y B_z$$

由 $\frac{E_y}{B_z} = c$ (请复习十一章电磁波的后部分)，

$$F_{Bx} = \frac{ev_y E_y}{c} = \frac{F_{Ey} v_y}{c}$$

$F_{Ey} = eE_y$ 是电场对电子的作用力，根据牛顿第二定律， $F = \frac{dp}{dt}$ ，作用于电子上的磁场力相当于动量的传递（动量随时间变化，且是由波源传递过来的），而电子获得沿 x 轴正方向的动量就是电磁波携带并传播过来的。

如果电磁波是圆偏振波，则还带有角动量

考虑一列沿 z 轴正向传播的电磁波，电场和磁场分别为

$$\vec{E} = \hat{i}E_0 \cos(kz - \omega t), \vec{B} = \hat{j}B_0 \cos(kz - \omega t) = \hat{j} \frac{E_0}{c} \cos(kz - \omega t)$$

其中 \hat{i}, \hat{j} 分别是 x, y 轴正方向的单位向量。 \vec{E}, \vec{B} 一直沿 x 和 y 方向，像这种电磁场一直沿给定方向的电磁波称为线性偏振波，偏振方向定义为电场指向的轴。如果想要构造一个场不是一直指向给定方向的电磁波，例如电场绕一个圆转动，应该如何构造呢？

尝试加上一个与原电磁波同方向的波，使其电场沿 y 轴，振幅相同，此时根据电场、磁场和电磁波传播方向的右手定则，新加的磁场方向沿 x 轴负向，两波合成后得

$$\vec{E} = (\hat{i} + \hat{j})E_0 \cos(kz - \omega t), \vec{B} = (\hat{j} - \hat{i})\frac{E_0}{c} \cos(kz - \omega t)$$

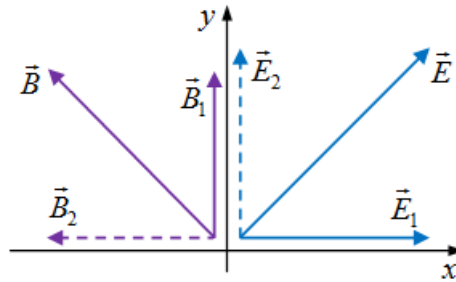


图 14.5

如图 14.5，将两列电磁波用 1 和 2 区分，都沿 z 轴正向朝纸面向外传播， \vec{E} 始终指向 $\hat{i} + \hat{j}$ 的方向， \vec{B} 始终指向 $-\hat{i} + \hat{j}$ 的方向，所以合成波依然是线性偏振的，只是偏振方向旋转了 45° ，振幅乘上了一个 $\sqrt{2}$ 。

根据 $E = cB$, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, $\omega = 2\pi f$ ，有

$$E = cB = \frac{\lambda}{T} B = \lambda f B = \frac{2\pi\lambda f}{2\pi} B = \frac{\omega}{k} B$$

$$kE = \omega B$$

令 \vec{k} 为指向 z 轴正向的向量，有

$$\vec{k} \times \vec{E} = \omega \vec{B}$$

$$\vec{k} \times \vec{E} = \omega \vec{B} \Rightarrow (k\hat{k}) \times (E_x\hat{i} + E_y\hat{j}) = (B_x\hat{i} + B_y\hat{j})$$

$$kE_x\hat{j} + kE_y(-\hat{i}) = B_x\hat{i} + B_y\hat{j}$$

$$B_x = -kE_y, B_y = kE_x$$

可见电磁波的磁场是完全由电场决定的，所以我们之后不再写出磁场，而只写电场。刚才加上的新的电磁波是相位和振幅都和原波相同的，得到的合成电磁波依然是线性偏振波，现在尝试加上一个相位不同的电磁波，例如相位差为 $\frac{\pi}{2}$ ，

$$\vec{E} = \hat{i}E_0 \cos(kz - \omega t) + \hat{j}E_0 \cos(kz - \omega t + \pi/2)$$

$$\cos(\alpha + \beta) = \cos\alpha \cos\beta - \sin\alpha \sin\beta$$

$$\vec{E} = \hat{i}E_0 \cos(kz - \omega t) + \hat{j}E_0 \sin(kz - \omega t)$$

随着时间的变化，合成的电磁波的磁场是什么样的？简单起见，考虑 $z = 0$ 的平面，有

$$\vec{E} = \hat{i}E_0 \cos(\omega t) + \hat{j}E_0 \sin(\omega t)$$

这是一个沿逆时针方向旋转的，模为 E_0 ，起点为坐标原点的向量，这就是我们需要的圆偏振的电磁波，如果相位差为 $-\frac{\pi}{2}$ ，则得到的圆偏振波的电场顺时针旋转。

现在考虑一列沿 \vec{k} 方向 (z 轴正向) 传播的电磁波作用于带电量为 q 的粒子上, 由于 \vec{E}, \vec{B} 垂直于 \vec{k} ，作用于粒子的力 $q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$ 有一个分量处于 xOy 平面内，如果这列电磁波是线性偏振的，那么带电粒子将只在这个方向上振动，因此线性偏振电磁波不携带角动量。一列圆偏振电磁波可以写为

$$\begin{aligned}\vec{E}^{(\pm)} &= E_0 \left[\hat{i} \cos(kz - \omega t) + \hat{j} \cos\left(kz - \omega t \pm \frac{\pi}{2}\right) \right] \\ \vec{B}^{(\pm)} &= -\frac{E_0}{c} \left[\hat{i} \cos\left(kz - \omega t \pm \frac{\pi}{2}\right) - \hat{j} \cos(kz - \omega t) \right]\end{aligned}$$

带电粒子受到的电场力

$$F_{//}^{(\pm)} = qE^{(\pm)} = qE_0 \left[\hat{i} \cos(kz - \omega t) + \hat{j} \cos\left(kz - \omega t \pm \frac{\pi}{2}\right) \right]$$

处于 xOy 平面内，由 $F = ma = m \frac{dv}{dt} = m \frac{d^2r}{dt^2}$ 可知，通过积分可得到带电粒子的运动方程为

$$\vec{r}_{//}^{(\pm)} = \frac{qE_0}{m\omega^2} \left[\hat{i} \cos(kz - \omega t) + \hat{j} \cos\left(kz - \omega t \pm \frac{\pi}{2}\right) \right]$$

这显示带电粒子在半径为 $qE/m\omega^2$ 的圆上与 $E^{(\pm)}$ 的旋转方向同方向旋转，角动量为

$$\vec{L}^{\pm} = m\vec{r}^{(\pm)} \times \frac{d\vec{r}^{\pm}}{dt} = \pm \left(\frac{q^2 E_0^2}{m\omega^3} \right) \hat{k} = \mp (v^2 / m\omega^3) \vec{E}^{\pm} \times \vec{B}^{\pm}$$

由此可知，角动量与电磁波能量的大小关系为

$$L\omega = W$$

这里， $L\omega$ 的单位是能量单位，而这个与角动量联系在一起的能量来自电磁波。

玻尔的角动量子化假设

一个带电粒子做圆周运动会辐射出电磁波，辐射出的电磁波具有能量和角动量，假设在 Δt 时间内辐射能为 ΔE ，那么根据麦克斯韦电动力学，这个电磁辐射也含有角动量 ΔL ，

$$\Delta E = 2\pi f \Delta L$$

根据爱因斯坦的理论（来自普朗克），电磁辐射的最小能量是 $\Delta E = hf$ ，那么被辐射的最小角动量就为 $\Delta L = h/2\pi$ ，对于氢原子来说，辐射一个光子，就意味着要改变

$\Delta L = h / 2\pi$ 的角动量值，那么，如果电子的角动量只能以 $h / 2\pi$ 为最小单位改变，则氢原子中的电子的总的角动量应该是一个整数乘以 $h / 2\pi$ ，也就是

$$L = nh / 2\pi$$

则绕原子核运动的氢原子中的电子的动量

$$p = \frac{L}{r} = \frac{n\hbar}{r}$$

电子的向心力

$$\frac{p^2}{mr} = \frac{e^2}{r^2}$$

可得

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{me^2}$$

电子的总能量

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} - \frac{e^2}{r_n} = -\left(\frac{me^4}{2\hbar^2}\right) \frac{1}{n^2}$$

总能量是负值是因为电子处于束缚状态，需要向其增加能量来摆脱束缚。

当电子从较高能量状态 E_m 跃迁到较低能量状态 E_n 时以光的形式辐射能量，光子的能量为

$$E_p = E_m - E_n$$

$$hf = \left(\frac{me^4}{2\hbar^2}\right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

$$h \frac{c}{\lambda} = \left(\frac{me^4}{2\hbar^2}\right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \left(\frac{me^4}{2ch\hbar^2}\right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

通过这个公式求出来的光的波长与实验中通过光谱分析看到的谱线的波长一致，常系数

$$\frac{me^4}{2ch\hbar^2}$$

的数值为 $1.097373157 \times 10^7 m^{-1}$ ，这个值只与之前巴尔末得出的一个氢原子光谱的谱线的

经验公式测得的比例常数相差万分之五，很好地与实验吻合。

通过上述分析，我们可以重新整理玻尔的原子模型：

1. 电子绕原子核做圆周运动，且运动时原子不发射也不吸收能量。

巴耳末公式显示一种原子发射光谱的量子化表述。普朗克引出的量子公式： $E = hf$ 显

示原子只释放特定波长的辐射，说明在原子内部，它只能以特定的量吸收或发射能量。

而原子怎么会吸收或者释放能量的呢？这在当时已经有了一定的认识，比如斯塔克（J. Stark）就提出，光谱的谱线是由电子在不同势能的位置之间移动而放射出来的，英国

人尼科尔森 (J.W. Nicholson) 也有着类似的想法。玻尔对这些工作无疑都是了解的。一个大胆的想法在玻尔的脑中浮现出来：原子内部只能释放特定量的能量，说明电子只能在特定的“势能位置”之间转换。也就是说，电子只能按照某些“确定的”轨道运行，这些轨道，必须符合一定的势能条件，从而使得电子在这些轨道间跃迁时，只能释放出符合巴耳末公式的能量来。(这与经典物理学是矛盾的。)

2. 电子运动时总角动量是量子化的， $L = nh / 2\pi$

(这一条是由圆偏振的电磁波的特性和微观粒子的波粒二象性，或者说是由微观粒子的量子化条件决定的，不算是假设条件。)

由(2)直接决定了3:

3. 电子在一些特定的可能轨道上绕核作圆周运动，距离原子核愈远能量愈高。

玻尔的原子模型是在 1913 年发表的，他忽略了，或者说不知道迈克尔逊(michelson)和莫利(morley)于 1887 年试验发现的原子精细结构。

德布罗意波可以解释玻尔模型，如果我们来将电子看做波，我们要改变轨道的概念，我们可以用一种绕圈的线状波来绕着原子核的微粒，现在，这种波能够存在的方法是波长要等于圈的长度，整数倍的波长等于圈的长度也可以，但是半个就不行。因此就只允许电子有特定大小的运动轨道。

当然，由于电子具有波动性，而电子和原子核之间的吸引力可以将电子束缚起来，那么也相当于力将波束缚起来，这种波无法发射出去，最终反过来作用于电子，使其产生简谐振动也是合理的。

德布罗意设想，因为光具有粒子和波的特性，因此物质具有粒子和波的特性也是正确的。因为物质已经被假定为粒子，因此只需要寻找物质的波的特性来补充已知的粒子特性。由于运动的粒子同时具有波粒二象性，因此粒子的波不是标准的波的形式，而是具有离散的波长。这种思想在当时能同时满足光的波粒二象性，也非常漂亮地与玻尔的原子模型相符合。德布罗意在1929年的诺贝尔奖授奖演说中更进一步地解释了他对于物质的波粒二象性的理由，一方面，由于光粒子(光子)的能量是由包含频率 f 的等式 $E = hf$ 定义的，因此光的量子理论不能认为是满意的。现今，一个纯粹的粒子理论不包含任何频率的信息，因此使我们去定义一个频率，因此对照光的例子，去介绍一种同时具有频率的粒子的想法($p=h/\lambda =hf$)；另一方面，使原子中的电子保持稳定运动需要引入整数，而在物理学中仅有的包含整数的现象是(波)的干涉现象和振动，这使我认为电子不能简单地看做是粒子，频率也必须分配给他们。

1881 年迈克尔逊开始制作一种干涉仪来精确地测量地球在一种假想的以太中的运动，这种测试在 1887 年以失败告终，虽然现在人们把这个实验看作是经典物理向现代物理的重构的一个关键标志，但是测不出结果对迈克尔逊来说却是一个失败。

因为他的仪器十分精确，所以尽管失败使他气馁，他还是觉得可以用他的仪器去做其他用途，因此承担了一个测量项目，去测量标准米的长度，这个长度标准是存放在法国的国际重量和测量局的，迈克尔逊尝试使用钠光谱黄色亮线的波长为标准，但是因为他的仪器分辨率很高，于是发现每一根亮线都分成了很多根，而且这不只是钠，每一根线被几根在波长上有轻微不同的线代替，由于光谱线的这种情况使得迈克尔逊的测量难以进行，我们可以从他的诺贝尔奖获奖演说中看出来：

在使用干涉方法中计算黑线和亮线的交替变化时遇到的最严重的困难是所使用的光的同一性问题，当距离增加几厘米时，这使得干涉环无法区分，各种气体和金属蒸汽通过放电发光在这方面有极大的不同，系统的研究显示，在 40 多种或者更多的气体和金属蒸汽产生的光中都有这种缺点，有一些甚至呈现出很宽的模糊的光谱线，其它的呈现出两条，3 条或更复杂，但是金属镉的蒸汽发出的红光的光谱线是最适合作为这个测量目的的。

玻尔原子模型无法解释 1914 年斯塔克(stark)在电场作用下使氢原子的巴尔末系光谱线分裂, 以及塞曼效应(光谱线在强磁场中分裂), 索末菲(sommerfeld)试图通过引入开普勒第一定律, 即椭圆轨道来解决。上面的分析已经清晰地显示玻尔的角动量量子化条件是由于电磁辐射的能量量子化和微观粒子的波粒二象性[Plank-Einstein 量子化]决定的, 可能是玻尔没有明确给出, 导致很多人不明白角动量量子化条件如何得到的, 1916 年威尔逊(Wilson)和索末菲努力地尝试理解玻尔的角动量量子化条件的假设, 给出一个量子化建议:

对于一个给定的物理系统, 坐标如果是时间的周期函数, 则满足量子化条件。

$$\oint p_q dq = n_q h$$

其中 q 是所有坐标中的一个, p_q 是随 q 变化的总动量, n_q 是一个整数, 积分区间是坐标 q 的一个周期。

普朗克通过将黑体辐射的容器壁看做是由无数谐振子组成且辐射出正弦波而得到能量量子化的原理, 因此威尔逊和索菲莫很可能是通过简谐振动将动量量子化条件推广为上述一般规律的, 我们来看一维简单的简谐振动:

$$x(t) = A \cos \omega t$$

$$\frac{dx(t)}{dt} = -\omega A \sin \omega t = v(t)$$

$$a(t) = \frac{dv(t)}{dt} = -\omega^2 \cos \omega t$$

$$F = ma(t) = -kx(t)$$

$$\omega^2 m = k$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = 2\pi f$$

$$E = K + V = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}$$

$$\frac{p_x^2}{2mE} + \frac{x^2}{2E/k} = 1$$

这是一个椭圆, 有

$$\frac{p_x^2}{b^2} + \frac{x^2}{a^2} = 1,$$

$$b = \sqrt{2mE}, a = \sqrt{2E/k}$$

$$\oint p_x dx = \pi ab$$

$$= \pi \sqrt{2mE} \sqrt{2E/k}$$

$$= 2\pi E / \omega$$

联系普朗克的能量量子化 $E = nhf$, 有

$$\begin{aligned} \oint p_x dx &= \pi ab \\ &= \pi \sqrt{2mE} \sqrt{2E/k} \\ &= 2\pi E / \omega \\ &= 2\pi nhf / 2\pi f = nh \end{aligned}$$

威尔逊和索菲莫的普遍量子化条件只是将普朗克的能量量子化推广到一般的周期系统中, 索菲莫的目的是将开普勒第一定律(椭圆轨道定律)插入波尔的原子模型, 在证明了周期系统的动量具有量子化条件后, 就可以插入其中, 设电子在以氢原子核为其中一个焦点的椭圆轨道运动, 将动量 p 沿径向和垂直于径向两个方向分解, 则

$$\begin{aligned} \oint pdq &= \oint (p_{\perp} + p_r) \cdot (dr + d\varphi) \\ &= \oint p_{\perp} d\varphi + \oint p_r dr \\ n_r + n_{\varphi} &= n \end{aligned}$$

在玻尔模型中, 电子的总能量

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{p_n^2}{2m} - \frac{e^2}{r_n} = \left(\frac{me^4}{2\hbar^2} \right) \frac{1}{n^2} \\ n &= n_r + n_{\varphi} \end{aligned}$$

$n_{\varphi} = 0$ 意味着电子将沿着穿过原子核的直线来回振荡, 这是极不可能的, 因此

$$n_{\varphi} = 1, 2, 3, \dots, n_r = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

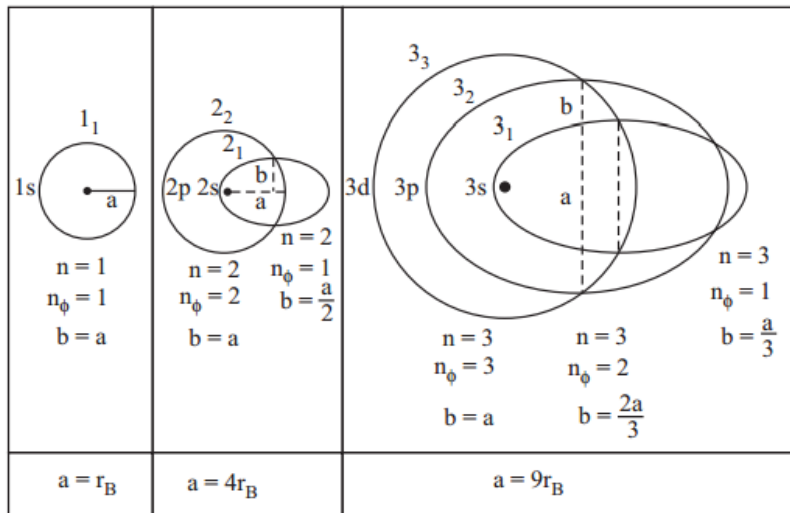


图 14.6

Bohr-sommerfeld 氢原子的模型的可能电子轨道

由于总能量不变, 因此辐射光谱线不变, 因而无法解释精细结构。

由于电子的轨迹有椭圆, 因此距离原子核近的时候, 速度更快, 从而速度是变化的。我们知道, 索菲莫为爱因斯坦的狭义相对论做了不少数学上的解释, 使科学家更好接受。索菲莫在电子运动中加入了狭义相对论的内容, 得出一个总能量公式

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 n^2 h^2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n} \left(\frac{1}{n_\phi} - \frac{1}{n_r} \right) \right]$$

电子的轨道是一个玫瑰形。

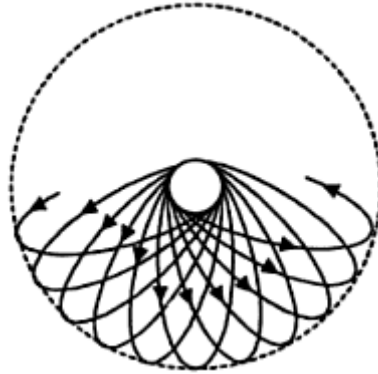


图 14.7

α 是一个常数，称为精细结构常数，

$$\alpha = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 hc} = \frac{1}{137}$$

索菲莫模型中引入狭义相对论后可以解释氢原子精细结构。

索菲莫模型的不足之处：

不能计算复杂原子，比如两个电子的原子的辐射能量和频率；

虽然可以对氢原子光谱的精细结构给出理论背景，但是无法正确预测谱线数量；

不能解释电子在原子中的分布；

不能解释谱线强度；

不能解释塞曼效应和斯塔克效应。

第十五章、光速不变和狭义相对论

在 18 世纪中期,物理学家麦克斯韦发现了电磁学背后的理论基础,但是每一次麦克斯韦重新组织他的方程,使光速 c 为函数(使 c 在等式左端),再带入数值,他都得到一个非常奇怪的结果。光速 c 一直是同一个数值,与光源的速度无关。这个结果看起来很荒谬,没有道理。常识告诉我们,从一个运动的物体上投射任何物体出去,被投射的物体都将具有投射速度和运动物体的速度。

例如,我们说子弹的速度是声速的 2 倍,即大约 600m/s,是指仅在枪射出子弹时保持静止才正确。如果我们把枪带到飞行速度为 300m/s 的飞机上,很显然,相对于地面上静止的人来说,子弹的初速度就是 $600+300=900\text{m/s}$ 。麦克斯韦的方程显示的却是,至少在理论上,光没有这样的行为特性。取而代之的是,方程表明,无论光源的速度是什么,光速都是一样的。换句话说,在光速上加上或减去携带光源的物体的速度是不可能的。

这个结果如此奇怪以至于被认为是在一个完善且经过充分检验的理论里的一种尴尬。面对这个值时没有人愿意接受它,并且认为以后肯定能发现一个更好的理论来显示光(速,行为)像人们希望的那样。

由麦克斯韦方程,有

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$\epsilon_0 = \text{permittivity of free space}(8.85419 \times 10^{-12} \text{ F/m})$$

$$\mu_0 = \text{permeability of free space}(4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m})$$

19 世纪末,大家都认为物理学家的的工作基本上完成了,只有一些细枝末节的地方需要补充,其中一个就是麦克斯韦方程中的那个相当烦人的预言,即光速是常量,没有人认为光速是常数,并且认为只需要设计一些实验来证明光像人们通常认为的那样。

1887 年有 2 个十分有天赋的实验物理学家做了一个实验来测量当地球绕太阳转动时光速的变化。这个实验以多普勒效应为基础。这两个物理学家是迈克尔逊和莫利。

在当时,人们普遍认为空间充满了一种被称为以太的透明物质,这种物质可以让光波从一个地方传到另一个地方,就好像空气允许声音传播一样。对于以太的看法是如此强烈以至于我们今天依然提到,例如,我们说无线电波在以太中传播,不久前许多计算机通过以太网连接到互联网中。

通过使用一系列镜子和一个设备(interferometer,干涉仪)来测量光的波长,两位物理学家做了我们今天所认识的 Michelson-Morley 实验,他们像其他所有人一样,希望当地球绕着太阳运动时,在运动方向上使光速加上地球速度而产生颜色飘移(类似红移),再通过转动 90° ,改变干涉仪的方向,减去地球绕太阳运动的轨道速度。

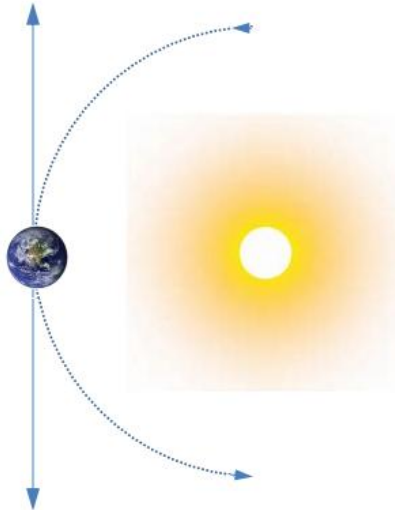


图 15.1

然而他们并没有发现期望的结果，结果显示，两个方向上光速都没有变化，他们两人都认为是实验错误，于是实验被改进并再做了一次，结果依然和第一次一样。光速看起来不变，实际上该实验被做了很多次，每一次都改进了实验仪器，但是每一次的结果都一样。

面对实验结果，人们被要求去相信一个不仅挑战过去 200 年来十分成功的科学理论（惯性系），而且也挑战人类常识的新概念。然而，没有证据表明宇宙是以一种仅仅符合人类常识的方式被创造出来，或者说，只是我们人类看宇宙的方式有点不同而已。

1905 年，爱因斯坦在瑞士当专利员，他一直声称自己对迈克尔逊和莫利的实验一无所知，这很有可能是真的。爱因斯坦的物理通常都没有参考实验结果，而只是依赖于他的直觉和数学经验，他与物理学界的隔离很有可能是一种优势，使得他可以不受同时代理论的左右地自由思考。

爱因斯坦始于一个小孩似的问题“假如骑在光束上，看起来会怎样？”这个简单的问题的答案最终引导他导出相对论，为了使他的想法和方程有意义，他不得不做了一些其他人不敢做的事情——相信光速是不变的。而光速不变是整个相对论的两个假定之一。

整个相对论：时间膨胀（time dilation），孪生佯谬（the twin paradox），运动的钟变慢，时空（space-time），甚至 $E = mc^2$ 都是从这两个假设推导出来的。

对于光速不变的正确性的最令人吃惊的证明莫过于原子弹的爆炸。原子弹背后的理论基础是物质通过方程 $E = mc^2$ 转变为能量，而这个方程是直接从第二个假设推导出来的。

时间膨胀（time dilation）

时间膨胀可以根据狭义相对论的第二个假设，即：对所有观测者来说，光在真空中的速度都是相同的，与光源的运动无关。

光速不变意味着，与直觉不同，光速与有质量的物体的速度没有可加性，即两者的速度不能相加。通过远离光源或靠近光源使得光速变慢或变快是不可能的。

考虑这样的情景，以速度 v 向右做匀速直线运动的，高度为 L 的车厢顶部有一块平面镜，一束光从车厢底部垂直射向顶部的平面镜。

1. 在车厢内的静坐的观察者看来，光经过的路径为 $2L$ ，所用的时间为 $t = \frac{2L}{c}$ 。

2. 在车厢外静止的观察者看来，光经过的路径为 $2D = 2\sqrt{L^2 + \frac{1}{2}t'^2}$ ，所用的时间为

$$t' = \frac{2D}{c} = \frac{2\sqrt{L^2 + \left(\frac{1}{2}t'v\right)^2}}{c},$$

$$t'^2 = \frac{4\left(L^2 + \frac{1}{4}t'^2v^2\right)}{c^2},$$

$$4\left(L^2 + \frac{1}{4}t'^2v^2\right) = t'^2c^2$$

$$4L^2 + t'^2v^2 = t'^2c^2$$

$$t' = \sqrt{\frac{4L^2}{c^2 - v^2}}$$

$$t' = \sqrt{\frac{4L^2}{c^2 - v^2}} = \sqrt{\frac{t^2c^2}{c^2 - v^2}}$$

$$= \frac{tc}{\sqrt{c^2 - v^2}} = \frac{t}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

即

$$t' = \frac{t}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

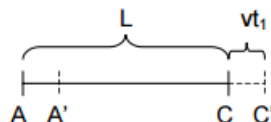
由于 $0 < \frac{v^2}{c^2} < 1$, 所以 $t' > t$, 假如 $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \frac{1}{2}$, 则 $t' = 2t$, 对于运动的人来讲, 他

们观察到自己的时钟走了 10 年时, 对地面静止的人来说, 观察到的时钟已经走了 20 年, 于是会说, 你们运动的时钟变慢了, 本来应该走了 20 年, 可是只走了 10 年。一个在地球人看来星际旅行了 20 年的人回到地球, 地球人会发现他的时钟只走了 10 年, 人也只老了 10 岁, 而他看到的地球人已经老了 20 岁了。注意, 这是以地球为静坐参考系推导出来的。

长度收缩 (length contraction)

考虑这样的情景, 以速度 v 向右做匀速直线运动的, 长度为 L 的车厢前后有 2 块平面镜, 一束光从车厢后部向前直射向前部的平面镜。

车厢内静止的人测得光束经过的路程为 $D = 2L_0 = ct_0$, 车厢长度为 $L_0 = \frac{ct_0}{2}$ 。



对于站在车厢旁边地面上的人看来, 设光束向前射到车厢前部所用时间为 t_1 , 从前部的镜子反射回到后部所用时间为 t_2 , 光束来回所用时间 $t = t_1 + t_2$,

$$L + vt_1 = ct_1 \Rightarrow t_1 = \frac{L}{c - v}$$

$$L - vt_2 = ct_2 \Rightarrow t_2 = \frac{L}{c + v}$$

$$t = t_1 + t_2 = \frac{L}{c - v} + \frac{L}{c + v} = \frac{Lc + Lv + Lc - Lv}{c^2 - v^2} = \frac{2cL}{c^2 - v^2} = \frac{2L}{c} \frac{1}{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

$$L = \frac{ct}{2} \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right)$$

根据时间膨胀的结论 $t = \frac{t_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$, 得 $L = \frac{c}{2} \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) \frac{t_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{ct_0}{2} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$,

结合 $L_0 = \frac{ct_0}{2}$, 得

$$L = \frac{ct_0}{2} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = L_0 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

因为 $0 \leq v < c, 0 < 1 - \frac{v^2}{c^2} \leq 1$, 所以 $L < L_0$, 这意味着, 在静止的人看来, 运动的物体沿着运动方向的尺寸变短了。

第十六章、量子力学

现在我们已经看到了令人信服的证据，表明电子、质子之类的微小粒子不能简单地用经典牛顿力学描述为点粒子，必须考虑其波动特性。在氢原子的波尔模型中，人们试图同时使用波动性和粒子性：将电子描绘为原子核周围圆形轨道中的经典粒子，并使用粒子的动量与波长之间的德波罗意关系来解释为什么仅允许有某些半径的轨道。但是，海森堡不确定性原理告诉我们，这种混合描述不完全正确。在本章，我们将探讨如何仅使用波的语言来描述粒子的状态。这种称为量子力学的新的描述将替换经典力学中通过坐标和速度描述粒子状态的方法。

用于描述粒子的量子力学方法与经典波动语言有很多共同点。在描述绳上的横波时，方法是通过波函数 $y(x, t)$ 指定绳上每个点在每个时刻的位置，波函数表示点在时间 t 相对于平衡位置的位移 x 。一旦了解了特定波的波函数，便知道了有关该波的所有知识。例如，可以随时找到绳上任意点的速度和加速度。我们求解出了这些波是正弦函数，波上的每个点都做简谐运动。除此以外，还使用同样的方法描述了声波和电磁波。

因此很自然地想到仅使用波函数来作为量子力学的语言。在量子力学中，用大写的希腊字母 Ψ 表示含有空间坐标和时间的波函数，用小写的 ψ 表示只包含空间坐标的波函数。就像绳波的波函数 $y(x, t)$ 提供了所有绳上质点的运动一样，粒子的波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 将提供所有粒子的相关信息。

粒子的波函数通常取决于空间的所有三个维度，但是为简单起见，将通过考虑一维运动来开始学习这些函数。在一维运动中，质量为 m 的粒子沿 x 轴运动，其波函数仅取决于 x 坐标和时间 t 。

一维量子力学的波是什么样子？我们可以通过回忆绳波来回答这个问题。任何绳波的波函数 $y(x, t)$ 必须满足波动方程

$$\frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial t^2}$$

(绳波，声波，电磁波的波动方程的推导，请参考相关章节)

波动方程中的波速 v 是与波长无关的，这一点除了从波动方程的推导过程可知，我们还可以用如下波长为 λ ，频率为 f ，沿 x 轴正方向传播绳波来验证。

$$y(x, t) = A \cos(kx - \omega t) + B \sin(kx - \omega t) \quad (16.1)$$

其中波数 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ，角频率 $\omega = 2\pi f$ ，常数 A, B 用于决定振幅和相位，此式如果是波函数，则必须满足波动方程，分别对 x, t 求一、二阶导数，

$$\frac{\partial y(x, t)}{\partial x} = -kA \sin(kx - \omega t) + kB \cos(kx - \omega t)$$

$$\frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial x^2} = -k^2 A \cos(kx - \omega t) - k^2 B \sin(kx - \omega t)$$

$$\frac{\partial y(x,t)}{\partial t} = \omega A \sin(kx - \omega t) - \omega B \cos(kx - \omega t)$$

$$\frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial t^2} = -\omega^2 A \cos(kx - \omega t) - \omega^2 B \sin(kx - \omega t)$$

代入波动方程得

$$\begin{aligned} & -k^2 A \cos(kx - \omega t) - k^2 B \sin(kx - \omega t) \\ &= \frac{1}{v^2} [-\omega^2 A \cos(kx - \omega t) - \omega^2 B \sin(kx - \omega t)] \\ & -k^2 A \cos(kx - \omega t) - k^2 B \sin(kx - \omega t) \\ &= -\frac{\omega^2}{v^2} A \cos(kx - \omega t) - \frac{\omega^2}{v^2} B \sin(kx - \omega t) \end{aligned}$$

这需要

$$k^2 = \frac{\omega^2}{v^2}, \quad \omega = vk$$

成立，从波数 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ，角频率 $\omega = 2\pi f$ 的定义，有

$$2\pi f = v \frac{2\pi}{\lambda}, \quad v = \lambda f$$

这正是我们熟悉的绳波的波速，波长和频率之间的关系，因此

$$y(x,t) = A \cos(kx - \omega t) + B \sin(kx - \omega t)$$

是对任意 A,B 都满足的绳波的波函数。

我们在量子力学中需要的是适合微观粒子的波动方程，并且希望这种波动方程包含波函数 $\Psi(x,t)$ 对位置和时间的导数，但是又不同于绳波的波动方程，因为微观粒子的 ω 和 k 之间的关系不同于绳波。考虑不受外力作用的沿 x 轴运动的自由粒子，根据势能与力的关系

$$F_x = -\frac{dU(x)}{dx}$$

合外力为 0 意味着 $U(x) = 0$ ，因此该自由粒子的能量等于它的动能，

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{m^2v^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

根据德波罗意关系，

$$E = hf = \frac{h}{2\pi} \times 2\pi f = \hbar\omega$$

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} = \hbar k$$

将两式带入自由粒子的动能公式，得

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

自由粒子的 ω 和 k 之间的这种关系和绳波的 $k^2 = \frac{\omega^2}{v^2}$ ， $\omega = vk$ 完全不同，因此我们的任务是构造一个满足自由粒子的 ω 和 k 关系的波动方程。

可以通过假设一个类似绳波的波函数（16.1 式）一样的正弦波函数 $\Psi(x, t)$ 来分析。对于绳波，16.1 式表示沿 x 轴正方向传播的波，波长 $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ ，频率 $f = \frac{\omega}{2\pi}$ ，而我们的自由粒子的波函数 $\Psi(x, t)$ 表示质量为 m ，动量 $p = \hbar k$ ，能量 $E = \hbar\omega$ ，沿 x 轴正方向传播的波。

$$\Psi(x, t) = A \cos(kx - \omega t) + B \sin(kx - \omega t) \quad (16.2)$$

对 x 的二阶导数为

$$\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = -k^2 [A \cos(kx - \omega t) + B \sin(kx - \omega t)]$$

根据自由粒子的 ω 和 k 之间的关系 $\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ，在上式两端分别乘以 $-\frac{\hbar^2}{2m}$ ，得

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} [A \cos(kx - \omega t) + B \sin(kx - \omega t)] \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Psi(x, t) \end{aligned}$$

则 $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2}$ 一定是我们要寻找的量子力学中自由粒子波动方程的一边，为了满足

$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ，另一边要等于 $\hbar\omega\Psi(x, t)$ ，而 16.2 式对 t 求导会在波函数前面引入 ω ，因此

我们猜测所求量子力学的波动方程的一边要包含 \hbar 乘以 $\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}$ ，即我们要求的波动方程

为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = C\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}$$

其中 C 是一个待定系数，代入 16.2 式得

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar^2 k^2}{2m} [A \cos(kx - \omega t) + B \sin(kx - \omega t)] \\ &= C\hbar\omega [A \sin(kx - \omega t) - B \cos(kx - \omega t)] \end{aligned}$$

因为 $\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$,

$$\begin{aligned} & [A \cos(kx - \omega t) + B \sin(kx - \omega t)] \\ &= CA \sin(kx - \omega t) - CB \cos(kx - \omega t) \end{aligned}$$

正如讨论绳波的波函数一样，波函数

$$\Psi(x, t) = A \cos(kx - \omega t) + B \sin(kx - \omega t)$$

需要满足波动方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = C\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}$$

因此

$$A = -CB$$

$$B = CA$$

必须成立。

$$A = -C^2 A$$

$$C^2 = -1$$

从而 C 使虚数 i ，所求波动方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (16.3)$$

方程 16.3 就是自由粒子的一维薛定谔方程，方程中出现虚数意味着方程的解是一个复数，将 $C = i$ 代入得 $B = iA$ ，从而一维自由粒子的薛定谔方程的解为

$$\Psi(x, t) = A [\cos(kx - \omega t) + i \sin(kx - \omega t)]$$

根据欧拉公式

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$$

$$e^{-i\theta} = \cos(-\theta) + i \sin(-\theta) = \cos \theta - i \sin \theta$$

有

$$\Psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)} = A e^{ikx} e^{-i\omega t} \quad (16.4)$$

自由粒子的波函数 $\Psi(x, t)$ 表示什么意思呢？在第十章我们看到电磁波的强度与电场

的平方 E^2 成正比, $I = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 E_{\max}^2$, 在第十三章我们看到单缝衍射图样在任意一点的光强 I 与电场的平方成正比, 在用光子解释衍射时, 衍射图样在某一点的强度正比于射向该点附近的光子数量, 或者说正比于任何一个光子射向该点附近的概率大小。因此电场强度大小的平方 E^2 正比于在某一点附近找到一个光子的概率。

对于只能沿 x 轴方向运动的自由粒子, $|\Psi(x, t)|^2 dx$ 表示 t 时刻在 x 到 $x + dx$ 的范围内发现该粒子的概率。粒子最有可能在 $|\Psi(x, t)|^2$ 大的地方被发现。这一解释最早是德国物理学家波恩 (Born) 给出的, 且这要求波函数 Ψ 归一化, 也就是 $|\Psi(x, t)|^2 dx$ 在所有 x 的可能值的积分为 1, 也就是在所有可能出现的地方找到粒子的概率之和是 100%, 此外还要注意, $|\Psi(x, t)|^2$ 不是一个概率, 如果这是一个概率, 那么在 x 到 $x + dx$ 的范围内发现粒子的概率会随着 dx 的减小而降低, $|\Psi(x, t)|^2$ 更确切的名称是概率分布函数, 即描述了在不同点找到粒子的概率是如何在空间上分布的。

根据波函数的概率解释, 对于自由粒子的波函数, 16.4 式表示粒子在 x 方向具有确定的动量 $p = \hbar k$, $\Delta p_x = 0$, 根据不确定性原理, $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar / 2$, 如果 $\Delta p_x = 0$, 则 Δx 将趋于无穷大, 导致我们在 x 轴上无法找到该自由粒子, 不知道粒子在 x 轴上的什么地方。我们来计算 $|\Psi(x, t)|^2$:

根据复数 $|c|^2 = c \times c^* = (a + ib)(a - ib) = a^2 + b^2$,

$$\begin{aligned} |\Psi(x, t)|^2 &= \Psi(x, t) \times \Psi^*(x, t) \\ &= (A e^{ikx} e^{-i\omega t}) \times (A^* e^{-ikx} e^{i\omega t}) \\ &= AA^* = |A|^2 \end{aligned}$$

可见概率分布函数不依赖于位置, 沿 x 轴各点找到粒子的可能性相同。正弦函数波函数

$$\Psi(x, t) = A [\cos(kx - \omega t) + i \sin(kx - \omega t)]$$

是以相同的振幅 A 在 x 轴上无线延伸的, 这也导致波函数无法归一化, 由于各点的振幅都是 A , $|\Psi(x, t)|^2$ 在 x 轴上的积分无穷大。

由于在现实中我们总是知道一个粒子在什么地方, 因此 16.4 式给出的波函数不是现实的描述, 我们通过叠加 2 个正弦波函数来使波函数的位置更具体, 对于自由粒子, 设

$$\Psi(x, t) = A e^{i(k_1 x - \omega_1 t)} + A e^{i(k_2 x - \omega_2 t)}$$

为 2 个自由粒子的波函数的叠加, k_1, k_2 都是正数 (正数表示粒子沿 x 轴正向运动, 负数沿 x 轴负向运动), 我们来看这个叠加的波函数是否满足质量为 m 的自由粒子的波动方程, 并

求 $\Psi(x, t)$ 的概率分布函数。

$Ae^{i(k_1x - \omega_1t)}$, $Ae^{i(k_2x - \omega_2t)}$ 分别表示沿 x 轴正向移动的自由粒子，但是动量和能量不同，分别是

$$p_1 = \hbar k_1, E_1 = \hbar \omega_1 = \hbar^2 k_1^2 / 2m$$

$$p_2 = \hbar k_2, E_2 = \hbar \omega_2 = \hbar^2 k_2^2 / 2m$$

将叠加波函数带入薛定谔方程，方程左端

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 (Ae^{i(k_1x - \omega_1t)} + Ae^{i(k_2x - \omega_2t)})}{\partial x^2} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} [Ai^2 k_1^2 e^{i(k_1x - \omega_1t)} + Ai^2 k_2^2 e^{i(k_2x - \omega_2t)}] \\ &= \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} Ae^{i(k_1x - \omega_1t)} + \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} Ae^{i(k_2x - \omega_2t)} \end{aligned}$$

方程右端

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} &= i\hbar \frac{\partial (Ae^{i(k_1x - \omega_1t)} + Ae^{i(k_2x - \omega_2t)})}{\partial t} \\ &= i\hbar (-i\omega_1 Ae^{i(k_1x - \omega_1t)} - i\omega_2 Ae^{i(k_2x - \omega_2t)}) \\ &= \hbar \omega_1 Ae^{i(k_1x - \omega_1t)} + \hbar \omega_2 Ae^{i(k_2x - \omega_2t)} \end{aligned}$$

从而叠加波函数 $\Psi(x, t) = Ae^{i(k_1x - \omega_1t)} + Ae^{i(k_2x - \omega_2t)}$ 满足波动方程，是一个自由粒子的波函数，也就是说，如果任意两个波函数是薛定谔方程的解，那么它们的叠加形成的新的波函数也是薛定谔方程的解。

$\Psi(x, t)$ 的共轭复数为

$$\Psi^*(x, t) = A^* e^{-i(k_1x - \omega_1t)} + A^* e^{-i(k_2x - \omega_2t)}$$

因此

$$\begin{aligned} |\Psi(x, t)|^2 &= \Psi(x, t) \Psi^*(x, t) \\ &= 2|A|^2 \{1 + \cos[(k_2 - k_1)x - (\omega_2 - \omega_1)t]\} \end{aligned}$$

$t = 0$ 时， $|\Psi(x, t)|^2$ 在 0 到 $4|A|^2$ 之间变化，且粒子更容易在 $|\Psi(x, t)|^2$ 取最大值的点附近

找到，而在 $|\Psi(x, t)|^2 = 0$ 的点附近几乎找不到粒子，从而使粒子的位置变得更具体。此外概率分布函数不是静态的，而是沿 x 轴正向移动。我们为了使粒子的位置更加具体，付出的代价是粒子的动量和能量不再是唯一确定的，这与不确定性原理相符。粒子的平均动量和平均速度分别为

$$p_{av} = (\hbar k_2 + \hbar k_1) / 2, v_{av} = p_{av} / m$$

波包

用 2 个波函数叠加得到的波函数并没有很好地使粒子的位置具体化, 其概率分布函数依然从 $x = -\infty$ 延伸到 $x = +\infty$, 为了使一个波函数描述的粒子的位置更加具体, 想象再叠加 2

个波数和振幅不同的正弦波, 使交替出现的 $|\Psi(x, t)|^2$ 最大值更大, 而中间部分相消, 最终,

如果我们叠加大量不同波数的波函数, 可以构造一个 $|\Psi(x, t)|^2$ 只有一个最大值的波函数, 从而出现一个看起来同时像波和粒子的东西, 由于它的位置已经非常具体, 所以它是一个粒子; 如果从远处看, 它可能看起来像一个点, 但它也具有周期性的结构, 这是波的特征。如图 16.1 所示。

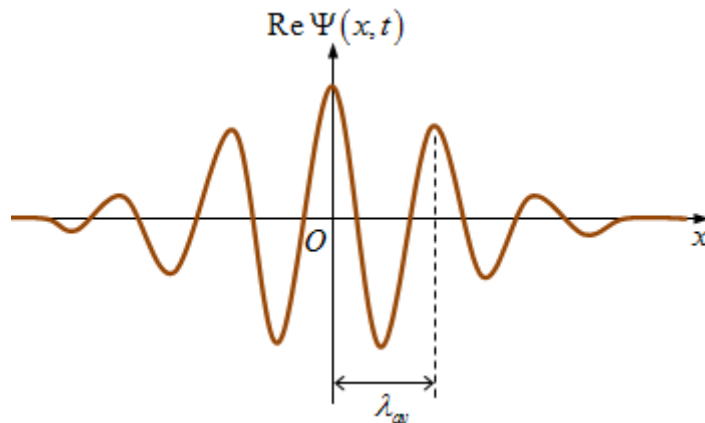


图 16.1a

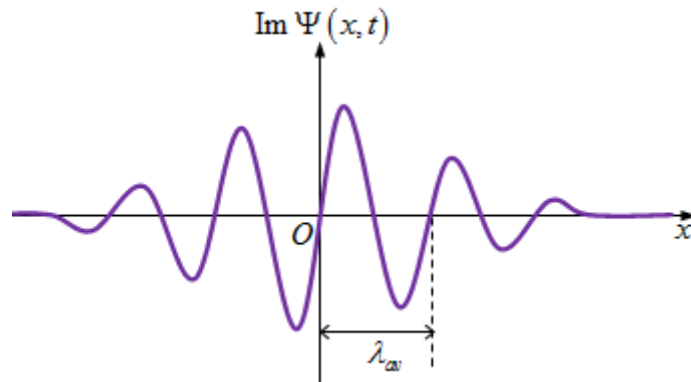


图 16.1b

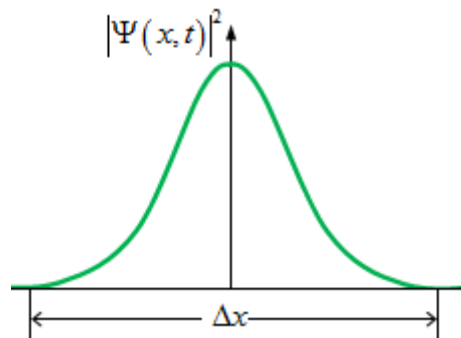


图 16.1c t 时刻的概率分布函数

叠加大量具有不同波数和适当振幅的正弦波可以产生具有一定波长的波脉冲, 平均波长 $\lambda_{av} = 2\pi / k_{av}$, 且波位于 Δx 的区间内, 看起来同时具有波和粒子两面性。

我们称这种叠加的波为波包, 波包可以表述为

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(k) e^{i(kx - \omega t)} dk$$

积分表示叠加的波数量非常大, 每个波具有不同的波数 k 和角频率 $\omega = \hbar k^2 / 2m$, 且具有一个与 k 相关的振幅 $A(k)$, 如果 $A(k)$ 的波形比较狭小 (细), 那么叠加的波的数量较少, 得到的波函数较宽, 波的位置就不十分具体; 如果 $A(k)$ 的波形较宽, 则叠加后得到的波函数较细, 这和不确定性原理一致。狭小的 $A(k)$ 波形意味着 $p_x = \hbar k$ 的范围较小, Δp_x 较小, 这将导致 Δx 较大。

一维薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}$$

只适用于势能为 0 的自由粒子, 对原子内的电子, 原子核中的质子以及其他许多实际情况, 势能起着重要作用。为了研究这些情况下的物质波, 我们需要一个描述粒子在非零势能

$U(x)$ 存在情况下的薛定谔方程, 方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + U(x) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (16.5)$$

注意看, 如果 $U(x) = 0$, 方程 16.5 简化为自由粒子的薛定谔方程。为什么非零势能 $U(x)$

存在情况下的薛定谔方程是 16.5 式呢? 假设波函数 $\Psi(x, t)$ 是自由粒子的正弦波函数,

$$\Psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)} = A e^{ikx} e^{-i\omega t}$$

16.5 式中的导数项变为

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (A e^{ikx} e^{-i\omega t}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} (i^2 k^2) (A e^{ikx} e^{-i\omega t}) \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Psi(x, t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (Ae^{ikx} e^{-i\omega t}) = i\hbar(-i\omega) \frac{\partial}{\partial t} (Ae^{ikx} e^{-i\omega t}) \\ &= \hbar\omega \Psi(x,t) \end{aligned}$$

而 $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Psi(x,t)$ 是动能 $K = p^2 / 2m = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ 与波函数 $\Psi(x,t)$ 的乘积, $\hbar\omega \Psi(x,t)$ 是总能量 $E = \hbar\omega$ 与波函数的乘积, 因此, 16.5 式表示动能乘以波函数加上势能乘以波函数等于总能量乘以波函数。这等价于经典力学中的动能加势能等于总能量的表述 $K + U = E$ 。这里的解释不是 16.5 式的证明, 之所以认为该式正确, 是因为它的预测与实验结果相符。

在波包的讨论中, 我们看到任何一个自由粒子的波函数都可以用形如

$\Psi(x,t) = Ae^{ikx} e^{-i\omega t}$ 的正弦波函数的叠加而构造出来, 每一个这种形式的波函数都对应着一个具有确定能量 $E = \hbar\omega = \hbar^2 k^2 / 2m$ 和确定角频率 $\omega = E / \hbar$ 的状态, 因此可以将这些波函数写成 $\Psi(x,t) = Ae^{ikx} e^{-iEt/\hbar}$ 。如果势能 $U(x)$ 不等于 0, 这些正弦波函数都不满足 16.5 式, 不过我们依然可以为具有确定能量 E 的状态的波函数写出下面这种形式的波函数:

$$\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar} \quad (16.6)$$

也就是说, 具有特定能量的状态的波函数 $\Psi(x,t)$ 是与时间无关的波函数 $\psi(x)$ 与一个因子 $e^{-iEt/\hbar}$ 的乘积。具有确定能量的状态在量子力学中有非常重要的作用, 例如, 氢原子的每一个能级都对应一个特定的波函数。但是对于一个原子, 也可能处于没有确定能量的状态, 这种状态的波函数可以具有特定状态的波函数的组合, 就像自由粒子的波包可以写成具有确定能量的正弦波函数的叠加。

具有确定能量的状态通常被称为定态, 之所以这么称呼, 是因为这种波函数的概率分布函数 $|\Psi|^2$ 不依赖于时间变量 t , 将 16.6 式乘以它的共轭复数, 可得概率分布函数:

$$\begin{aligned} |\Psi(x,t)|^2 &= \Psi^*(x,t) \Psi(x,t) \\ &= [\psi^*(x) e^{+iEt/\hbar}] [\psi(x) e^{-iEt/\hbar}] \\ &= |\psi(x)|^2 \end{aligned}$$

将 16.6 式代入 16.5 式得

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 [\psi(x) e^{-iEt/\hbar}]}{\partial x^2} + U(x) \psi(x) e^{-iEt/\hbar} &= i\hbar \frac{\partial [\psi(x) e^{-iEt/\hbar}]}{\partial t} \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} e^{-iEt/\hbar} + U(x) \psi(x) e^{-iEt/\hbar} &= E\psi(x) e^{-iEt/\hbar} \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + U(x) \psi(x) &= E\psi(x) \quad (16.7) \end{aligned}$$

16.7 式称为与时间无关的薛定谔方程，该方程只包含了与时间无关的波函数 $\psi(x)$ 。

现在来看对于给定的势能函数 $U(x)$ ，可能的定态波函数 $\psi(x)$ 是什么，与之对应的能量 E 是多少。

对于 $U(x) = 0$ 对应的自由粒子，波函数和能量分别是

$$\psi(x) = Ae^{ikx}, E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (16.8)$$

其中 $k = 2\pi / \lambda$ ，我们发现 k 可以取任意实数，从而自由粒子的能量 E 可以去 0 到无穷大，粒子在区间 R 上任意一点找到的概率都相同。

现在来看一个被限定而无法逃逸到无穷远处的粒子的物理模型。粒子被限定在宽度为 L 的两块刚性墙面之间（图 16.2）。

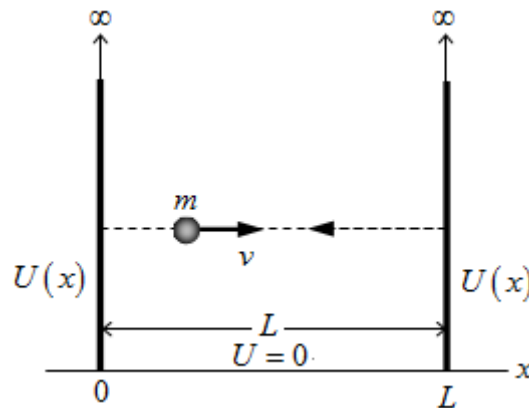


图 16.2

墙面位于 $x=0$ 和 $x=L$ 处，粒子在这之间沿 x 轴只做一维运动，墙面所处势能无穷大，因此粒子无法逃逸出去，两墙之间势能为 0，这个物理模型可以模拟一个电子在导线中沿导线直线运动。

由于粒子被限定在 $0 \leq x \leq L$ ，我们希望概率分布函数 $|\psi(x,t)|^2 = |\psi(x)|^2$ 和波函数 $\psi(x)$ 在这个区间之外为 0，这与薛定谔方程一致，由 16.7 式可知，方程中的 $U(x)\psi(x)$ 是有限的，如果 $U(x)$ 无穷大，那么 $\psi(x) = 0$ 。其次，波函数 $\psi(x)$ 是连续函数，因为薛定谔方程中包含了该函数的二阶导数，可导必然连续。这也意味着 $\psi(x)$ 在 $x=0$ 和 $x=L$ 处为 0，这些就是这个物理模型的边界条件。此外由于还要计算二阶导数 $d^2\psi(x)/dx^2$ ，因此一阶导数 $d\psi(x)/dx$ 也要连续。

在 $0 \leq x \leq L$ 范围内，由于 $U(x) = 0$ ，所以波函数一定满足方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = E\psi(x) \quad (16.9)$$

这与自由粒子的薛定谔方程相同，因此相应的波函数和能量应该是 16.8 式：

$$\psi(x) = Ae^{ikx}, E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$\psi(x) = Ae^{ikx}$ 确实满足 $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = E\psi(x)$ ，但是不满足边界条件，在 $x=0$ 和 $x=L$

处 $\psi(x)$ 应该等于 0，但是

$$\psi(0) = Ae^0 = A$$

$$\psi(L) = Ae^{ikL}$$

只有在 $A=0$ 时才等于 0，而这意味着波函数处处为 0，从而就不存在粒子了。

为了解决这个问题，我们可以叠加 2 个波函数，令

$$\psi(x) = A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx}$$

其中 $A_1 e^{ikx}$ 沿 x 轴正向传播， $A_2 e^{-ikx}$ 沿 x 轴负向传播，且 2 个波函数具有相同大小的波数 k ，

代入 16.9 式：

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 (A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx})}{\partial x^2} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[(ik)^2 A_1 e^{ikx} + (-ik)^2 A_2 e^{-ikx} \right] \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} (A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx}) = E\psi(x) \end{aligned}$$

得波函数 $\psi(x) = A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx}$ 对应的能量 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ，可见两个波函数叠加后的能量等于

一个波函数的能量。我们来看该波函数是否满足边界条件。根据欧拉公式，

$$\begin{aligned} \psi(x) &= A_1 (\cos kx + i \sin kx) + A_2 [\cos(-kx) + i \sin(-kx)] \\ &= A_1 (\cos kx + i \sin kx) + A_2 (\cos kx - i \sin kx) \\ &= (A_1 + A_2) \cos kx + i(A_1 - A_2) \sin kx \end{aligned} \quad (16.10)$$

$\psi(0) = A_1 + A_2$ ，为了满足边界条件， $A_2 = -A_1$ ，则 16.10 式变为

$$\psi(x) = 2iA_1 \sin kx = C \sin kx \quad (16.11)$$

为了使 $\psi(L) = 0$ ，有 $\psi(L) = C \sin kL = 0, kL = n\pi (n = 1, 2, 3, \dots)$ ，因此 16.11 式确实给

出了处于 $0 \leq x \leq L$ 范围内的粒子的定态波函数。根据 $\lambda = 2\pi/k$ ，可能的 k 和波长为

$$k = \frac{n\pi}{L}, \lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2L}{n}, (n = 1, 2, 3, \dots)$$

上述用两个沿相反方向传播的波叠加的思想来源于机械波中的驻波。

处于 $0 \leq x \leq L$ 中的粒子的可能能量 $E = \hbar^2 k^2 / 2m = p^2 / 2m$,

$p = \hbar k = (h / 2\pi)(2\pi / \lambda) = h / \lambda$ 是波数为 k , 波长为 λ 的自由粒子的动量大小。这是因为在 $0 \leq x \leq L$ 范围内, 势能为 0, 因此粒子是自由粒子, 能量都是动能。对于每个 n , 都有对应的 p, λ, E 的值 p_n, λ_n, E_n ,

$$p_n = \frac{h}{\lambda_n} = \frac{nh}{2L}$$

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, (n = 1, 2, 3, \dots)$$

每个能量 (能级) 都有自己的量子数 n 和相应的波函数

$$\psi_n(x) = C \sin \frac{n\pi x}{L}, (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (16.12)$$

由于能级 E_n 与 n^2 成正比, 因此能级与能级之间的距离随着 n 的增加越来越大, 能级与对应波函数如图 16.3 (显示了 4 个最低能级), 波函数看起来与绳上的驻波相同。

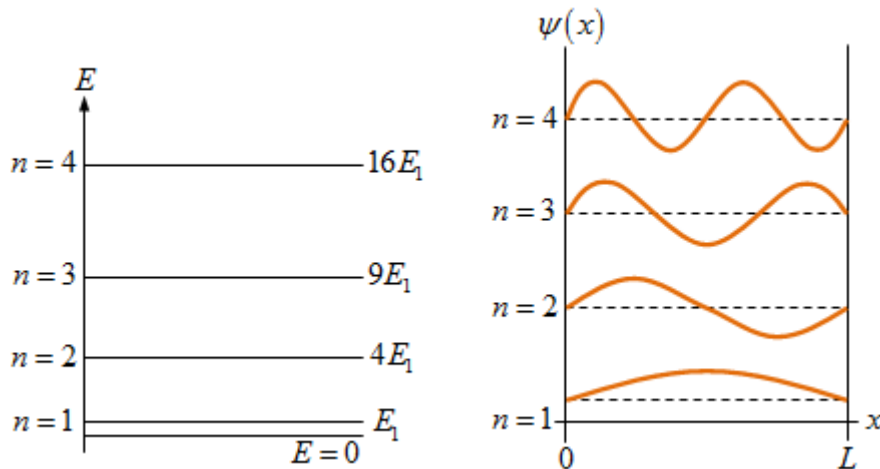


图 16.3

一维的情况下, $|\psi(x)|^2 dx$ 正比于在区间 dx 内找到粒子的概率。我们将前面的物理模型称为盒子中的粒子, 有

$$|\psi(x)|^2 dx = C^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx$$

图 16.4 显示了 $n=1, 2, 3$ 时的 $\psi(x), |\psi(x)|^2$, 可以看出不是所有点找到粒子的概率都相同, 在某些点处 $|\psi(x)|^2 = 0$, 这些点处找到粒子的概率为 0, 不过不必困扰, 根据不确定性原

理，我们无法精确地测量粒子的位置。与此相反的是，在经典力学中，我们在 $x = 0$ 和 $x = L$ 之间的任意一点找到粒子的概率都是相同的。

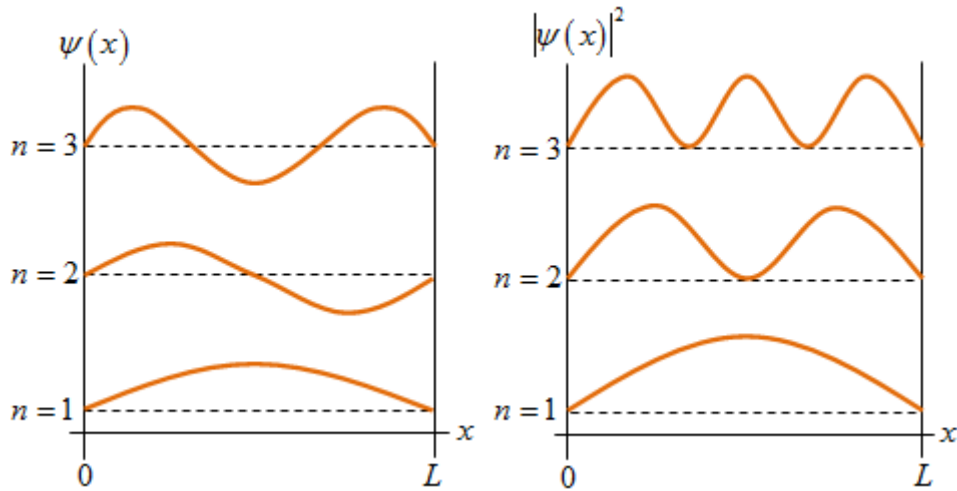


图 16.4

由于粒子一定在 x 轴上的某个地方，因此所有 dx 的可能性加起来等于 1（找到粒子的总概率为 1），这就是归一化条件。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

一个波函数中的常数 C （例如 16.12 式）如果经过积分计算后使总概率为 1，则称该波函数归一化了。对于已经归一化的波函数， $|\psi(x)|^2 dx$ 不再正比，而是等于在 x 到 $x + dx$ 之间找到粒子的概率。

对于在盒子中的粒子，因为 $\psi_n(x)$ 在 $x = 0$ 和 $x = L$ 之外为 0，因此

$$\int_0^L C^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = 1$$

$$\begin{aligned}
\int C^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx &= C^2 \int \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx \\
u = \frac{n\pi x}{L}, dx &= \frac{L}{n\pi} du \\
&= \frac{C^2 L}{n\pi} \int \sin^2 u du = \frac{C^2 L}{n\pi} \left(-\frac{\cos u \sin u}{2} + \frac{1}{2} \int 1 du \right) \\
&= \frac{C^2 L}{n\pi} \left(\frac{u}{2} - \frac{\cos u \sin u}{2} \right) = \frac{C^2 L}{n\pi} \left(\frac{C^2 L u}{2\pi n} - \frac{C^2 L \cos u \sin u}{2\pi n} \right) \\
&= \frac{C^2 x}{2} - \frac{C^2 L \cos \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{n\pi x}{L}}{2n\pi} + C \\
\int_0^L C^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx & \\
&= \frac{C^2 L}{2} - \frac{C^2 L \cos \frac{n\pi L}{L} \sin \frac{n\pi L}{L}}{2n\pi} - \left(\frac{0}{2} - \frac{C^2 L \cos \frac{0}{L} \sin \frac{0}{L}}{2n\pi} \right) \\
&= \frac{C^2 L}{2}
\end{aligned}$$

$$\frac{C^2 L}{2} = 1, C = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

从而盒子中的粒子的归一化后的定态波函数为

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}, (n=1, 2, 3, \dots) \quad (16.13)$$

最后, 根据 16.6 式 $\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-iE_n t/\hbar}$, 对于盒子中的粒子, 同时依赖于空间坐标和时间的定态波函数为

$$\psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) e^{-iE_n t/\hbar}, (n=1, 2, 3, \dots) \quad (16.14)$$

其中 $E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, (n=1, 2, 3, \dots)$, 量子数 n 越大, 波函数振动的角频率

$\omega_n = E_n / \hbar$ 越大。由于 $|e^{-iE_n t/\hbar}|^2 = e^{-iE_n t/\hbar} e^{+iE_n t/\hbar} = e^0 = 1$, 所以概率分布函数

$$|\psi_n(x, t)|^2 = (2/L) \sin^2(n\pi x/L)$$

与时间无关且不振荡, 这就是为什么我们说这些具有确定能量的状态为定态。

势井

一个具有最小值的势能函数 $U(x)$ 就是一个势井。在第三章中，弹簧的弹性势能 $U(x)$ 与弹簧伸长量 x 的关系图中，势能在弹簧的伸长量 $x=0$ 时具有最小值（图 16.5），这就是一个势井。

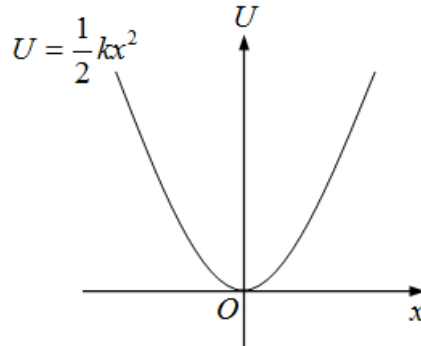


图 16.5

系在弹簧上做简谐振动的物体被困在势井中做往复的周期性运动。我们在上面分析的处于盒子中的粒子的物理模型，就是一个势能函数 $U(x)$ 在特定区间为 0，而在其它地方为无穷大的势井，其样子看起来确实像一口井。这种势井是对自然界中的某些实际情况的一种近似模拟，针对其他一些实际的物理情形的更近似的势井是方形有限深势井，这种势井的侧边是直的，但是高度有限，图 16.6 表示了一个当 $0 \leq x \leq L$ 时势能函数为 0 且该区间之外势能为 U_0 的方形有限深势井。

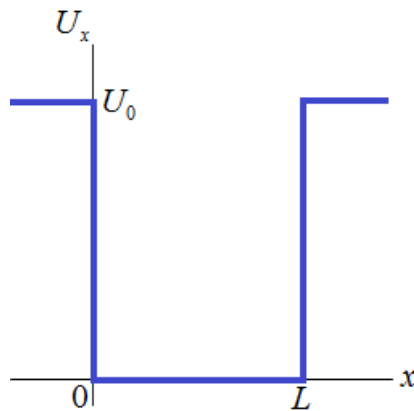


图 16.6

方形有限深势井可以用于模拟在厚度为 L 的金属板中垂直于金属板表面运动的电子。电子可以在金属板内自由运动，但是必须爬过一个高度为 U_0 的势能壁垒才能逃逸出任意一边的金属表面。这个势能 U_0 就是光电效应中的逸出功。在三维情况下，球型的有限深势井近似模拟了原子核内质子和中子的运动。

在经典力学中，如果总能量 E 小于 U_0 ，则粒子将被困在势井中，在量子力学中，这样的限制状态称为束缚态，在之前的粒子处于盒子中的模型中，粒子的所有态都束缚在无限深势井中，而对于方形有限深势井，如果 $E > U_0$ ，粒子就逃逸出去了。

现在来求解方形有限深势井的薛定谔方程，目标是找出 $E < U_0$ 时的能量和波函数。最简单的方法是将问题分为 $U = 0$ 和 $U = U_0$ 两个区间。 $U = 0$ 时，与时间无关的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = E\psi(x) \text{ 或 } \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x)$$

该方程和第一个粒子处于盒子中的物理模型是相同的，和 16.10 式一样，我们可以将方程的解表示为 $\cos kx$ 和 $\sin kx$ 的组合，其中 $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ ， $k = \sqrt{2mE} / \hbar$ ，则势井内 ($0 \leq x \leq L$) 有

$$\psi(x) = A \cos \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x + B \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x$$

其中 A, B 是常数。但是方形有限深势井外面的势能不是无穷大，因此势井外的波函数不是 0，和粒子处于盒子中的模型不同。

对于井外 ($x < 0$ 和 $x > L$)，势能 $U = U_0$ ，时间无关的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + U_0 \psi(x) = E\psi(x) \text{ 或 } \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} \psi(x)$$

由于 $U_0 - E > 0$ 解是指数函数，设 $\kappa = \sqrt{2m(U_0 - E)} / \hbar$ ，解可以写为

$$\psi(x) = C e^{\kappa x} + D e^{-\kappa x}$$

其中 C, D 是常数且在 $x < 0$ 和 $x > L$ 时值不同，且 $\psi(x)$ 在 $x \rightarrow +\infty$ 和 $x \rightarrow -\infty$ 时不能趋于无穷大，因为趋于无穷大会导致无法归一化，因此 $x < 0$ 时 $D = 0$ ， $x > L$ 时 $C = 0$ 。

求解结果显示方形有限深势井的束缚态波函数在井内是正弦函数，井外是指数函数。我们需要根据边界条件来拟合这两种函数，即 $\psi(x)$ 和 $d\psi(x)/dx$ 在边界 $x = 0$ 和 $x = L$ 处要连续。如果 $\psi(x)$ 和 $d\psi(x)/dx$ 在某点不连续，二阶导数 $d^2\psi(x)/dx^2$ 在该点将趋于无穷大，这将与 16.7 式，

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (16.7)$$

即与时间无关的薛定谔方程矛盾，该方程显示 $d^2\psi(x)/dx^2$ 与 $U - E$ 成正比，而对于方形有限深势井， $U - E$ 在处处都是有限的，因此 $d^2\psi(x)/dx^2$ 在处处也必须是有限的。使指数函数和正弦函数在边界处平滑地结合要求总能量 E 只能是特定的某些值，这个要求决定了方形有限深势井的能级。这些能级的值没有一个简单的公式可以表述，需要通过复杂的计

算得到数值近似，所以这里不再详细叙述。图 16.7 给出了可能的波函数的一般图像，

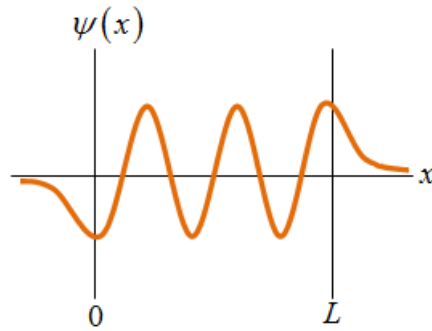


图 16.7

波函数最显著的特征是指数的尾巴延伸到了在经典力学中被禁止的势井之外，因为在经典力学中，势井之外的区域会导致粒子的动能为负值（请参考第三章）。这导致我们在势井外也有找到粒子的可能性，这在经典力学中是不可能的。

我们来验证 $\psi(x) = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}$ 满足 $\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} \psi(x)$ ，方程左端

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} (Ce^{\kappa x}) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} (De^{-\kappa x}) \\ &= C\kappa^2 e^{\kappa x} + D(-\kappa)^2 e^{-\kappa x} \\ &= \kappa^2 (Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}) \\ &= \kappa^2 \psi(x) \end{aligned}$$

所以左端等于右端。

量子隧道效应

势垒与势井相反，势垒是具有一个最大值的势能函数。图 16.8 给出了势垒的一个例子。

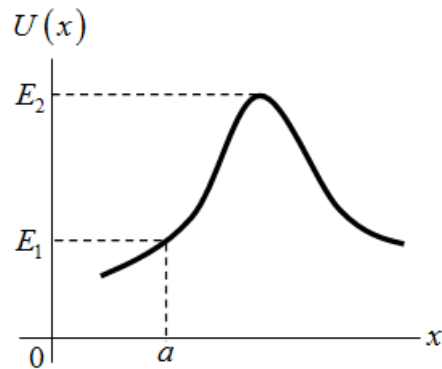


图 16.8

在经典力学中，如果一个粒子（小球之类）位于势垒的左侧，比如一座山的左侧，且粒子的总机械能为 E_1 ，那么粒子就无法向右超过 $x = a$ 。如果超过了，势能 U 将大于总的机械能 E ，动能 $K = E - U$ 将为负值，这对于经典力学是不可能的，因为动能 $K = \frac{1}{2}mv^2$ 。

但是一个量子力学的粒子却不同，如果它遇到图 16.8 中的势垒且能量小于 E_2 ，它可能会出现在势垒的右侧，这种现象称为隧道。量子隧道不同于宏观的机械隧道，粒子并没有实际地通过势垒且在这个过程中并没有能量损失。

对于一个量子力学的粒子却不同，如果它遇到图 16.8 中的势垒且能量小于 E_2 ，它可能会出现在势垒的右侧，这种现象称为隧道。量子隧道不同于宏观的机械隧道，粒子并没有实际地通过势垒且在这个过程中并没有能量损失。

对于图 16.9 中的方形势垒，除了 $0 \leq x \leq L$ 的区域势能为 U_0 以外，其它地方的势能为 0，这个模型可以简单地模拟两块金属板之间隔着一层厚度为 L 的空气间隙，在金属板中，电子可以自由移动，因此势能为 0，而要逃逸到空气间隙中，需要获得 U_0 的能量。

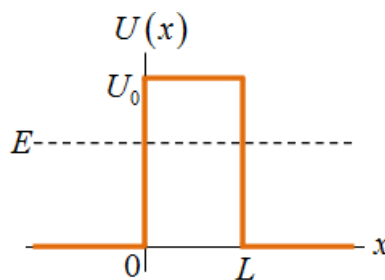


图 16.9

考虑 $E < U_0$ 的情况。在 $x < 0$ 和 $x > L$ 的地方， $U = 0$ ，薛定谔方程的解是

$$\psi(x) = A \cos \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x + B \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x$$

在势垒 $0 \leq x \leq L$ 内， $U = U_0$ ，解是指数的 $\psi(x) = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}$ ，正如方形有限深势井，

两个区域的解在边界处需要在边界 $x = 0$ 和 $x = L$ 处光滑地结合起来，也就是 $\psi(x)$ 和

$d\psi(x)/dx$ 在这两个点处连续。这些要求导致了如图 16.10 所示的波函数图像。

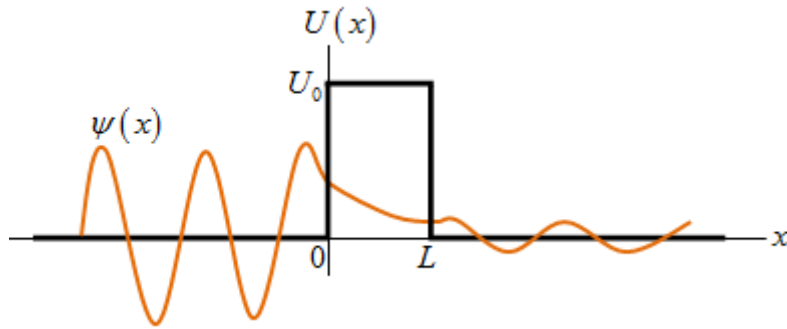


图 16.10

波函数在势垒内不为 0，这在经典力学是被禁止的范围，更重要的是，原本在势垒左侧的粒子有了一些在势垒右侧被找到的可能性。这种可能性的大小取决于势垒宽度 L 和粒子的能量 E 与势垒高度 U_0 的比值大小 E/U_0 ，粒子穿过势垒的隧道概率 T 正比于势垒两侧正弦波函数的振幅之比的平方。振幅又由边界点处波函数相结合的情况和他们的导数决定，这些数学问题相对来说十分复杂。当 T 比 1 小很多时，其近似值为

$$T = Ge^{-2\kappa L}, G = 16 \frac{E}{U_0} \left(1 - \frac{E}{U_0}\right), \kappa = \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar}$$

两根铜线拧在一起或闭合开关，尽管铜之间有一层不导电的氧化铜，电流依然从一个导体流向另一个导体，电子向穿过隧道一样通过绝缘层。隧道效应有多种应用。

谐振子

振动系统在物理世界中非常重要。我们来看量子力学的谐振子的薛定谔方程的解。

我们知道，谐振子是质量为 m ，在保守力 $F = -k'x$ 作用下沿 x 轴运动的粒子。此处用 k' 以避免和波数 $k = 2\pi/\lambda$ 混淆。力与粒子偏离平衡位置 ($x = 0$) 的位移 x 成正比，相应的势

能为 $U = \frac{1}{2}k'x^2$ 。在经典力学中，当粒子拉离平衡位置后，将做正弦运动，频率

$$f = (1/2\pi)\sqrt{k'/m}, \text{ 角频率 } \omega = 2\pi f = \sqrt{k'/m}, \text{ 振幅为 } A, \text{ 则总能量 } E = \frac{1}{2}k'A^2. (\text{参}$$

考第七章)

在经典物理中，以角频率 ω 振动的电子辐射相同角频率的电磁辐射，因此我们可以猜想，处于激发状态的角频率为 $\omega = \sqrt{k'/m}$ 的量子力学谐振子从一个能级跃迁到另一个低能级时，将辐射相同角频率的一个光子，这个光子的能量 $hf = (h/2\pi)(\omega/2\pi) = \hbar\omega$ ，因此相邻能级之间的间距为

$$hf = \hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{k'}{m}}$$

这与普朗克推导黑体辐射公式时假设的能级间距相同，这个假设非常好，因为各能级的实际

值是整数的一半 $\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots\right)$ 乘以 $\hbar\omega$ 。

量子力学的谐振子的一维时间无关的薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}k'x^2\psi(x) = E\psi(x) \quad (16.8)$$

该方程的解就是系统的可能状态的波函数。

在前面方形势井的讨论中，我们知道能级是由势井的边界条件决定的，但是现在研究的这个谐振子的势能没有那种边界（直边的），那么，恰当的边界条件是什么？在经典物理中，

根据能量 $\frac{1}{2}k'A^2$ ， $|x|$ 不能比振幅 A 大。量子力学倒是允许粒子渗透到经典物理禁止的范围，

但是随着渗透的增加，概率越来越小。因此波函数一定会随着 $|x|$ 的增大而趋于 0。将 16.8 式改写如下，

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{1}{2}k'x^2 - E \right) \psi(x) \quad (16.9)$$

上式显示当 $|x|$ 增大到使 $\frac{1}{2}k'x^2 - E > 0$ 时， $\psi(x)$ 和 $d^2\psi(x)/dx^2$ 具有相同的符号。

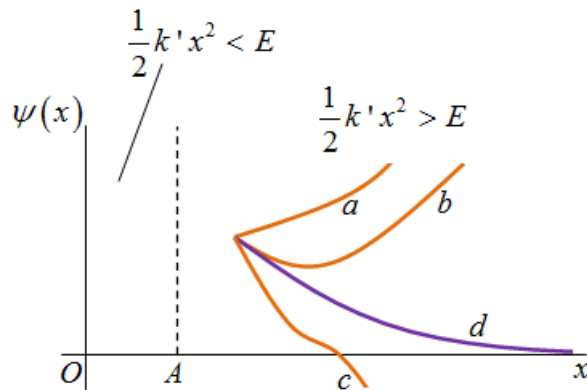


图 16.11

图 16.11 给出了 x 大于经典物理中的振幅 A 时波函数 $\psi(x)$ 的 4 中表现，如果 $\psi(x) > 0$ ，

则 $\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} > 0$ ，二阶导数大于 0 意味着曲线是凹的。

曲线 a 的波函数 $\psi(x) > 0$ ，图线是凹的，但是随 x 增大， $\psi(x)$ 趋于无穷大，这不满足波函数随 $|x|$ 的增大而趋于 0 的要求。

曲线 b 的波函数大于 0，先减小后增大，是凹的，但是和曲线 a 一样，不满足波函数随 $|x|$ 的

增大而趋于 0 的要求。

曲线 c 满足其它要求，但是依然不满足波函数随 $|x|$ 的增大而趋于 0 的要求，其在 $\psi(x)$ 小于 0 后趋向负无穷大了。

曲线 d 是唯一满足边界条件 $\psi(x) \rightarrow 0, |x| \rightarrow \infty$ 和 $\psi(x), d^2\psi(x)/dx^2$ 符号要求的。

这些定性的讨论让我们知道边界条件在 $|x| \rightarrow \infty$ 时如何决定量子力学的谐振子的可能能级，这些能级可以用简单的公式表示为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k'}{m}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, (n = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

其中 n 是每个状态和能级的量子数，最低能级为 $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$ 。上式证实了我们猜想的能级

间距为 $\hbar \omega = hf$ ，正如普朗克在 1900 年假设的那样。有无穷多的能级，因为当 x 趋于无穷

大时，势能 $U = \frac{1}{2} k' x^2$ 没有限制，是无限深势井。图 16.12 给出了最低的 4 个能级和势能

函数 $U(x)$ ，对每个 n ，势能函数 $U(x)$ 与总能量 E_n 相交处的 $|x|$ 表示经典力学中谐振子的振幅大小。

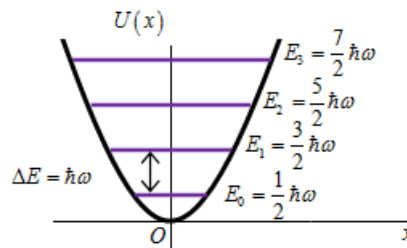


图 16.12

$n = 0, 1, 2, \dots$ 时谐振子的波函数称为埃尔米特函数，这种函数在初等微积分中不会遇到，但是对数学家来说很熟悉，每个埃尔米特函数都是一个指数函数乘以一个 x 的多项式，

$n = 0, E = E_0$ 时的谐振子波函数为

$$\psi(x) = C e^{-\frac{\sqrt{mk'}x^2}{2\hbar}}$$

C 是归一化常数，即使 $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$ ，根据第九章的计算，

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a^2x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{a}$$

读者练习计算归一化常数 c ，并将 $\psi(x) = Ce^{-\frac{\sqrt{mk'}x^2}{2\hbar}}$ 代入 16.8 式验证其确实是 $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$

时薛定谔方程的解。

图 16.13 给出了前 3 种谐振子的波函数，每个图都给出了相同能量时经典物理中的振幅 A ，即

$$\frac{1}{2}k'A^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

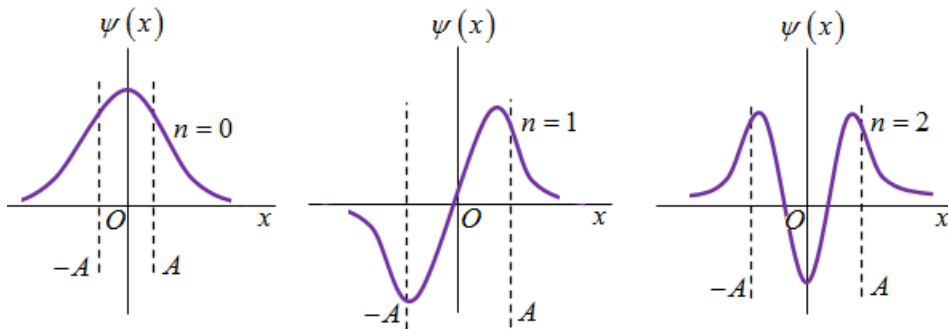


图 16.13

每种情况都有一些波函数穿透到 $|x| > A$ 的区域了，这些区域在经典力学中是禁止的。这与

方形有限深势井的情况相似。图 16.14 给出了这几种状态的概率分布 $|\psi(x)|^2$ ，每种情况还同时给出了经典力学中在任意一点附近找到粒子的概率分布，这种概率与速度成反比，如果将量子力学中的概率曲线平均化， $n > 0$ 的结果与经典力学中的一致。注意在经典力学中，粒子距离平衡位置越远，速度越慢，找到粒子的概率越大，在量子力学中，这意味着 $\lambda = h/p$

$\lambda = h/p$ 越大，波函数 $\psi(x)$ 的 0 点之间的距离越大。

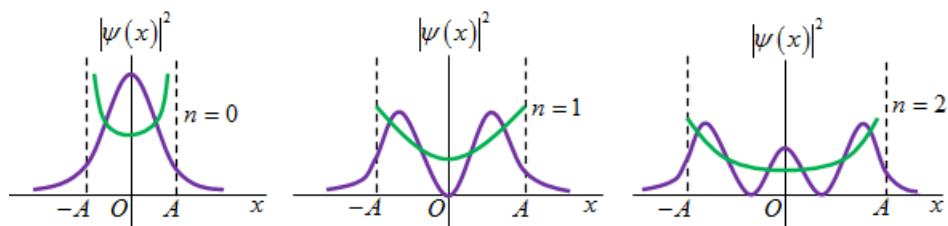


图 16.14

第十七章、三维薛定谔方程及其应用

为了理解原子结构，我们需要三维薛定谔方程。为此需要将一维薛定谔方程（16.5 式，如下所示）

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + U(x) \Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}$$

改写为三维薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi(x,y,z,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z,t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x,y,z,t)}{\partial z^2} \right) + U(x,y,z) \Psi(x,y,z,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,y,z,t)}{\partial t} \quad (17.1)$$

三维波函数 $\Psi(x,y,z,t)$ 与一维波函数有相似的解释，波函数本身是一个复数，但是其绝对值的平方

$$|\Psi(x,y,z,t)|^2 = \Psi(x,y,z,t) \Psi^*(x,y,z,t)$$

在空间任意一点是大于等于 0 的实数。 $|\Psi(x,y,z,t)|^2 dV$ 表示 t 时刻在空间中以点

(x,y,z,t) 为中心的微元体积 dV 中找到粒子的概率，因此 $|\Psi(x,y,z,t)|^2$ 是三维的概率分布函数。三维波函数的归一化条件是空间中所有可能出现粒子的微元体积的概率之和为 1，即

$$\int |\Psi(x,y,z,t)|^2 dV = 1$$

如果波函数表示具有确定能量 E 的一个状态，即一个稳态，可以将波函数改写为

$$\Psi(x,y,z,t) = \psi(x,y,z) e^{-iEt/\hbar}$$

一维的情况

$$\Psi(x,t) = A e^{ikx} e^{-iEt/\hbar}, E = \hbar\omega = \hbar^2 k^2 / 2m, \omega = E / \hbar$$

$$\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar}$$

将此式代入 17.1，方程右边变为

$$i\hbar \psi(x,y,z) (-iE/\hbar) e^{-iEt/\hbar} = E\psi(x,y,z) e^{-iEt/\hbar}$$

两边同除以 $e^{-iEt/\hbar}$ ，得与时间无关的三维定态薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x,y,z)}{\partial z^2} \right) + U(x,y,z) \psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \quad (17.2)$$

定态概率分布函数为

$$|\psi(x, y, z)e^{-iEt/\hbar}|^2 = \psi(x, y, z)e^{-iEt/\hbar}\psi^*(x, y, z)e^{+iEt/\hbar} = |\psi(x, y, z)|^2$$

可见概率分布函数不依赖于时间，这也是为什么称这些状态为定态的原因。归一化条件为

$$\int |\psi(x, y, z)|^2 dV = 1$$

17.1 式和 17.2 式都不是我们推导出来的，就像一维中的一样，需要将这些方程的预测与实验结果进行比较才能确定它们的正确性，可喜的是，预测与实验结果一致。

为了求解氢原子的定态三维薛定谔方程，考虑到氢原子中电子的势能函数是球对称的，仅依赖于 $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ，所以为了方便，最好是使用球坐标。我们首先来看立体矩形盒中粒子的模型。

设粒子处于边长为 L 的立体盒子内，这可以模拟一个电子在固体金属块内自由运动但是无法逃逸出去的情景。选盒子的一个角为坐标原点， x, y, z 轴沿盒子的 3 条边，则粒子被限制在 $0 \leq x \leq L, 0 \leq y \leq L, 0 \leq z \leq L$ 的范围内（如图 17.1），这个系统的定态是什么？

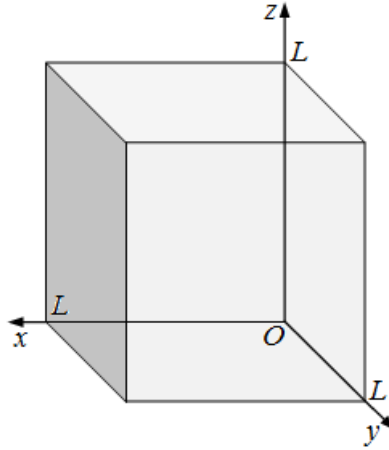


图 17.1

设盒内势能为 0，盒外势能无穷大，则为了使与时间无关的薛定谔方程 17.2 式中的 $U(x, y, z)\psi(x, y, z)$ 项有限，盒外的波函数 $\psi(x, y, z) = 0$ ，概率分布函数

$|\psi(x, y, z)|^2 = 0$ ，在盒外找到粒子的概率为 0，在盒子内，定态的空间波函数满足时间无关的薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial z^2} \right) = E\psi(x, y, z) \quad (17.3)$$

为了使波函数从盒内到盒外时连续， $\psi(x, y, z)$ 在边界处必须为 0，因此边界条件是

$$x = 0, x = L; y = 0, y = L; z = 0, z = L \text{ 时, } \psi(x, y, z) = 0$$

我们前面曾将一个定态波函数写为与时间无关的空间坐标函数和一个于时间相关的指数函数的乘积 $\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)e^{-iEt/\hbar}$ ，以同样的方式，并采用分离变量法，将把

空间波函数 $\psi(x, y, z)$ 写为

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$$

其中三个函数 $X(x), Y(y), Z(z)$ 分别只依赖于一个变量 x, y, z ,

将其代入 17.3 式, 得

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \left(Y(y)Z(z) \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + X(x)Z(z) \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + X(x)Y(y) \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} \right) \\ & = EX(x)Y(y)Z(z) \end{aligned} \quad (17.4)$$

等号两端分别除以 $X(x)Y(y)Z(z)$,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Z(z)} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} \right) = E \quad (17.5)$$

上式右端是该定态的能量, 这个能量不依赖也不可能依赖 x, y, z , 因此左端也不依赖于 x, y, z , 因此第一项显然等于某个常数而不是依赖于 x , 依次类推三项, 设这三个常数分别为 E_x, E_y, E_z , 则有

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} &= E_x X(x) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} &= E_y Y(y) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} &= E_z Z(z) \end{aligned} \quad (17.6)$$

$$E_x + E_y + E_z = E \quad (17.7)$$

为了满足边界条件, $\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$ 在盒子的边界上要等于 0, 令

$$x = 0, x = L, X(x) = 0$$

$$y = 0, y = L, Y(y) = 0$$

$$z = 0, z = L, Z(z) = 0$$

在一维薛定谔方程 16.5 式中,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + U(x) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}$$

如果将自由粒子的动量大小 $p = \hbar k$ 和动能 $K = p^2 / 2m$ 代入波函数 $\Psi(x, t) = Ae^{ikx} e^{-i\omega t}$,

得

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (ik)^2 Ae^{ikx} e^{-i\omega t} = (\hbar^2 k^2 / 2m) Ae^{ikx} e^{-i\omega t} = (p^2 / 2m) \Psi(x, t) = K \Psi(x, t)$$

如果粒子能在三维空间运动，它的动量具有 3 个分量，其动能是

$$K = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

因此，在 17.7 式中， E_x, E_y, E_z 分别表示粒子有多少能量是沿三个坐标轴的（盒子内势能为 0，所以粒子的能量全部是动能）。17.7 式极大地简化了我们的问题：将解具有 3 个独立变量的空间微分方程简化为解 3 个各只有 1 个独立变量一般的微分方程，且这三个微分方程和一维盒子模型中与时间无关的薛定谔方程相同，即下面这个方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = E\psi(x)$$

且在 0 和 L 处的边界条件完全相同，对比之前的叙述，17.7 式的解为

$$\begin{aligned} X_{n_x}(x) &= C_x \sin \frac{n_x \pi x}{L}, (n_x = 1, 2, 3, \dots) \\ Y_{n_y}(y) &= C_y \sin \frac{n_y \pi y}{L}, (n_y = 1, 2, 3, \dots) \\ Z_{n_z}(z) &= C_z \sin \frac{n_z \pi z}{L}, (n_z = 1, 2, 3, \dots) \end{aligned} \quad (17.8)$$

其中 C_x, C_y, C_z 是常数，相应的能量为

$$\begin{aligned} E_x &= \frac{n_x^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, (n_x = 1, 2, 3, \dots) \\ E_y &= \frac{n_y^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, (n_y = 1, 2, 3, \dots) \\ E_z &= \frac{n_z^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, (n_z = 1, 2, 3, \dots) \end{aligned} \quad (17.9)$$

一维的情况下只有一个量子数 n ，但是三维盒子模型有 3 个量子数 n_x, n_y, n_z ，将 17.8 式代

入 $\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$ ，得三维立体盒子模型中自由粒子的定态波函数为

$$\begin{aligned} \psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) &= C \sin \frac{n_x \pi x}{L} \sin \frac{n_y \pi y}{L} \sin \frac{n_z \pi z}{L} \\ &(n_x = 1, 2, 3, \dots; n_y = 1, 2, 3, \dots; n_z = 1, 2, 3, \dots) \end{aligned} \quad (17.10)$$

其中 $C = C_x C_y C_z$ ，且由归一化条件 $\int |\psi(x, y, z)|^2 dV = 1$ 决定。

在上一章中，我们看到一维盒子模型中的粒子的定态波函数类似于机械波中绳子上的驻波，同样地，17.10 式给出的三维波函数类似于立体空穴（比如微波炉内）的电磁波驻波。在微波炉中，有一些地方的电磁波强度为 0，这些地方对应于驻波中的波节（微波炉内的旋转平台确保食物的每个部分都不始终位于“波节”），同样地，17.10 式的概率分布函数也具有“波节”，在波节处找到粒子的概率为 0。例如，当 $(n_x, n_y, n_z) = (1, 1, 2)$ 时，根据 17.10

式，概率分布函数是

$$|\psi_{1,1,2}(x, y, z)|^2 = |C|^2 \sin^2 \frac{\pi x}{L} \sin^2 \frac{\pi y}{L} \sin^2 \frac{2\pi z}{L}$$

如图 17.2 所示，概率分布函数在平面 $z = L/2$ 为 0，因为 $\sin^2 \frac{2\pi z}{L} = \sin^2 \pi = 0$ ，粒子最

可能在三个正弦函数的平方都为最大值的附近找到，即 $(x, y, z) = (L/2, L/2, L/4)$ 或

$(x, y, z) = (L/2, L/2, 3L/4)$ 。对于更大值的量子数，概率分布函数有更多为 0 的平面，

正如一维中 n 越大，概率分布函数的 0 点越多一样。

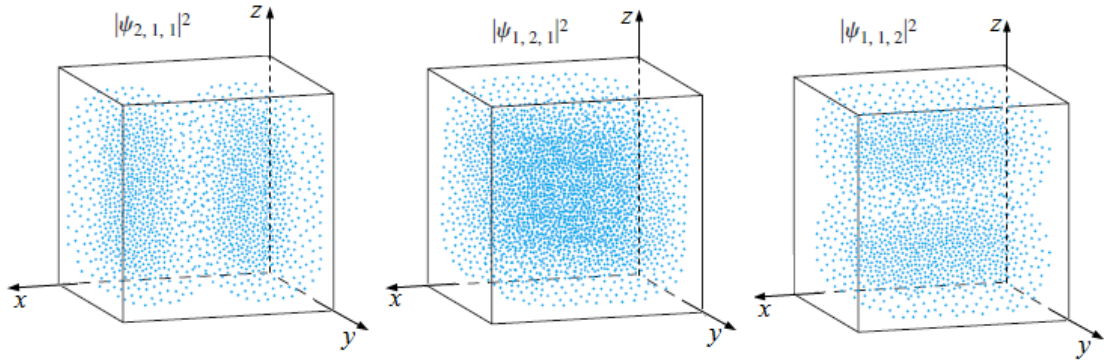


图 17.2

根据 17.7 和 17.9 式，立方体盒子中质量为 m 的自由粒子的可能的能量为

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

$$(n_x = 1, 2, 3, \dots; n_y = 1, 2, 3, \dots; n_z = 1, 2, 3, \dots) \quad (17.11)$$

图 17.3 给出了最低的 3 个能级，可以看出大多数能级对应着多组量子数 (n_x, n_y, n_z) ，从而对应着多个量子态。像这种同一个能级对应 2 个或 2 个以上可区分的量子态的情况称为简并 (degeneracy)，具有相同能量的态称为简并态。图 17.3 中

$(n_x, n_y, n_z) = (2, 1, 1), (1, 2, 1), (1, 1, 2)$ 的 3 个态是简并态。与三维情况形成对比的是，一维盒子中的自由粒子，每个能量只对应一个态函数，没有简并。

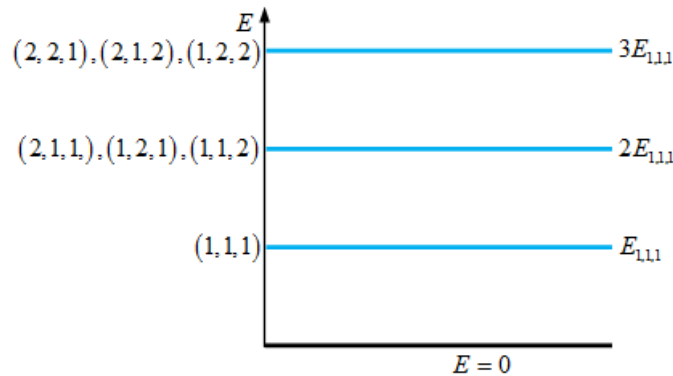


图 17.3

矩形立方盒子模型展现出简并性的原因在于它是对称的，盒子的所有面都相同，图 17.3 显示三个态 $(n_x, n_y, n_z) = (2, 1, 1), (1, 2, 1), (1, 1, 2)$ 的概率分布函数，我们可以通过将矩形立方盒子旋转 90° 的方式将任意一个态转变为另一个，这种旋转不改变能量，因此这三个态是简并的。

由于简并性是对称性造成的，可以使盒子不对称取消简并性，使盒子的 3 条边 L_x, L_y, L_z 不相等就可以，这样求解与时间无关的薛定谔方程，得到的能级为

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m}$$

$$(n_x = 1, 2, 3, \dots; n_y = 1, 2, 3, \dots; n_z = 1, 2, 3, \dots) \quad (17.12)$$

如果 L_x, L_y, L_z 不相等，则三个态 $(n_x, n_y, n_z) = (2, 1, 1), (1, 2, 1), (1, 1, 2)$ 具有不同的能量，从而不再简并，当 $L_x = L_y = L_z = L$ 时，17.12 式变为 17.11 式。

氢原子

在波尔模型中，电子像经典力学中的粒子一样绕圆形轨道运动，但是角动量却是量化的（离散的）。虽然波尔模型可以给出通过光谱分析得到的氢原子能级，但是这种混合了经典物理和看似矛盾的概念的模型，无法分析光子的吸收和发射过程，不能推广到一个以上电子的原子。我们现在应用薛定谔方程来找出氢原子的定态波函数（具有确定的能量）。

氢原子中，电子的势能为

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

可见势能函数的球对称的， $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ，我们用球坐标 (r, θ, ϕ) （图 17.4 所示）来分析。

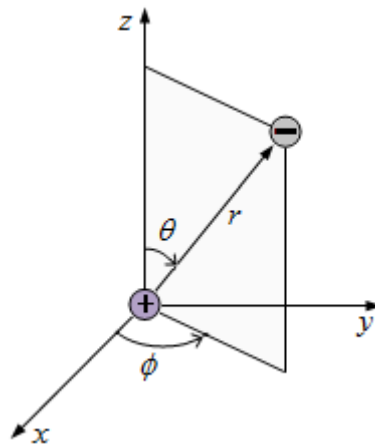


图 17.4

球对称的势能函数只依赖于 r ，为了求解与势能函数 $U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$ 相应的薛定谔

方程，同样使用分离变量的方法，将波函数表示为 3 个各只依赖于一个球坐标的函数之积

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

就像三维盒子模型一样，如果将这个函数代入薛定谔方程，将得到 3 个一般的微分方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m_r r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_r r^2} + U(r) \right) R(r) = ER(r) \quad (1)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left(l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} + m_l^2 \Phi(\phi) = 0 \quad (3)$$

E 是定态的能量， m_r 是将电子与质子看作是绕其质量中心运动时的系统质量，

$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 。正如立体盒子中的粒子一样，这三个方程的解由边界条件决定，(1) 式中

的径向函数 $R(r)$ 随 r 的增大而趋于 0，因为我们描述的是靠近原子核的电子的束缚态，这

类似于前面谐振子的波函数随 x 的增大而趋于 0 相似。(2)，(3) 中的 $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\phi)$ 的值

对于所有角度都是有限大小的，不是无穷大，例如， $\theta = 0, \theta = \pi$ 时，有些 $\Theta(\theta)$ 函数会趋

于无穷大，这些是不可接受的，因为 $\psi(r, \theta, \phi)$ 要归一化，无穷大就无法归一化了。此外

$\Phi(\phi)$ 必须是周期性的，因为 (r, θ, ϕ) 和 $(r, \theta, \phi + 2\pi)$ 描述的是同一个点，因此

$$\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)。$$

这样一来，解出来的 $R(r)$ 是一个指数函数 e^{-ar} 与 r 的多项式的乘积， $\Theta(\theta)$ 是含有

$\sin \theta, \cos \theta$ 的各种次方的多项式， $\Phi(\phi)$ 与 $e^{im_l \phi}$ 成正比，其中 $i = \sqrt{-1}$ ， m_l 是整数。

相应的能级 E_n ($n = 1, 2, 3, \dots$) 与玻尔模型中的相同，是

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_r e^4}{2n^2 \hbar^2} = -\frac{13.60\text{eV}}{n^2} \quad (17.13)$$

称为 E_n 的主量子数。17.13 式是验证薛定谔方程分析氢原子是否正确的非常重要的公式。薛

定谔分析和玻尔模型在数学和概念上十分不同，但是都得出了相同的能级，这些能级又与光谱分析确定的能级相同，我们接下来会看到薛定谔分析还可以解释很多玻尔模型无法解释的方面。

上面分析的满足边界条件的解中还有量化的轨道角动量。也就是只有离散的轨道角动量

的值和分量才允许。在波尔模型中，角动量的量子化理由不太具有说服力，但是在薛定谔分析中却出现得十分自然。

轨道角动量 \vec{L} 可能的大小 L 由 (2) 中 $\theta = 0$ 和 $\theta = \pi$ 时 $\Theta(\theta)$ 函数不能趋于无穷大的要求决定，能量为 E_n ，主量子数为 n 时， L 的可能值是

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, (l = 0, 1, 2, \dots, n-1) \quad (17.14)$$

其中 l 称为轨道角动量子数，简称轨道量子数。在波尔模型中，每个能级对应一个角动量的值，但是 17.14 式显示第 n 个能级有 n 个不同的角动量 L 的值。

17.14 式还显示当 $l = 0$ 时轨道角动量为 0，但是在波尔模型中，电子一直在确定的轨道做圆周运动，从而角动量 L 永远不会等于 0。 $l = 0$ 时的波函数 ψ 仅依赖于 r ，对于这些波函数对应的态， $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\phi)$ 都是常数，因此 $l = 0$ 时的波函数是球对称的。概率分布函数 $|\psi|^2$ 在各个方向都一样。

轨道角动量 \vec{L} 在某一方向允许的值，即轨道角动量 \vec{L} 沿某一坐标轴的分量，例如沿 z 轴的分量 L_z 由 $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$ 的要求决定，这些可能值是

$$L_z = m_l \hbar, (m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l)$$

m_l 称为轨道磁量子数或磁量子数。除了两者都等于 0，其它情况下都有 $|L_z| < L$ ，例如，当 $l = 2$ 时， m_l 的最大可能值是 2，

$$L = \sqrt{2(2+1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar = 2.45\hbar$$

$$L_z = 2\hbar$$

图 17.5 显示了这种情况， \vec{L} 与 z 轴之间的最小角度 θ_L 为

$$\cos \theta_L = \frac{L_z}{L}$$

$$\theta_L = \arccos \frac{L_z}{L} = \arccos \frac{2}{2.45} = 35.3^\circ$$

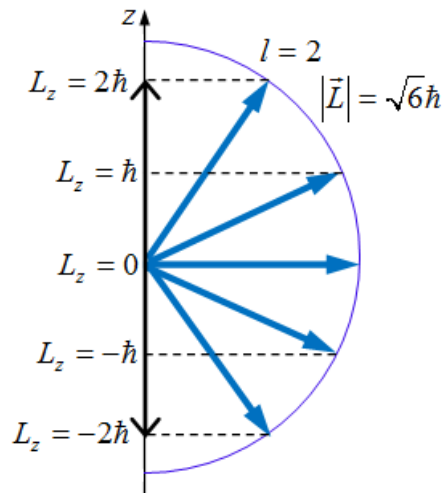


图 17.5

不确定性原理也要求 $|L_z| < L$ ，如果我们知道轨道角动量 \vec{L} 的精确方向，可以使其沿 z 轴，则会有 $|L_z| = L$ ，这会导致粒子只在 xOy 平面内运动，则动量 \vec{p} 在 z 轴方向的分量的不确定性 $\Delta p_z = 0$ ，不确定性原理 $\Delta z \Delta p_z \geq \hbar$ 将导致 Δz 趋于无穷大，这对于一个一个有具体位置的状态，即我们分析的电子是限定在靠近原子核状态来说是不可能的。因此我们不可能知道 \vec{L} 的精确方向。这样一来我们也没办法确定 L_x, L_y 的精确方向，所以以圆锥体的方式来表示 \vec{L} 的可能方向，如图 17.6。

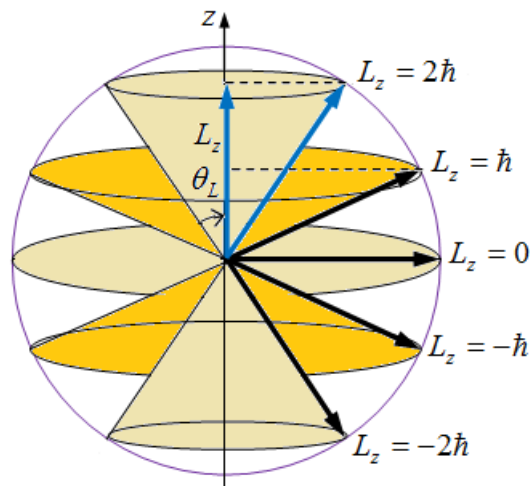


图 17.6

有人会问为什么把 z 轴特别选出来，其实原子并不关心我们使用什么坐标系，我们也无法确定轨道角动量的三个坐标分量，所以任意地选择了一个分量去测量，所以选择 z 轴并没有特别的原因。

氢原子的波函数由 3 个量子数 n, l, m_l 决定，能量 E_n 由主量子数决定，轨道角动量的大小由轨道量子数 l 决定，轨道角动量沿某一特殊坐标方向的分量（例如 z 分量）磁量子数 m_l

决定，能量并不依赖于 l, m_l ，因此对于每一个 E_n ，有多于 1 个的具有不同量子数的可区分态，这些态是简并的。对于三维模型中的粒子，简并性是由于氢原子的对称性导致的，你无论如何旋转氢原子，距离原子核某一距离的势能函数都相同。

具有各种轨道量子数 l 的态通常用下面的符号表示：

$$l = 0: s \text{ 态}$$

$$l = 1: p \text{ 态}$$

$$l = 2: d \text{ 态}$$

$$l = 3: f \text{ 态}$$

$$l = 4: g \text{ 态}$$

$$l = 5: h \text{ 态}$$

等等，字母 s,p,d,f 的选择起源于早期的光谱学且没有什么特殊意义，我们经常用的重要的光谱学符号是， $n = 2, l = 1$ 的态称为 2s 态， $n = 4, l = 0$ 的态称为 4s 态等等，只有 s 态 ($l = 0$) 是球对称的。

沿径向的波函数随主量子数 n 的增大而延伸，因此我们可以将具有特殊 n 值的空间区域称为壳，壳用大写字母表示：

$$n = 1: K \text{ 壳}$$

$$n = 2: L \text{ 壳}$$

$$n = 3: M \text{ 壳}$$

$$n = 4: N \text{ 壳}$$

等等，对于每一个 n ，不同 l 的值对应不同的子壳，例如，L 壳 ($n = 2$) 含有 2s 和 2p 子壳。

表 17.1 给出了氢原子波函数的量子数 n, l, m_l 的可能组合。

表 17.1 氢原子波函数的量子数 n, l, m_l 的可能组合

n	l	m_l	光谱学符号	壳
1	0	0	1s	K
2	0	0	2s	L
2	1	-1,0,1	2p	
3	0	0	3s	M
3	1	-1,0,1	3p	
3	2	-2,-1,0,1,2	3d	
4	0	0	4s	N

薛定谔方程给出了围绕氢原子核的电子的概率分布，而不是将电子描绘为在圆周轨道上运动的粒子。由于电子的概率分布是三维的，比波尔模型的二维情况要难展示得多，我们现在只看径向的，即沿直径方向单位长度的概率分布函数 $P(r)$ ，看看距离原子核不同距离处找到电子的概率。在微小体积 dV 中找到电子的概率为 $|\psi|^2 dV$ ，且假设 ψ 已经归一化，即

$|\psi|^2 dV$ 在所有空间中的积分为 1。由于氢原子是球对称的，选择体积微元为 r 到 $r + dr$ 的球壳，

$$dV = 4\pi r^2 dr$$

$$P(r) dr = |\psi|^2 dV = |\psi|^2 4\pi r^2 dr$$

由于波函数依赖于 θ, ϕ, r ，上面的 ψ 使用所有角度的平均值。图 17.7 显示了 2 个氢原子的波函数的 $P(r)$ ，其中 a 是波尔模型中电子与原子核的最小距离

$$a = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} = \frac{4\pi\epsilon_0 h^2}{m_e e^2} = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m}$$

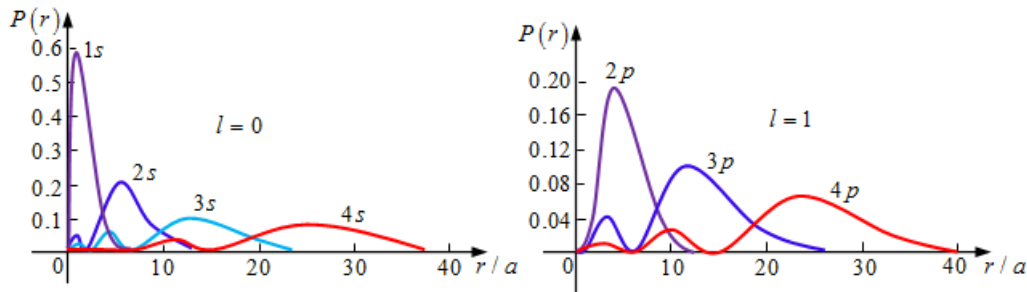


图 17.7

对于立方体盒子的粒子，有些地方的概率为 0，这些概率为 0 的点构成一个平面，对于氢原子，这些概率为 0 的点构成球面。对于每个主量子数 n ，轨道角动量量子数 l 的最大可能值对应的态，概率分布函数 $P(r)$ 在 $n^2 a$ 处有最大值，对于这些态，电子最可能在 $r = n^2 a$ 处找到，波尔模型预测了这个值。

塞曼效应

塞曼效应是将原子置于磁场中时原子能级和相关谱线发生分裂的现象。该效应在实验上证实了角动量的量子化。

原子力有运动的电荷，因此磁力使电荷的运动和能级发生变化不足为奇，早在 19 世纪中期，就有物理学家推测可见光来自原子一样大小的振荡电荷。1896 年，塞曼首次证明了在磁场的存在下，某些光谱线被分裂为紧密排列的一组线。

为了分析塞曼效应，我们先复习磁偶极矩。

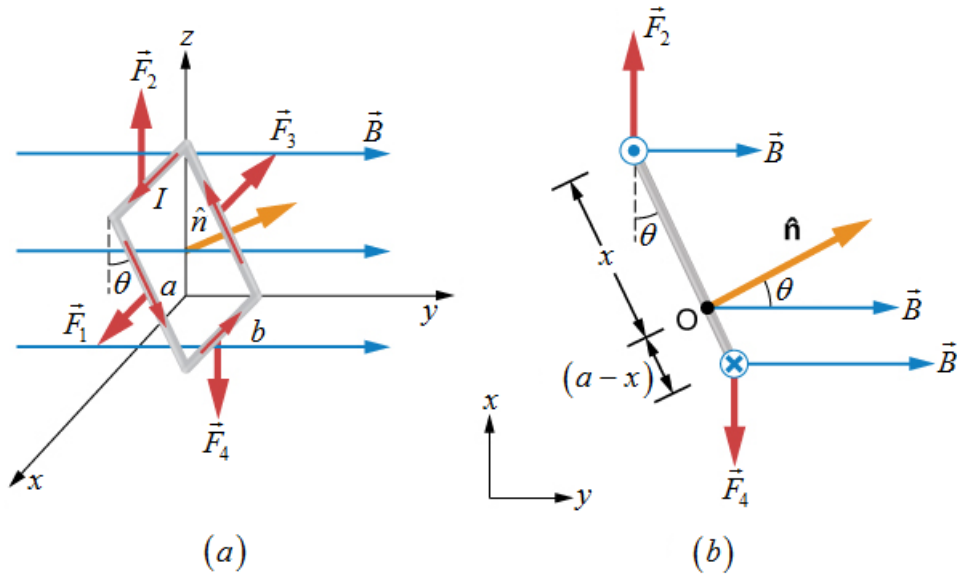


图 17.8

如图 17.8 所示，在匀强磁场 $\vec{B} = B\hat{j}$ 中有一线圈，由于线圈中有电流 I ，因此线圈会受到力和力矩的作用。磁场对长度为 l 的直导线的磁力为 $\vec{I}l \times \vec{B}$ ，磁场对第 1 边的磁力为

$$\vec{F}_1 = IaB \sin(90^\circ - \theta) \vec{i} = IaB \cos \theta \hat{i}$$

第 3 边方向相反，因此

$$\vec{F}_3 = -IaB \sin(90^\circ - \theta) \hat{i} = -IaB \cos \theta \hat{i}$$

第 2 边和第 4 边垂直于磁场 \vec{B} ，因此

$$\vec{F}_2 = IbB \hat{k}$$

$$\vec{F}_4 = -IbB \hat{k}$$

合力

$$\sum \vec{F}_{net} = \vec{F}_1 + \vec{F}_2 + \vec{F}_3 + \vec{F}_4 = 0$$

这个结果虽然是从矩形线圈得到的，但是对任意形状的通电线圈都成立。

\vec{F}_1, \vec{F}_3 在同一平面内，且方向相反，因此沿任意轴的力矩之和为 0。如图 17.8 (b)，我们来计算 \vec{F}_2, \vec{F}_4 绕通过 O 点且垂直于纸面的轴的力矩， \vec{F}_2, \vec{F}_4 的力臂分别为 $x \sin \theta$ 和 $(x - a) \sin \theta$ ，力矩之和

$$\begin{aligned}
\sum \vec{\tau} &= \vec{\tau}_1 + \vec{\tau}_2 + \vec{\tau}_3 + \vec{\tau}_4 \\
&= -F_2 x \sin \theta \hat{i} - F_4 (a - x) \sin \theta \hat{i} \\
&= -IbBx \sin \theta \hat{i} - IbBa \sin \theta \hat{i} + IbBx \sin \theta \hat{i} \\
&= -IbBa \sin \theta \hat{i} = -IAB \sin \theta \hat{i}
\end{aligned}$$

$$\vec{\tau} = -IAB \sin \theta \hat{i}$$

$A = ab$ 是线圈的面积。由于力矩与 O 点的位置 x 无关，因此无论 O 点位于线圈平面的任何一点，力矩都是 $\vec{\tau} = -IAB \sin \theta \hat{i}$ 。通电闭合线圈通常称为磁偶极子， IA 称为磁偶极矩 μ ，并可以写为向量形式

$$\vec{\mu} = IA \hat{n}$$

\hat{n} 是线圈平面的单位法向量，方向由右手定则确定：四指绕电流方向，拇指所指即为磁偶极矩的方向。由于匀强磁场的存在而作用在线圈上的力矩用磁偶极矩表示为

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$$

当磁偶极子在磁场中改变方向时，场将对其做功。设改变的角度为 $d\phi$ ，所做的功为

$dW = \tau d\phi$ ，相应的有一个势能的变化。由于力矩随 ϕ 的增大而减小，因此必须写为

$\tau = -\mu B \sin \phi$ ，则

$$\begin{aligned}
W &= \int_{\phi_1}^{\phi_2} dW = \int_{\phi_1}^{\phi_2} (-\mu B \sin \phi) d\phi \\
&= -\mu B (\cos \phi_2 - \cos \phi_1) \\
&= \mu B \cos \phi_1 - \mu B \cos \phi_2
\end{aligned}$$

功是势能变化量的负值，因此磁场中的磁偶极子的势能为

$$U(\phi) = -\mu B \cos \phi = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

那么，面积为 A ，电流为 I 的通电线圈的磁矩

$$\vec{\mu} = I\vec{A} \quad (17.15)$$

当将一个磁偶极子放入磁场 \vec{B} 中，磁场将对磁偶极子施加一个力矩 $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$ ，与这个相互作用相关的势能为

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (17.16)$$

现在利用 17.15,17.16 两式和波尔模型来看看氢原子与磁场的相互作用。以速度 v 做圆周运动的电子等价于半径为 r ，面积为 πr^2 的电流线圈，平均电流 I 是指通过轨道给定点的单位时间的平均电荷，等于电荷大小 e 除以一个周期 T ， $T = 2\pi r / v$ ， $I = ev / 2\pi r$ ，

$$\mu = IA = \frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{evr}{2}$$

表示为轨道角动量的形式为

$$\mu = \frac{e}{2m} L \quad (17.17)$$

其中 $L = mvr$ 。 $\mu / L = e / 2m$ 称为磁旋比。

在波尔模型中, $L = nh / 2\pi = n\hbar$ ($n = 1, 2, \dots$), $n = 1$ 时, 17.17 式变为 $\mu = (e/2m)\hbar$, 这个量是磁矩的自然单位, 称为一个波尔磁子, 表示为

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

因此波尔模型得出电子做圆周运动产生一个磁偶极子, 但是模型给出的关于磁相互作用的预测不正确。例如, 模型预测氢原子基态中电子的轨道磁矩为 μ_B , 但是薛定谔方程告诉我们基态时电子在 s 态, 角动量为 0, 从而轨道磁矩必为 0, 为了得到正确的结果, 我们需要用薛定谔波函数来描述。

在薛定谔分析中, 电子的磁旋比与波尔模型中相同, 假设磁场 \vec{B} 沿 z 轴, 根据 17.16 式, 原子磁矩的相互作用的势能为

$$U = -\mu_z B \quad (17.18)$$

μ_z 是 $\vec{\mu}$ 沿 z 轴的分量。根据 17.17 式, 考虑电子的实际电量为 $-e$, 由于电子的电量为负, 轨道角动量和磁矩向量方向相反, 有

$$\mu_z = -\frac{e}{2m} L_z \quad (17.19)$$

对于薛定谔波函数,

$$L_z = m_l \hbar, (m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l)$$

因此

$$\mu_z = -\frac{e}{2m} L_z = -m_l \frac{e\hbar}{2m} \quad (17.20)$$

势能

$$U = -\mu_z B = -m_l \frac{e\hbar}{2m} B, (m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l) \quad (17.21)$$

磁场使每个轨道状态的能量改变了 U , 相互作用的势能 U 依赖于 m_l , 因为 m_l 决定了

轨道磁矩相对于磁场的方向，这就是为什么 m_l 称为磁量子数的原因。

m_l 的值从 $-l$ 到 $+l$ 以 1 为增加增加，因此对于一个具有某个轨道量子数 l 的能级，包含了 $(2l+1)$ 个不同的态。没有磁场，这些态都具有相同的能量，也就是说，它们是简并的。磁场使简并消失。当磁场存在时，它们分裂成 $2l+1$ 个不同的能级，相邻能级之间的间距为 $(e\hbar/2m)B = \mu_B B$ 。我们可以用简并性与对称性来理解这一点，加入沿 z 轴的磁场，原子在旋转后就不再完全对称了，在空间有一个首选方向，通过消除对称性，我们消除了简并态。

图 17.9 显示了磁场增加时 d 态 ($l=2$) 的变化，磁场为 0 时 $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ 的 5 个态势简并态 (具有相同的能量)，但是外加的磁场使这些态分裂了。

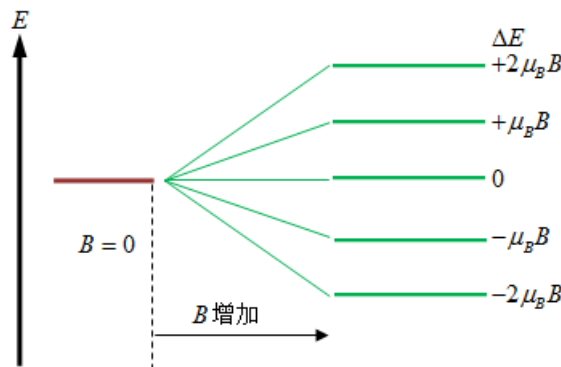


图 17.9

$2p$ 态 ($n=2, l=1$) 和 $3d$ 态 ($n=3, l=2$) 在磁场作用下也会分裂，分裂后相邻能级差为 $(e\hbar/2m)B = \mu_B B$ 。在没有磁场的情况下，从 $3d$ 态到 $2p$ 态的跃迁将以光子的形式释放出能量，产生一条能量为 $E_i - E_f$ 的光谱线，由于 $3d$ 态和 $2p$ 态在磁场作用下各自会分裂成 5 个 ($-2, -1, 0, 1, 2$) 和 3 个 ($-1, 0, 1$) 能级，看起来跃迁产生的光子能量有 5 种可能。然而，因为角动量守恒，实际上只有 3 种。光子通常会发射一个单位的 (\hbar) 角动量，在一次跃迁中， l 的变化量为 1，根据公式 $L_z = m_l \hbar$ ($m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$)， m_l 要改变 0 或 ± 1 ，这种要求称为选择定则。不遵守这个规则的跃迁不会发生。

我们现在分析的是正常塞曼效应，完全基于电子的轨道角动量，接下来分析电子的自旋角动量。

虽然薛定谔方程成功地预测了氢原子的能级，但是实验观察表明，其没有完全地说全原子中电子的行为。光谱学家发现有时候并没有等间隔地将光谱线分裂为我们之前讨论的几条谱线。这个效应在被正确解释前，为了和正常塞曼效应区别开，称为反常塞曼效应。其次，在没有外部磁场时，用高分辨率光谱仪检查氢原子光谱的谱线时，发现有些谱线是由紧密排列的线组成的。对应于电子从 $4p \rightarrow 3s$ 态跃迁发射的那条橘黄色光谱线，发现是 2 条

($\lambda = 589.0\text{nm}, 589.6\text{nm}$), 这暗示 $4p$ 能级事实上是 2 个分裂的能级。薛定谔方程的原有形式没有预测这些。

相似的反常现象出现在 1922 年德国的斯特恩和格拉赫做的原子束实验中。实验的目的是为了证实原子中绕圆周轨道运动的电子的轨道角动量的量子化是否确实存在。这可以通过

使用绕原子核做圆周运动的电子将产生与电子的轨道角动量成正比的磁矩 ($\mu = \frac{e}{2m} L$) 来

实现, 磁偶极矩 ($\vec{\mu} = I\vec{A}$) 将承受与磁场梯度成正比的力 (因为有势能 $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$)

设原子束沿 y 轴方向, 非匀强磁场沿 z 轴方向, 磁场施加给磁偶极子的力矩将使磁矩绕磁场方向进动, 虽然不影响磁矩 $\vec{\mu}$ 沿 z 轴的分量, 但是影响沿 x, y 轴的分量, 是这两个分量随时间变化。其次, 非匀强磁场将使原子受到一个 z 方向的力

$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} = \frac{\partial(\mu_z \cdot B)}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z}$$

基于经典物理学的预测, 由于炉中的随机热效应, 原子的磁偶极矩矢量将在空间中随机分布, 因此磁矩的 z 分量应连续扩展, 不同的分量 μ_z 受力不同, 从而将在屏幕上沿 z 轴方向看到一条线。实验装置如图 17.10 所示。一束电中性的水银原子射入非匀强磁场后方向发生了偏转, 从而似乎证实了实验目的。斯特恩认为, 由于水银 (汞) 原子只有一个价电子, 基态时 ($n=1$) 能量为

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_r e^4}{2n^2 \hbar^2} = -\frac{13.60\text{eV}}{n^2} = -13.60\text{eV}$$

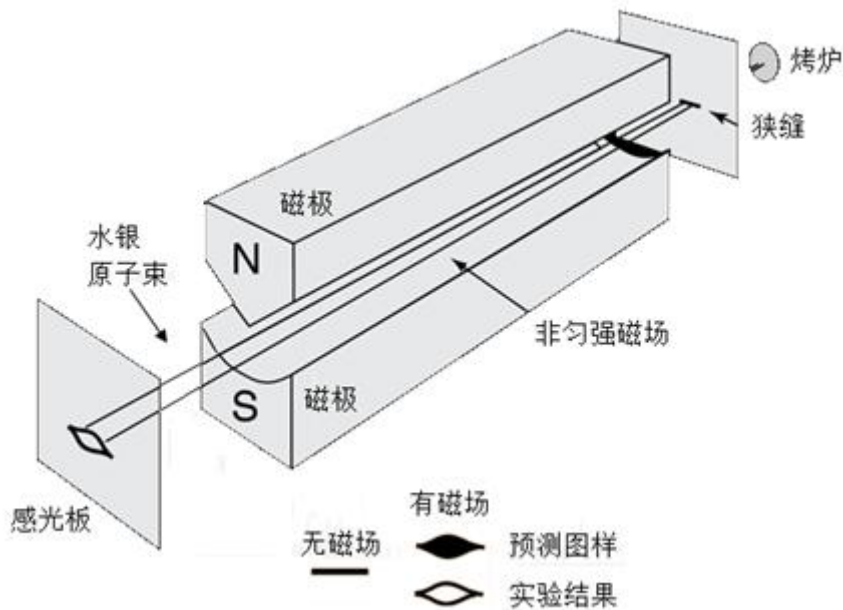


图 17.10

磁量子数 $m_l = \pm 1$ (波尔模型中没有这个量子数, 索菲莫使用椭圆轨道后引入), 因此如果从热炉中出来的原子的磁偶极子的磁矩方向任意的话, 被非匀强磁场变向的原子在感光板上的偏转程度分布将从中心向两边递减, 原子束将分裂成 2 束。但是根据量子力学, 这种解释不正确。1925 年, 量子力学理论显示汞原子基态时轨道角动量为 0, 因为 $n = 1$ 时, $L = 0$ ($L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, (l = 0, 1, 2, \dots, n-1)$), 此外, 由于

$$L_z = m_l \hbar, (m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l)$$

如果只有轨道角动量, 粒子束将被分成 $2l + 1$ 束 (奇数), 但是实验却出现了偶数束, 为了解释这些矛盾, 古德斯密特 (Samuel A. Goudsmit) 和乌伦贝克 (George E. Uhlenbeck) 基于光谱学假定的电子具有固有的与圆周运动特性无关的角动量很好滴解释了这个实验。

用经典术语来说, 如果一个电荷球旋转, 可能会产生磁矩, 从而使边缘的电荷产生有效的电流环路。这种推理导致使用“电子自旋”来描述固有角动量。如果用 j 来表示这个角动

量子数, 则 $2j + 1$ 为偶数导出 $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ 。

为了介绍电子自旋的概念, 我们来类比。地球绕太阳圆形轨道运动, 同时绕其轴线旋转。每个运动都有其关联的角动量, 我们分别称其为轨道角动量和自旋角动量。地球的总角动量是两者的矢量和。如果我们将地球建模为单点, 则地球绕其旋转轴将没有转动惯量, 因此也就不会有自旋角动量。但是, 当我们的模型包括地球的有限大小时, 自旋角动量变为可能。

在玻尔模型中, 假设电子不仅是点电荷, 而且是在轨道上运动的小自旋球体。然后, 电子不仅具有轨道角动量, 而且具有与其质量围绕其轴的旋转相关的自旋角动量。正如球体带有电荷, 因此自旋运动会产生电流环路和磁矩, 在磁场中, 除了轨道磁矩外, 自旋磁矩具有一个相互作用的势能。由于自旋磁矩, 我们应该看到另外的塞曼效应。

正如我们提到的, 在精确的光谱分析中确实观察到了这种变化。和其他各种实验证据已经表明, 电子确实具有自旋角动量和自旋磁矩, 这些角动量和自旋磁矩不依赖于电子的圆周运动, 而是电子自身固有的。自旋角动量的起源基本上是量子力学的, 因此将电子建模为旋转的带电球体是不正确的。但是就像玻尔模型可以作为有用的概念图来描述原子中电子的运动一样, 旋转球的类比可以帮助我们可视化电子的固有自旋角动量。

像轨道角动量一样, 电子的自旋角动量 (用 \vec{S} 表示) 是量子化的, 如果我们用某种实验装置测量 \vec{S} 的分量, 例如 z 轴分量, 则可能的值为

$$S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar \quad (17.22)$$

这个关系式使人想起轨道角动量的 z 轴分量 $L_z = m_l \hbar$, 只是 $|S_z|$ 是半个 \hbar , 17.22 式也使

我们想到可以类比 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, (l = 0, 1, 2, \dots, n-1)$ 给出电子的自旋角动量的大小

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar$$

电子经常成为自旋 $\frac{1}{2}$ 粒子。

为了标记氢原子中电子的完整的状态，我们需要第四个量子数 m_s 来指明电子自旋的方向，类比于轨道磁量子数 m_l ，称 m_s 为自旋磁量子数。对于电子，为了和 17.22 式对应， m_s 的值为 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ ，

$$S_z = m_s \hbar \left(m_s = \pm \frac{1}{2} \right)$$

自旋角动量 \vec{S} 相对于 z 轴只有 2 个方向，一个是分量为 $\frac{1}{2}\hbar$ 的自旋向上和 $-\frac{1}{2}\hbar$ 的自旋向下。z 轴方向的自旋磁矩

$$\mu_z = -(2.00232) \frac{e}{2m} S_z \quad (17.23)$$

将原子置于磁场中时，自旋磁偶极矩与磁场相互作用的能量 $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ 将导致能级分裂以及相应的光谱线。

17.23 式给出的电子自旋磁矩比大约 2 倍于轨道角动量和磁偶极矩的 $e/2m$ 。在 1928 年，狄拉克 (Paul Dirac) 对电子的薛定谔方程进行了相对论的概括，他的方程给出了自旋磁矩是精确的 $2(e/2m)$ 。之后又花了二十年的时间发展出称为量子电动力学 (简称 QED) 的物理领域，该领域预测现在预测的值与 2006 年的测量值 2.00231930436170 相符，这使 QED 成为所有科学中最精确的理论。

