大学物理学基础

第三卷

量子物理学与统计物理学

[美] M. Alonso
E. J. Finn 合著

梁 宝 洪 译

人民教育出版社

1981

21

内 容 简 介

本书根据 Addison-Wesley Publishing Company 出版的、〔美〕M. Alonso 和 E. J. Finn 合著《大学物理学基础》第三卷译出（1968年第一版，1978年第9次印刷本）。这套书共三卷。第一卷论述力学和热力学；第二卷论述场和波（包括电磁学、光学和声学）；第三卷论述量子物理和统计物理。

本书可作高等学校理工科普通物理学课程教学参考书。

3032/2

大学物理学基础

第三卷

量子物理学与统计物理学

〔美〕M. Alonso
E. J. Finn 合著

梁宝洪 译

人民教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
沈阳市第一印刷厂印装

开本850×1168 1/32 印张21.75字数 540,000
1981年8月第1版 1983年3月第1次印刷
印数 00,001—10,500
书号 13012·0643 定价2.75元

前　言

本书是《大学物理学基础》这套书的第三卷，即最后一卷。这套书的目的，是向理工科大学生提供关于物理学的统一的、合乎逻辑的阐述。这套书是导论性的、大学生水平的，着重阐述构成物理学核心的基本概念：守恒定律、粒子与场的相互关系、物质的原子观点。我们在引进物理学概念时，力图使学生能够清楚地理解其理论意义，认清其实验基础，注意理论和实验之间的密切联系。我们也力求培养学生能够熟练地运用数学来表达这些概念。这三卷书的内容相当于两学期的普通物理课程，加上一(或二)学期的现代物理学课程。第一卷论述力学和引力相互作用。第二卷讨论电磁相互作用和波。第三卷讨论量子物理学和统计物理学（包括热力学）。虽然这三卷书是密切联系的，并且有逻辑的顺序，但每一卷自成体系，能够单独使用。第三卷尤其如此。本卷包括现代物理学导论课程中通常讲述的大部分题材。

各门科学的课程表都受到很大的压力，要求包括那些比传统课题更加相关的新题材。我们期望这套书能够通过提高学生对物理概念的理解水平和对物理概念应用于具体情况的能力，而减轻这种压力。这将使目前在大学生课程表中开设的许多中间课程得以提高。传统的大学生课程，力学、电磁学和现代物理学将从这种提高之中获益最大。这样，学生将在比以前更高的知识水平上完成他的大学生学业。这对于那些就此结束正式教育的人来说，是有重要意义的。而且，这将有助于开设研究生水平的、较新的（也许是更令人兴奋的）课程。在其他学科中，大学一、二年级的比较新近的基本教科书中，有同样的趋势。

本卷的第一部分叫做量子物理学。量子概念是今日物理学的要素。遗憾的是，导论性普通物理学课程中只对玻尔概念和波粒二象性作出简要介绍，往往推迟学生接触量子力学及其应用的时间。在传统上，只有主修物理学和化学的学生才学习量子力学，而且很少是在四年级之前学习。然而，对于主修物理学和化学的学生来说，在他们的课程安排中应当尽可能早地获得量子概念的应用知识，以便他们在后继的大学生课程中利用这些知识。“大学物理学委员会”强烈赞同这种措施。目前生物学和工程学方面的趋势，要求这些领域中的学生也对固体物理和分子结构有基本的了解。因此，我们仔细地向学生介绍了量子力学，介绍的方式虽然是初等的，但使学生能够把量子力学应用于不同的情况。

第一章介绍量子概念的基础。接着在第二章中介绍必要的量子力学基础知识；在这里我们着重讨论，怎样由势能函数的形状和波函数的一般性质，求出关于一个系统的物理信息。在第三至第九章中，应用量子力学的概念和方法来分析原子、分子、固体、原子核和基本粒子。

在本卷的第二部分，即统计物理学部分，我们利用统计方法讨论大块物质的性质。和量子力学一样，统计物理学是一个基础牢固的、强有力的工具，应尽可能早地介绍给学生。在第十章中讨论了经典统计力学之后，在第十一章中根据统计的观点阐述热力学，然后在第十二章中把热力学应用于理想气体和实在气体。我们坚信，这是向学生介绍热力学概念时所应遵循的最适当的方法。本卷最后（第十三章）简要地介绍量子统计法。

由于许多学生现在在普通物理课程中学习相对论的基本概念，所以在附录中讨论了狭义相对论。（在这套书的卷Ⅰ和Ⅱ中对相对论有较详细的讨论。）在附录中还讨论了几个附带的课题，例如群速度和粒子的探测方法。

我们把数学的要求保持在一般微积分课程所包括的论题范围

之内．对于理解物理概念的主要进程来说并非必需的那些数学计算，我们往往或者省略，或者归入习题部分．这类计算的一个例子，是求薛定谔方程的某些解(这种计算有时是很烦琐的)．

基本原理的许多应用，以及少数比较高深课题的讨论，以例题的形式给出．编写本书时，注意到使学生初读时可以跳过这些例题．第二次读时，学生应考虑教师选定的那些例题．教师可以在适当的时候讨论这些例题，或者有选择地建议个别学生学习这些例题．书中某些节可以略去，而无损于连续性．每章末尾的习题按照该章内容的顺序排列，少数较难的习题放在最后．大量的各种习题可供教师选择，以适合学生的能力．因此，适当选择本书的材料，教师能够使本书适合于一或二学期的课程，同时既给学生提出问题，又给他解决问题的动力．

……

Washington, D. C. M. Alonso

1968年1月 E. J. Finn

单 位 及 符 号 表

量	符 号	单位名称及代号	与基本单位的关系 MKSC	MKSA
长度	l, s	米(m)	m	
质量	m	千克(kg)	kg	
时间	t	秒(s)	s	
速度	v		ms^{-1}	
加速度	a		ms^{-2}	
角速度	ω		s^{-1}	
角频率	ω		s^{-1}	
频率	ν	赫兹(Hz)	s^{-1}	
动量	p		$m\cdot kg\cdot s^{-1}$	
力	F	牛顿(N)	$m\cdot kg\cdot s^{-2}$	
角动量	L		$m^2\cdot kg\cdot s^{-1}$	
转矩	τ		$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}$	
功	W	焦耳(J)	$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}$	
功率	P	瓦特(W)	$m^2\cdot kg\cdot s^{-3}$	
能量	E_k, E_p, U, E	焦耳(J)	$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}$	
温度	T	开(K)	$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}$/粒子	
扩散系数	D		$m^2\cdot s^{-1}$	
热导系数	K		$m\cdot kg\cdot s^{-3}\cdot K^{-1}$	
粘滞系数	η		$m^{-1}\cdot kg\cdot s^{-1}$	
杨氏模量	Y		$m^{-1}\cdot kg\cdot s^{-2}$	
体积弹性模量	κ		$m^{-1}\cdot kg\cdot s^{-2}$	
切变模量	G		$m^{-1}\cdot kg\cdot s^{-2}$	
转动惯量	I		$m^2\cdot kg$	
引力场	$\mathscr{g}$		$m\cdot s^{-2}$	
引力势	$V_{\mathscr{g}}$		$m^2\cdot s^{-2}$	
电荷	q, Q	库仑(C)	C	$A\cdot s$
电流	I	安培(A)	$s^{-1}C$	A
电场	$\mathscr{E}$		$m\cdot kg\cdot s^{-2}\cdot C^{-1}$	$m\cdot kg\cdot s^{-3}\cdot A^{-1}$
电势	V	伏特(V)	$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}\cdot C^{-1}$	$m^2\cdot kg\cdot s^{-3}\cdot A^{-1}$
电流密度	j		$m^{-2}\cdot s^{-1}\cdot C$	$m^{-2}\cdot A$
电阻	R	欧姆(Ω)	$m^2\cdot kg\cdot s^{-1}\cdot C^{-2}$	$m^2\cdot kg\cdot s^{-3}\cdot A^{-2}$
电感	L	亨利(H)	$m^2\cdot kg\cdot C^{-2}$	$m^2\cdot kg\cdot s^{-2}\cdot A^{-2}$
电容率	ϵ_0		$m^{-3}\cdot kg^{-1}\cdot s^2\cdot C^2$	$m^{-3}\cdot kg^{-1}\cdot s\cdot A^2$
电极化强度	$\mathscr{P}$		$m^{-2}\cdot C$	$m^{-2}\cdot s\cdot A$
电介质位移	$\mathscr{D}$		$m^{-2}\cdot C$	$m^{-2}\cdot s\cdot A$
磁场	$\mathscr{B}$	特斯拉(T)	$kg\cdot s^{-1}\cdot C^{-1}$	$kg\cdot s^{-2}\cdot A^{-1}$
磁导率	μ_0		$m\cdot kg\cdot C^{-2}$	$m\cdot kg\cdot s^{-2}\cdot A^{-2}$
磁化强度	$\mathscr{M}$		$m^{-1}\cdot s^{-1}\cdot C$	$m^{-1}\cdot A$
起磁场	$\mathscr{H}$		$m^{-1}\cdot s^{-1}\cdot C$	$m^{-1}\cdot A$
磁通量	$\Phi_{\mathscr{B}}$	韦伯(Wb)	$m^2\cdot kg\cdot s^{-1}\cdot C^{-1}$	$m^2kg\cdot s^{-2}\cdot A^{-1}$
电偶极矩	p		$m\cdot C$	$m\cdot s\cdot A$
电四极矩	Q		$m^2\cdot C$	$m^2\cdot s\cdot A$
磁偶极矩	M		$m^2\cdot s^{-1}\cdot C$	$m^2\cdot A$
磁四极矩	Q		$m^3\cdot s^{-1}\cdot C$	$m^3\cdot A$
电容	C	法拉(F)	$m^{-2}\cdot kg^{-1}\cdot s^2\cdot C^2$	$m^{-2}\cdot kg^{-1}\cdot s^4\cdot A^2$

轉 換 因 数 表

时间：

$1\,s=1.667\times10^{-2}\,min$

$=2.778\times10^{-4}\,h$

$=3.169\times10^{-8}$年

$1\,min=60\,s=1.667\times10^{-2}\,h$

$=1.901\times10^{-6}$年

$1\,h=3600\,s=60\,min$

$=1.141\times10^{-4}$年

1年$=3.156\times10^{7}\,s$

$=5.259\times10^{5}\,min$

$=8.766\times10^{3}\,h$

长度：

$1\,m=10^{2}\,cm=3.28\,ft$

$=6.214\times10^{-4}\,mi$

$1\,mi=5280\,ft=1.609\,km$

$1\,in=2.540\,cm$

$1\,\text{Å}=10^{-8}\,cm=10^{-10}\,m$

$=10^{-4}\,\mu$

$1\,\mu=10^{-6}\,m$

$1\,AU$(天文单位)$=1.496\times10^{11}\,m$

1光年$=9.46\times10^{15}\,m$

1秒差距$=3.084\times10^{16}\,m$

角：

$1\,rad=57.3^{\circ}$

$1^{\circ}=1.74\times10^{-2}\,rad$

$1'=2.91\times10^{-4}\,rad$

$1''=4.85\times10^{-6}\,rad$

面积：

$1\,m^{2}=10^{4}\,cm^{2}=1.55\times10^{3}\,in^{2}$

$=10.76\,ft^{2}$

$1\,in^{2}=6.452\,cm^{2}$

$1\,ft^{2}=144\,in^{2}=9.29\times10^{-2}\,m^{2}$

体积：

$1\,m^{3}=10^{6}\,cm^{3}=10^{3}$升

$=35.3\,ft^{3}=6.1\times10^{4}\,in^{3}$

$1\,ft^{3}=2.83\times10^{-2}\,m^{3}=28.32$升

$1\,in^{3}=16.39\,cm^{3}$

速度：

$1\,ms^{-1}=10^{2}\,cm\cdot s^{-1}=3.281\,ft\cdot s^{-1}$

$1\,ft\cdot s^{-1}=30.48\,cm\cdot s^{-1}$

$1\,mi\cdot min^{-1}=60\,mi\cdot h^{-1}$

$=88\,ft\cdot s^{-1}$

加速度：

$1\,m\cdot s^{-2}=10^{2}\,cm\cdot s^{-2}$

$=3.281\,ft\cdot s^{-2}$

$1\,ft\cdot s^{-2}=30.48\,cm\cdot s^{-2}$

质量：

$1\,kg=10^{3}\,g=2.205\,lb$

$1\,lb=453.6\,g=0.4536\,kg$

$1\,amu=1.6604\times10^{-27}\,kg$

力：

$1\,N=10^{5}\,dyn=0.2248\,lbf$(磅力)

$=0.102\,kgf$(千克力)

$1\,dyn=10^{-5}\,N=2.248\times10^{-6}\,lbf$

$1\,lbf=4.448\,N=4.448\times10^{5}\,dyn$

$1\,kgf=9.81\,N$

压力(压强)：

$1\ N\cdot m^{-2}=9.265\times10^{-6}atm$

$=1.450\times10^{-4}lbf\cdot in^{-2}$

$=10\ dyn\cdot cm^{-2}$

$1\ atm=14.7\ lbf\cdot in^{-2}$

$=1.013\times10^{5}N\cdot m^{-2}$

$1\ bar=10^{6}dyn\cdot cm^{-2}$

能量：

$1\ J=10^{7}erg=0.239\ cal$

$=6.242\times10^{18}eV$

$1\ eV=10^{-6}MeV=1.60\times10^{-12}erg$

$=1.07\times10^{-9}amu$

$1\ cal=4.186\ J=2.613\times10^{19}eV$

$=2.807\times10^{10}amu$

$1\ amu=1.492\times10^{-10}J$

$=3.564\times10^{-11}cal$

$=931.0\ MeV$

温度：

$K=273.1+℃$

$℃=\frac{5}{9}(°F-32)$

$°F=\frac{9}{5}℃+32$

功率：

$1W=1.341\times10^{-3}hp$(马力)

$1\ hp=745.7W$

电荷，*

$1C=3\times10^{9}$ 静库仑

1静库仑$=\frac{1}{3}\times10^{-9}C$

电流：*

$1A=3\times10^{9}$ 静安培

1静安培$=\frac{1}{3}\times10^{-9}A$

$1\ \mu A=10^{-6}A$，$1\ mA=10^{-3}A$

电场*：

$1N\cdot C^{-1}=1\ V\cdot m^{-1}=10^{-2}V\cdot cm^{-1}$

$=\frac{1}{3}\times10^{-4}$静伏特$\cdot cm^{-1}$

电势：*

$1V=\frac{1}{3}\times10^{-2}$ 静伏特

1静伏特$=3\times10^{2}\ V$

电阻：

$1\Omega=10^{6}\ \mu\Omega$

$1M\Omega=10^{6}\ \Omega$

电容：*

$1\ F=9\times10^{11}$ 静法拉

1静法拉$=\frac{1}{9}\times10^{-11}F$

$1\ \mu F=10^{-6}F$，$1\ pF=10^{-12}F$

磁场：

$1T=10^{4}$ 高斯，1高斯$=10^{-4}\ T$

磁通量：

$1\ Wb=10^{8}$ 麦克斯韦，

1麦克斯韦$=10^{-8}\ Wb$

起磁场：

$1A\cdot m^{-1}=4\pi\times10^{-3}$ 奥斯特

1奥斯特$=1/4\pi\times10^{3}A\cdot m^{-1}$

---

* 在所有情况下，3 实际表示 2.998，9 表示 8.987

目　录

第一部分

量子物理学

第1章　量子物理学基础 …… 3

1.1　引论 …… 3

1.2　电磁辐射 …… 4

1.3　黑体辐射 …… 6

1.4　光电发射 …… 11

1.5　辐射被自由电子散射 …… 14

1.6　光子 …… 18

1.7　定态 …… 23

1.8　定态的实验证明 …… 28

1.9　辐射与物质的相互作用 …… 32

1.10　粒子和场 …… 36

1.11　粒子和波包 …… 41

1.12　关于位置和动量的海森伯测不准原理 …… 42

1.13　关于时间和能量的测不准关系 …… 47

第2章　量子力学 …… 58

2.1　引论 …… 58

2.2　波函数和几率密度 …… 59

2.3　薛定谔方程 …… 62

2.4 势阶 ……65
2.5 势箱中的粒子 ……70
2.6 谐振子 ……78
2.7 能级和波函数的一般情况 ……82
2.8 势垒穿透 ……88
2.9 对称性、波函数和宇称 ……96
2.10 含时薛定谔方程 ……99
2.11 跃迁几率和选择定则 …… 103
2.12 量子力学的形式理论 …… 106
第3章 单电子原子 …… 121
3.1 引论 …… 121
3.2 氢原子 …… 122
3.3 氢的光谱 …… 128
3.4 角动量的量子化 …… 130
3.5 有心力(场力)作用下单电子的波函数 …… 135
3.6 塞曼效应 …… 146
3.7 电子自旋 …… 150
3.8 角动量相加 …… 153
3.9 自旋-轨道相互作用 …… 155
第4章 多电子原子 …… 167
4.1 引论 …… 167
4.2 氦原子 …… 167
4.3 不相容原理 …… 177
4.4 原子的电子结构 …… 180
4.5 *LS* 耦合 …… 184
4.6 具有一个或两个价电子的原子 …… 192
4.7 X射线谱 …… 197
第5章 分子 …… 205
5.1 引论 …… 205
5.2 氢分子离子 …… 206

5.3 双原子分子的分子轨函数 …… 215
5.4 某些双原子分子的电子组态 …… 219
5.5 多原子分子 …… 227
5.6 共轭分子 …… 234
5.7 分子转动 …… 239
5.8 分子振动 …… 242
5.9 分子中的电子跃迁 …… 250
5.10 结束语 …… 253
第6章 固体 …… 260
6.1 引论 …… 260
6.2 固体的类型 …… 261
6.3 固体的能带理论 …… 273
6.4 固体的自由电子模型 …… 277
6.5 周期结构中电子的运动 …… 282
6.6 导体、绝缘体和半导体 …… 293
6.7 电导率的量子理论 …… 300
6.8 固体中的辐射跃迁 …… 306
第7章 核结构 …… 316
7.1 引论 …… 316
7.2 同位素、同中子异荷素、同量异位素 …… 317
7.3 原子质量单位 …… 320
7.4 原子核的性质 …… 321
7.5 核结合能 …… 328
7.6 核力 …… 334
7.7 氘核的基态 …… 337
7.8 低能中子-质子散射 …… 339
7.9 壳层模型 …… 348
7.10 核辐射跃迁 …… 357
第8章 核过程 …… 369
8.1 引论 …… 369

8.2 放射性衰变 …… 369
8.3 α 衰变 …… 376
8.4 β 衰变 …… 381
8.5 核反应 …… 391
8.6 核裂变 …… 401
8.7 核聚变 …… 408
8.8 元素的起源 …… 412
第 9 章 基本粒子 …… 424
9.1 引论 …… 424
9.2 粒子系谱 …… 425
9.3 粒子和反粒子 …… 427
9.4 粒子的不稳定性 …… 434
9.5 守恒定律 …… 446
9.6 不变性、对称性和守恒定律 …… 454
9.7 共振态 …… 467
9.8 基本粒子是什么? …… 473

第 二 部 分

统计物理学

第 10 章 经典统计力学 …… 488
10.1 引论 …… 488
10.2 统计平衡 …… 489
10.3 麦克斯韦-玻耳兹曼分布律 …… 491
10 4 温度 …… 499
10.5 热平衡 …… 505
10.6 对于理想气体的应用 …… 507

第 11 章　热力学 …… 520
11.1　引论 …… 520
11.2　粒子系统的能量守恒 …… 521
11.3　多粒子系统；功 …… 522
11.4　多粒子系统；热 …… 524
11.5　热力学第一定律 …… 525
11.6　过程的图示 …… 528
11.7　一些特殊过程 …… 533
11.8　熵和热力学第二定律 …… 535
11.9　熵和热 …… 541
11.10　用熵来讨论过程 …… 545
第 12 章　气体的热性质 …… 557
12.1　引论 …… 557
12.2　理想气体的物态方程 …… 557
12.3　实在气体的物态方程 …… 560
12.4　理想单原子气体的热容 …… 569
12.5　理想多原子气体的热容 …… 571
12.6　能量均分原理 …… 578
第 13 章　量子统计法 …… 586
13.1　引论 …… 586
13.2　费密-狄喇克分布律 …… 586
13.3　电子气 …… 590
13.4　费密-狄喇克统计法对金属中电子的应用 …… 594
13.5　玻色-爱因斯坦分布律 …… 596
13.6　光子气 …… 599
13.7　固体的热容 …… 605
13.8　量子统计法中的理想气体 …… 610
13.9　三种统计法的比较 …… 613
附录 …… 621
Ⅰ．相对论性力学 …… 621

Ⅱ. 碰撞 …… 626
Ⅲ. 群速度 …… 632
Ⅳ. 一些有用的积分 …… 634
Ⅴ. 斯特令公式 …… 635
Ⅵ. 拉格朗日未定乘子 …… 635
Ⅶ. 粒子的探测方法 …… 636
单数习题答案 …… 648
索引 …… 657

第一部分　量子物理学

物理学的基本目的之一，是分析物质的基本成分的性质，以及由于这些基本成分的相互作用而在它们之间发生的过程．这些基本成分(叫做基本粒子)是电子、质子、中子(以及其它)，它们组合而形成原子核、原子和分子．原子核、原子和分子又组合而形成大块物质．虽然基本粒子的运动服从动量、角动量与能量的守恒原理，但是分析这种运动所需的构架，在若干方面不同于在经典力学(或牛顿力学)中为分析宏观运动而发展的那种构架．这种更精辟的理论，叫做量子力学．我们首先必须很好地了解量子力学，才能着手讨论原子、分子和核．幸而原子和分子基本上是带正电的核与带负电的电子之间的电磁相互作用的产物．这样，把电磁学定律与量子力学定律结合起来，我们就能够讨论原子和分子，而不必求助于其它不大了解的力．同样的方法也可用于气体、液体和固体．另一方面，原子核基本上是一种新型的力即所谓强相互作用(或核相互作用)的产物．由于强相互作用尚未很好地了解，所以对它的分析要困难得多．因此，本书对原子核的讨论必然带有较多的描述性质．

也许，现代物理学中最活跃、最令人兴奋的领域，就是基本粒子的研究．在这些粒子之间观察到的相互作用，要求我们除强相互作用之外，还要引进另一种力．这种力叫做弱相互作用．另有一种力，即引力相互作用，是所有的相互作用之中最弱的，就物质的基本结构而论，这种相互作用起着较小的作用．

四种相互作用的相对值为：

强相互作用	1

电磁相互作用	10^{-2}
弱相互作用	10^{-13}
引力相互作用	10^{-38}

涉及基本粒子的过程要求采用一种新的、有些不同于量子力学的表述形式，叫做量子场论．然而，这个理论过于复杂，本书不予讨论．

第一章　量子物理学基础

1.1 引　　论

十九世纪末和二十世纪前二十五年，积累了一些实验证据，这些证据表明，电磁辐射与物质之间的相互作用，和电磁学的定律不完全一致．这些定律是安培、拉普拉斯、法拉第、亨利、麦克斯韦和其他许多人的研究结果，并且都综合在麦克斯韦的电磁场方程之中．与此同时，主要由于电子的发现和原子的核模型的证实，物质的原子结构理论正在发展之中．还有另外一些实验也迫使物理学家重新考虑他们关于亚原子粒子的概念，因为这些粒子运动显然不精确符合牛顿力学的假定．为了说明这些新的观察结果，一些物理学家采用了一系列新概念．这些概念的引进或多或少具有异常的样式．随着时间的推移，并且由于许多有才华的人们的努力，这些概念发展成为现在所说的量子论，这个理论可以说是现代物理学的精髓．在本章中，我们将回顾量子物理学的一些比较重要的实验基础．

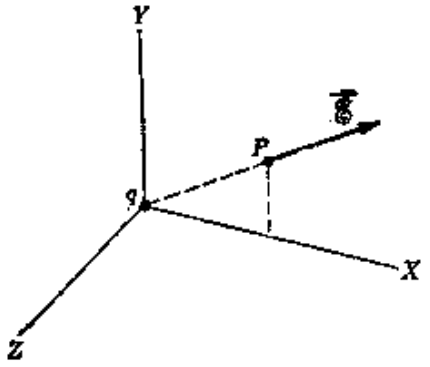


图 1-1　静止电荷的电场．

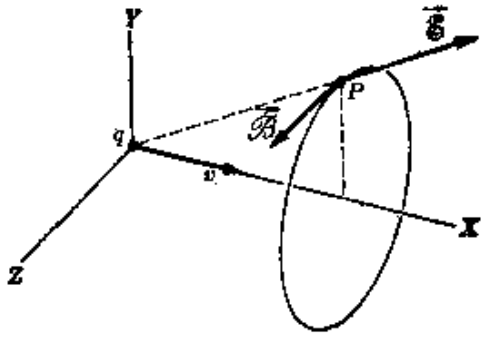


图 1-2　一匀速运动电荷的电场和磁场．

1.2 电磁辐射

两个带电粒子之间的电磁相互作用，能够用电荷所产生的电场和磁场的概念很好地加以描述．当一个带电粒子相对于一个惯性系的观察者为静止时，这个观察者测得的场称为静止电荷的电场(图 1.1)．但是，如果电荷相对于观察者运动，则观察到另一种场，叫做运动电荷的电磁场(图 1.2)．这个场的一个分量仍然叫做电场，而另一个分量叫做磁场．这些场取决于电荷相对于观察者的速度和加速度．一个电荷所产生的场分成电的部分和磁的部分，这与电荷和观察者的相对运动有关系，所以我们只应说带电粒子的电磁场．相反地，当一个带电粒子通过其他电荷产生的电磁场时，它将受到一个力

$$\boldsymbol{F}=q(\vec{\mathscr{E}}+\boldsymbol{v}\times\vec{\mathscr{B}})$$

式中 $\vec{\mathscr{E}}$ 和 $\vec{\mathscr{B}}$ 分别为一个观察者所测得的电场和磁场，此观察者测得该带电粒子的速度为 $\boldsymbol{v}$．这样，我们就能够用场来描写带电粒子的相互作用．

建立电磁场需要能量．真空中电磁场每单位体积的能量为

$$\mathrm{E}=\frac{1}{2}\epsilon_0\mathscr{E}^2+\frac{1}{2\mu_0}\mathscr{B}^2, \tag{1.1}$$

式中 ϵ_0 和 μ_0 分别为真空中的电容率和磁导率．

静电磁场(即场不随时间而变化)的能量显然保持恒定．然而，当场与时间有关时，每一点的电磁能就随时间而变化．电磁场的时间变化产生电磁波，其传播速度为

$$c=1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}\approx 3\times 10^8\mathrm{m\cdot s^{-1}}, \tag{1.2}$$

这和真空中的光速相同．我们可以说，电磁波携带电磁场的能量．电磁波所携带的能量，有时叫做电磁辐射．

由于相对于观察者为静止的电荷产生静电场，所以这种电荷

不辐射电磁能量．还可以证明，作匀速直线运动的电荷不辐射电磁能量，因为它的电磁场的总能量保持恒定．对于作加速运动的电荷，情况就很不同．加速运动的电荷的电磁场的总能量随时间而变化．因此

加速电荷辐射电磁能．

当 v 比光速小得多时，一个速度为 v、加速度为 a 的电荷 q 辐射能量的速率等于

$$\frac{dE}{dt}=\frac{q^2a^2}{6\pi\epsilon_0c^3}. \tag{1.3}$$

一个重要结论是：如果要维持一个电荷作加速运动，就必须供给能量，以补偿成为辐射而转移的能量．这表示，当一个离子被加速时，例如在一台范德格喇夫加速器或回旋加速器中被加速时，供给该离子的能量一部分将作为电磁辐射而散失．然而，只有在相对论能量的情况下，这种能量损失才是不可忽略的．带电粒子被地球磁场、日斑或遥远的天体(例如蟹状星云)俘获时，也发射辐射，称为同步加速辐射．这种辐射的频率从射频延伸到极端紫外．

如果粒子不是被加速而是被减速，方程（1.3）仍然成立；这时辐射出的能量，是由于电荷速度减小，电磁场具有多余的能量．当一个快速粒子，例如一个电子或质子，击中靶而停止时，它的总能量有很大一部分变成辐射而离去(图 1-3)．这种辐射称为减速辐射，或者更普遍地称为韧致辐射．这是物理学、医学和工业方面应用的X射线管产生辐射的

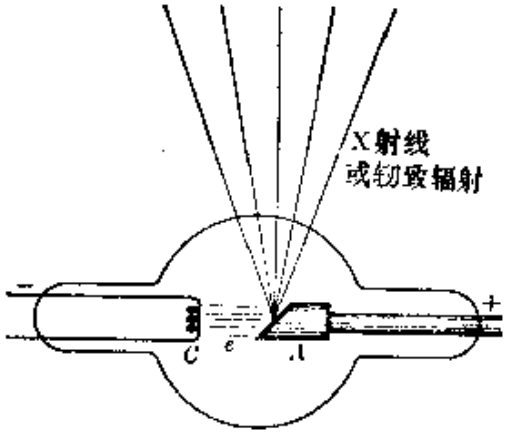


图 1-3　当电荷击中X射线管的靶而被减速时，它所发射的辐射．

主要机构.

一个带电粒子所辐射的能量，能够被在此粒子所产生的电磁场作用下的其他带电粒子所吸收. 因此我们可把两个带电粒子的相互作用，描述为通过辐射的发射和吸收而进行的能量交换. 例如 无线电广播电台天线中的振荡电子就辐射能量. 这 种能量的一部分被无线电接收机天线中的电子所吸收，从而在接收台产生一个信号.

辐射的发射和吸收过程的分析，对于了解物质的性能是非常重要的. 在以后各节中我们将会看到，量子物理学就是通过分析这些过程而发展起来的.

例题 1.1 试求一个振荡的电偶极子辐射能量的速率.

解：考虑一个沿 Z 轴运动的电荷 q，它在任意时刻的位置由 $z=z_0\cos\omega t$ 给出. 这相当于一个振幅为 z_0、角频率为 ω 的振荡运动. 因此，这个电荷与一振荡的电偶极子等效. 这个粒子的加速度为 $a=-\omega^2 z$. 把这个 a 的值代入方程(1.3)，得到

$$\frac{dE}{dt}=\frac{q^2z^2\omega^4}{6\pi\epsilon_0c^3}. \tag{1.4}$$

由于 z 随时间而变化，所以辐射能量的速率也随时间而变化. 由于$(z^2)_{平均}=\frac{1}{2}z_0^2$，所以辐射能量的平均速率为

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{平均}=\frac{q^2z_0^2\omega^4}{12\pi\epsilon_0c^3} \tag{1.5}$$

我们可以说，方程 (1.5) 给出一个振荡的电偶极子辐射能量的平均速率，这种辐射对应于一个电磁场，其振荡频率与电偶极子的相同.

1.3 黑体辐射

考虑一个空腔，其腔壁处在某一温度. 组成腔壁的部分原子发射电磁辐射；与此同时，这些原子又吸收腔壁的其他原子发射的辐射. 电磁辐射场充满整个空腔. 当封闭在腔内的辐射与腔壁的

原子达到平衡时，单位时间内原子发射的能量等于它们所吸收的能量．因此，当腔内的辐射与腔壁平衡时，电磁场的能量密度保持不变．实验证明，平衡时，腔内的电磁辐射具有确定的能量分布；这就是说，每一个频率都有一个对应的能量密度，这能量密度只取决于腔壁的温度，而与腔壁的材料无关．频率在 ν 和 $\nu+d\nu$ 之间的辐射的能量密度可写作 $E(\nu)d\nu$，式中 $E(\nu)$ 是单位频段的能量密度，有时叫做单色能量密度．图 1-4 示出在两个温度下观察到的 $E(\nu)$ 随频率 ν 的变化情况．1899 年，陆末(Lummer)和普林斯亥姆(Pringsheim)首次由实验获得这种曲线．从这曲线可以看出，对于每一温度，能量密度都在某一频率具有明显的极大值．还可看出，能量密度达极大值的频率，随温度升高而增加．这说明辐射体的颜色随其温度而改变．

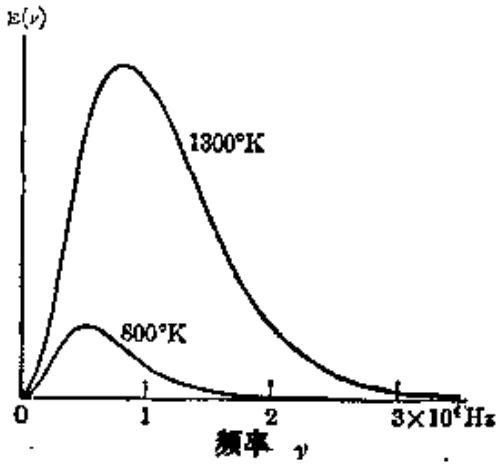


图 1-4　不同温度下黑体辐射的单色能量密度与频率的关系．

如果在空腔壁上开一个小孔，就会有一些辐射逸出，从而可以加以分析．当物体的温度很高，从而腔内的平衡辐射的强度很大时，小孔看起来很亮；而在低的温度下，当平衡辐射在可见光谱区的强度很小时，小孔看起来就是完全黑的．因此十九世纪的物理学家把从空腔出来的辐射称为黑体辐射．究竟是什么机构使辐射原子产生所观察到的黑体辐射能量分布，这个问题的研究导致量子物理学的诞生．到十九世纪末，试图利用当时通用的概念来说明这种能量分布的一切努力，都完全失败．约在 1900 年，德国物理学家马克斯·普朗克 (Max Planck，1858—1947)提出，如果空腔内的辐射与腔壁的原子处于平衡，那末，在辐射的能量分布与腔壁原子的能量分布就应该有一种对应．作为辐射原子的模型，普

朗克假定原子的性能象谐振子一样，并假定每个谐振子以给定的频率 ν 振荡。作为第二个假设，普朗克提出：

每一个振子只能按正比于它的频率 ν 的数量来吸收或发射辐射能。

这后一个条件并非经典电磁学理论(如麦克斯韦方程所表示的)所需要的，经典电磁学理论允许能量连续地发射和吸收。假定 E 是一个振子与电磁辐射的单次相互作用过程中吸收或发射的能量，普朗克的假定说：

$$E=h\nu \tag{1.6}$$

式中 h 是比例常数。假定全部振子的 h 都相同，因此，当一个振子吸收或发射电磁辐射时，它的能量增加或减少一个数量 $h\nu$。于是方程(1.6)表示：

原子振子的能量是量子化的。

这就是说，一个频率为 ν 的振子的能量只能达到某些值，即（假定振子的最小能量为零)0，$h\nu$，$2h\nu$，$3h\nu$，$\cdots$。这样，一般而言，一个频率为 ν 的振子，其能量的可能值为

$$E_n=nh\nu \tag{1.7}$$

式中 n 是一个正整数。如我们所知，一个经典振子的能量正比于其振幅的平方，因而通过适当调节振荡的振幅，能够使给定频率的振子具有任选的能量。因此，普朗克的思想是一个新异的假定，这个假定不能用经典概念来解释；它是正确的，仅仅因为它"行得通"，也因为当时物理学家没有更好的解释。我们仍然没有更好的说明；我们必须把某些物理量的量子化作为自然界的基本事实来接受。

应用一些统计性质的分析以及方程(1.6)，普朗克得到黑体辐射能量密度表达式如下：

$$E(\nu)=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1} \tag{1.8}$$

式中 k 是玻耳兹曼常数.这个表达式非常好地和不同温度下 $E(\nu)$ 的实验值符合,被公认是黑体辐射的正确表达式,并称之为普朗克辐射定律.

一个值得注意的方面是,按现在来看,不能认为普朗克的推导在物理上是健全的(因此我们没有讲他的推导过程). 换句话说,导致量子论诞生的问题,最初是用一个不能令人满意的方法加以解决的. 这个问题必须等待几年,直到量子论沿着其他思想路线发展时,才找到一个适当的计算方法. 这个修改后的推导将在§13.6 中给出. 但是,普朗克的思想,特别是方程(1.6)和方程(1.7),为当时从事解释其他有关现象的许多物理学家提供了新的思想,从而导致了量子论的迅速发展.

在方程(1.6)中我们引入任意常数 h,叫做普朗克常数. 通过使方程(1.8)符合 $E(\nu)$ 的实验结果,可求得 h 的值,即

$$h=6.6256\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s} \tag{1.9}$$

普朗克常数是物理学中最重要的常数之一.

例题 1.2. 用波长表示黑体辐射的单色能量密度.

解: 有时用波长表示单色能量密度,比用频率表示更为可取. 我们根据关系式 $E(\lambda)d\lambda=-E(\nu)d\nu$ 定义 $E(\lambda)$. 式中引进负号,是因为 $d\lambda$ 与 $d\nu$ 的符号相反,而 $E(\nu)$ 和 $E(\lambda)$ 都是正的. 由于 $\nu=c/\lambda$,所以

$$d\nu/d\lambda=-c/\lambda^2$$

$$E(\lambda)=-E(\nu)d\nu/d\lambda=E(\nu)c/\lambda^2$$

将方程(1.8)给出的 $E(\nu)$ 代入上式,并令 $\nu=c/\lambda$,最后得到

$$E(\lambda)=\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{1}{e^{hc/\lambda kT}-1} \tag{1.10}$$

图(1-5)中示出在不同温度下 $E(\lambda)$ 的曲线. 每条曲线都有一明显的峰值,其波长与温度有关.

例题 1.3. 在给定温度下,在多大波长处黑体辐射的单色能量密度有极大值.

解: 我们利用方程(1.10),为了简化我们的说明,令 $x=hc/\lambda kT$,于是

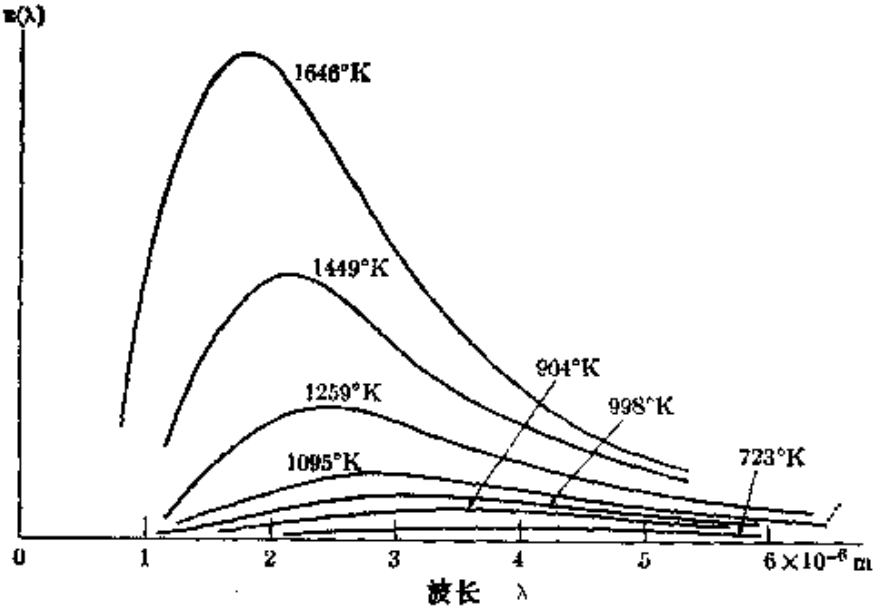


图 1-5 不同温度下黑体辐射的单色能量密度与波长的关系。

E(λ)变为

$$E(\lambda)=\frac{8\pi k^5T^5}{c^4h^4}\frac{x^5}{e^x-1}$$

为了求E(λ)的极大值，我们首先求 dE/dx 并令它等于零。结果得到方程

$$e^{-x}+\frac{1}{5}x-1=0$$

这是一个超越方程，用逐步近似法求解，得到 $x=4.9651$。于是得到 $\lambda T=b$，式中

$$b=hc/4.9651\,k=2.8978\times10^{-3}\text{m}\cdot\text{K}$$

叫做维恩位移常数。表达式

$$\lambda T=b \tag{1.11}$$

叫做维恩位移定律，它是W. 维恩在1896年发现的。这个定律说：在不同温度 $T_1,T_2,T_3,\cdots$，E(λ)的极大值位于波长 $\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3\cdots$，并满足

$$\lambda_1T_1=\lambda_2T_2=\lambda_3T_3=\cdots$$

我们注意到，当物体温度升高时，辐射的能量分布的峰值向较短波长方面移动，导致物体的颜色改变。这样，在确定热物体例如炉子和星体的温度时，维恩定律是非常有用的，只要测出辐射强度有极大值的波长，即可算出温度。

维恩定律还给出一个由 b 的实验值和关系式 $b=hc/4.9651k$ 确定 h 的方法。所得结果与 h 的其他测量结果一致，这再一次证明普朗克分布定律是正确的。

例题 1.4．试求黑体辐射的总能量密度与温度的关系。

解：既然 $E(\nu)d\nu$ 是在频段 $d\nu$ 内黑体辐射的能量密度，所以总能量密度为

$$E=\int_0^\infty E(\nu)d\nu=\frac{8\pi h}{c^3}\int_0^\infty\frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}.$$

显然 E 等于图1-4 的曲线 $E(\nu)$下面的面积。引进变量 $x=h\nu/kT$，则有 $d\nu=(kT/h)dx$，从而

$$E=\frac{8\pi h}{c^3}\left(\frac{kT}{h}\right)^4\int_0^\infty\frac{x^3dx}{e^x-1}.$$

上式中积分的值等于 6.4938，于是得到

$$E=aT^4 \tag{1.12}$$

式中

$$a=51.9504\,\pi k^4/c^3h^3=7.5643\times10^{-16}\,J\cdot m^{-3}\cdot K^{-4}$$

方程(1.12)叫做斯忒藩-玻耳兹曼定律，是 1879 年约瑟夫·斯忒藩用实验方法发现的，若干年后由路德维希·玻耳兹曼利用热力学方法从理论上加以证明。计算证明（这里省略），一个黑体每单位面积每单位时间发射的能量（叫做它的辐射通量密度）由 $F=\sigma T^4$ 给出，这里 $\sigma=\left(\frac{1}{4}\right)ca=5.6693\times10^{-8}$ $W\cdot m^{-2}\cdot K^{-4}$，叫做斯忒藩-玻耳兹曼常数。

已用实验方法证实 E 或 F 与 T^4 成正比。根据测得的 a 或 σ 的值，我们能够重新计算 h，再次获得一致的值。我们能够利用斯忒藩-玻耳兹曼定律，通过测量黑体的辐射通量密度来确定它的温度。

应注意，大多数辐射体（诸如太阳、白炽灯丝、热的气体）其性能并不象黑体，所以它们并不严格遵从本节中导出的关系。

1.4 光电发射

1887 年，赫兹(H. Hertz)在研究两个电极之间的放电（作为电磁波源）时，观察到下述现象：当用紫外光照射电极时，放电强度增

加．这种效应表示有电子从被照射表面上发射出来．一年之后，哈耳瓦克斯(W. Hallwachs)在照射某些金属(诸如锌、铷、钾、钠)的表面时，观察到电子发射．电子从受辐射作用的材料中释放出来的过程，叫做光电发射或光电效应．发射出来的电子叫做光电子．当投射在金属表面上的辐射强度增加时，由于有更多的能量可用于释放电子，所以电子发射也随之增加；但是，也观察到电子发射对于入射辐射频率的特征依赖关系．这就是：每一种材料都对应一个电磁辐射的最小频率，即阈频 ν_0．当辐射频率小于 ν_0 时，不论辐射多么强，都不会产生光电子．图 1.6 中示出光电流对入射电磁辐射频率的依赖关系．

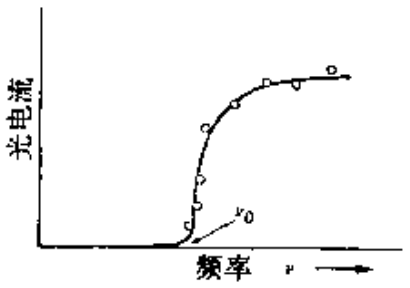


图 1-6　光电流作为入射辐射频率的函数．

在金属中，有一些电子能在整个晶格中在不同程度上作自由运动．在通常温度下，这些电子不能从金属中逃逸，因为它们没有足够的能量来克服金属表面的库仑势能．增加电子能量的一种方法，是将金属加热．这时"蒸发出来"的电子叫做热电子．这就是电子管中存在的那种电子发射．但是，赫兹和哈耳瓦克斯的实验表明，从金属中释出电子的另一种方法，是使电子能够从电磁辐射中吸收能量．我们用 ϕ 表示一个电子从某种金属中逃逸所需要的能量．在这种情况下，假定这个电子吸收一份能量 E，则差值 $E-\phi$ 将表现为逃逸电子的动能 E_k．因此可写出

$$E_k = E - \phi. \tag{1.13}$$

显然，如果 $E<\phi$，就不会有电子发射．

1905 年，爱因斯坦提出了光电发射对辐射频率的依赖关系的说明．他提出，自由电子与电磁辐射相互作用时的行为，与普朗克提出的原子振子同黑体辐射相互作用时的行为相同．这样，按照方程(1.6)，一个电子在单次过程中从频率为 ν 的电磁辐射中吸收

的能量为 $E=h\nu$. 因此,我们可把方程(1.13)写作

$$E_k=h\nu-\phi \tag{1.14}$$

并不是所有的电子从金属中逃逸都需要同样的能量 ϕ. 我们称最小的能值 ϕ_0 为金属的功函数. 于是逃逸电子的最大动能为

$$E_{k,\max}=h\nu-\phi_0. \tag{1.15}$$

由此方程可以看出,当频率 $\nu=\nu_0$ 满足方程

$$h\nu_0-\phi_0=0, \text{ 即 } \nu_0=\phi_0/h \text{ 时},$$

电子的最大动能等于零. 因此,ν_0 是能有光电发射的最小频率,又叫阈频. 当频率 $\nu<\nu_0$ 时,$h\nu<\phi_0$,不管辐射的强度如何,电子都不能在单个过程中吸收足够的能量而从金属中逃逸,因而毫无光电发射.这样,爱因斯坦的设想就很好地说明了所观察到的光电效应与辐射频率的关系.

我们能够利用图 1-7 所示的方法,测量最大动能 $E_{k,\max}$. 在板 A 和 C 之间加上一个电势差 V,就能够使光电子的运动减速. 在一特定电压 V_0,静电计 E 所指示的电流突然下降到零,就表示,

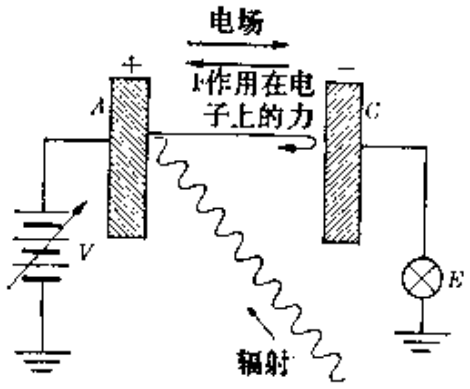


图 1-7 观察光电效应的实验装置.

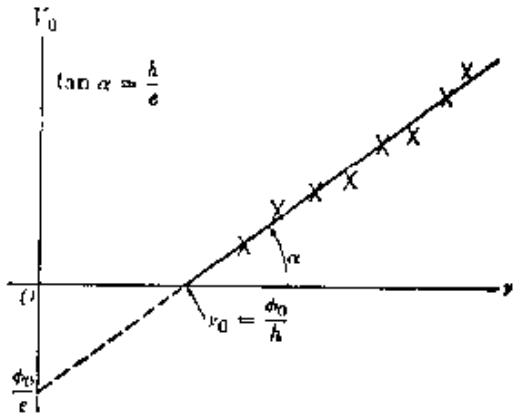


图 1-8 在光电效应中,遏止电势与辐射频率之间的关系.

没有电子(即使是最快的电子)能到达板 C. 于是 $E_{k,\max}=eV_0$,而方程(1.15)变为

$$eV_0=h\nu-\phi_0. \tag{1.16}$$

改变频率 ν，我们能够得到一系列遏止电势 V_0 的值．如果方程(1.16)是正确的，则画出 V_0 值对 ν 的曲线，应是一条直线．实际所测正是这样，如图 1-8 所示．这直线的斜率为 $\tan\alpha=h/e$．测量 α，并利用 e 的已知值，我们能够再次计算普朗克常数 h．所得结果与对黑体辐射所得的相同．这种一致，可以看作是方程(1.6)所表示的普朗克假定的进一步证明．

由观测到的 ν_0 值，也可以得到金属的功函数 $\phi_0=h\nu_0$．此值与用其他方法得到的功函数值是一致的．

1.5 辐射被自由电子散射

迄今我们只讨论了与电磁辐射相联系的能量．然而，电磁波除能量之外还带有动量．（这是不足为奇的，因为能量和动量是密切联系着的．）注意到电磁波的传播速度为 c，并利用麦克斯韦方程，能够证明平面电磁波的能量与动量之间的关系为

$$E=cp \tag{1.17}$$

但是，根据相对论（见附录Ⅰ方程 A. 11），一个静质量为 m_0、动量为 p 的粒子，其能量等于

$$E=c\sqrt{m_0^2c^2+p^2} \tag{1.18}$$

当 $m_0=0$ 时，这个方程与方程(1.17)等同．因此，我们可以得出下述结论：一个平面电磁波的能量与动量之间的关系，和一个静质量为零的粒子的相同．

当一电磁波被发射、吸收或散射时，其能量和动量都和参与此过程的粒子相交换．因此，分析电磁辐射与带电粒子相互作用的任何过程时，我们必须运用能量守恒和动量守恒定律，要注意考虑方程(1.17)所表明的关系是针对电磁波的．

当我们分析一电磁波与一自由带电粒子（例如一个自由电子）的相互作用时，上述结果提出某些问题．例如，当一个电子从电磁波中吸收能量 E 时，也必然吸收动量 $p=E/c$．现在，如果我

们假定自由电子在观察者的参照系中原来是静止的，则所吸收的能量变成电子的动能．但一个电子的动能与其动量 p_e 之间有如下关系：

$$E_k = c\sqrt{m_e^2c^2 + p_e^2} - m_e c^2$$

而这个关系与能量守恒原理、动量守恒原理所要求的 $p_e = E/c$、$E_k = E$ 不一致．这样，我们似乎会作出如下结论：一个自由电子不可能与一电磁波相互作用而不违背动量守恒原理或能量守恒原理．这时，学生可能会感到奇怪，为什么在前一节中讨论光电效应时，我们一点也没有提到这个问题．原因在于，在电子束缚于一个原子或一个分子或一固体的情况下，所吸收的能量和动量被电子和原子(或电子和分子，或电子和固体晶格)所瓜分．在这种情况下，总能够把能量和动量按适当的比例分配，以使两个量都能守恒．但是，原子、分子或固体(它们的质量都比电子大很多)只接受很小一部分能量(以及很小一部分动量)，这部分能量如此之小，通常根本不予考虑．在自由电子的情况下，由于没有其他粒子与电子一起分配能量和动量，所以不可能发生吸收或散射而不违背这两个量之一的守恒律．

然而，实验告诉我们另一种情况．当我们分析通过一个有自由电子存在的区域的电磁辐射时，我们观察到，除入射辐射之外，还有不同频率的另一辐射存在．这种新的辐射被解释为自由电子散射的辐射．散射辐射的频率小于入射辐射的频率，因而散射辐射的波长大于入射辐射的波长．散射辐射的波长与散射的方向有关系(图 1-9)．这个重要的现象，叫做康普顿效应，美国物理学家康普顿(A. H. Compton，1892—1962)在二十世纪二十年代初期最先观察并分析了这种效应．

假定 λ 为入射辐射的波长，λ' 为散射辐射的波长，康普顿发现，$\lambda' - \lambda$ 只决定于散射的方向．这就是说，如果 θ 为入射波与观察散射波的方向之间的夹角(图 1-10)，则散射辐射的波长 λ'，作

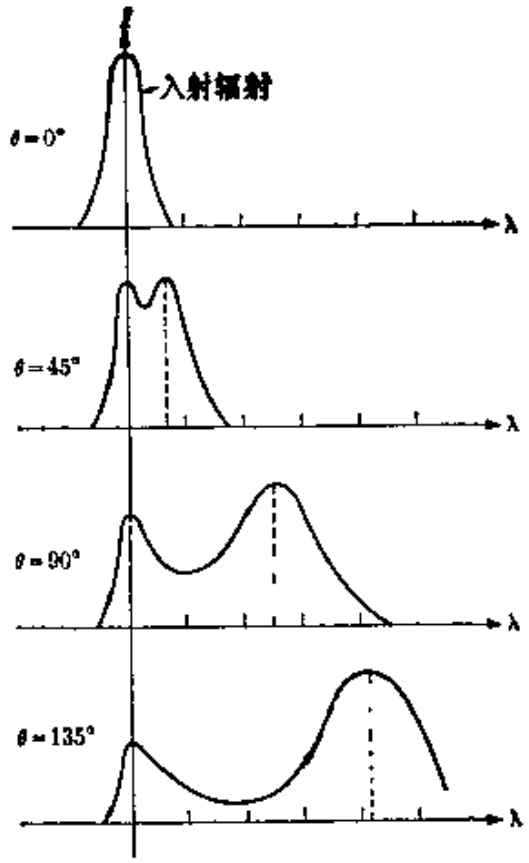


图 1-9　在不同散射角被自由电子散射的辐射的强度分布.

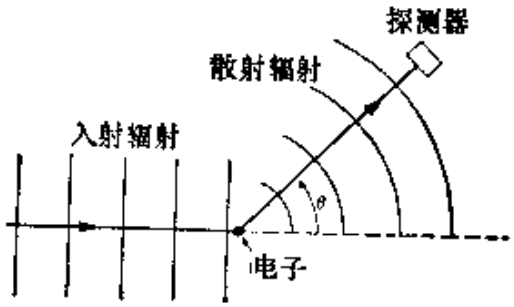


图 1-10　康普顿散射的示意图.

为散射角 θ 的函数，有如下的实验关系式：

$$\lambda'-\lambda=\lambda_c(1-\cos\theta) \tag{1.19}$$

式中 λ_c 为一常数，其值为

$$\lambda_c=2.4262\times10^{-12}\,\mathrm{m},$$

λ_c 叫做电子的康普顿波长. 由于 $\lambda=c/\nu$，式中 ν 是波的频率，我们可以把方程(1.19)写作下列形式：

$$\frac{1}{\nu'}-\frac{1}{\nu}=\frac{\lambda_c}{c}(1-\cos\theta) \tag{1.20}$$

因为电子对电磁波的散射包含能量和动量的交换，所以我们可以把它想象为波和电子之间的“碰撞”. 由于波以速度 c 传播，而且它的能量-动量关系 $E=cp$ 与一个静质量为零的粒子相同，所以这种散射类似于一个碰撞，在这碰撞中有一个粒子的静质量

等于零，并以速度 c 运动.

这种碰撞的分析很简单. 设 E 和 E' 是静质量为零的粒子碰撞前、后的能量；并设 $p=E/c$ 和 $p'=E'/c$ 为相应的动量值. 设 p_e 为碰撞后电子的动量，则能量守恒原理和动量守恒原理给出

$$\boldsymbol{p}=\boldsymbol{p}'+\boldsymbol{p}_e, \tag{1.21}$$

$$E+m_e c^2=E'+c\sqrt{m_e^2c^2+p_e^2}. \tag{1.22}$$

由方程(1.21)得到 $\boldsymbol{p}_e=\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}'$，平方之后得到

$$p_e^2=p^2+p'^2-2\,\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{p}'=\frac{1}{c^2}(E^2+E'^2-2\,EE'\cos\theta),$$

式中 θ 是静质量为零的粒子被散射的角. 解方程(1.22)求出 p_e^2，得到

$$p_e^2=\frac{(E+m_e c^2-E')^2}{c^2}-m_e^2 c^2$$

$$=\frac{1}{c^2}[E^2+E'^2+2(E-E')m_e c^2-2\,EE'].$$

令 p_e^2 的两个结果相等，并消去某些公有项，得到

$$E-E'=\frac{E\,E'}{m_e c^2}(1-\cos\theta).$$

用 EE' 除上式两边，得到

$$\frac{1}{E'}-\frac{1}{E}=\frac{1}{m_e c^2}(1-\cos\theta). \tag{1.23}$$

方程(1.20)和方程(1.23)之间的相似是惊人的；这决不仅仅是代数的相似性. 这两个方程都适用于最广义的碰撞过程. 而且，如前所述，电磁波的能量-动量关系 $E=cp$，与静质量为零的粒子[方程(1.23)适用于这种粒子]的能量-动量关系相似. 明显的结论是把频率 ν 与能量 E 的关系写作：

$$E=h\nu, \tag{1.24}$$

对于 E' 有同样的关系 $E'=h\nu'$. 这里 h 是一普适常数，描述电磁波的频率与在"碰撞"过程中同它相联系的能量之间的比例关系.

于是方程(1.23)变为

$$\frac{1}{h\nu'}-\frac{1}{h\nu}=\frac{1}{m_e c^2}(1-\cos\theta)$$

或

$$\frac{1}{\nu'}-\frac{1}{\nu}=\frac{h}{m_e c^2}(1-\cos\theta), \qquad (1.25)$$

上式在形式上与方程(1.20)完全相同. 为了得到与方程(1.19)相当的式子,我们用 c 乘方程(1.25),并利用 $\lambda=c/\nu$,结果是

$$\lambda'-\lambda=(h/m_e c)(1-\cos\theta). \qquad (1.26)$$

于是得到电子的康普顿波长 λ_C 与散射电子的质量之间的关系为

$$\lambda_C=h/m_e c\ . \qquad (1.27)$$

根据 λ_C、m_e 和 c 的已知值,可计算常数 h 的值,得到的值与以前在黑体辐射和光电效应中得到的普朗克常数相同. 因此,方程(1.24)实质上和方程(1.6)等同.

于是可以作出结论说,我们能够"说明"一个自由电子对电磁辐射的散射,如果把这个过程看作是一个自由电子同一个静质量为零的粒子之间的碰撞,而且碰撞前这个粒子具有能量 $E=h\nu$,碰撞后其能量 $E'=h\nu'$.

1.6 光　　子

由于康普顿效应具有深远的后果,我们必须对它的解释进行仔细的分析. 首先重述我们的假定:

(a) 自由电子对电磁辐射的散射可以看作是电子与一个静质量为零的粒子之间的碰撞.

(b) 电磁辐射起着静质量为零的粒子的作用,为简便起见,我们称它为光子.

(c) 静质量为零的粒子(即光子)的能量和动量与电磁辐射的频率和波长的关系为

$$E=h\nu,\quad p=h/\lambda \qquad (1.28)$$

上式中第二个关系，是由于 $p=E/c=h\nu/c$ 和 $\nu/c=1/\lambda$ 而得到的．我们可以把康普顿效应想象为图 1-11 所示的碰撞．在这里，一个频率为 ν 的光子和一个静止的电子碰撞，把若干能量和动量转移给电子．由于这种相互作用，散射光子具有较小的能量，从而具有较小的频率 ν'．散射后，电子的动量等于入射光子的动量与散射光子的动量之差．我们能用实验证实这个事实．这是一个困难的实验，但已作过这种实验，所得结果与理论很好地符合．

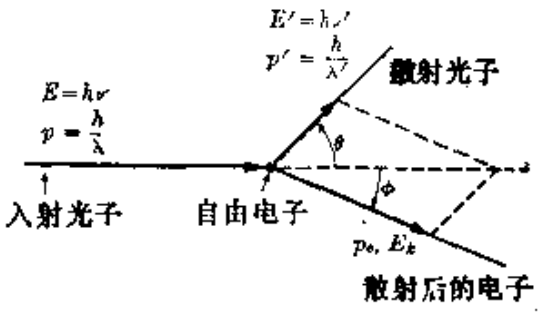


图 1-11 康普顿散射中的动量和能量关系．

光子概念和定义关系式(1.28)的物理意义是什么？认为电磁辐射是光子流，这是一个可能的、形象化的说明，但并不是一个必需的结论．根据康普顿效应，可把光子的能量 $E=h\nu$ 和动量 $p=h/\lambda$，解释为自由电子从入射电磁波中吸收的能量和动量．具有能量 $E'=h\nu'$ 和动量 $p'=h/\lambda'$ 的光子，是电子再发射到散射辐射中的能量和动量．换言之，我们可以认为康普顿效应的产生分两步：首先，一个能量为 $h\nu$ 的光子被电子吸收，然后电子发射一个能量为 $h\nu'$ 的光子．电子获得动能 $E_k=E-E'$，动量 $\boldsymbol{p}_e=\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}'$，它们之间的关系为

$$E_k=c\sqrt{m_0^2c^2+p_e^2}-m_0c^2,$$

这是能量和动量守恒所要求的．

根据康普顿效应的这种解释，以及前面关于黑体辐射和光电效应的讨论，我们可以断定，光子是一个带电粒子在单次过程中发射或吸收的电磁能量与动量的“量子”．它完全由辐射的频率决定．因此，我们可以给出下述原理：

当一电磁波同一带电粒子相互作用时，在此过程中交换

的能量和动量，是对应于一个光子的能量和动量。

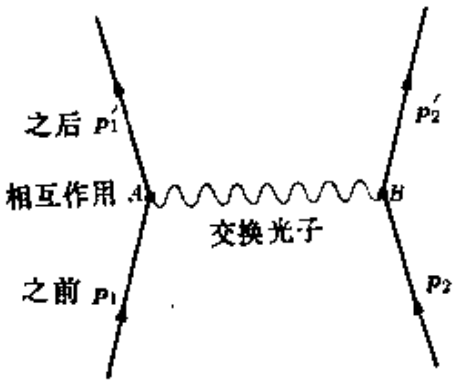


图 1-12 把电磁相互作用看作光子的交换。光子把能量和动量从一个电荷转移给另一个电荷。

上述原理是物理学的基本定律之一。它适用于涉及带电粒子和电磁场的所有辐射过程。它并非起源于我们曾经阐述或者讨论过的任何定律，而是完全新的定律；我们认为它和诸如能量和动量守恒这样的普适定律处在同一个水平上。在本世纪前二十五年里发现的这条定律，是物理学发展过程中的一个里程碑。

光子这个概念，对两个带电粒子之间的电磁相互作用，提出了一个简单而形象化的表示，如图 1-12 所示。这种相互作用对应于动量和能量的交换。两粒子的初动量 $\boldsymbol{p}_1$ 和 $\boldsymbol{p}_2$ 经相互作用之后变为 $\boldsymbol{p}_1'$ 和 $\boldsymbol{p}_2'$。虽然这种相互作用并不局限在特定时刻，但为简单起见，我们仍指出它是在特定时刻，在位置 A 和 B。粒子 1 通过它的电磁场与粒子2相互作用，结果粒子2从场中吸收一定数量的能量和动量（相当于一个光子），从而使它的运动有相应的变化。于是粒子 1 的运动必须加以调节，以符合新的场，即原来的场减去 1 个光子。当然，相反的过程也是可能的，即粒子 1 可以从粒子 2 的场中吸收一个光子。于是我们可以说，所发生的情况是：在粒子 1 和粒子 2 之间曾存在光子的交换。换言之：

可以把电磁相互作用想象为相互作用着的带电粒子之间的光子交换的结果。

在任何时刻，两个带电粒子的系统的总动量等于

$$\boldsymbol{p}_1+\boldsymbol{p}_2+\boldsymbol{p}_{场},$$

式中 $\boldsymbol{p}_{场}$ 是和带电粒子的电磁场相联系的动量，而总能量等于

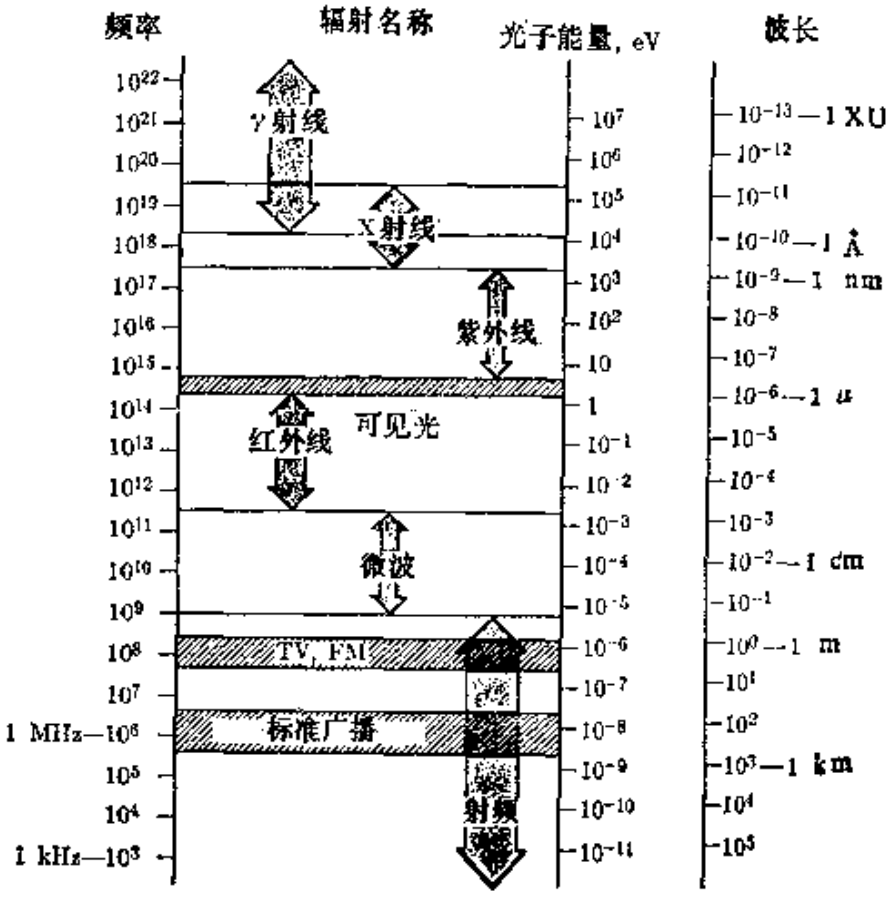


图 1-13　电磁波谱

$E_1+E_2+E_{场}$。

图 1-13 中示出电磁波谱的不同区域，每个区域都有一个通用的名称。图中还给出波长、频率和相联系的光子的能量。

例题 1.5　把一个光子的能量(以eV 为单位) 表示为它的波长(以米为单位)的函数。利用这个结果求出X射线的波长作为加在X射线管上的加速电压的函数。

解：　由 $E=h\nu$ 和 $\lambda\nu=c$，我们有 $E=hc/\lambda$。但

$$hc=(6.6256\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s})\ (2.9979\times10^{8}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}})$$

$$=1.9863\times10^{-25}\ \mathrm{J\cdot m}$$

由于 $1\ \mathrm{eV}=1.6021\times10^{-19}\ \mathrm{J}$，所以 $hc=1.2397\times10^{-6}\ \mathrm{eV\cdot m}$。

因此

$$E=1.2397\times10^{-6}/\lambda\approx1.24\times10^{-6}/\lambda$$

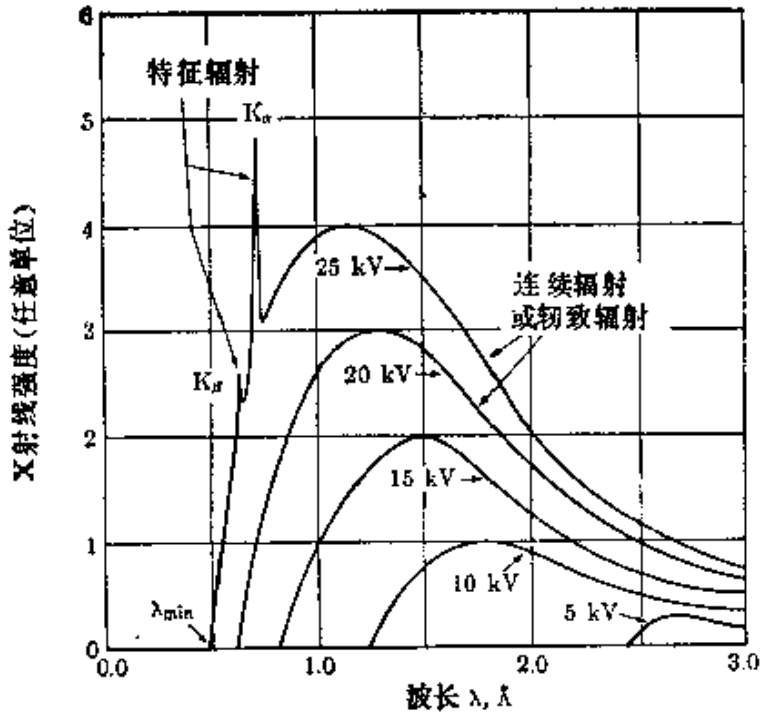


图 1-14　钼的X射线谱中的强度分布作为外加电压的函数。
K系激发电势等于 20.1 kV，它表现为 25 kV 曲线上的特征尖峰。

式中E的单位是 eV，λ 的单位是m。

如我们对图 1-3 所作的说明，X射线是由快速电子撞击在 X 射线管阳极材料上而产生的。一个电子的能量可能由于相继的多次碰撞而辐射出去，从而产生几个光子；电子的能量也可以只经一次碰撞，作为一个光子而被辐射出去。显然，X射线管所产生的能量最大的光子，是那些按后一过程而发射的光子，它们具有最短的波长。换言之，设V是加速电压(以V为单位)，它也就是电子的能量(以 eV 为单位)，则所产生的X射线的波长等于或者大于阈值波长 λ_0，而 λ_0 满足下列关系：

$$\lambda_0=\frac{1.24\times10^{-6}}{V}\text{m}\,.$$

例如，在电视机显象管中，电子被约为 18000V 的电压加速。当电子到达显象管屏上时，突然被停止。这样，电视屏就发射X射线，其原因与X射线管相同。(不过强度很低。)当电子在屏上被停止时，所产生的X射线的最短波长为 $\lambda=6.9\times10^{-11}$m。上述关系式已为实验所证实。图 1-14 中示出，对于不同

的V值，X射线管发出的X射线的强度作为所发射的光子的波长的函数。

1.7 定　　态

当电磁波与电荷系统（例如一个原子或一个分子或一个原子核）相互作用时，这电磁波的电场和磁场将干扰这电荷系统的运动。用经典物理学的语言，我们可以说，电磁波将一受迫振荡施加在这电荷系统的固有运动上。这就引起电荷系统吸收能量。当受迫振荡的频率与一经典振子的固有振动频率相同时，经典振子最易响应，这种情况叫做共振。共振时，振子吸收能量的速率最大。

在实验方面已经发现，原子、分子、原子核（一般地讲，带电粒子的任意集合）都具有一系列共振频率ν_1、ν_2、ν_3、…，在这些频率上电磁辐射的吸收是显著的。在所有其他频率上，吸收极微。共振频率ν_1、ν_2、ν_3、…构成这种物质的吸收谱。我们假定这个系统最初处于具有极小能量的最稳定态，叫做基态。在这种情况下，当这系统吸收电磁辐射时，它将过渡到具有较高能量的另一个态，叫做受激态。在经典的振荡电偶极子的情况下，受激态对应于振荡有较大振幅。

显然，处于受激态的电荷系统能以电磁辐射的形式释放多余的能量。在发射的辐射中，所观察到的频率组成该电荷系统的发射谱；实验证明：

> 在一电荷系统的吸收谱中观察到的频率，也在该电荷系统的发射谱中观察到。

例如，钠原子表现出择优吸收频率等于5.09×10^{14} Hz或波长等于5.89×10^{-7} m的光。这些值正是白炽钠蒸气所发射的黄光的频率和波长。

原子光谱由确定的频率组成，这一事实曾使上世纪末和本世纪初的物理学家感到迷惑不解。为了解决这个问题，丹麦物理学家玻尔（N. Bohr，1885～1962）于1913年提出一个革命性的新思

想．玻尔利用前一节中分析过的光子概念，并将方程(1.6)所表示的普朗克假定加以扩充．假定一个原子处于能量为E的态，吸收频率为ν的辐射，从而过渡到具有较高能量E'的另一个态．这个原子的能量的变化等于$E'-E$．另一方面，在单次过程中从辐射中吸收的能量必然是一个光子的能量$h\nu$．能量守恒要求这两个量相等．因此，

$$E'-E=h\nu \tag{1.29}$$

上式叫做玻尔公式．同样，如果原子从能量为E'的态过渡到具有较低能量E的另一个态，则发射的辐射的频率必然由方程(1.29)表示．

如果我们假定原子的能量只能具有某些值E_1，E_2，E_3，$\cdots$，就能够说明在发射和吸收中只出现某些频率ν_1，ν_2，ν_3，$\cdots$这个事实．每一个容许的能量值叫做一个能级．于是，只有那些对应于两个容许能级之间的跃迁的频率，即$\nu=(E_i-E_j)/h$，才能出现在辐射的发射和吸收中．这样，玻尔假定就可表述如下：

一个电荷系统（一个原子或一个分子、一个原子核）的能量，只能具有某些值E_1，E_2，E_3，$\cdots$；也就是说，能量是量子化的．对应于这些能量的态，叫做定态，可能的能量值，叫做能级．

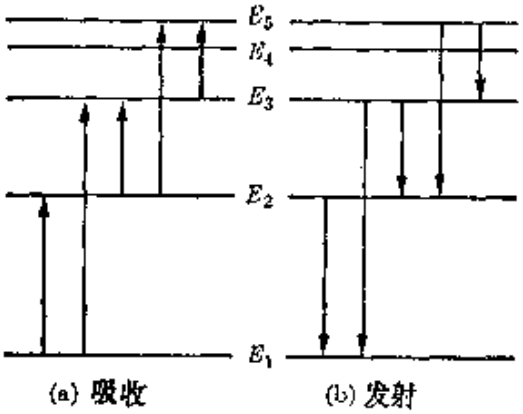


图 1-15　定态之间的跃迁．能级之间的相对间隔与可能的跃迁取决于该系统的性质．

电磁辐射或任何其他能量的吸收，引起原子（或分子或原子核）从一个定态跃迁到另一个具有较高能量的定态；电磁辐射的发射导致相反的过程．这些过程中涉及的辐射的频率由方程

(1.29)给出。图1-15中概略示出某些跃迁。处于A所表示的基态中的原子，吸收一个光子而跃迁到 A^*所表示的受激态，这个过程用下式表示：

$$A + h\nu \longrightarrow A^*$$

相反的过程，即发射光子，可用下式表示：

$$A^* \longrightarrow A + h\nu$$

电荷系统只具有一组分立定态，这个概念对于牛顿力学来说，是完全陌生的。根据牛顿力学的定律，一个粒子的运动由它的初始条件决定，而初始条件则被认为是任意的。这样，一个粒子可以具有由任意选取的初始条件(位置和速度)所决定的任何能量。例如，把人造卫星送入稳定轨道时，上述结论就适用。一个宇航员只要改变宇宙飞船在特定时刻的速度，就能任意地改变宇宙飞船的轨道，从而也改变其能量。同理，牛顿力学允许氢原子中的电子具有任意的能量，此能量取决于质子俘获电子而形成原子时存在着的运动学条件，并且电子能够通过吸收任意数量的能量来改变它的轨道。然而自然界看来不是这样，只有某些运动是允许的，即可能的。换言之，必须承认定态的存在是自然界的基本事实。

接受定态这个概念，在经典物理学的范围内还造成另一个困难。当一个电子在原子中绕原子核旋转时，它的运动既有切向加速度，又有向心加速度；即它的运动是加速的。因此，人们会认为电子会连续地辐射能量。结果，电子的能量就会不断减少，其轨道就会缩小。这就会使定态的存在成为不可能。但是，既没有观察到物质的这种收缩，也没有观察到与此相联系的连续的能量辐射。经典电动力学的预测既然不符合实际，我们就可以断言，在定态中运动的电子（或带电粒子）遵守另外一些原理，这些原理我们将在第二章中讨论。

玻尔关于定态的假定是在特殊的基础上作出的，没有任何牢固的理论根据。但是，他的这个假设的成功却促使其他物理学家

进行实验来检验定态这个概念．很快就积累起大量的数据，由此而发现新的出乎意料的原子性质．同样的情况，已在现代物理学中出现过若干次．一个物理学家，以其超乎寻常的直觉和勇气，提出了新的、大胆的概念；这个概念引起新的思想和实验，不久就开辟了新的、出乎意料的前景．

定态不一定构成分立的能谱．在许多情况下，在某一能量范围(能带)中的一切能量值都是允许的，结果得到一连续能谱．例如，我们考虑一个电子和一个质子的情况，并假定当电子和质子都静止，且相隔很大距离时，其能量为零．在这种情况下，具有负能量的所有定态都对应于束缚态，即电子绕质子运动并形成氢原子，所有这些定态都是量子化的，这种态的能量只能具有某些值 E_K，E_L，E_M，…(图 1-16)．另一方面，具有正能量的态不是量子化的，它们的能量可以有任意的值．这些态是非束缚的，对应于一个电子从很远的地方，以一定的初动能朝质子射来；这个电子在质子近旁通过之后，被偏转而离开原来的运动方向，飞往无限远处，而不能形成一个束缚系统．在此情况下，这系统的能量取决于电子的初动能，而此初动能可以任意选取．

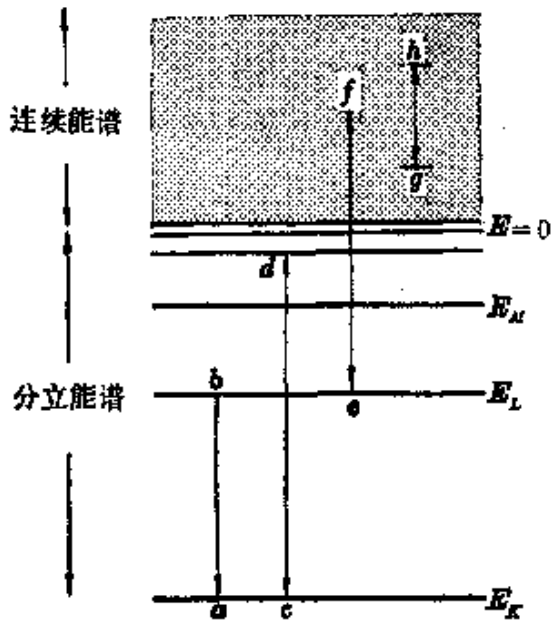


图 1-16　定态的分立能谱和连续能谱的起源．

跃迁可以在分立能谱的两个态之间发生，例如图 1-16 中的 a 与 b 之间和 c 与 d 之间发生；或者在分立能谱的一个态与连续能谱的一个态之间发生，例如在 e 与 f 之间发生；也可以在连续能谱的两个态之间发生，例如在 g 与 h 之间发生．

例题 1.6　辐射跃迁中的能量和动量守恒

解：乍一看，就能量守恒而言，方程(1.29)是正确的。但是，进一步的分析表明，它需要稍加修正。在 1.6 节中我们曾指出，光子除能量 $h\nu$ 之外，还带有动量 $h/\lambda=h\nu/c$，而且，在从一个态到另一个态的辐射跃迁中，能量和动量都必需守恒。我们首先考虑一个静止原子的发射。开始的时候，即在跃迁之前，它的动量为零。跃迁之后，原子必然反冲，其动量与光子的动量等值而反向；就是说，$0=p_{原子}+p_{光子}$，或者就量值而言，

$$p_{原子}=p_{光子}=h\nu/c \tag{1.30}$$

现在我们来考虑能量守恒。开始时，我们有一个处在能量为 E_i 的定态中的静止原子；跃迁之后，我们有一个处在定态 E_f 中的具有动能 $p_{原子}^2/2M$ 的原子，和一个能量为 $h\nu$ 的光子。因此，能量守恒要求

$$E_i=E_f+\frac{p_{原子}^2}{2M}+h\nu \tag{1.31}$$

或者利用方程(1.30)，得

$$E_i-E_f=h\nu\left(1+\frac{h\nu}{2Mc^2}\right) \tag{1.32}$$

当$h\nu$比 $2Mc^2$小很多时，上式中最后一项可忽略不计，于是方程(1.32)化为方程(1.29)。这就是原子和分子跃迁的情况。一般地讲，$h\nu$ 小于 Mc^2，我们可以把方程(1.32)写作下列形式：

$$h\nu=(E_i-E_f)\left(1+\frac{h\nu}{2Mc^2}\right)^{-1}=(E_i-E_f)\left(1-\frac{h\nu}{2Mc^2}\right)$$

在这里我们利用了展开式 $(1+x)^{-1}=1-x+\cdots$，而$x=h\nu/2Mc^2$是一个比 1 小得多的量。在最后一项中，我们可用 E_i-E_f 代替 $h\nu$，得到

$$h\nu=E_i-E_f-\frac{(E_i-E_f)^2}{2Mc^2} \tag{1.33}$$

上式中最后一项实质上就是原子的反冲能。因此，在发射过程中，所发射的光子的能量稍小于发射体(原子、分子或原子核)的两个能级之差。这个差值等于发射体的反冲能。

另一方面，对于吸收过程，我们必须把方程(1.31)改写为

$$E_i+h\nu=E_f+\frac{p_{原子}^2}{2M} \tag{1.34}$$

因为现在是在初态中(而不是在末态中)有一个光子. 动量守恒要求 $p_{原子}=p_{光子}$，此式又与方程 (1.30) 等同. 当我们采用和上面相同的近似时，方程(1.34)就变为

$$h\nu=(E_f-E_i)\left(1-\frac{h\nu}{2Mc^2}\right)^{-1}=(E_f-E_i)\left(1+\frac{h\nu}{2Mc^2}\right)$$

或

$$h\nu=E_f-E_i+\frac{(E_f-E_i)^2}{2Mc^2} \tag{1.35}$$

因此，为了使吸收能够发生，被吸收光子的能量必须稍大于吸收体的两个能级之间的能量差，以提供吸收体的反冲动能.

这种分析的一个结果是，一个系统(原子、分子或原子核)在 $a\longrightarrow b$ 跃迁中发射的一个光子，不能被另一个相同的系统吸收而发生相反的跃迁 $b\longrightarrow a$，所以发射谱并不等同于吸收谱. 在例题 1.10 中我们还要讨论这个问题. 在原子和分子跃迁的情况下，E_f-E_i 的量级为几个电子伏，Mc^2 的量级为 10^{11}eV，方程 (1.33)和(1.35) 中的改正项约为 10^{-10}eV，因此可忽略不计. 另一方面，在核跃迁的情况下，E_f-E_i 的量级可为 10^6eV. Mc^2 的量级与原子跃迁情况下相同，所以改正项约为 10eV，这就比较重要而不能忽略不计了.

1.8 定态的实验证明

迄今为止，我们引进定态这个概念，只是为了便于说明原子系统的分立能谱. 但是，两个定态之间跃迁的存在，已被许多实验充分证实. 最有代表性的是非弹性碰撞实验，在这实验中，射弹的部分动能作为内能转移给靶子. 这叫做第一类非弹性碰撞. 相反的过程称为第二类非弹性碰撞.

假定一个快速的粒子 q 与处于基态 (能量为 E_1) 的另一个系统 A(它可以是一个原子或分子或原子核)相碰撞. 由于射弹与该系统的相互作用(可以是电磁的或核的)，存在着能量交换. 设 E_2 为该系统的第一受激态的能量. 如果射弹的动能不足以把激发能

E_2-E_1 转移给靶子，则碰撞是弹性的（即动能保持不变）．如果射弹有足够的动能，可以把激发能 E_2-E_1 转移给靶子，则碰撞是非弹性的，可用下式表示：

$$A+q_{快}\longrightarrow A^*+q_{慢}$$

当射弹 q 的质量与靶 A 的质量相比为很小时，例如在电子与原子碰撞的情况下，非弹性碰撞的条件（见例题 1.7）是

$$E_k\geqslant E_2-E_1 \tag{1.36}$$

式中 $E_k=\frac{1}{2}mv^2$ 是碰撞前射弹的动能．碰撞后射弹的动能 $E_k'=E_k-(E_2-E_1)$，因为射弹在碰撞中损失的能量等于 E_2-E_1．

举一个具体的例子，设一动能为 E_k 的电子通过一种物质（比如说汞蒸气）而运动．如果 E_k 小于汞原子的第一激发能 E_2-E_1，则碰撞都是弹性的，因而电子通过蒸气而运动，很慢地损失其能量，因为每次碰撞损失的最大动能（见习题 1.55）近似地为

$$\Delta E_k\approx-4(m_e/M)E_k\approx5\times10^{-6}E_k$$

然而，如果 E_k 大于 E_2-E_1，则碰撞可以是非弹性的，电子能够在一次碰撞中失掉能量 E_2-E_1．如果电子的初动能不比 E_2-E_1 大很多，则非弹性碰撞后电子的能量不足以激发其他原子．以后电子的相继碰撞将是弹性的．但是，如果电子的初动能很大，它还可能再经受几次非弹性碰撞，每次碰撞都失掉能量 E_2-E_1，因而产生更多的受激原子，直至它被减速到其动能低于非弹性碰撞的阈值．

夫兰克(Franck)和赫兹于 1914 年首次观察到这种过程．图 1-17 中概略示出他们的实验装置．被加热的灯丝 F 发射电子，用可变电势 V 使这些电子朝着栅极 G 加速．F 和 G 之间的空间充以汞蒸气．在栅极 G 与收集极 P 之间加上一个小的减速电势 V'，约为 0.5 V．这样就使那些经受一次或更多次非弹性碰撞之后，只具有很小动能的电子，不能达到收集极 P，因而不被电流计所记

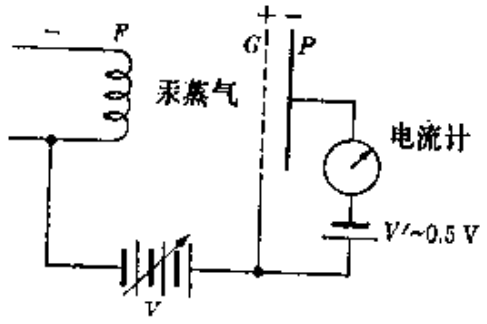


图 1-17　夫兰克和赫兹分析第一类非弹性碰撞的实验装置.

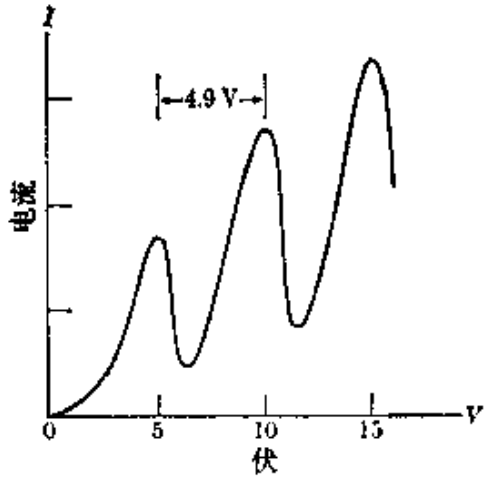


图 1-18　夫兰克-赫兹实验中电子电流对加速电势的关系曲线.

录. 当 V 增加时，收集极电流 I 发生起伏，如图 1-18 所示，每隔约 4.9 V 出现一个峰值. 第一次下降对应于那些与汞原子作一次非弹性碰撞后失掉其全部动能的电子，而汞原子处于受激态. 第二次下降对应于那些和两个汞原子发生两次非弹性碰撞而失掉其全部动能的电子，依此类推. 受激的汞原子发射一个光子而回到其基态，此过程可写作：$Hg^* \rightarrow Hg + h\nu$ 式中 $h\nu = E_2 - E_1$. 根据光谱测定，我们知道，汞蒸气被激发时发出波长为 2.536×10^{-7}m (或 2536Å) 的辐射. 这相当于一个能量 $h\nu = 4.86$eV 的光子. 当电子束通过汞蒸气时，确实观察到从汞蒸气中发出这种波长的辐射. 这个简单的实验是定态存在的最明显的证明之一.

另一种类似的实验是原子核的库仑激发. 例如，当一个质子在原子核的近旁通过时，二者之间的电的相互作用可能引起非弹性碰撞，导致原子核被激发到最低的受激态之一. 原子核回到其基态时发射出 γ 光子，其能量约为几千电子伏. 因此，库仑激发是探测和分析原子核的低定态的最重要的实验方法之一.

例题 1.7. 试计算在第一类非弹性碰撞中将靶从 E_1 激发到 E_2 所需的阈值动能.

解：我们分别用 m 和 M 表示射弹和靶的质量. 假定开始时靶在实验

室参照系(简称L参照系)中是静止的. 设$\boldsymbol{p}$是碰撞前射弹的动量,$\boldsymbol{p}'$和$\boldsymbol{P}$分别为碰撞后射弹与靶的动量,则动量守恒定律要求

$$\boldsymbol{p}=\boldsymbol{p}'+\boldsymbol{P}. \tag{1.37}$$

同样,如果E_1为靶的初定态的能量,E_2为靶的末定态的能量,则能量守恒定律要求

$$\frac{1}{2m}p^2+E_1=\frac{1}{2m}p'^2+\frac{1}{2M}P^2+E_2$$

或者,令$\Delta E=E_2-E_1$,则得

$$\frac{1}{2m}p^2=\frac{1}{2m}p'^2+\frac{1}{2M}P^2+\Delta E \tag{1.38}$$

引起此过程的射弹所需动能在这样的情况为最小,这就是碰撞后射弹和靶都在质心参照系(简称C参照系)中静止,因而在C参照系中全部动能用于使靶激发. 在这种情况下,碰撞后,靶和射弹在L参照系中的运动速度都等于该系统质心的速度$\boldsymbol{v}_{质心}$. 所以$\boldsymbol{p}'=m\boldsymbol{v}_{质心}$,$\boldsymbol{P}=M\boldsymbol{v}_{质心}$. 但如果$\boldsymbol{v}$是碰撞前射弹的速度,则有

$$\boldsymbol{v}_{质心}=\frac{m\boldsymbol{v}}{m+M}.$$

于是得到

$$\boldsymbol{p}'=\frac{m^2\boldsymbol{v}}{m+M}=\frac{m\boldsymbol{p}}{m+M},\quad \boldsymbol{P}=\frac{mM\boldsymbol{v}}{m+M}=\frac{M\boldsymbol{p}}{m+M}.$$

这些方程当然是和方程(1.37)一致的. 把这些值代入方程(1.38)中,简化后得到

$$\frac{M}{m+M}\left(\frac{1}{2m}p^2\right)=\Delta E$$

或

$$E_k=\frac{1}{2m}p^2=\left(1+\frac{m}{M}\right)\Delta E. \tag{1.39}$$

这个方程给出,为了使靶激发到它的第一受激态,射弹必须具有的动能的阈值. 如果射弹比靶轻得多,即$m\ll M$,则有$E_k\approx\Delta E=E_2-E_1$. 这就是一个电子与一个原子或分子作非弹性碰撞的情况. 我们分析夫兰克-赫兹实验时,就是利用这种情况. 但是,当原子核由于和质子作非弹性碰撞而发生库仑激发时,我们就必须利用方程(1.39). 这是因为,一般地讲,特别是在质子与轻核碰撞的情况下,m/M可能不比1小很多.

1.9 辐射与物质的相互作用

辐射与物质之间的相互作用，是引起宇宙中许多现象的基本过程之一. 例如，地球受到从太阳发出的连续的电磁辐射流的作用；这使地球上的生活由于光合作用（即二氧化碳和水由于吸收光子而合成为新的化合物，主要是碳水化合物；一种叫做叶绿素的化合物在这种反应中起着重要作用）而成为可能. 这个过程可以写作

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O + nh\nu \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2$$

光子的数目 n 不是固定的；光子的能量主要是在光谱的可见波段. 实际过程比上述方程所表示的要复杂得多，对它的研究仍在积极进行. 光合作用是很重要的，这不仅因为光合作用能产生碳水化合物，而碳水化合物是大多数有生命的有机体所需食物（因而能量）的基本来源，而且因为光合作用能释放氧气而控制大气中氧的含量，另一方面，释放的氧气又在地面上的许多氧化过程中很快消耗掉.

光合作用仅仅是吸收辐射而引起的许多反应的一个例子. 研究这种反应的学科，叫做光化学. 每一种光化反应都需要具有某种能量的光子参与. 吸收辐射而引起的过程的另一个例子，是分子由于吸收光子而离解. 即

$$AB + h\nu \longrightarrow A + B$$

这类反应中有一种对地球物理学和生物学具有重大意义，这就是大气中的氧由于吸收波长在 1600 Å 到 2400 Å 之间（即光子能量在 7.8 eV 和 5.2 eV 之间）的紫外辐射而离解. 我们可用下列方程表示这个过程：

$$O_2 + h\nu \longrightarrow O + O$$

所产生的氧原子与氧分子化合而形成臭氧（O_3），而 O_3 又由于吸收波长在 2400 Å 和 3600 Å 之间的紫外辐射（即能量在 5.2 eV 与

3.4 eV 之间的光子)而发生光化离解. 这个反应是

$$O_3 + h\nu \longrightarrow O + O_2$$

这两种反应强烈地吸收紫外辐射，以致它们几乎把来自太阳的紫外辐射在到达地球之前全部消除. 如果这种紫外辐射能够到达地球表面，那么就会与细胞组织、酶等等起光化反应，从而破坏许多有机体.

照相过程是光化反应的另一个例子. 在辐射作用下，溴化银分子发生分解，银原子在敏化胶片上形成所谓潜象. 以后胶片在显影过程中经处理而形成永久象.

当光子具有足够的能量时，一个原子或分子吸收它之后，能够把一个电子逐出，剩下的是一个电离的原子或分子. 我们可以把这个过程写作：

$$A + h\nu \longrightarrow A^+ + e^-$$

这个过程叫做光致电离，相当于第 1.3 节中讨论过的金属中的光电效应. 因此，也称这种过程为原子光电效应. 由于光致电离，当一束紫外辐射、X 辐射或 γ 辐射通过物质时，将在它的路径上产生电离. 我们用 I 表示从一个原子或分子中取出一个电子所需的能量；这个能量叫做电离势. 于是被逐出电子的动能由下式给出：

$$E_k = h\nu - I \qquad (1.40)$$

此方程与方程(1.14)类似. (顺便提一下，在这个方程中，我们略去离子的反冲能.)方程(1.40) 表明，光子的能量必须等于或大于 I，才能产生光致电离. I 的值取决于被逐出电子开始所处的定态. 例如，如果一个电子是从一个氢原子的基态中被逐出的，则光子的最小能量必须是 13.6 eV. 但是，如果电子是在第一受激态中，就只需要 3.4 eV. 对于氦原子，从基态移去一个电子所需的电离能等于 24.6 eV.

在称为电离层的高层大气中，离子和自由电子的浓度 (约为 $10^{11}/m^3$)很大，主要是来自太阳 的紫外辐射和 X 辐射在原子和分

子中产生的光电效应所造成的．一些较常发生的反应是：

$$NO + h\nu \longrightarrow NO^+ + e^- \qquad (5.3\,eV)$$

$$N_2 + h\nu \longrightarrow N_2^+ + e^- \qquad (7.4\,eV)$$

$$O_2 + h\nu \longrightarrow O_2^+ + e^- \qquad (5.1\,eV)$$

$$He + h\nu \longrightarrow He^+ + e^- \qquad (24.6eV)$$

括号中所示为电离势．由于这些电离，在大气中发生许多其他次级反应．

一种与光致电离相反的过程是辐射俘获．在辐射俘获中，一个动能为 E_k 的自由电子被一个离子俘获到束缚态而发射一个光子．即

$$A^+ + e^- \longrightarrow A + h\nu$$

光子的能量为

$$h\nu = E_k + I \qquad (1.41)$$

如果光子的能量比电子在原子或分子中的结合能大很多，就可以把电子看作是自由的．在这种情况下，康普顿散射（第 1.5 节）是比光电效应更为可能的过程．如果光子的能量大于 $2\,m_e c^2$（$=1.02$ MeV，为电子的静能的两倍），还可能发生另一种过程：产生一个电子-正电子偶．（正电子的质量与电子的相同，但具有正电荷．）电子-正电子偶的产生，叫做偶的产生，可以写作：

$$h\nu \longrightarrow e^+ + e^- \qquad (1.42)$$

这个过程将在第 9.3 节中详细讨论．现在我们只说，这个过程是一个光子转变为一个电子和一个正电子．因为与一个电子或一个正电子的静质量相联系的能量为 $m_e c^2$，所以产生一个电子-正电子偶所需的最小光子能量显然必须等于 $2\,m_e c^2$．

在高能量下，电磁辐射也可能和原子核相互作用，可以使原子核达到受激态，在所谓光致核反应中逐出一个核粒子（例如一个质子），或者甚至将原子核分裂．这些核过程将在第八章中讨论．

当一束辐射通过物质时，它的能量将由于上述各种过程而被

逐渐吸收．假定 I_0 是辐射进入物质之前的强度，则经过厚度为 x 的物质之后它的强度由下式给出：

$$I = I_0 e^{-\Sigma x} \tag{1.43}$$

式中 Σ（如果 x 以 m 为单位，则 Σ 的单位为 m^{-1}）随每一种物质和每一种过程而定，叫做线性吸收系数，或宏观截面．它是光子能量的函数[关于方程(1.43)的推导，参看例题 8.8)．

对于一种物质来说，每一种可能的过程，诸如光电效应、康普顿散射、偶的产生、等等，都有一个宏观截面．一种物质的总截面等于各部分截面之和．图 1-19 中示出铝和铅对于上述三种过程的部分吸收截面和总宏观截面．应注意，在低能量下光电效应是最重要的，在中等能量下康普顿效应占主要地位，在高能量下偶的产生是主要过程．

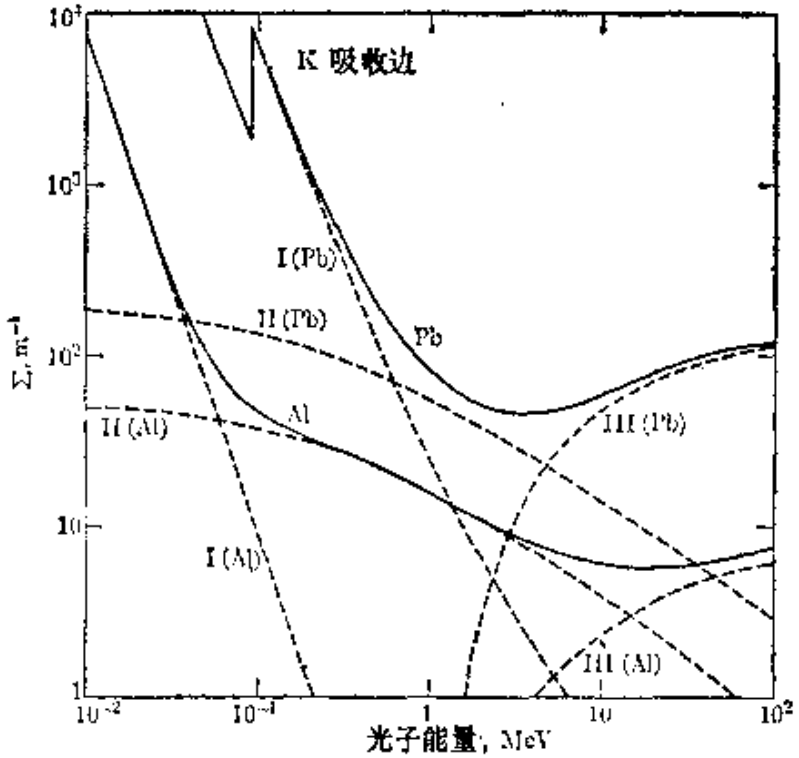


图 1-19　光子在铝和铅中的宏观吸收截面．实线是总截面．那些标以 I 的曲线是光电效应所引起的部分截面；那些标以 II 的曲线是康普顿效应所引起的部分截面；那些标以 III 的是偶产生所引起的部分截面．

1.10 粒子和场

在本世纪二十年代中期，物理学概念发生了另一次重大的革命，这个革命从根本上改变了我们描述粒子运动的方法。

由感觉经验可知，我们接触的和看见的物体都具有明确的形状和大小，因而是定域在空间中的。这样我们就倾向于把这种认识推广，设想基本粒子(即电子、质子、中子，等等)也都具有形状和大小，从而把它们想象为小球那样具有特定半径、质量及电荷。但是，这毕竟是超出我们直接感觉经验的推广，因此，在我们接受它之前，必须先对它进行认真的分析。

实验表明，上述关于物质的基本成分的外推感觉图象是错误的。基本粒子的动力学行为要求我们把一个场(物质场)同每一个粒子联系起来，就象我们曾按相反的方式，把一个光子(它相当于一个粒子)同一电磁场联系起来一样。一定的电磁场对应于具有一定动量和能量的光子，在与此相同的意义上，物质场描写粒子的动力学情况。在讨论物质场与粒子的动力学性质(即动量和能量)之间的关系时，我们可以用以前对光子求出的关系式作为引导。当我们把关系式(1.28)倒转时，可以假定，与一个动量为 p、能量为 E 的粒子相联系的单色场的波长 λ 和频率 ν 由下式给出：

$$\lambda=\frac{h}{p},\quad \nu=\frac{E}{h} \tag{1.44}$$

式中 h 和前面一样，是普朗克常数。这些关系式是法国物理学家德布罗意 (Louis de Broglie, 1892—)于 1924 年首先提出的；因此，有时称 $\lambda=h/p$ 为一个粒子的德布罗意波长。引用波数 $k=2\pi/\lambda$ 和角频率 $\omega=2\pi\nu$，我们可以把关系式(1.44)写成更对称的形式：

$$p=\frac{h}{2\pi}k,\quad E=\frac{h}{2\pi}\omega$$

或者，定义一个新的常数 $\hbar$（读作，h 加一横），

$$\hbar = h/2\pi = 1.0544 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$$

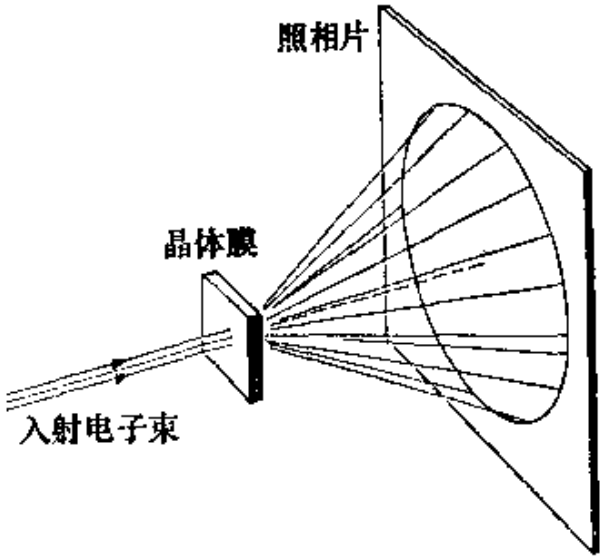


图 1-20 观察电子通过晶体材料时的衍射现象的实验装置。

得到

$$p = \hbar k, \quad E = \hbar\omega \tag{1.45}$$

如果方程(1.44)和(1.45)所表示的假定是正确的，我们就可以期望，每当一个粒子的运动被如此干扰，以致与它相联系的场不能自由传播时，就应当观察到物质波的干涉和衍射现象，就象在弹性波和电磁波的情况下那样。实际情况果然是这样。

在讨论显示物质场的干涉和衍射现象的实验之前，我们估计一下和一个粒子相联系的德布罗意波长 λ 的值。被电势 V 加速的电子获得能量 eV；因此其动能为 $p^2/2m_e = eV$，所以 $p = \sqrt{2m_e eV}$。因此，把 e、m_e 和 h 的值代入，得到这些电子的德布罗意波长

$$\lambda = h/\sqrt{2m_e eV} = 1.23 \times 10^{-9}/\sqrt{V}\ \text{m} \tag{1.46}$$

式中 V 的单位为伏特。当电子的动能以电子伏特为单位时，这个公式也能使用。当 $V \approx 10^4$ V（此值在电视显象管的加速电压范围内）时，波长约为 10^{-11}m，与X射线的波长同数量级。这表示，如果我们发射一束快速电子通过一块晶体，我们应该得到由物质场的散射所引起的衍射花样。和入射电子对应的这些衍射花样，应该与在X射线情况下观察到的相似。

1927 年，英国科学家汤姆孙 (G.P. Thomson, 1892—)进行了一系列实验，其目的是研究一束电子通过一片晶体材料薄膜

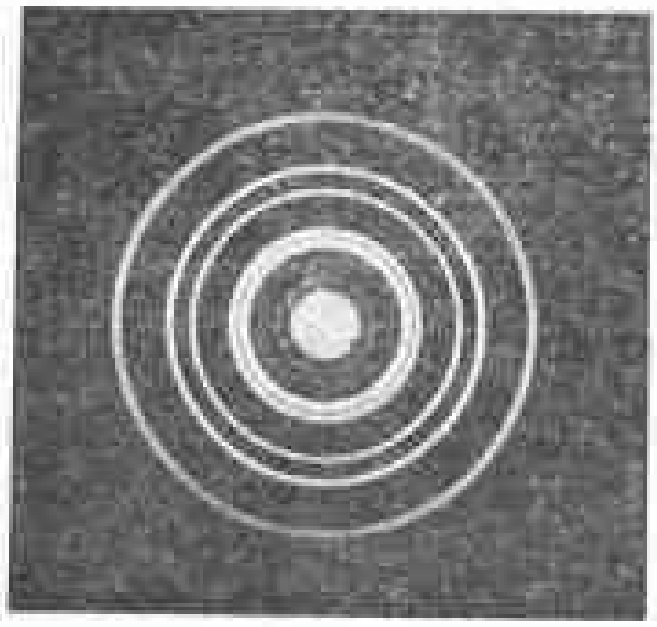


图 1-21 晶体粉末引起的电子衍射.

时的情况. 电子通过这个薄膜之后，撞击在照相片上，如图 1-20 所示. 如果电子的行为象宏观意义上的粒子，那就会观察到模糊的象，因为各个电子在经过晶体时经受原子的散射通常是不同的. 然而，得到的结果却与多晶物质引起的X射线衍射的德拜-谢乐(Debye-Scherrer)花样完全相同，如图 1-21 的照片所示. 类似

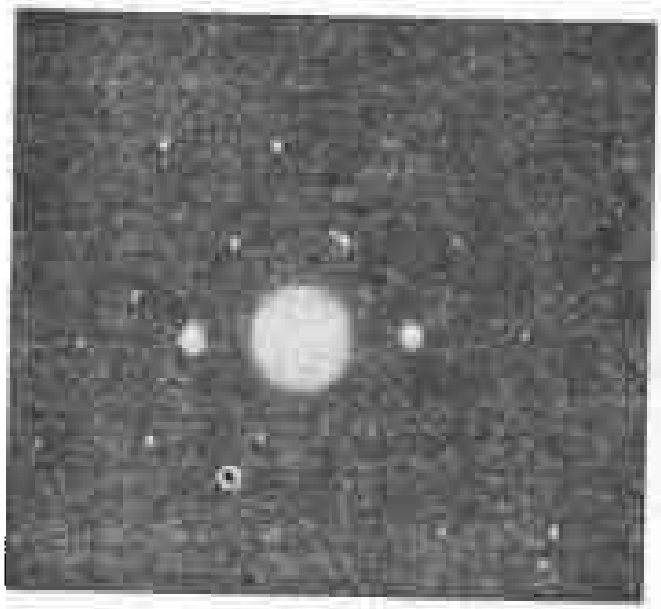


图 1-22 80 kV 电子在单晶碳(石墨)上的衍射

地，当一电子束通过一单晶时，就得到劳厄斑花样（也是用X射线观察到的），如图 1-22 所示．如果知道晶面之间的间距，并应用对X射线衍射所导出的公式，我们就能根据这些花样的结构算出德布罗意波长 λ．可以把所得到的 λ 值与根据方程(1.46)算出的值加以比较．在实验误差范围内，结果完全一致．

在著名的戴维孙(C. Davisson)和革末 (L. Germer) 的实验中(这些实验大约和汤姆孙的实验同时进行的)，使一电子束按一角度投射到单晶面上．在对称位置上放一探测器来观察衍射电子，如图 1-23 所示．这个装置类似于观察X射线衍射用的布喇格装置．发现，每当对X射线导出的布喇格条件被满足时，探测器记录下来的电子流就有极大值．布喇格条件由下式表示①：

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{1.47}$$

式中 d 是晶体中相继两个原子层的间距，λ 由方程(1.46) 给出．

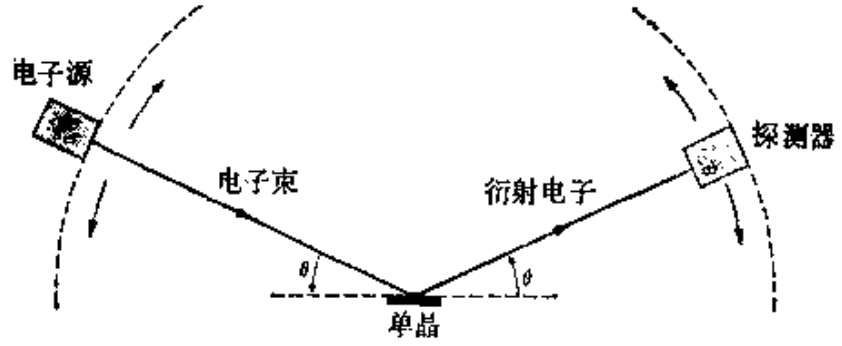


图 1-23　戴维孙和革末观察电子的布喇格散射所用的装置．

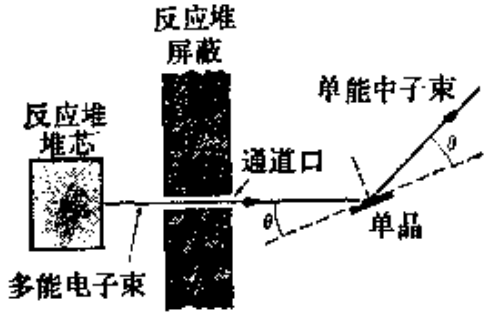


图 1-24　中子晶体能谱仪．

① 可参看本书第二卷第 23.8 节．

在用质子和中子进行的实验中，观察到同样的布喇格衍射．中子衍射特别有用，因为它是研究晶体结构的最有力的工具之一．实验工作者利用单能中子束来分析它们通过晶体的情况．通过通道口从核反应堆中出来的中子(见图 1-24)具有宽的能谱(即它们的动量在宽的范围内变化)，或者说，中子束不是单能的，而是包含由许多个德布罗意波长组成的能谱．当来自反应堆的中子束投射在比如说 LiF 晶体上时，在对称方向上观察到的中子仅对应于由布喇格条件(方程 1.47)给出的波长．因此，它们具有明确的能量和动量．在此情况下，晶体起着能量滤器或单能器的作用．单能中子束又能用于通过衍射来研究其他材料，或者用来研究需要一定能量的中子的核反应．

例题 1.8．温度为 25°C时，热中子的德布罗意波长等于多少？

解：我们用热中子这个词表示与给定温度的物质处于热平衡状态的中子．这样，这种中子的平均动能就和同样温度下理想气体分子的平均动能相同．因此，热中子的平均动能为 $E_{平均}=\frac{3}{2}kT$，式中 T 是绝对温度，k 是玻耳兹曼常数(见方程 10.41)．假定温度为 25°C，则 $T=298\text{K}$，因此 $E_{平均}=\frac{3}{2}kT=6.17\times10^{-21}\text{J}=3.85\times10^{-2}\text{eV}$．相应的动量为 $p=\sqrt{2m_nE_{平均}}=4.55\times10^{-24}\text{m}\cdot\text{kg}\cdot s^{-1}$．然后利用方程(1.44)求出热中子的平均德布罗意波长 $\lambda=1.85\times10^{-10}\text{m}$．(顺便提一下，注意到 NaCl 晶体中晶面的间距 $d=2.82\times10^{-10}\text{m}$，我们就会知道具有这种波长的中子，其第一衍射最大值出现在角 $\theta=19°$．)

例题 1.9．在距一质子很远处放一个电子，任其被吸飞向质子．试求在下列两种情况下这个电子的波长：(a) 当它距质子 1 m 时，(b) 当它距质子 $0.5\times10^{-10}\text{m}$ 时(这个距离的量级与氢原子基态中电子的轨道半径相同)．

解：当电子到质子的距离为 r 时，它的电势为

$$V=e/4\pi\epsilon_0 r=1.44\times10^{-9}/r\ \text{V}$$

式中 r 以米为单位．把此值代入方程(1.46)，得电子的波长为

$$\lambda=3.24\times10^{-5}\sqrt{r}\ \text{m}.$$

由此结果可以看出，当电子趋近质子时，波长减小．这是因为，电子朝着质子加速运动，其动量随着距离的减小而增加．当电子离质子 1 m 时，其波长为 3.24×10^{-8}m．当电子离质子 0.5×10^{-10}m 时，其波长为 2.27×10^{-10}m．这个波长与氢原子的尺寸有相同的数量级．然而，电子为了保持在围绕质子的稳定轨道上形成氢原子，必须把它的波长调整到一适当的值（近似地等于 3.14×10^{-10}m）．以后我们将会看到，这要求电子失掉一定数量的能量，作为辐射发射出去．

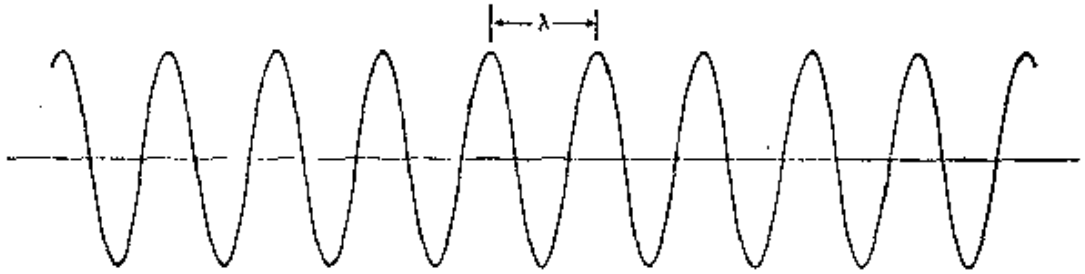


图 1-25　与一个未定域的粒子对应的连续波列．

1.11　粒子和波包

利用关系式(1.44)，我们可用图 1-25 所示的具有恒定振幅的谐波，来表示与一个自由粒子对应的场，这个自由粒子具有确定的动量 p 和能量 $E=p^2/2\,m$．对称性要求这种波的振幅在整个空间都相同，这是因为没有力作用在自由粒子上，否则就会使连属的物质场在空间的某些区域比在其他区域发生较大的畸变．自由粒子的场的相速度为

$$v_p=\lambda\nu=\frac{h}{p}\frac{E}{h}=\frac{E}{p}=\frac{p}{2\,m}=\frac{1}{2}v$$

就是说，物质场的相速度等于粒子速度的一半．然而，这不具有实验上的重要性，因为我们不能直接测量一个纯谐波的相速度．我们只能测量波的群速度．（见附录Ⅲ．）物质场的振幅在整个空间都相同这一事实，表示自由粒子的物质场，不能给出具有确定动量的自由粒子在空间中的位置的信息．换句话说，这物质场与自由

粒子的位置无关；因而，用某种方法观察这种场，不会揭示自由粒子的位置.

根据我们关于物理上的直观以及场和波的知识，可知定域在空间某一区域 Δx 内的一个粒子，应该对应于一个物质场，这物质场的振幅或强度在 Δx 区域之内很大，而在这个区域之外则很小. 把不同频率不同波长的波叠加起来，可在某个区域建立一个场，而在该区域之外场因干涉过程而衰减. 结果得到一个波包，如图 1-26 所示. 波包的传播速度是群速度 $v_g=d\omega/dk$（见附录Ⅲ中方程 A. 29）. 利用关系式(1.45)和 $E=p^2/2\,m$，我们可以把对应于一个自由粒子的物质场的群速度改写为

$$v_g=dE/dp=p/m=v.$$

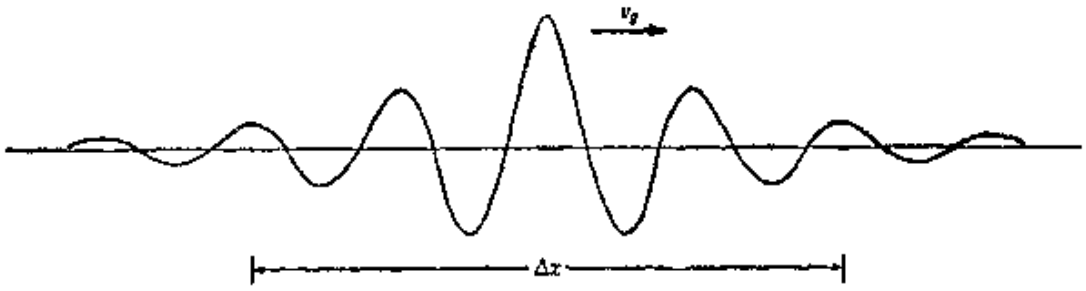


图 1-26　与定域在距离 Δx 之内的一个粒子相对应的波包.

这样，正如物理上的直观告诉我们的那样，物质场的群速度(即波包的传播速度)等于粒子的速度. 于是我们得出结论：定域在空间某一区域中的一个粒子，是和这样一个场或波包相联系的，其振幅仅在那个区域中才是重要的. 粒子的速度等于场或波包的群速度.

1.12　关于位置和动量的海森伯测不准原理

现在我们遇到一个不能用经典力学予以说明的特殊情况. 为了使一个波包在空间中定域，必须把一些具有不同波长 λ（或不同波数 k）的场叠加起来. 根据傅里叶分析的理论，如果波包扩展在

Δx 区域，则组成此波包的、具有显著振幅的干涉波，其波数的值处于范围 Δk 内，以致

$$\Delta x \Delta k \sim 2\pi$$

但是，根据方程(1.44)或方程(1.45)，不同的波长 λ 或波数 k 表示有若干个 p 值存在，满足 $\Delta p = \hbar \Delta k$. 由于 $h = 2\pi\hbar$，于是上式变为

$$\Delta x \Delta p \sim h \tag{1.48}$$

关系式(1.48)的物理意义是：如果一个粒子位于 $x - \frac{1}{2}\Delta x$ 与 $x + \frac{1}{2}\Delta x$ 之间的区域内(即 Δx 是粒子位置的不确定量)，则它的连属场可以通过把动量在 $p - \frac{1}{2}\Delta p$ 与 $p + \frac{1}{2}\Delta p$ 之间的波叠加来表示，这里 Δp 与 Δx 的关系如(1.48)所示. 我们称 Δp 为该粒子的动量的不确定度. 关系式(1.48)表示，Δx 越大，则 Δp 越小，反之亦然. 换言之，要获得关于粒子的空间位置的信息，就必须牺牲关于它的动量的信息. 我们关于粒子位置的知识越准确，我们关于它的动量的知识就越不准确，反之亦然. 这就是为什么要用一个具有恒定振幅的、延伸到整个空间的波($\Delta x \sim \infty$，因而我们关于它的位置的信息等于零)，来表示一个具有精确动量 ($\Delta p = 0$) 的粒子. 我们不能同时准确地确定一个粒子的位置和动量，以致 Δx 和 Δp 同时都等于零. 这样的信息不符合关系式(1.48). 关系式(1.48)给出粒子的位置不确定度 Δx 与动量不确定度 Δp 之间的最佳关系. 但是，在大多数情况下，关于 x 和 p 的知识的精确度没有那么高，所以我们必须把关系式(1.48)改写为更一般的形式：

$$\Delta x \Delta p \gtrsim h$$

关系式(1.48)所表示的结果，叫做海森伯测不准原理. 此原理可用文字表述如下：

一个粒子的位置和动量两者不可能同时准确地知道.

这个原理表达了自然界的基本事实之一，在某种程度上可以认为它比关系式(1.45)更基本，虽然在这里我们的阐述是倒转进行的.为了更好地了解测不准原理，我们分析一些可能的物理情况.

说一个粒子位于 x 点并且具有动量 p，就表示，我们必须同时测量坐标 x 和动量 p，因为如果不进行测量，就不能得到信息. 但是，如果我们分析测量的过程，就会注意到，在原子尺度上，测量粒子的位置或动量时，必然会显著地干扰粒子的运动. 为了说明这一点，我们考虑几个简单的实验. 例如，假定我们要通过观察一个粒子是否通过屏上的一条宽度为 b 的狭缝（图 1-27）来确定其坐

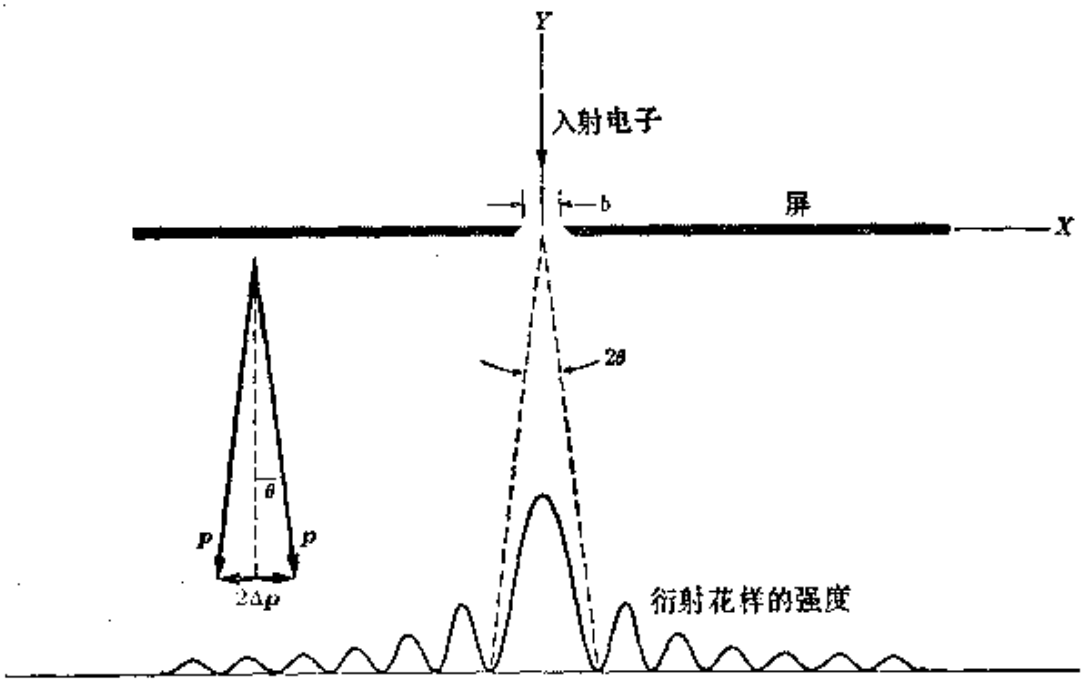


图 1-27　通过一狭缝的粒子的位置和动量的测量.

标 x. 我们关于该粒子位置的知识的精确度，受狭缝宽度的限制；即$\Delta x \sim b$.但是，狭缝干扰了与这个粒子联系的场，从而引起粒子运动有一相应的变化，这可由所产生的衍射图样看出来.该粒子的动量在平行于 X 轴的方向上的不确定度，可由衍射图中央极大值对应的角 θ 决定，因为这粒子通过狭缝之后，在角 2θ 范围内运动的

几率最大．根据矩形狭缝所引起的衍射的理论，角 θ 由 $\sin\theta=\lambda/b$ 给出．于是

$$\Delta p\sim p\sin\theta=(h/\lambda)(\lambda/b)=h/b$$

这就是平行于 X 轴的方向上动量的不确定度．因此，$\Delta x\Delta p\sim h$，这和关系式(1.48)一致．应当注意，为了提高我们确定该粒子的精确位置的能力，我们必须使用很窄的狭缝．但是，一条很窄的狭缝在衍射图中产生很宽的中央极大值，这表示我们关于该粒子动量的 X 分量的知识有很大的不确定度．相反地，为了减小我们关于粒子动量的 X 分量的知识的不确定度，衍射图的中央极大值必须很窄．这要求使用一条很宽的缝，而这又导致粒子的 X 坐标有很大的不确定度．

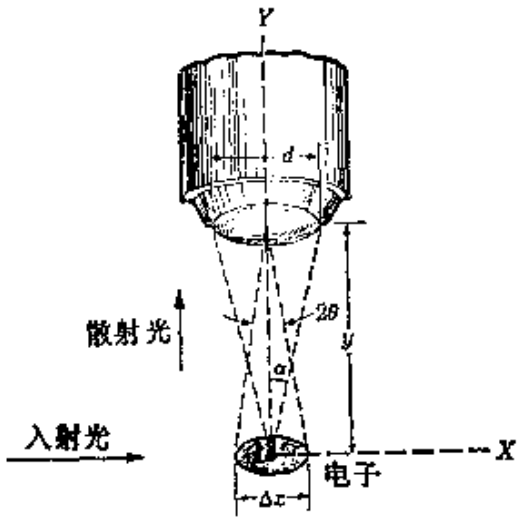


图 1-28　用显微镜测量一个粒子的位置和动量．

另一个实验表明，要观察一个电子而不扰动它，是不可能的．这就是试图用显微镜来确定一个电子的位置的情况（图 1-28）．为了观察电子，我们必须用具有某一波长 λ 的光来照亮它．通过显微镜的光，是被观察电子所散射的光．散射光子的动量为 $p_{光子}=h/\lambda$，为了能够进入物镜，这些光子必须在锥角为 α 的圆锥内运动，所以它们的动量的 X 分量的不确定度为

$$\Delta p\sim p_{光子}\sin\alpha\sim hd/2\,\lambda y,$$

因为 $\sin\alpha\approx d/2\,y$．这也是光散射之后电子动量的 X 分量的不确定度，因为在散射过程中有若干动量在电子和光子之间进行交换．另一方面，由于光通过显微镜的物镜时发生衍射，所以不能确知电子的精确位置．因此，电子位置的不确定度等于衍射图中央圆盘

的直径．这个直径由 $2y\sin\theta$ 给出，式中 $\sin\theta\sim\lambda/d$①．于是有

$$\Delta x\sim 2y\ \sin\theta\sim 2y\lambda/d$$

这样就又得到 $\Delta x\Delta p\sim h$．应注意，为了提高我们关于电子位置的知识的准确度，必须使用波长很短的辐射，但这会引起很大的动量扰动．相反地，为了使动量扰动很小，我们必须使用波长很长的辐射，而这又会引起很大的位置不确定度．

这两个例子清楚地表明，测不准原理是测量过程的直接结果．在原子尺度上，由于测量仪器和被测物理量之间的相互作用，测量过程不可避免地要使被测系统受到不可忽视的微扰．

测不准原理表明，我们永远不能以经典力学所假定的那种精密度来确定粒子的路径．对于大物体，诸如工程师通常所处理的物体，经典力学仍然成立，这是因为，对于宏观物体来说，由于普朗克常数很小，关系式(1.48)所表示的不确定度，要比该物体的 x 和 p 的测量值的实验误差小得多．然而，对于原子尺寸的粒子来说，轨道的概念是没有意义的，因为它不能精确地确定；因此，需要一种不同于经典物理学的运动图象．由于同样的理由，在量子力学中，只能有限地使用诸如速度、加速度和力等概念．另一方面，能量的概念则是非常重要的，这是因为，在下一章中我们将会看到，能量的概念很大程度上是和该系统的“态”相联系，而不是和它的“路径”相联系．

为了用图示方法描写一个粒子的动力学态（它在每一时刻的坐标和动量），我们采用一个表象空间，叫做相空间．对于一维运动的情况，相空间有二维，横坐标对应于粒子位置坐标 x，纵坐标对应于动量 p（图1-29）．在经典力学中，由于我们能够同时准确地测定一个粒子的位置和动量，所以一个粒子的态用相空间中坐标为(x，p)的一个点来表示．当粒子运动时，表象点在相空间中

① 这里我们忽略了平面波圆孔衍射理论中出现的因子 1.22。

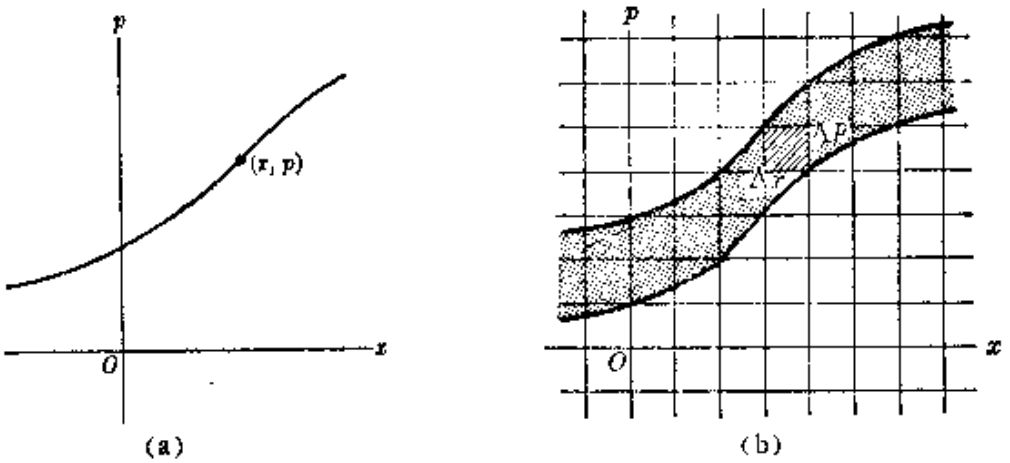


图 1-29　一个粒子在相空间中的经典的和量子的路径。

描绘一条线(图 1-29 a)。在量子力学中则是另一种图象，我们把相空间分成相胞，每一个相胞的两个边为 Δx 和 Δp，且 $\Delta x\Delta p=h$。在这种情况下，我们最多只能说，在每一时刻粒子的表象点处于一个相胞内。随着时间的流逝，表相点的路径处在一条带状路径中，这条带状路径是把一系列相胞连缀起来而形成的（见图 1-29 b)。

1.13　关于时间和能量的测不准关系

除了运动着的粒子的坐标和相应的动量之间的测不准关系 $\Delta x\Delta p\sim h$ 之外，还有一个时间和能量之间的测不准关系。假定我们不仅要测量一个粒子的能量，而且要测量该粒子具有这个能量的时刻。如果 Δt 和 ΔE 分别表示这些测量值的不确定度，则下列关系成立：

$$\Delta t\Delta E\sim h. \tag{1.49}$$

我们可以这样来理解这个关系。如果我们要确定一个粒子通过一个给定点的时刻，我们就必须用一个具有很短持续时间 Δt 的脉冲或波包，来显示该粒子。但是，要建立这样一个脉冲，必须把具有不同频率的场叠加起来，这些场仅在中心频率为 ω 的频段 $\Delta\omega$ 内，

才有可观的振幅，于是根据傅立叶分析的理论，

$$\Delta t\Delta\omega\sim 2\pi$$

用 $\hbar$ 乘上式，并利用关系式 $E=\hbar\omega$[见式(1.45)]和 $2\pi\hbar=h$，我们就得到关系式(1.49)。关系式(1.49)给出不确定度 Δt 和 ΔE 之间的最佳关系。但是，在大多数情况下，t 和 E 的精确度没有那么高，所以我们必须把关系式(1.49)改写为更一般的形式

$$\Delta t\Delta E\gtrsim h.$$

测不准关系式(1.49)要求修正我们关于定态的概念。我们考虑处于原子内一个受激定态中的一个电子。一段时间之后，这个电子将发生辐射跃迁而进入能量较低的另一定态。但是，我们无法肯定地预言，该电子将在这个定态中停留多长时间之后，才发生跃迁。在下一章中将会看到，我们所能谈的，充其量不过是每单位时间该电子将跳到一较低能态的几率。电子处于定态的平均时间（也叫做这个态的寿命），与上述的跃迁几率成反比，它有一不确定度 Δt。因此，不能精确地知道电子的定态的能量，它有一不确定度 ΔE，ΔE 满足关系式(1.49)。如果一个态处于 $E-\frac{1}{2}\Delta E$ 与 $E+\frac{1}{2}\Delta E$ 之间的几率最大(图 1-30)我们就称 ΔE 是这个态的能量宽度。我们可以假定 Δt 与受激态的寿命有相同的数量级。

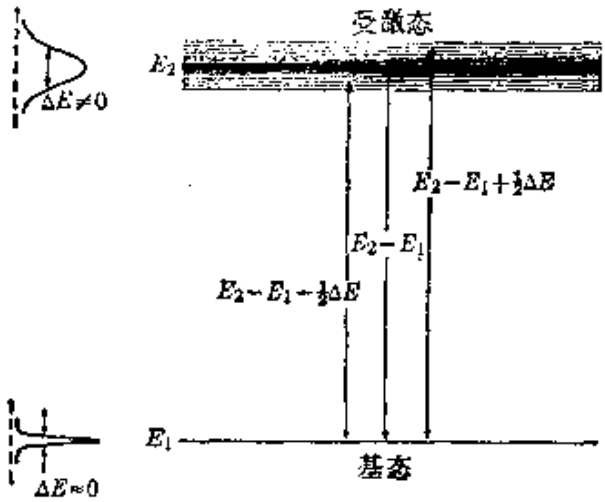


图 1-30　能级的宽度。

因此，受激态的寿命越短，该态的能量的不确定度就越大。对于基态来说，它的寿命为无限大，因为一个处于基态的系统不可能跃迁到具有更低能量的定态，所以有 $\Delta t\sim\infty$。因此得到 $\Delta E=0$，因而能够准确地测定基态的能量。

由于定态有一能量宽度，所以跃迁时放出或吸收的能量不是完全确定的。在能量为 E_1 和 E_2 的两个态之间跃迁时，发射或吸收的光子的能量处于下述能量范围之内

$$E_2-E_1\pm\frac{1}{2}\Delta E$$

式中 ΔE 为这两个态的总的能量宽度。

电磁多普勒频移使定态的能量进一步增宽。物质的原子是在运动着的，有一些朝着观察者前进，另一些则离开观察者而去，观察到的原子发出的辐射的频率，依相对运动的方向而不同。在大多数原子和分子跃迁中，多普勒效应所引起的增宽，比测不准原理所决定的增宽要大得多，但在核跃迁的情况下它又常常较小。

例题 1.10 由于定态具有能量宽度，所以在原子跃迁与核跃迁中能够产生共振吸收。试加说明。

解：在例题 1.6 中我们已经看到，在能量E_1和能量E_2两态之间跃迁时，发射的光子或吸收的光子所具有的能量，分别比 E_2-E_1 小或大一个数量$(E_2-E_1)^2/2\,Mc^2$。因此，如果能量宽度 ΔE 大于$(E_2-E_1)^2/2\,Mc^2$，一个系统发射的光子就能够被另一个同类系统所吸收；但如果 ΔE 小于$(E_2-E_1)^2/2\,Mc^2$，就不一定发生吸收。第一种情况通常见于原子系统和分子系统中，第二种情况则在原子核中比较常见。例如，在第 1.8 节中提到的汞原子的 4.86 eV 跃迁的情况下，汞受激态的寿命约为 10^{-8}s。一个原子质量约为 200 amu 或 3.34×10^{-25} kg 的汞原子，具有静能量 $Mc^2=1.86\times10^{11}$eV。因此，令$E_2-E_1=4.86$ eV，则计及原子反冲的项为

$$\frac{(E_2-E_1)^2}{2\,Mc^2}=6.35\times10^{-11}\text{ eV}①.$$

---

① 原文误为 7.15×10^{-11}。——译者注

汞原子的受激能级的寿命 $\Delta t\sim10^{-8}$s，所以它的受激态能量的不确定度为 $\Delta E\sim h/\Delta t=4.14\times10^{-7}$ eV. 这比改正项大很多，约大 10^4 倍. 根据这个典型的例子可得出如下结论：在原子和分子跃迁中，动量守恒所引起的反冲效应并不妨碍共振吸收.

作为核跃迁的一个例子，我们分析一下 ^{60}Ni 所发射的 1.33 MeV γ 射线的情况. 一个镍原子的原子质量约为 60 amu，或 1×10^{-25} kg，它的静能量 $Mc^2=5.61\times10^{10}$ eV. $E_2-E_1=1.33\times10^6$ eV. 因此，计及核反冲的改正项为 $(E_2-E_1)^2/2Mc^2=15.8$ eV；此值与 (E_2-E_1) 之比，相对地大于原子情况下的相应结果.核受激态的寿命为 $\Delta t\sim10^{-14}$ s.因此，受激态能量的不确定度为 $\Delta E\sim h/\Delta t=0.414$ eV，此值小于改正项，等于改正项的 38 分之一. 因此，在核跃迁中，动量守恒所引起的反冲效应是重要的. 在许多情况下，这种效应使得原子核不能吸收另一个同类核所发射的 γ 光子.

例题 1.11 讨论穆斯堡尔效应.

解：在前一例题中我们看到，在核跃迁中，核受激态的有限寿命所引起的能量不确定度，比核的反冲能量小得多，因而使得一个核所发射的 γ 光子不可能被另一个同类核所吸收. 但是，在特殊条件下，能够大大地降低反冲效应. 当发射核和吸收核被束缚在晶格中时，这是可能的，因为在这种情况下，是整个晶体发生反冲，而不只是单个原子. 这时反冲体质量非常大，所以反冲能比 E_2-E_1 小很多. 这样就能发生共振吸收，从而导致所谓穆斯堡尔(R. L. Mössbauer)效应. 1958 年，德国物理学家穆斯堡尔首先观察到这种效应.

穆斯堡尔效应已用来研究几种重要的物理性质. 例如，借助图 1-31 所示的装置，能够测定一个核态的固有能量宽度 ΔE. 将 γ 射线源安装在一个转盘的边缘上，转盘的速度能够调节. 当 γ 射线源位于 A 处时，它的辐射通过屏蔽上的小孔而投射在一吸收体上，此吸收体物质的原子与 γ 源的原子完全相同. 发射体和吸收体原子都嵌置在晶体中，因而基本上消除了反冲效应. 当发射体相对于吸收体为静止时，能够观察到共振吸收. 但如果使转盘运动起来，共振吸收就变为不可能. 这是由于 γ 射线源相对于吸收体的运动，使发射的 γ 射线发生多普勒频移.

图 1-32 中示出透射辐射的强度. 可以看出，最大吸收出现在相对速度为零处，而且当相对速度在两个方向上增加时，吸收减小. 当相对速度约为

4 cm·s^{-1} 时，相应的多普勒频率变化约为 $\Delta\nu\sim\nu\,(v/c)=1.33\times10^{-10}\nu$，或能量变化 $\Delta E\sim1.33\times10^{-10}E$，吸收实际上可以忽略不计，这表明该态的能量宽度约为此值的一半.

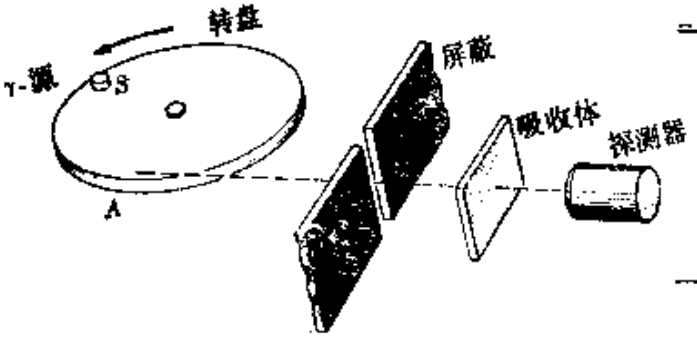


图 1-31 测定能级宽度的实验装置.

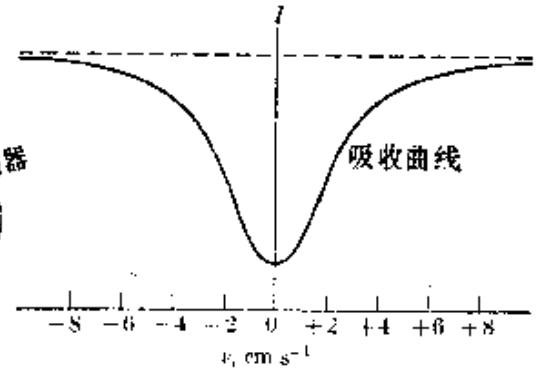


图 1-32 探测器电流与转盘边缘速度的关系.

参 考 文 献

1. "Early Work in Electron Diffraction," G. Thomson, *Am. J. Phys.* 29, 821 (1961)
2. "The Scattering of X-rays as Particles," A. Compton, *Am. J. Phys.* 29, 817 (1961)
3. "Einstein's Proposal of the Photon Concept," A. Arons and M. Peppard, *Am. J. Phys.* 33, 367 (1965)
4. "60 Years of Quantum Physics," E. Condon, *Physics Today*, October 1962, page 37
5. "Paths to Quantum Theory Historically Viewed," F. Hund, *Physics Today*, August 1966, page 23
6. "The Mossbauer Effect," S. de Benedetti, *Sci. Am.*, April 1960, page 72
7. *Introduction to Modern Physics*, F. Richtmyer, E. Kennard, and T. Lauritsen. New York: McGraw-Hill, 1955, Chapter 3, Sections 43, 44, 49-55; Chapter 4; Chapter 5, Sections 86 and 87; Chapter 6, Sections 90-95
8. *Great Experiments in Physics*, Morris Shamos, editor. New York: Holt, Rinehart, and Winston, 1959, Chapter 17 (Einstein); Appendix 2 (Planck); Appendix 5 (Compton)
9. *The Feynman Lectures on Physics*, Volume I, R. Feynman, R. Leighton, and M. Sands. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1963, Chapter 37
10. *Foundations of Modern Physical Science*, G. Holton and D. H. D. Roller. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1958, Chapters 31 and 32

习　题

1.1　当一个电子通过 1 V 的电势差加速时，它的动能的增量称为1eV。(a) 证明 $1\ \mathrm{eV}=1.602\times10^{-19}\mathrm{J}$。(b) 当一个电子通过 10 V、50 kV 和 1MV 的电势差加速时，其能量的增加各为多少？(c) 假定电子从静止开始，试计算其末速度。

1.2　一气体光源发射波长为 $5\times10^{-7}\mathrm{m}$ 的光。假定每个分子起着一个电荷为 e，振幅为 $10^{-10}\mathrm{m}$ 的振子的作用。(a) 计算每个分子的平均能量辐射速率。(b) 设此光源的总的能量辐射速率为 1 W，试求有多少分子同时发射。

1.3　估算方程(1.5)所给出的核内一个质子的 $(dE/dt)_{平均}$ 的值。假定 z_0 约为 $10^{-15}\mathrm{m}$，对于低能 γ 射线 ω 约为 $5\times10^{20}\mathrm{Hz}$。

1.4　根据麦克斯韦方程能够证明，平面电磁波中电场和磁场之间的关系为 $\mathscr{E}=c\mathscr{B}$。试证明波中的能量密度可以写作 $\mathrm{E}=\epsilon_0\mathscr{E}^2$。波的强度 I 等于单位时间内流过垂直于传播方向的单位面积的能量。试证明：$I=c\epsilon_0\mathscr{E}^2$。

1.5　电磁波中的动量密度可以写作 $\vec{p}=\epsilon_0\vec{\mathscr{E}}\times\vec{\mathscr{B}}$。证明这个表示式的单位与每单位体积的动量的单位相同。并且证明，对于平面波，$\mathrm{E}=pc$。[提示：利用 $\mathscr{E}$ 和 $\mathscr{B}$ 之间的关系和习题 1.4 中给出的 E 的表示式。]

1.6　太阳发出的电磁辐射以 $1.4\times10^3\mathrm{W\cdot m^{-2}}$ 的速率投射在地球表面上。(a) 假定这种辐射可以看作平面波，试估算此波中电场和磁场振幅的大小和波的动量密度。(b) 如果这动量被地球表面吸收，试计算地球受的辐射压力。

1.7　一台无线电接收机接收的无线电波的电场的振幅等于 $10^{-1}\mathrm{V\cdot m^{-1}}$。假定此波可以看作平面波，试计算(a) 磁场的振幅，(b) 波的平均强度，(c) 平均能量密度，(d) 平均动量密度。(e) 假定接收机离广播站 1km，而且广播站各向同性地辐射能量，试计算该站的功率。[提示：如果电场谐和地变化，且振幅为 $\mathscr{E}_0$，则场平方的时间平均值等于 $\frac{1}{2}\mathscr{E}_0^2$。]

1.8　设一空腔与辐射处于热平衡中(即它是一个黑体)，试证明来自该空腔壁上一小孔的辐射的强度由 $I=\frac{1}{4}c\mathrm{E}$ 给出，式中 E 是辐射能量密度。

并证明斯忒藩-玻耳兹曼常数为 $\sigma=\frac{1}{4}ca$，式中 $a=7.56\times10^{-16}\mathrm{J\cdot m^{-3}\cdot K^{-4}}$（见例题 1.4）.

1.9 试写出在频率很高和频率很低的情况下，普朗克辐射定律（方程 1.8）的渐近形式. 第一个关系叫做维恩辐射定律，第二个关系叫做瑞利-吉恩斯辐射定律.

1.10 与 300 K（室温）的黑体辐射谱的峰值对应的波长等于多少？确定在此波长的单色能量密度.

1.11 假定太阳是半径为 7×10^{8} m 的球形黑体，试计算太阳的温度和它内部的辐射能密度. 地球（它至太阳的距离为 1.5×10^{11} m）表面的太阳辐射的强度为 $1.4\times10^{3}\ \mathrm{W\cdot m^{-2}}$，算出的数字现实吗？试予说明.

1.12 钾的光电功函数为 2.0 eV. 设将波长为 3.6×10^{-7} m 的光投射在钾上，试求：(a) 光电子的遏止电势，(b) 被逐出的最快电子的动能和速度.

1.13 将波长为 4.0×10^{-7} m 的均匀单色光束，投射在功函数为 2.0 eV 的材料上. 光束的强度为 $3.0\times10^{-9}\mathrm{W\cdot m^{-2}}$，试求：(a) 每秒每平方米材料表面发射的电子的数目，(b) 每秒每平方米吸收的能量，(c) 光电子的动能.

1.14 铅中一个内电子的结合能为 9×10^{4} eV. 用某种电磁辐射照射铅. 当光电子进入强度为 10^{-2}T 的磁场中时，它们画出半径为 0.25 m 的圆. 试计算：(a) 电子的动量和能量，(b) 被吸收光子的能量.

1.15 当用不同波长的光照射某种金属表面时，所测得的光电子的遏止电势如下表所列：

$\lambda(\times10^{-7}\mathrm{m})$	V，V	$\lambda(\times10^{-7}\mathrm{m})$	V，V
3.66	1.48	4.92	0.62
4.05	1.15	5.46	0.36
4.36	0.93	5.79	0.24

以遏止电势为纵坐标，光的频率为横坐标，画出关系曲线. 由此曲线确定：(a) 阈频，(b) 这种金属的光电功函数，(c) 比值 h/e.

1.16 一个能量为 10^4 eV 的光子与一静止的自由电子碰撞，并被散射偏转 60°的角. 试求，(a) 这个光子的能量、频率和波长的变化，(b) 反冲电子的动能、动量和方向.

1.17 波长为 10^{-10} m(即 1 Å) 的辐射在碳样品上发生康普顿散射. 沿和入射线垂直的方向观察到散射辐射. 试求：(a) 散射辐射的波长，(b) 反冲电子的动能和运动方向.

1.18 续前题，如果反冲电子相对于入射辐射的反冲角为 60°，试求：(a) 散射辐射的波长和方向，(b) 电子的动能.

1.19 一个光子能够给予一个自由电子的最大能量为 60 keV，试求此光子的能量和波长.

1.20 一束波长为 10^{-11} m 的单色X射线照射在一片薄金属箔上. 在(a) 90°和(b)60°角观察散射辐射. 在每一种情况下将观察到哪两个主要频率?

1.21 在康普顿散射中，一个自由电子的散射方向与入射光子构成一个角 ϕ，求证：该电子的动能为

$$E_k=h\nu(2\alpha\cos^2\phi)/[(1+\alpha)^2-\alpha^2\cos^2\phi]$$

式中 $\alpha=h\nu/m_ec^2$.

1.22 求证：在康普顿散射中，散射光子偏离入射线的角度 θ 与电子反冲偏离入射线的角 ϕ 之间的关系为 $\cot\phi=(1+\alpha)\tan\frac{1}{2}\theta$，式中 $\alpha=h\nu/m_ec^2$.

1.23 一束单色电磁辐射的强度为 1 W·m^{-2}. (a) 求 1 kHz 无线电波的情况下每立方米的平均光子数. (b) 求10 MeV γ 射线的情况下，每立方米的平均光子数.

1.24 眼睛能够察觉的最小光强约为 10^{-10}W·m^{-2}. 在此光强下，每秒钟有多少光子(波长为 5.6×10^{-7}m)进入眼睛的瞳孔? 设瞳孔的面积为 0.5×10^{-4}m^2.

1.25 试求下列各系统所吸收的光子的频率和波长：(a) 一个原子核吸收 10^3eV 的能量，(b) 一个原子吸收 1 eV，(c) 一个分子吸收 10^{-2}eV.

1.26 钠原子吸收或发射波长为 5.9×10^{-7}m 的辐射(在可见光谱的黄色区). 试求被吸收或发射的光子的能量.

1.27 (a) 能够在汞中产生共振幅射的最长波长为 2.536×10^{-7}m. 试求汞的第一激发电势. (b) 汞的发射谱中一些强线的波长为 1850 Å, 2536 Å, 3132 Å, 5460 Å, 5780 Å. 还有两条弱线, 其波长为 1402 Å 和 12072 Å. 试计算这些跃迁的能量, 并画出与图 1-15(b) 相似的能级间隔图. 已知 2536 Å 这条线与从基态到第一受激态的激发相联系.

1.28 当用 2.11 V 电势差所加速的电子轰击钠时, 出现钠的D线(见习题 1.26). 试计算 h/e 的值.

1.29 为了把构成 CO 分子的C原子和O原子分开, 所需的最小能量为 11 eV. 试求为使该分子离解所需的电磁辐射的最小频率和最大波长.

1.30 一个静止的氢原子吸收一个能量为 10^4eV 的光子. 结果, 电子在和入射辐射相同的方向上被逐出. 把分开电子所需的能量(约为 13.6 eV)忽略不计, 试求电子和质子的动量和能量.

1.31 一个通过 40 kV 电势差被加速的电子束, 突然在一X射线管的阳极上被停止下来. 试求: 观察到的韧致辐射的最短波长是多少? 确定这个波长所在的电磁波谱的区域(参看图 1-13).

1.32 在高层大气中, 来自太阳的光子使分子氧离解为两个氧原子. 能够引起这个过程的最大光子波长为 1.75×10^{-7}m. 求 O_2 的结合能.

1.33 将方程(1.40)和方程(1.41)加以改正, 以考虑离子的反冲效应. 利用改正后的方程, 计算为了使一个氢原子电离, 一个光子所必须具有的最小能量.

1.34 试证明, 在复合过程 $A^+ + e \rightarrow A$ 中, 除非有第三个粒子存在, 能量守恒和动量守恒不可能都成立.

1.35 证明: 如果没有物质(至少是一个原子核)存在, 在方程(1.42)中, 动量守恒和能量守恒不可能都满足.

1.36 一个2.9 MeV 的光子通过铅时, 产生一正负电子偶. 这两个粒子具有相等的动能. 试求每个粒子的(a)动量, (b)能量, (c) 速度. 铅原子的反冲能忽略不计.

1.37 当一个 130 MeV 的光子通过一块材料时, 能够产生的正电子的最大可能数目是多少?

1.38 能量为 0.05, 0.3 和 1 MeV, 但强度相同的 γ 射线, 投射在一铅吸收体上. 铅对这些能量的 γ 射线的线性吸收系数分别为 8×10^3m^{-1}, 5×10^2

m^{-1} 和 78 m^{-1}. (a) 试计算：为了把每一 γ 射束的强度减小到原来的 $\frac{1}{10}$，所需铅的厚度. (b) 在 5 mm 深处，所有三种光子能量的 γ 射线的总强度与其总入射强度之比是多少？

1.39 半值厚度 $x_{1/2}$ 的定义是：为了把一束入射的X射线的强度减小到它原来强度的一半，所需的吸收体厚度. 试证明：$x_{1/2}=\ln 2/\sum$. 求铅对 0.1, 0.5 和 1 MeV X 射线的半值厚度. [提示：参考图 1-19 找出线性吸收系数.]

1.40 让X射线通过每片厚度为 4×10^{-3}m 的铝箔. 盖革计数器的计数率，作为铝箔数目 0，1，2，3，4 的函数，分别为 8×10^{3}, 4.7×10^{3}, 2.8×10^{3}, 1.65×10^{3}, 9.7×10^{2} 计数/分钟. 试计算铝的线性吸收系数. 根据图 1-19，估计X射线的能量.

1.41 为了用某种材料把一束X射线的强度减小到它的入射强度的 (a) $\frac{1}{16}$, (b) $\frac{1}{80}$, (c) $\frac{1}{200}$，需要多少个半值层？

1.42 当一电子的能量为 1 eV，100 eV 和 1000 eV 时，试计算其德布罗意波长. 在镍晶体中，原子的间距约为 2.15 Å. 试问，哪些波长将在镍晶体中发生显著的衍射？试计算布喇格衍射角为30°的那些电子的能量.

1.43 单色X射线 $\left(\lambda=\frac{1}{2}\text{Å}\right)$ 投射在KCl粉末的样品上. 把一张照相片垂直于入射束放在距粉末 1.0 m 的地方. 设布喇格平面的间距为 3.14 Å，试求一级和二级布喇格半径.

1.44 把核反应堆产生的热中子窄束投射在点阵间隔为 1.60 Å 的晶体上. 试求 2 eV 的中子被强烈衍射的布喇格角.

1.45 试证明，对于同一个粒子，德布罗意波长与康普顿波长之比等于 $\sqrt{(c/v)^2-1}$.

1.46 试证明：即使在相对论条件下，波包的群速度也等于粒子的速度. 并再证明，在相对论速率下，物质场的相速度等于 c^2/v.

1.47 设德布罗意波长为 10^{-5}m 的一束电子通过宽 10^{-4}m 的一狭缝. 试求狭缝衍射所引起的角展度.

1.48 一个探测粒子必须总是小于（至少要小到十分之一）被研究的物体，否则这物体的位置和速度就会受到显著的扰动. 如果用(a) 光子，(b)电

子，(c) 中子束探测一直径为 10^{-14}m 的原子核，试计算粒子的最小能量。

1.49 测量一个质子在 X 方向的速度的精确度为 10^{-7}m·s^{-1}。试求同时确定质子(a) 沿 X 轴，(b) 沿 Y 轴的位置能够达到的精确度极限如何？将质子换为电子，重复上述计算。

1.50 测量电子位置的不确定度为 0.1 Å。试求其动量的不确定度。设电子的能量约为 1 keV，试估算其能量的不确定度。对于局限于核直径($\approx 10^{-14}$m)范围内、能量约为 2 MeV 的质子，重复上述计算。

1.51 证明：在相空间中，角频率为 ω 的一谐振子的代表点的路径为一椭圆，其半轴为 A 和 $m\omega A$，式中 m 为振子的质量，A 为振子的振幅。试求此椭圆的面积，并证明此面积等于 $2\pi E/\omega$，其中 E 是振子的总能量，将此值与方程(1.7)比较，证明一个允许椭圆的面积等于 nh，因而两个相继椭圆的面积之差为常量 h。将此结果与图 1-29 的说明联系起来。

1.52 试求红宝石激光器发出的一个毫微秒(10^{-9}s)脉冲($\lambda=6.3\times10^{-7}$ m)的线宽和频率展度。

1.53 如果辐射源以速度 u 相对于观察者运动，则此观察者测得的辐射的频率发生频移 $\Delta\nu=\nu u/c$，当辐射源朝观察者运动时，u 为正，当辐射源离开观察者运动时，u 为负；当辐射源静止时，辐射的频率为 ν。这叫做电磁多普勒频移。由于气体中的分子作无规运动，所以各个分子的多普勒频移不同。这就又引起一份谱线增宽，由 $\delta=2(\nu/c)\sqrt{2kT\ln 2/m}$ 给出，式中 m 为分子的质量，T 为气体的绝对温度。试计算，在室温(300 K)下，汞中 4.86 eV 的原子跃迁和^{60}Ni 中 1.33 MeV 的核跃迁的多普勒增宽。讨论每种情况下这种增宽对共振吸收的影响。

1.54 ^{191}Ir 发射的 γ 射线的平均能量为 129 keV，测得的半极大强度处的线宽为 4.6×10^{-9}eV。试估算：(a) 发射这条线的受激态的平均寿命，(b) 要使一级多普勒频移等于测得的线宽，所需的源和观察者的相对速度。

1.55 证明：当一个质量为 m 初动能为 E_k 的粒子，与一质量为 M 起初在 L 参照系中静止的粒子碰撞时，其动能的最大变化为 $\Delta E_k=-4AE_k/(1+A)^2$，式中 $A=M/m$。(a) 求 $M\gg m$ 时的极限值。(b) 画出 ΔE_k 对 A 的曲线。

第二章　量子力学

2.1　引　　论

我们观察到的周围物体的运动，可以用根据实验得到的普遍法则来描述（与物体之间的相互作用无关）。这些法则或原理是：(1) 动量守恒，(2) 角动量守恒，(3) 能量守恒。为了详细描述粒子的运动，根据这些守恒定律发展了一种表述形式，叫做经典力学；在经典力学中假定粒子定域在空间中，我们能够观察它们，而不会显著干扰它们的运动。这些假定一般都是隐含地，而非明确地作出的。曾用这种表述形式描述和分析各种物体（大至行星，小至电子）的运动。但是，当经典力学应用于物质的基本组分的运动时，它只能给出近似的结果；在某些情况下，经典力学完全不适用。

在前一章中我们看到，由于实验方面的证据，不得不把几个新的、革命性的概念引进我们描述物质运动的方法之中。虽然动量、角动量和能量的守恒定律仍然成立，但是，测不准原理迫使我们放弃对原子粒子的运动进行经典力学意义上的那种详细的描述。能量（看来还有其他物理量）的量子化，是经典力学中所没有的另一个新颖概念。一个令人满意的理论必须包含关于容许能级的信息。还必须包括的另一个新概念，是辐射和物质通过吸收或发射光子而相互作用。

因此，这种情况要求我们发展一种新的表述形式，叫做量子力学，它已在物理学中引起深刻的革命。目前形式的量子力学，是德布罗意、薛定谔、狄喇克、海森伯、玻恩等人在本世纪二十年代后期发展起来的。量子力学对于了解物质的基本组分的运动来说，是

必不可少的。这个理论在数学上是复杂的，但它的基本概念却是比较简单的。在本章中，我们将简要地讨论量子力学的一些基本问题，以便应用这个理论，分析以后各章将要讨论的关于原子、分子和原子核的结构问题。

2.2 波函数和几率密度

在 1.12 节中已经断定，我们不能按经典力学的意义讨论原子粒子的轨道。例如，我们不能问：原子中的电子是否在椭圆轨道上绕原子核运动。即使作用在粒子上的力造成这样的经典轨道，这个问题也是没有意义的。但是，如果不能谈论一个电子或任何其他原子粒子的轨道，那么我们怎样描写它的运动呢？

回答这个问题的信息是由 1.10 节中引进的物质场提供的。为了获得这种信息，可利用我们关于驻波的知识。驻波是局限在某一区域中的波，例如两端固定的弦的振动，两端封闭的空气柱的振动，或一个具有理想导电壁的空腔所陷获的电磁辐射。我们知道，在驻波中，空间每一点波的振幅是固定的，在振幅较大的点，波的强度较大。

对于原子粒子有类似的情况。例如，我们考虑原子中的一个电子。这个电子决不会离开原子核太远；它基本上局限在空间的一个小区域内，此区域的线度约为 10^{-9}m。因此，它的连属物质场可以用定域在这个区域内的驻波来表示，其振幅在此区域内逐点变化，在此区域之外振幅实际上等于零。我们用 $\psi(x)$ 表示物质场的振幅。由于历史上的原因，通常称振幅 $\psi(x)$ 为波函数；看来称物质场振幅更为合适。

我们知道，波动的强度与振幅的平方成正比。因此，物质场的强度由 $|\psi(x)|^2$ 给出。有时用一复函数表示波函数；复函数是含有 $i=\sqrt{-1}$ 的函数。把一复函数中的 i 都换成 $-i$，就得到它的复共轭函数。用 ψ^* 表示函数 ψ 的复共轭函数。于是有 $|\psi(x)|^2\equiv$

$\psi^*(x)\,\psi(x)$. 对于一个实函数，则 $\psi=\psi^*$. 其次，我们将讨论应该赋予物质场什么物理意义. 既然物质场描述一个粒子的运动，我们可以说，在空间中找到该粒子的几率较大的那些区域，就是 $|\psi(x)|^2$ 较大的区域.

例如，图 2-1(a) 示出主要局限在 A 和 B 之间的区域内的粒子的波函数 $\psi(x)$. 注意，$\psi(x)$ 在区域 AB 之外非常迅速地减小，而在波函数振荡的区域 AB 之内则容易找到粒子. 物质场的强度由 $|\psi(x)|^2$ 给出，如图 2-1(b)所示. 为了更定量一些，我们说：

在点 x 附近的间隔 dx 内，找到波函数 $\psi(x)$ 所描述的粒子的几率等于 $|\psi(x)|^2dx$.

换句话说，在 x 处每单位长度上找到该粒子的几率（即几率密度）为

$$P(x)=|\psi(x)|^2$$

为了简单起见，以上我们假定粒子只沿一个坐标轴运动. 但在一般情况下，粒子在空间中运动，波函数（即物质场振幅）与三个坐标 x,y,z 都有关系［即 $\psi=\psi(x,y,z)$］. 在这种情况下，$|\psi(x,y,z)|^2dxdydz$ 就是在点 (x,y,z) 附近的体积 $dxdydz$ 内

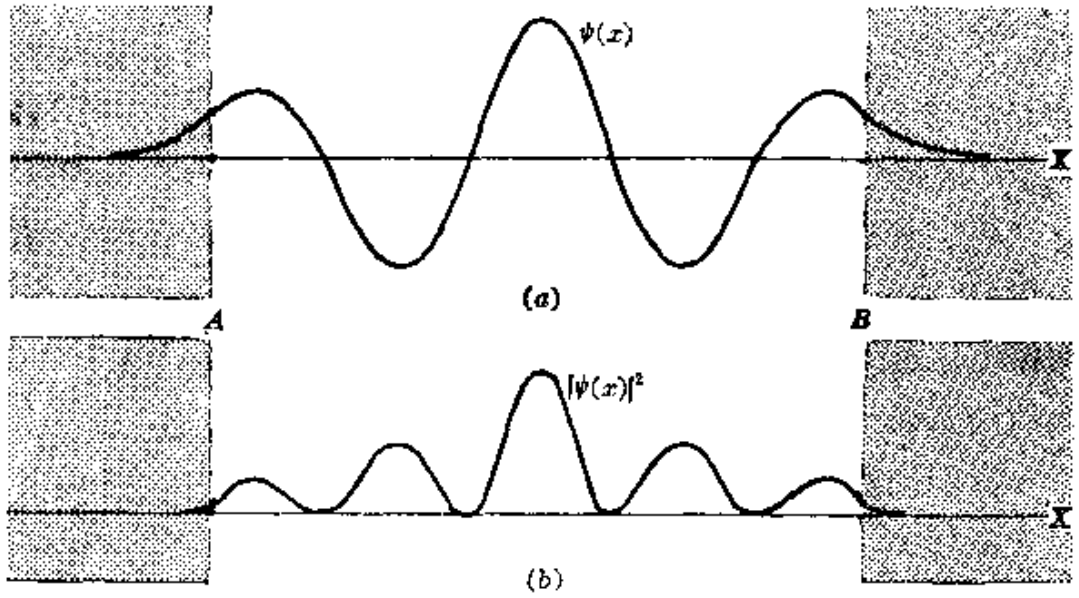


图 2-1 (a) 在 A 和 B 之间运动的粒子的波函数.
(b) 与(a)中波函数对应的几率分布.

找到该粒子的几率，而

$$P=|\psi(x,y,z)|^2 \tag{2.1}$$

则为在点 (x,y,z) 处每单位体积内找到该粒子的几率，即几率密度．例如，我们计算原子中一个电子的波函数 $\psi(x,y,z)$，并画出 $|\psi|^2$的曲线，如图 2-2 所示．图中N为原子核，暗黑的程度与 $|\psi(x,y,z)|^2$的值成正比．这样，越黑的区域就表示在该区域找到电子的几率越大．关于电子在原子内的位置，我们最多只能这么说，不可能谈论电子的精确轨道．

在一有限体积V内找到该电子的几率，显然是

$$P_V=\int_V|\psi(x,y,z)|^2dxdydz.$$

因为电子永远必须处在空间的某个地方，所以，如果把上述积分扩展到整个空间，则这个几率变为 1．于是我们必须有

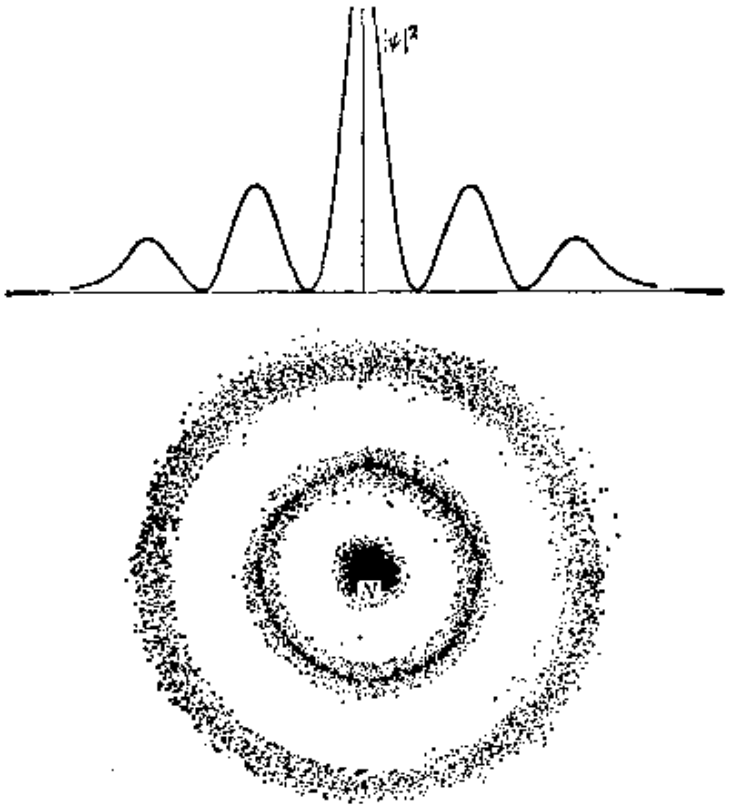


图 2-2　原子中一个电子的几率分布．

$$\int_{\text{整个空间}} |\psi(x,y,z)|^2 dx\,dy\,dz = 1 \tag{2.2}$$

这个表达式叫做归一化条件. 它对波函数 $\psi(x,y,z)$ 的可能形式加以严格的限制，因为对于一个任意函数，并不总是能够满足方程(2.2). 特别是为了使这个对整个空间所求的积分存在，当坐标 x，y，z 很大时，$\psi(x,y,z)$ 必须非常迅速地减小.

2.3 薛定谔方程

下一步我们必须找出一个法则，用这个法则能够求出每一个动力学问题的场振幅或波函数 ψ. 显然，波函数 $\psi(x)$ 必须依赖于粒子的动力学态. 这个动力学态是由作用在粒子上的力和粒子的总能量决定的. 但是，如果作用在粒子上的力是保守力，则粒子的运动由其势能 $E_p(x)$ 决定. 因此，我们可以预期，$\psi(x)$ 必然按某种方式依赖于粒子的势能和总能量

$$E = p^2/2m + E_p(x),$$

事实上，求 $\psi(x)$ 的法则是用一个微分方程来表示的，这个微分方程叫做薛定谔方程，它是 1926 年由德国物理学家薛定谔 (1887—1961)提出的. 在一维情况下，这个方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + E_p(x)\psi = E\psi, \tag{2.3}$$

式中 m 是粒子的质量. 薛定谔方程是量子力学的基本方程，犹如牛顿方程 $\boldsymbol{F} = d\boldsymbol{p}/dt$ 是经典力学的基本方程，麦克斯韦方程是电磁学的基本方程. 显然，方程 (2.3) 的解 ψ 取决于势能 $E_p(x)$ 的形式.

我们不拟详细阐述薛定谔方程是怎样得出的，因为这超出本书的范围. 我们将在例题 2.1 中，从学生比较熟悉的其他的场类推，直观地说明薛定谔方程是正确的. 在 2.12 节中，我们还要表明，在量子力学的形式理论中，如何得出薛定谔方程.

在自由粒子的情况下，势能为零(即 $E_p(x)\equiv 0$)，因而薛定谔方程变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}=E\psi$$

上式还可写作

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi=0 \tag{2.4}$$

但是，对于自由粒子，$E=p^2/2m$；根据方程(1.45)，令 $p=\hbar k$，式中 k 为波数，则得 $E=\hbar^2k^2/2m$。于是，方程(2.4)变为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+k^2\psi=0, \tag{2.5}$$

此式与波长为 $\lambda=2\pi/k=h/p$[这是方程(1.44)所要求的]的驻波的振幅方程等同的。例如，弦上的驻波或气柱中的驻波或陷获在空腔内的电磁波，它们的振幅都遵从这个方程。①

记住 $i=\sqrt{-1}$ 和 $i^2=-1$，并利用直接代入法，可以看出微分方程(2.5)允许下列波函数作为它的解：

$$\psi(x)=e^{ikx} \quad 和 \quad \psi(x)=e^{-ikx} \tag{2.6}$$

在 2.10 节中我们将会看到，波函数 $\psi=e^{ikx}$ 代表一个沿 $+X$ 方向运动的、具有动量 $p=\hbar k$ 和能量 $E=p^2/2m=\hbar^2k^2/2m$ 的自由粒子；而波函数 $\psi=e^{-ikx}$ 代表一个具有同样动量和能量、但沿反方向即 $-X$ 方向运动的自由粒子。

方程(2.5)的通解可以写作方程(2.6)中两个解的线性组合，即

$$\psi(x)=Ae^{ikx}+Be^{-ikx} \tag{2.7}$$

这个波函数并不对应于一个从尤运动方向，而是 $+X$ 方向和 $-X$ 方向上的运动的叠加。这和驻波中的情况相同。(例如，一根绳上的驻波是由沿两个方向传播的、且在两个固定端反射的波叠加而

① 参看本书第Ⅱ卷，22.4 至 22.9 节

成。）

注意，方程(2.6)给出

$$|\psi(x)|^2=\psi^*(x)\psi(x)=e^{-ikx}\cdot e^{ikx}=1.$$

$|\psi(x)|^2=1$，即等于一常数，表示在任一点找到该粒子的几率相同。换句话说，$\psi=e^{\pm ikx}$ 描述这样一种情况，在这种情况中关于粒子的位置我们完全不能确定。这是和测不准原理一致的，因为 $\psi=e^{\pm ikx}$ 描写一个粒子，其动量 $p=\hbar k$ 我们准确地知道。即 $\Delta p=0$，这要求 $\Delta x\to\infty$。因此，为了获得关于一个定域在区域 Δx 内的粒子的位置的信息，我们必须把若干个形如 Ae^{ikx} 的解叠加起来，这些解具有不同的 k(或 p)值，且在 Δk(或 Δp)内具有可观的振幅 A；就是说，我们必须形成一个波包(见图 1-26)。可把这个波包表示为如下形式：

$$\psi(x)=\int A(k)\,e^{ikx}dk, \tag{2.8}$$

式中 $A(k)$是和动量 $p=\hbar k$ 对应的振幅。

薛定谔方程(2.3)描述沿一直线运动的一个粒子(一维运动)。对于一个在空间中运动的粒子，这个方程变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+E_p(x,y,z)\psi=E\psi. \tag{2.9}$$

这显然是方程(2.3)的推广，式中三个坐标对称地出现。在自由粒子的情况下，$E_p(x,y,z)\equiv 0$，因而这个方程变为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)=E\psi.$$

这方程的解是

$$\psi=e^{ik\cdot r},$$

它描述一个具有动量 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$ 和能量 $E=\hbar^2k^2/2m$ 的运动着的自由粒子。我们把这留给学生来验证；应记住：

$$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}=k_xx+k_yy+k_zz,\quad k_x^2+k_y^2+k_z^2=k^2.$$

例题 2.1　薛定谔方程的直观导出。

解：我们曾经说过，在量子力学中，波函数$\psi(x)$的作用，类似于驻波中振幅$\xi(x)$的作用。对于一维波动，波长为λ的驻波的振幅满足下列微分方程：

$$\frac{\xi}{dx^2}+k^2\xi=0,$$

式中$k=2\pi/\lambda$叫做驻波的波数。由方程(1.45)可知，在量子力学中$p=\hbar k$。所以我们可以预期波函数$\psi(x)$满足一个类似的方程，其形式如下：

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{p^2}{\hbar^2}\psi=0.$$

在写出驻波方程时，我们曾假定k是恒定的，因而p也应该是恒定的，但对于一个受力作用的粒子而言，这种假定一般并不成立。然而，即使p不是恒定的，我们也利用上述方程。在此情况下，记住总能量$E=p^2/2m+E_p(x)$，我们就可写出

$$p^2=2m[E-E_p(x)].$$

于是前面那个方程就变为：

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}[E-E_p(x)]\psi=0.$$

将上式中各项稍加整理，就可得到薛定谔方程(2.3)。然而，必须着重指出，我们并没有推导出薛定谔方程，而只是通过类比而追溯到它的起源是关系式(1.44)或(1.45)。

2.4 势　　阶

作为利用薛定谔方程解题的第一个例子，我们来确定一个粒子在如图2-3所示的势能区域内运动时它的波函数$\psi(x)$。这种势能情况，叫做势阶，即$x<0$时势能为零，$x>0$时势能有恒定值E_0。如此陡峭变化的物理势是不存在的；比较合理的是把势能滑顺地改变，有如图中虚线所示。例如，金属中的自由电子在金属表面附近它的势能就呈现这种滑顺的变化。但是，非物理的势阶在数学上比较简单，其结果能够应用于实际情况，作为物理情况的指示。必须把$E<E_0$与$E>E_0$的情况分开考虑。

(a) $E<E_0$。在这种情况下，经典力学告诉我们，这个粒子不能在O的右边，因为这时动能$E_k=E-E_0$是负的，而这是不可能的。因此，如果$E<E_0$，则$x>0$是经典力学的禁区。这表示，在金属中的自由电子这种情况下，$E<E_0$的电子不能从金属中逸出；当电子到达金属表面时，就被折回内部。

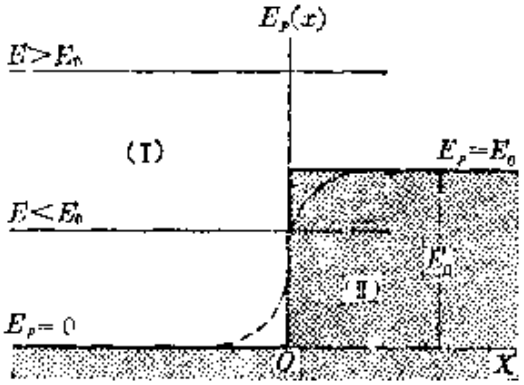


图 2-3 势阶。在此图及以后各图中，有荫影的区域都是经典物理学的禁区。

为了求出势阶的$\psi(x)$，我们必须分别写出$x<0$（即区域Ⅰ）和$x>0$（即区域Ⅱ）这两个区域的薛定谔方程。在区域（Ⅰ）中，$E_p=0$，方程(2.3)变为

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi_1=0.$$

此式与自由粒子的方程(2.4)等同。它的通解具有方程(2.7)所给出的那种形式，即

$$\psi_1(x)=Ae^{ikx}+Be^{-ikx}. \tag{2.10}$$

上式代表一个入射粒子(e^{ikx})和一个反射粒子(e^{-ikx})。我们设反射粒子的振幅不同于入射粒子，以考虑入射粒子在$x=0$处发生反射而引起的任何可能的变化。在区域Ⅱ，$E_p(x)=E_0$，薛定谔方程变为

$$\frac{d^2\psi_2}{dx^2}+\frac{2m(E-E_0)}{\hbar^2}\psi_2=0. \tag{2.11}$$

当$E<E_0$时，我们可定义一个正的量$\alpha^2=2m(E_0-E)/\hbar^2$，这样，微分方程(2.11)就变为

$$\frac{d^2\psi_2}{dx^2}-\alpha^2\psi_2=0.$$

这个微分方程的解是函数$e^{\alpha x}$和$e^{-\alpha x}$的组合，这可用直接代入法加以验证。但是递增函数$e^{\alpha x}$不能作为解，因为我们知道，在区域

(Ⅱ)中场振幅非常小;经验告诉我们,不大可能在那个区域中找到粒子(在经典力学中我们的说法是:不可能……). 因此,只能采用递减的指数函数 $e^{-\alpha x}$,即

$$\psi_2(x)=Ce^{-\alpha x}.$$

$\psi_2(x)$不等于零这个事实表示,在区域(Ⅱ)中找到粒子的几率并不等于零. 这是把量子力学和经典力学区别开来的最重要的特点之一. 即在量子力学中,粒子能在其中运动的区域,一般并不具有清晰的边界. 然而,由于 $\psi(x)$是负的(即递减的)指数函数,所以,在势阶的右边(即 $x>0$ 的地方)找到 $E<E_0$的粒子的几率,随着 x 的增加而非常迅速地减小. 因此,一般地讲,这粒子进入经典力学的禁区不可能很深.

我们只有应用物质场即波函数在 $x=0$ 处的连续性条件(这条件是物理学的一个明显要求),才能决定常数 A、B、C. 也就是说,当波函数通过势阶时,必须滑顺地变化. 这要求在 $x=0$ 处,

$$\psi_1=\psi_2,\qquad \frac{d\psi_1}{dx}=\frac{d\psi_2}{dx}$$

由这些条件得到 $A+B=C$ 和 $ik(A-B)=-\alpha C$,解这两个式子得到

$$B=\frac{(ik+\alpha)A}{ik-\alpha},\quad C=\frac{2ikA}{ik-\alpha},$$

所以

$$\psi_1(x)=A\left(e^{ikx}+\frac{ik+\alpha}{ik-\alpha}e^{-ikx}\right),\quad \psi_2(x)=\frac{2ik}{ik-\alpha}Ae^{-\alpha x}.$$

在我们所写出的 ψ_1 的形式下,入射场的强度为$|A|^2$. 反射场的强度为

$$|B|^2=\left|\frac{ik+\alpha}{ik-\alpha}A\right|^2=\frac{ik+\alpha}{ik-\alpha}\cdot\frac{-ik+\alpha}{-ik-\alpha}|A|^2=|A|^2$$

因此,入射场和反射场具有相同的强度. 这个结果,可说明如下:所有到达势阶时 $E<E_0$ 的粒子都被反射,包括那些稍微进入区域

(Ⅱ)的粒子．这个说明与该过程的物理图象符合．

函数 ψ_1 还可以写成另一种形式

$$\psi_1(x)=\frac{A}{ik-\alpha}[(ik-\alpha)e^{ikx}+(ik+\alpha)e^{-ikx}]$$

将 $e^{\pm ikx}=\cos kx\pm i\sin kx$ 代入上式，整理后得到

$$\psi_1(x)=\frac{2ik}{ik-\alpha}A\left(\cos kx-\frac{\alpha}{k}\sin kx\right)$$

这样，如果不考虑 ψ_1 和 ψ_2 共同的复数因子 $2ik/(ik-\alpha)$，我们

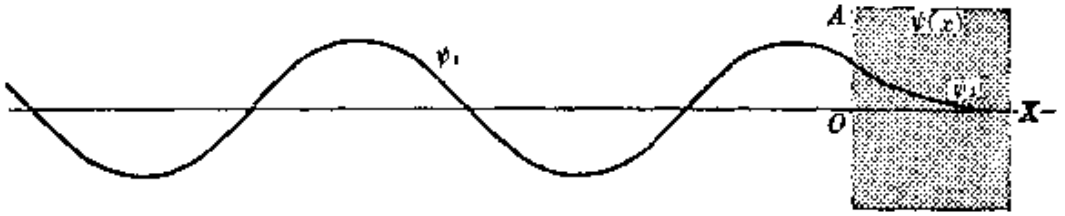


图 2-4　能量 $E<E_0$ 的粒子，在高度为 E_0 的势阶前后的波函数．

就能用图 2-4 中的曲线表示这两个函数．对于给定的能量 E，势能 E_0 越大，α 的值就越大，因而函数 ψ_2 在 $x>0$ 的区域中就越快地趋近于零．在极限情况下，当 E_0 非常大，因而 α 也很大时，则函数 ψ_2 基本上等于零（$\psi_2\equiv0$），因而没有粒子能够进入右边的（$x>0$）经典力学的禁区．换句话说，所有的粒子都在 $x=0$ 处被反射．在这种情况下，上面关于 ψ_1 的表示式变为

$$\psi_1=2iA\sin kx=C\sin kx$$

如图 2-5 中所示．（读者

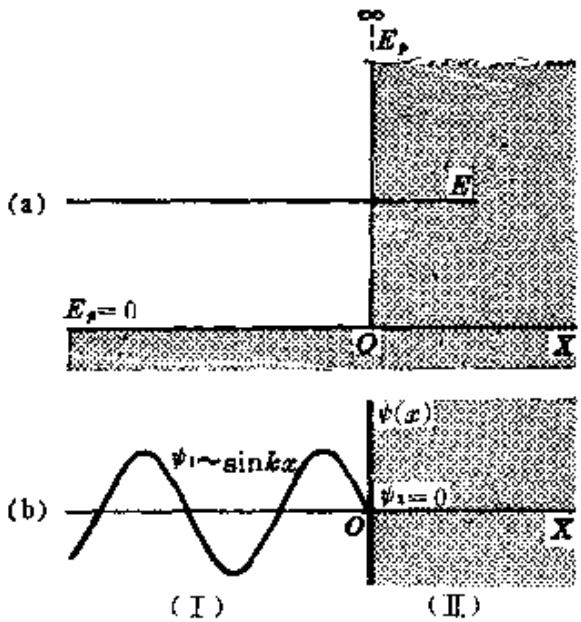


图 2-5　(a)势壁．粒子不能透入 $x>0$ 的区域．(b)势壁的波函数．

应将此情况与具有一固定端的绳上的波的情况加以比较.)

(b) $E>E_0$. 如果我们仍然假定粒子是从左边来的，则经典的描述是：所有的粒子都进入区域(Ⅱ)，不过它们的运动速度小于在区域(Ⅰ)中的速度. 在 $x=0$ 处，粒子突然减速，因为它们在区域(Ⅱ)中的动能比在区域(Ⅰ)中的小. 量子力学的图象则有所不同. 如果我们假定，在区域(Ⅰ)中能够有一些粒子被反射(这个假定我们以后将加以验证)，则区域(Ⅰ)的解仍由方程(2.10)给出，即 $\psi_1=Ae^{ikx}+Be^{-ikx}$. 然而，区域(Ⅱ)的解有改变，因为现在 $E>E_0$，我们必须定义一个正的量 $k'^2=2m(E-E_0)/\hbar^2$，于是方程(2.11)变为

$$\frac{d^2\psi_2}{dx^2}+k'^2\psi_2=0.$$

此方程的解也类似于方程(2.7)的解. 在这情况下有一件事是肯定的：在区域(Ⅱ)中，有只向右边行进的粒子. 因此我们必须写出

$$\psi_2(x)=Ce^{ik'x}. \tag{2.12}$$

把 $x=0$ 处的边界条件应用于方程(2.10)和方程(2.12)所给出的波函数，可得：

$$A+B=C,\quad k(A-B)=k'C,$$

由上式得出 $B=(k-k')A/(k+k')$ 和 $C=2kA/(k+k')$，于是有

$$\psi_1(x)=A\left(e^{ikx}+\frac{k-k'}{k+k'}e^{-ikx}\right),\quad \psi_2(x)=\frac{2k}{k+k'}Ae^{ik'x}.$$

B 不等于零这个事实表示，有一些粒子在 $x=0$ 处被反射，这是又一个不同于经典力学所预期的结果. 所有的场，每当它们在传播中遇到媒质物理性质的不连续区时，都会发生这种特征反射. 在弹性波和电磁波的情况下，这种现象是人们所熟知的.

例题 2.2. 试求 $E>E_0$ 的情况下势阶的反射和透射系数.

解： 我们称 $v=p/m=\hbar k/m$ 为粒子在区域(Ⅰ)中的速度，$v'=\hbar k'/m$ 为在区域(Ⅱ)中的速度. 我们知道，入射粒子的强度(即入射束中每单位体积的粒子数)由 $|A|^2$ 给出. 于是入射束"通量"或粒子流密度(即每单位时间

通过单位面积的粒子数)等于 $v|A|^2$. 因为对于反射场来说,速率与入射的一样,所以反射场的"通量"等于 $v|B|^2$;而透射场的"通量"等于 $v'|C|^2$. 因此,反射系数和透射系数为:

$$R=\frac{v|B|^2}{v|A|^2}=\left(\frac{k-k'}{k+k}\right)^2,$$

$$T=\frac{v'|C|^2}{v|A|^2}=\frac{k'}{k}\left(\frac{2k}{k+k'}\right)^2=\frac{4kk'}{(k+k')^2}.$$

由于入射粒子束被分成反射束和透射束,所以 R 和 T 都小于 1. 读者应自己验证 $R+T=1$,这是粒子数守恒所要求的,因为入射粒子通量必须等于反射粒子通量与透射粒子通量之和.

2.5 势箱中的粒子

作为第二个例子,我们考虑一个被局限在从 $x=0$ 至 $x=a$ 的区域中运动的粒子,例如一个箱子中的一个分子. 这个分子自由地运动着,直至它碰击在箱壁上而被弹回. 对于一块金属中的自由电子,如果我们忽略电子与正离子的相互作用,而且如果势垒高度比电子动能大很多,则有类似的情况. 电子能够自由地在金属中运动,但不能从金属中逃逸.

我们可以用图 2-6 中的长方形势能曲线来表示这些物理情

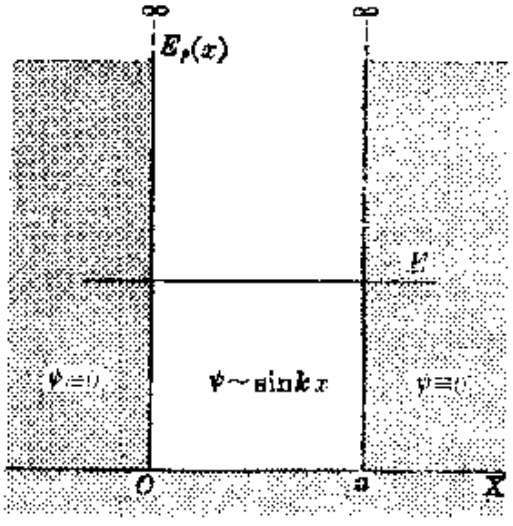


图 2-6 宽为 a 的一维势箱.

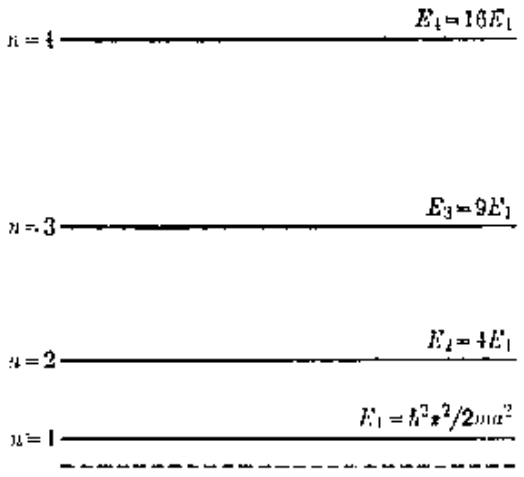


图 2-7 一维势箱的能级.

况．象图 2-3 中的势能图一样，此图是自然界中实际存在的势能的极度简化．这种简化了的势能图叫做势箱．在 $0<x<a$ 的区域中，由于粒子自由地运动，所以我们有 $E_p(x)=0$．但在 $x=0$ 和 $x=a$ 处，势能急剧地增加到无限大．这表示，在这两点上，有非常强的力作用在粒子上，迫使粒子反转它的运动方向．在这种情况下，不论 E 取什么值，粒子都不能处于 $x=0$ 的左边和 $x=a$ 的右边．（参看图 2-5 和 2.4 节中关于很大的 E_0 的讨论．）因此，在这两个区域中（$x<0$ 和 $x>a$），波函数恒等于零，即 $\psi(x)\equiv 0$．在 $0<x<a$ 的区域中，实质上就是自由粒子的问题．自由粒子的波函数的薛定谔方程是方程(2.5)．即

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+k^2\psi=0, k^2=2mE/\hbar^2.$$

由于粒子是在 $x=0$ 和 $x=a$ 之间来回运动，所以波函数（如在势阶的情况下）由方程(2.7)给出．即

$$\psi(x)=Ae^{ikx}+Be^{-ikx},$$

上式包含两个方向上的运动．边界条件要求在 $x=0$ 和 $x=a$ 处 $\psi(x)=0$．于是 $\psi(x=0)=A+B=0$，即 $B=-A$．所以

$$\psi(x)=A(e^{ikx}-e^{-ikx})=2iA\sin kx=C\sin kx,$$

式中 $C=2iA$．$x=a$ 处的边界条件给出 $\psi(x=a)=C\sin ka=0$．C 不能等于零，否则就没有波函数了，所以我们的结论是，$\sin ka=0$ 即 $ka=n\pi$，n 为整数．对 k 求解，得

$$k=n\pi/a \qquad \text{或 } p=\hbar k=n\pi\hbar/a, \tag{2.13}$$

上式给出粒子的动量 $p=\hbar k$ 的可能值①．

与方程(2.13)所给出的 k 值对应的粒子能量为

① 读者现在可能认识到，在几种不同的物理问题中所用数学方法之间非常相似，例如具有固定端的振动的弦和现在所讨论的势箱中的粒子的问题，就是这样．物理的情况改变了，但数学方法仍然相同．（这就是为什么在学习物理学之前必须掌握一些基本数学．）然而我们必须提醒读者，切勿认为数学表述形式相同，物理情况也就相同．例如，不能认为物质波与弦上的波相似．

$$E=\frac{p^2}{2m}=\frac{\hbar^2k^2}{2m}=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \qquad (2.14)$$

或者，如果 $E_1=\hbar^2\pi^2/2ma^2$ 是 $n=1$ 时的能量，则 $E=E_1$，$4E_1$，$9E_1$，……于是我们得出结论：粒子不能具有任意的能量，只能具有方程(2.14)所给出的那些值，如图 2-7 所示. 即粒子的能量是量子化的. 这是一个新的情况，因为在前面关于势阶的例子中，我们不必对能量加以任何限制.

只有某些能值是容许的这个情况，并不是这个具体问题的特点. 每当对于势能把粒子局限在一有限区域中的情况求解薛定谔方程(2.3)时，一般都有这种情况. (我们知道，在势阶的情况下，粒子不局限于有限的区域，所以能量不是量子化的.) 能量量子化是由于波函数是由势能和边界条件所决定这个事实. 满足物理问题边界条件的、可接受的波函数 $\psi(x)$，一般仅对于能量的某些值 $E_1,E_2,E_3,\cdots,E_n,\cdots$ 才存在. 因此，薛定谔方程所表示的量子力学的数学表述形式，很自然地概括了能量的量子化和一组分立的容许能级. 在我们正在分析的这个问题中，我们看到，不仅粒子的能量是量子化的，粒子的动量也是量子化的，其可能的值由方程(2.13)给出. 然而，这不是一般情况.

与方程(2.13)所给出的 k 值对应的波函数是

$$\psi_n(x)=C\sin(n\pi x/a), \qquad (2.15)$$

上式事实上与两端固定的振动弦上驻波的容许振幅函数等同. 图 2-8(a)中示出前三个能级的波函数. 图 2-8(b) 中示出这三个能级的几率密度 $|\psi_n|^2$. 读者可能还记得，为了在固定端相距为 a 的弦中存在驻波，波长 λ 必须有下列的值：

$$\frac{1}{2}\lambda=a,\ \frac{1}{2}a,\frac{1}{3}a,\cdots,\frac{1}{n}a \quad \text{即}\ \lambda=\frac{2a}{n}.$$

于是，$p=h/\lambda=nh/2a=n\pi\hbar/a$ 就是动量的可能值，这结果与方程(2.13)一致；所以能量就由方程(2.14)给出. 然而，对于较复杂

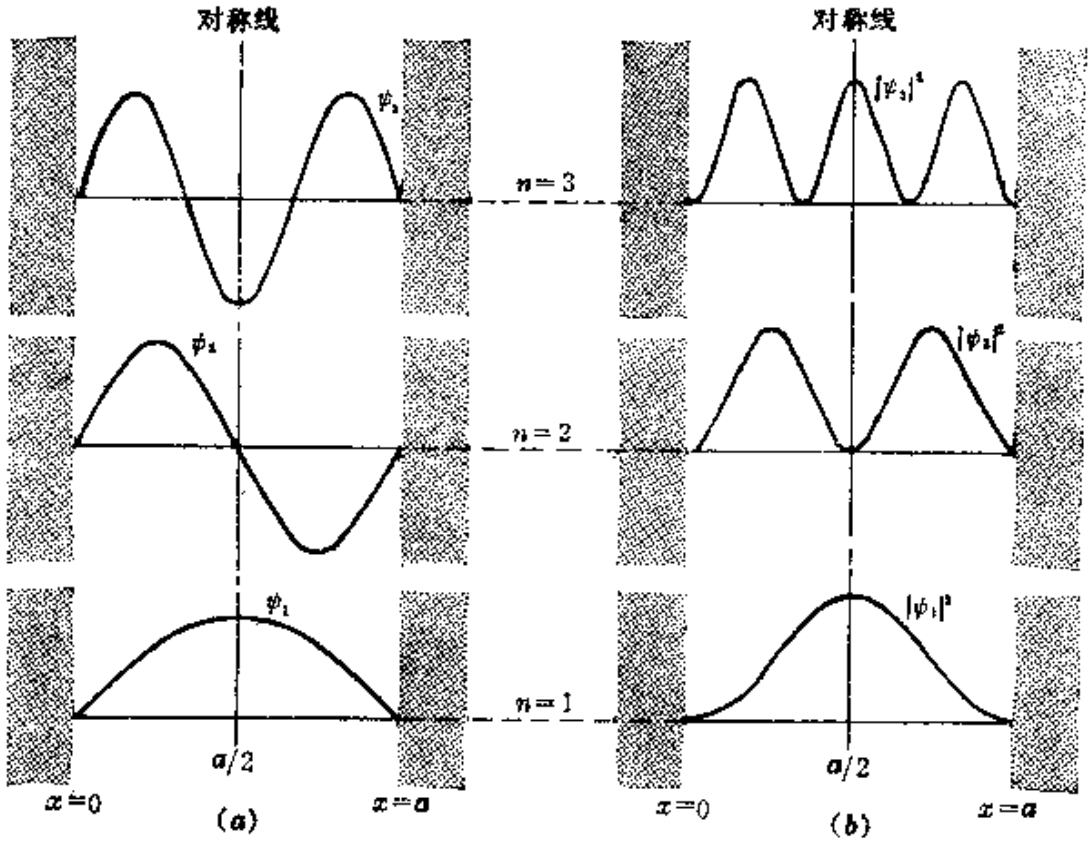


图 2-8 (a)在一势箱中的粒子的前三个波函数. (b)对应的几率密度.

的势能,这种类比就不成立,因而必须求薛定谔方程的解.

值得注意的是,势箱中粒子的最小能量为 $E_1=\hbar^2\pi^2/2\,ma^2$,并不象人们所猜测的那样等于零. 这个最小能量与测不准原理有关系. 显然,这粒子位置的不确定度为 $\Delta x\sim a$. 粒子以动量 p 来回运动;在此情况下,动量的不确定度为 $\Delta p\sim 2\,p$. 测不准原理要求 $\Delta x\Delta p\geqslant h$. 因此 $a(2\,p)\geqslant h$, 即 $p\geqslant\pi\hbar/a$, 由此得出 $E\geqslant E_1$. 有时称 E_1 为零点能. 零点能的存在,是粒子局限在有限区域中运动的所有问题的共同特点.

为了完成我们的讨论,我们将确定方程(2.15)中的常数 C. 在这情况下,归一化条件(2.2)是

$$\int_0^a|\psi_n|^2dx=1 \quad \text{即} \quad C^2\int_0^a\sin^2\frac{n\pi x}{a}dx=1,$$

因为函数的范围是从 0 到 a. 积分的值为 $\frac{1}{2}a$. 因此，$C^2\left(\frac{1}{2}a\right)=1$，即 $C=\sqrt{2/a}$. 所以，归一化波函数为

$$\psi_n(x)=\sqrt{2/a}\sin(n\pi x/a).$$

波函数的另一个重要性质是它们的正交性；即

$$\int_{\text{整个空间}}\psi_n^*\psi_{n'}dx=0,\quad n\neq n'. \tag{2.16}$$

在目前情况下，这一点可验证如下：注意 $\psi_n(x)$ 是实函数，因而 $\psi_n^*(x)\equiv\psi_n(x)$，我们可写出

$$\int_0^a\psi_n^*\psi_{n'}dx=\frac{2}{a}\int_0^a\sin\frac{n\pi x}{a}\sin\frac{n'\pi x}{a}dx$$

$$=\frac{1}{a}\int_0^a\left[\cos\frac{(n-n')\pi x}{a}-\cos\frac{(n+n')\pi x}{a}\right]dx=0,$$

这里我们曾利用 $\cos(\alpha\pm\beta)$ 的三角恒等式.

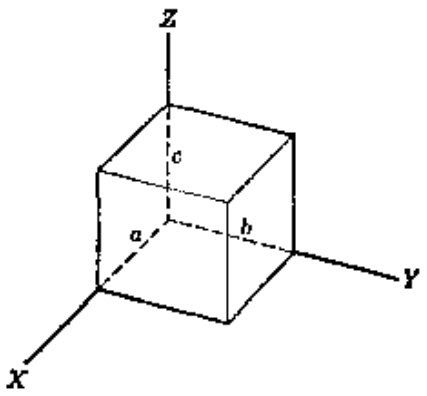


图 2-9 三维势箱.

能够证明，正交性是薛定谔方程的解的普遍性质，而不是势箱函数的特点(见 2.12 节).

例题 2.3 试求在边长为 a,b,c 的势箱内粒子的能级和波函数（图 2-9).

解：把前面的推理加以扩充，我们注意到，粒子动量的三个分量 p_x、p_y、p_z 必须满足与一维势箱的方程(2.13)类似的关系式. 这样

$$p_x=\frac{\pi\hbar n_1}{a},\quad p_y=\frac{\pi\hbar n_2}{a},\quad p_z=\frac{\pi\hbar n_3}{a}$$

式中 n_1、n_2、n_3 为整数. 因而

$$E=\frac{1}{2m}p^2=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)$$

$$=\frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_1^2}{a^2}+\frac{n_2^2}{b^2}+\frac{n_3^2}{c^2}\right). \tag{2.17}$$

上式给出一个粒子在三维势箱中的能级。将方程 (2.17) 与方程(2.15)加以比较，我们看出波函数可用下式表示：

$$\psi=C\sin\frac{n_1\pi x}{a}\sin\frac{n_2\pi y}{a}\sin\frac{n_3\pi z}{a}. \tag{2.18}$$

学生应能证实：把方程(2.18)直接代入薛定谔方程(2.9)，且令 $E_p=0$，也可得到方程(2.17)所给出的能量值，而且在势箱的 6 个面上 $\psi=0$.这个要求与一维势箱情况下所规定的要求相同。还要注意，方程(2.18)在形式上与陷获在长方空腔内的驻波的振幅函数的方程等同.

当势箱为立方体时，亦即当 $a=b=c$ 时，出现一个重要情况。在此情况下，可能的能量由下式给出：

$$E=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(n_1^2+n_2^2+n_3^2)=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}\kappa^2,$$

式中 $\kappa^2=n_1^2+n_2^2+n_3^2$，相应的波函数是

$$\psi=C\sin\frac{\pi n_1 x}{a}\sin\frac{\pi n_2 y}{a}\sin\frac{\pi n_3 z}{a}.$$

注意，能量只取决于 $\kappa^2=n_1^2+n_2^2+n_3^2$。这表示，可给出相同 κ 值的一切整数 n_1, n_2, n_3所对应的态，具有相同的能量.但是，当数字 n_1、n_2、n_3改变，而不改变 κ值时，波函数仍将改变.因此，某一能级可能和几个波函数或动力学态相联系。当发生这种情况时，就说存在简并。一个能级的简并度 (用 g 表示)，等于与该能级对应的、不同的(即独立的)波函数的数目。表 2-1 中列出一个立方势箱的前面 6 个能级的简并度，表中 $E_1=\pi^2\hbar^2/2ma^2$.

例题 2.4 对于粒子在很大的势箱中的情况，试讨论在一小能量间隔 dE 中能级的数目.

解：为简单起见，我们考虑一个边长为 a 的立方势箱.在此情况下，如我们在前一问题中所看到的，势箱中粒子的能级由下式给出：

$$E=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(n_1^2+n_2^2+n_3^2),$$

式中 n_1, n_2, n_3 为整数。我们注意到，对于小的势箱(即小的 a 值)，能级间隔宽，如图 2-10(a)所示。但对于非常大的势箱，例如容器内气体分子的情况，或金属中电子的情况，相邻能级非常靠近，几乎形成连续谱，如图 2-10 (b)

表 2-1　在一立方势箱中粒子的能级和简并度

$(E_1=\pi^2\hbar^2/2ma^2)$

能　　量	n_1、n_2、n_3 的组合	简并度，g
$3E_1$	(1,1,1)	1
$6E_1$	(2,1,1)(1,2,1)(1,1,2)	3
$9E_1$	(2,2,1)(2,1,2)(1,2,2)	3
$11E_1$	(3,1,1)(1,3,1)(1,1,3)	3
$12E_1$	(2,2,2)	1
$14E_1$	(1,2,3)(3,2,1)(2,3,1) (1,3,2)(2,1,3)(3,1,2)	6

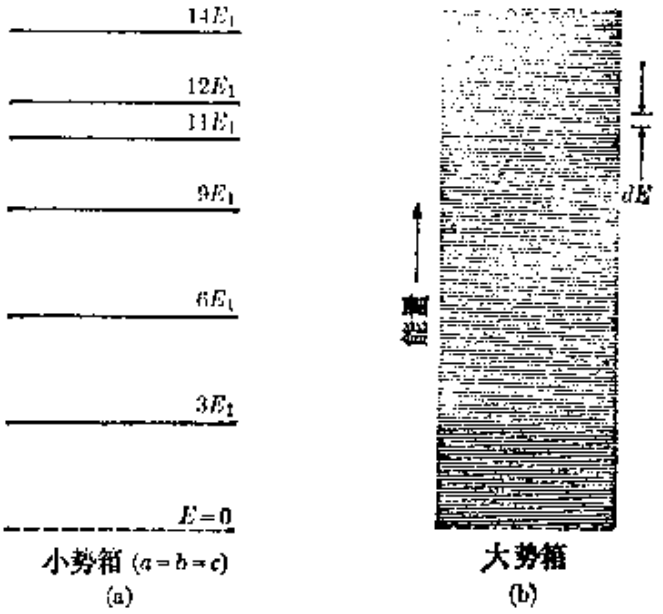


图 2-10　(a)小势箱的能级，(b)大势箱的能级。

所示。我们的问题是，在势箱非常大的情况下，怎样计算小能量范围 dE 内能级的数目。这个问题，和计算陷获在一尺寸比波长大得多的空腔中的波的振荡方式问题，非常相似。

我们采用某一表象空间的坐标 ξ，η，ζ(图 2-11)；坐标为 $\xi=n_1$，$\eta=n_2$，$\zeta=n_3$ 的每一个点都代表一个能级；在这个表象空间中，每一个点都和一个单位体积的相胞相对应。我们定义 $\kappa^2=\xi^2+\eta^2+\zeta^2$，并且说，具有正整数坐标，而且处于一半径为 κ 的球面上的点的数目，就是与能量

$$E=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}\kappa^2$$

相联系的不同态的数目。为了求出能量在零和 E 之间的态的数目 $N(E)$，我们必须求出半径为 κ 的球的一个卦限的体积，因为只有 n_1, n_2, n_3 的正值才是容许的。这样，记住 $\hbar=h/2\pi$，我们就得到

$$N(E)=\frac{1}{8}\left(\frac{4}{3}\pi\kappa^3\right)=\frac{\pi}{6}V\left(\frac{2mE}{\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2}=\frac{8\pi V}{3h^3}(2m^3)^{1/2}E^{3/2}$$

式中 $V=a^3$ 是势箱的体积。将上式微分，就得到能量在 E 和 dE 之间的态的数目

$$dN(E)=\frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3}E^{1/2}dE.$$

把上式写作 $dN(E)=g(E)dE$ 是方便的，这样，

$$g(E)=\frac{dN}{dE}=\frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3}E^{1/2} \qquad (2.19)$$

就是在能量 E 处每单位能量间隔内态的数目。图 2-12 中画出函数 $g(E)$ 的

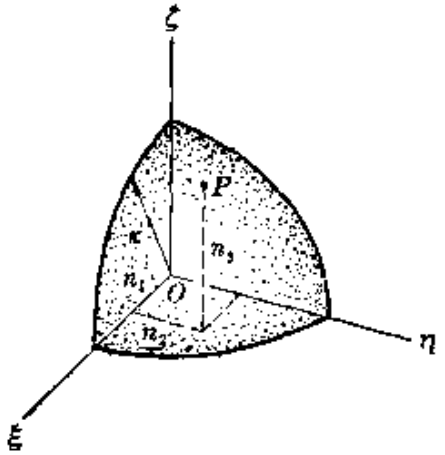


图 2-11

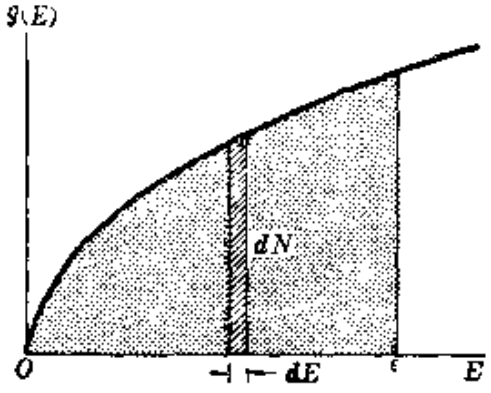


图 2-12 大立方势箱中能级的密度。

曲线。宽为 dE 的一个长条的面积给出在这个能量范围内的态的数目 $dN=g(E)dE$。从 $E=0$ 到 $E=\epsilon$，曲线下的面积给出在这个能量间隔内态的总数。在本书以后的几个习题中，将有机会利用方程(2.19)。

在某些情况下，利用 p 和 $p+dp$ 之间的动量间隔 dp 内态的数目，更为方便。我们知道，势箱内粒子的行为象自由粒子，所以有 $E=p^2/2m$。定义 $g(p)$ 使 $dN=g(p)dp=g(E)dE$，则有

$$\frac{dN}{dp}=g(p)=g(E)\frac{dE}{dp}=\frac{4\pi V}{h^3}p^2.$$

这个式子也适用于陷获在体积为 V 的空腔中的纵波的模的数目。在这种情况下，利用频率 ν 比较方便。我们知道，$p=h/\lambda$，$\nu=c/\lambda$，式中 c 为波的相速。因此，如果定义 $g(\nu)$，使 $g(\nu)d\nu=g(p)dp$，则有

$$g(\nu)=g(p)\frac{dp}{d\nu}=\frac{4\pi V}{c^3}\nu^2, \tag{2.20}$$

这是一个非常有用的关系式。

2.6 谐振子

谐振子是一个重要的物理问题。谐振子的势能为 $E_p=\frac{1}{2}kx^2$，如图 2-13 所示。这个问题提供关于分子和固体中原子振动的重要知识，因为作为一级近似，我们可以假定分子和固体中原子的相对运动是谐振动。在这情况下，薛定谔方程(2.3)变为

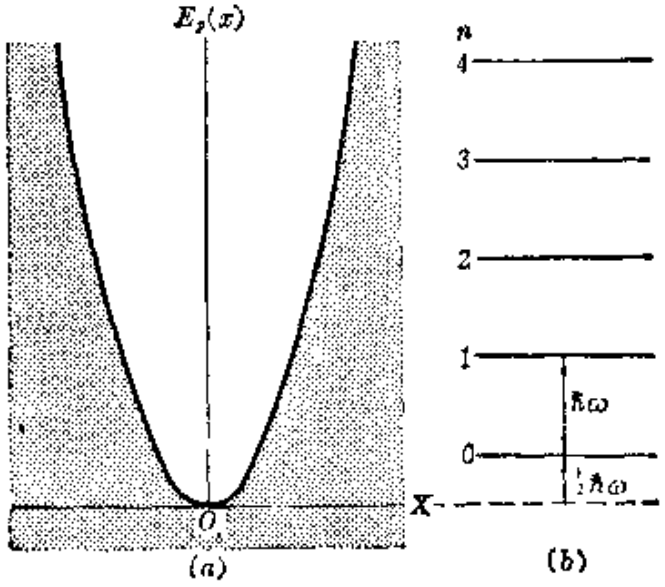


图 2-13 (a) 谐振子的势能。(b) 能级。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\psi=E\psi.$$

我们不拟正式求这方程的解，而只给出主要结果。记住 $\omega=\sqrt{k/m}$

是谐振子的角频率，我们求得定态能量的可能值为

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \tag{2.21}$$

式中 n 为零或正整数；即 $n=0,1,2,3,\cdots$；$E_n=\frac{1}{2}\hbar\omega$，$\frac{3}{2}\hbar\omega$，$\frac{5}{2}\hbar\omega$，等等．图 2-13 中的能级是等间距的，相邻两能级的间距为 $\hbar\omega$(即 $h\nu$，因为 $\hbar=h/2\pi$，$\omega=2\pi\nu$)．

一个重要结果是，谐振子的最小能量是 $\frac{1}{2}\hbar\omega$ 或 $\frac{1}{2}h\nu$．这能量叫做振子的零点能．这个结果，跟势箱情况下的类似结果一样，是和测不准原理密切联系着的．经典的最小能量对应于势能曲线底部的 O 点．但是，在这一点，我们有 $x=0$，$p=0$．因为在此情况下不会有振动，所以我们就会同时地而且绝对准确地知道粒子的位置和动量．这将违反测不准原理．因此，第一个能级，即基态，应该是测不准原理所允许的最低能级．为了了解这一点，我们注意到，对于这个特殊能级，振荡的幅度 x_0 非常小，因而我们可以令 $x_0\sim\frac{1}{2}\Delta x$．动量变化的幅度 p_0 也非常小，我们可以令 $p_0\sim\frac{1}{2}\Delta p$．振幅为 x_0 的经典振子的能量为 $E=\frac{1}{2}m\omega^2x_0^2$，注意 $p_0=m\omega x_0$，则有

$$\begin{aligned}E&=\frac{1}{2}m\omega^2x_0^2=\frac{1}{2}\omega(x_0)(m\omega x_0)\\&=\frac{1}{2}\omega x_0\,p_0\sim\frac{1}{8}\omega\Delta x\Delta p\sim\frac{1}{8}h\omega\sim\frac{1}{2}\hbar\omega.\end{aligned}$$

这里将不给出简谐振子波函数的一般表达式(见习题 2.16)．表 2-2 中列出最初几个波函数，其中 ψ_0 对应于基态．图 2-14 中示出这些函数的曲线．应注意，在振荡的经典界限处(每一情况下都用短竖线标明)，曲线并不急剧地下降到零，而是延伸到界限之

表 2-2 谐振子的波函数（$\alpha^2=m\omega/\hbar$）

n		$\psi_n(x)$
0	$\frac{1}{2}\hbar\omega$	$\psi_0(x)=(\alpha/\sqrt{\pi})^{1/2}e^{-\alpha^2x^2/2}$
1	$\frac{3}{2}\hbar\omega$	$\psi_1(x)=(\alpha/2\sqrt{\pi})^{1/2}2\,\alpha x e^{-\alpha^2x^2/2}$
2	$\frac{5}{2}\hbar\omega$	$\psi_2(x)=(\alpha/8\sqrt{\pi})^{1/2}(4\,\alpha^2x^2-2)e^{-\alpha^2x^2/2}$
3	$\frac{7}{2}\hbar\omega$	$\psi_3(x)=(\alpha/48\sqrt{\pi})^{1/2}(8\alpha^3x^3-12\alpha x)e^{-\alpha^2x^2/2}$

外，不过，它们减小得非常快，如同我们在 2.4 节中当 $E<E_0$ 时对于势阶所看到的情况（图 2-4）. 这表示，在量子力学中，一个振子的振幅，不象在经典力学中那样是明确地规定的. 在量子力学中，在一特定时刻，粒子可以在这样一个区域中找到，在这区域中，按照经典力学中较严格的表述形式，粒子的运动被认为是不可能的. 然而，有许多实验支持量子力学结论.（以后我们将讨论它们.）图 2-15 中示出对应于图 2-14 中的波函数的几率密度 $P=$

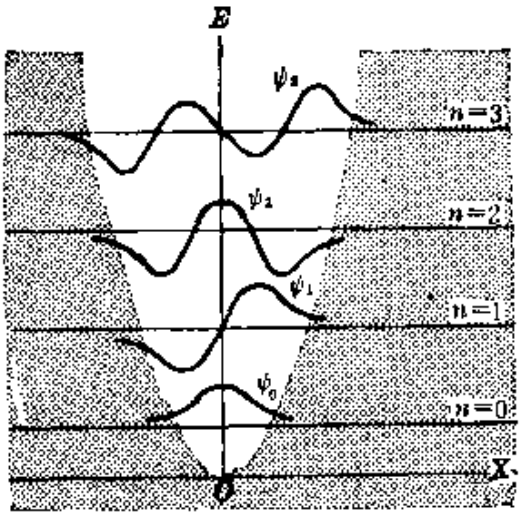


图 2-14 与谐振子前四个能级对应的波函数.

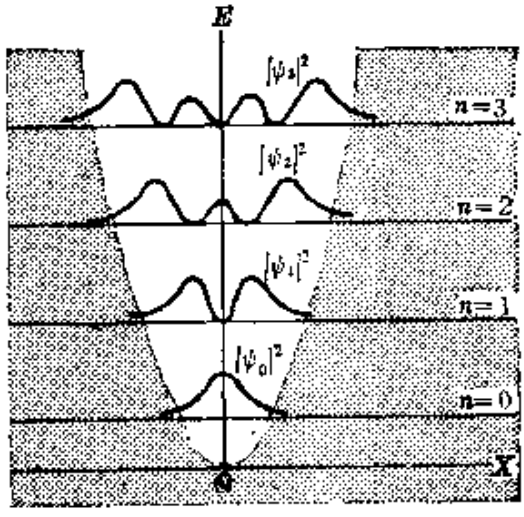


图 2-15 与谐振子前四个能级对应的几率密度.

$|\psi(x)|^2$. 应注意，虽然在振荡的经典范围之外观察到粒子的几率是有限的，但粒子主要局限在经典区域内.

迄今我们讨论了线型振子，即一维振子. 在三维的普遍情况下，例如在固体中一个原子的情况下，能级由下式给出

$$E_n=\left(n+\frac{3}{2}\right)\hbar\omega. \tag{2.22}$$

唯一的差别是，在三维情况下零点能等于$\frac{3}{2}\hbar\omega$，而不是$\frac{1}{2}\hbar\omega$，因为我们必须把沿X、Y、Z轴的振荡的零点能(每一个坐标的零点能都是$\frac{1}{2}\hbar\omega$)加起来.

例题 2.5 讨论图 2-16 所示势能(叫做势阱)的可能的定态. 此势能被规定为：$|x|\leqslant a/2$时，$E_p=-E_0$；$|x|>a/2$时，$E_p=0$. 这种形式的势能有很多重要的应用，特别是在研究所谓有限作用程力时；即在距离大于某值(作用程)之处，作用力可忽略不计；这表示在此作用程之外，势能不变. 这种情况看来适用于核力.

解：这个问题相当于相距为a的两个镜象势阶；按经典力学的说法，当能量E为负时(即$E<0$时)，粒子应局限在阱内；即粒子应停留在$x=-a/2$和$x=+a/2$之间. 但是，根据前面的例子，我们猜测在量子力学中情况并非这样. 对于区域(Ⅰ)，在这里$-a/2\leqslant x\leqslant+a/2$，势能是恒定的，粒子基本上是自由的，不过被约束而作往返的运动. 因此，它的振幅$\psi_1(x)$也必然是(2.7)那种类型的谐函数. 在禁区(Ⅱ)和(Ⅲ)中，场振幅$\psi_2(x)$和$\psi_3(x)$必须按指数规律衰减，如图 2-4 中关于单个势阶的情况. 因此，用来获得图 2-4 的波函数的边界条件，必须应用两次，一次在$x=-a/2$处，一次在$x=+a/2$处. 由于我们加上了两组边界条件，所以仅对某些能量值，这些条件才能满足. 因此，在一势阱中，粒子的能量E是量子化的. E的可能值不能表示成闭合形式，不拟在这里给出(对于一个类似的情况，见例题 2.6). 能级的数目是有限的，只有 1 个，或者 2 个，或者 3 个，等等，依阱深E_0和阱宽a而定. 就是说，在$E_0a^2<\pi^2\hbar^2/2m$的情况下，只有一个可能的能级；对于

$$\pi^2\hbar^2/2m<E_0a^2<4\pi^2\hbar^2/2m,$$

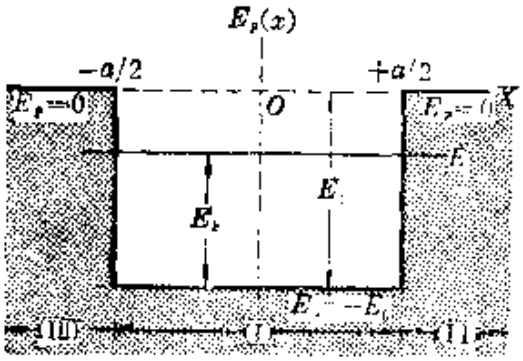


图 2-16　宽为 a、深为 E_0 的一维矩形势阱.

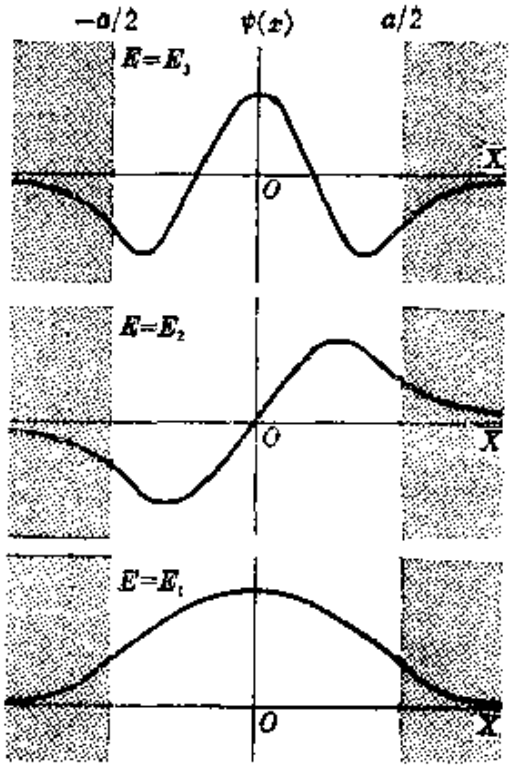


图 2-17　一维势阱中的前三个波函数.

有两个能级；对于

$$4\pi^2\hbar^2/2m<E_0a^2<9\pi^2\hbar^2/2m,$$

有三个能级，依此类推.

图 2-17 示出在有三个容许能级的情况下，基态和前两个受激态的波函数. 注意这些波函数与谐振子波函数的相似性. 学生应画出和这些态对应的几率密度 $P=|\psi|^2$；关于 $E>E_0$ 的情况，也留给学生自己思考并画出波函数和几率密度. 在这种情况下，所有的能值都是可允许的，因而能量不是量子化的.

2.7　能级和波函数的一般情况

势阶、势箱、谐振子和势阱的讨论披露了定态和波函数的一般性质. 图 2-18(a)示出的势能 $E_p(x)$，类似于在有心力场问题或双原子分子中的情况. 在很大的 x 值处，势能基本上不变，取其值为零(通常都采取这种规定). 当距离减小时，势能也减小，表示

作用力为吸引力．在M处势能有极小值，并等于$-E_0$；对应的离开O点的距离r_0为经典的平衡间距．当距离进一步减小时，势能迅速增加，表示作用力为推斥力．

当能量为负时，从经典力学来看，粒子的运动是束缚的．例如，当粒子具有能量E时，经典运动是在A和B之间的振荡．这两个点叫做经典振荡界限．对于正能量($E>0$)，例如E'，一个从右边来的粒子到达C点时，将被停止下来，并反跳而退到无限远处．因此，称点C为经典转折点．

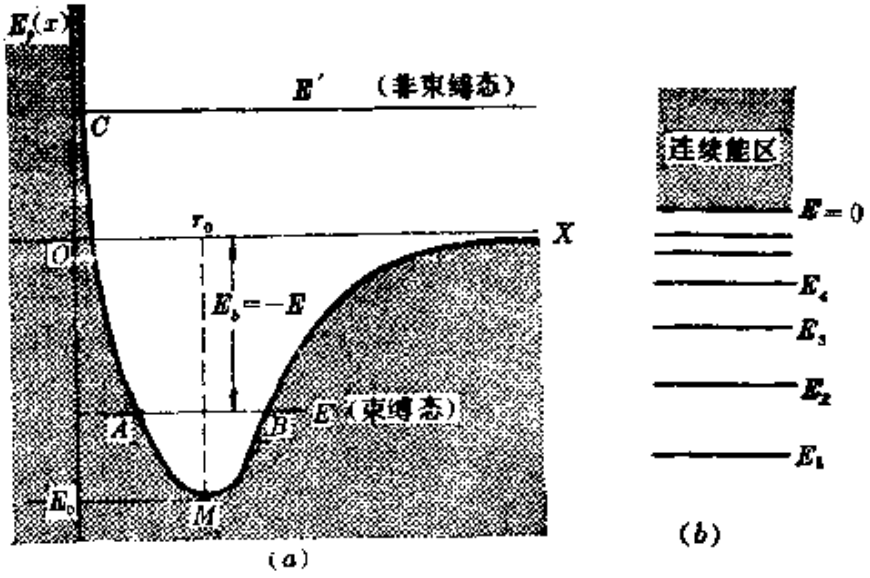


图 2-18 (a) 一般的势能曲线，对应于在小x值处推斥力很强；在大x值处，相互作用可忽略不计．(b) 对应于(a) 中所示势能的能级．

在量子力学中，描述基本上相同，但出现某些新特点：(a) 仅对某些负能量出现束缚态，所以，对于$E<0$，存在着能级或态的分立谱．所以是这样，因为对于$E<0$，运动在经典振荡的两个界限处受到限制，这样就给波函数加上了两个边界条件．因此，薛定谔方程的适当解仅对于某些能量才存在．这和我们在例如势箱情况下看到的情况相同．(b) 对于所有的正能量，存在着非束缚态；

在此情况下，我们说，对于$E>0$，存在着能级(或态)的连续谱．这是因为，当$E>0$时，运动仅在某一点(即经典回转点)受到限制．所以只需满足一个边界条件．于是，就有充分的灵活性来求解含有一个任意常数(即能量)的薛定谔方程．这个情况在讨论势阶时出现过．从物理方面看，出现这种情况，是因为当粒子在很大距离处时，我们总能够任意地规定它的能量，例如，当一个带电粒子在一装置中被加速并被投射到一靶核上时，或者当气体中一个原子与另一原子碰撞时，就是这样．(图 2-18 b 中概略地示出分立的和连续的能谱)．但是，在图 2-13 所示谐振子的情况下，就没有连续能谱，所有的能级都是分立的．

当粒子处于负能量E的束缚态时，把粒子移至非常大的距离处所必须供给它的最小能量为$E_b=-E$．这个能量叫做这个粒子在那个态中的结合能．(有时，当我们指的是双原子分子的基态时，就称它为离解能．因为离解能是当分子处于基态时把两个原子分开所需的最小能量．对于原子或分子中一个电子来说，我们称这能量为电离能．)

当$E<0$时，波函数与谐振子的相似，不过它们的准确形状取决于势能$E_p(x)$的形状．图 2-19 中示出分立谱(束缚态)的一个负能级($E<0$)的波函数，和连续谱(非束缚态)的一个正能级($E>0$)的波函数．在这两种情况下，波函数都延伸到运动的经典界限之外，但在这些界限之外，波函数都非常迅速地减小．当x很大时，正能量即非束缚态的波函数与自由粒子的波函数相似，并具有方程(2.7)所给出的渐近形式：

$$\psi(x)\underset{x\to\infty}{\longrightarrow}Ae^{ikx}+Be^{-ikx},$$

因为它必须既表示入射的粒子，也表示出去的即反射的粒子．

例题 2.6 试讨论图 2-20 中曲线所示势能的能级和波函数．在$x=0$处势能变为无限大．对于$0<x<a$，势能具有恒定值$E=-E_1$；对于$x>a$，势能为零．这样，这曲线就是图 2-18 的势能曲线的"方形"理想化．

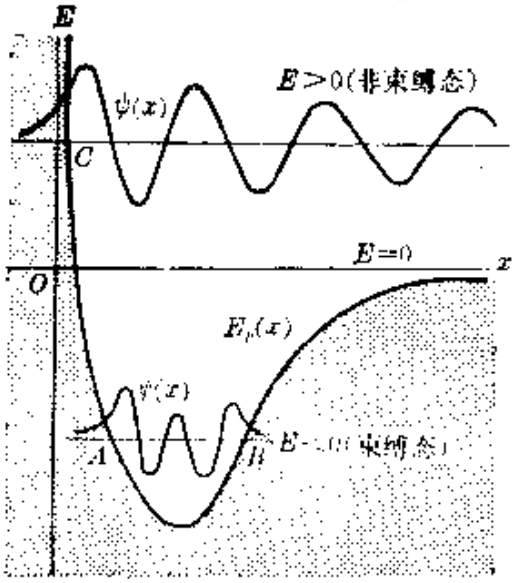


图 2-19　与图 2-18(a)所示势能对应的束缚态和非束缚态的波函数的形状。

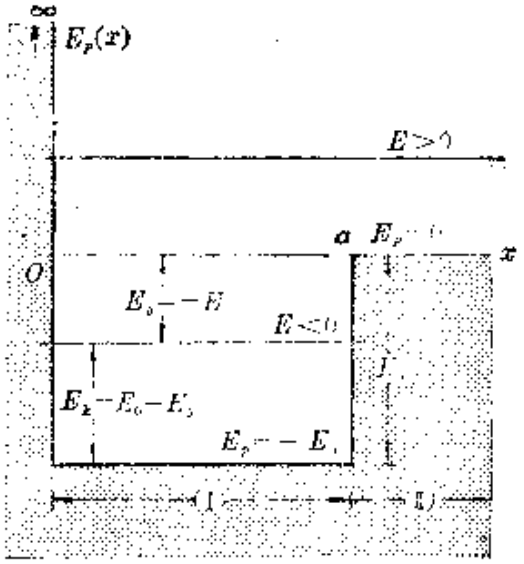


图 2-20　在 $x=0$ 处受势壁限制的矩形势阱。

解：首先考虑$E<0$的情况，这情况对应于束缚态。在此情况下，粒子被迫在$x=0$和 $x=a$ 之间的区域内[即区域(Ⅰ)]作经典力学的运动。能量$E_0=-E$就是离解能或结合能；即把粒子从势阱中移出所需的最小能量。由于在区域(Ⅰ)中$E_p(x)=-E_0$，所以在此区域中薛定谔方程(2.3)变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}-E_0\psi=E\psi \quad 或 \quad \frac{d^2\psi}{dx^2}+k_1^2\psi=0,$$

式中 $k_1^2=2m(E_0+E)/\hbar^2=2m(E_0-E_b)/\hbar^2$，$p_i=\hbar k_i$ 是在阱内的动量。这个方程的解由方程(2.7)给出，即

$$\psi_1(x)=Ae^{ik_1x}+Be^{-ik_1x},$$

根据前面讲过的势箱情况，我们必须要求在 $x=0$ 处 $\psi_1=0$；即 $A+B=0$，或 $B=-A$。因而

$$\psi_1(x)=A(e^{ik_1x}-e^{-ik_1x})=C\sin k_1x,$$

式中 $C=2iA$。在 $x>a$ 的区域(Ⅱ)中，$E_p(x)=0$，薛定谔方程变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}=E\psi \quad 或 \quad \frac{d^2\psi}{dx^2}-\alpha^2\psi=0,$$

式中　　$\alpha^2=-2mE/\hbar^2=2mE_b/\hbar^2$.

回顾 2.4 节中关于势阶的讨论，可知这个方程的解为

$$\psi_2(x)=De^{-\alpha x}.$$

其次，我们必须满足波函数在 $x=a$ 处的连续性条件，即

$$\psi_1=\psi_2 \quad 和 \quad d\psi_1/dx=d\psi_2/dx.$$

由此得到

$$C\sin k_1a=De^{-\alpha a} \text{ 和 } k_1C\cos k_1a=-\alpha De^{-\alpha a}.$$

上面两个方程相除，以消去常数 C 和 D，得到

$$k_1\cot k_1a=-\alpha, \tag{2.23}$$

或者，将 k_1 和 α 的表达式代入上式，得到

$$[2m(E_0-E_b)/\hbar]^{1/2}\cot[2m(E_0-E_b)/\hbar]^{1/2}a=-[2mE_b/\hbar]^{1/2}$$

在这方程中，唯一的迄今仍为任意的量，是能量 E_b. 因此，这方程表示势阱内可能的能级的条件. 然而，由于它是一个超越方程，很难象在势箱情况下那样，得到闭合形式的 E_b. 这情况和以前对于方势阱（例题 2.5）所描述的情况非常相似. 例如，依阱深 E_0 而定：可以没有，或者有 1 个，2 个，等等可能的能级，可以证明，如果 $E_0a^2<\pi^2\hbar^2/8m$，就没有束缚态；如果 $\pi^2\hbar^2/8m<E_0a^2<9\pi^2\hbar^2/8m$，就只有 1 个束缚态；如果 $9\pi^2\hbar^2/8m<E_0a^2<25\pi^2\hbar^2/8m$，就有两个束缚态，依此类推. 因而束缚能级的数目取决于乘积 E_0a^2 的值，即取决于能量×(阱宽)^2.

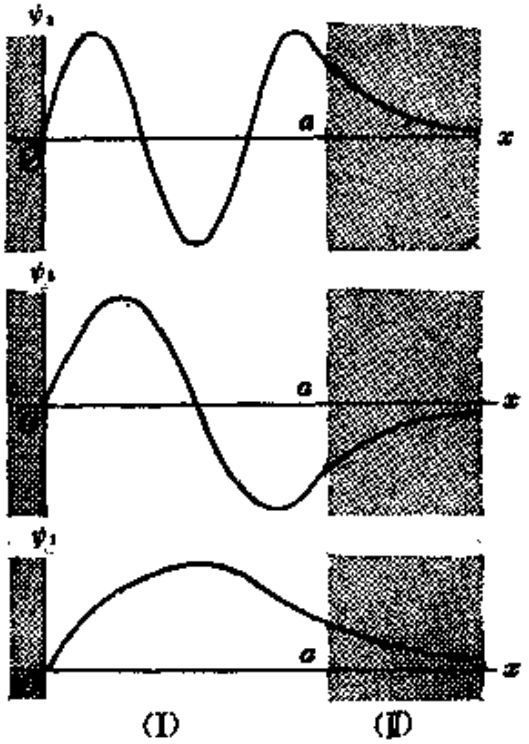


图 2-21　与图 2-20 中的势阱对应的波函数.

图 2-21 中示出有三个束缚态的情况下的波函数. 读者应将这些波函数

与图 2-18 所示势能的波函数加以比较. 这样,这个比较简单的例子,可能有助于读者更好地了解我们关于图 2-18 所示的更符合实际情况的势能的讨论.

其次讨论正能态(即 $E>0$ 的情况). 我们注意到,正能态不对应于束缚态,因为现在一个粒子能在 $x=0$ 和 $x=\infty$ 之间运动. 再次利用 $k_i^2=2m(E_0+E)/\hbar^2$,因而 $p_i=\hbar k_i$ 是粒子在势阱内的动量,我们可以象前面那样写出 $x<a$ 的解;即

$$\psi_1(x)=C\sin k_i x.$$

$x>a$, $E_p=0$ 时,薛定谔方程变为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}=E\psi \quad 或 \quad \frac{d^2\psi}{dx^2}+k^2\psi=0,$$

式中 $k^2=2mE/\hbar^2$, $p=\hbar k$ 是在势阱外的自由粒子动量.这方程的解属于方程(2.7)那种类型.然而,在这情况下把它写作下列的等效形式①,就更方便.

$$\psi_2(x)=D\sin(kx+\delta).$$

δ 叫做相移;立刻就要说明它的物理意义. 应用波函数在 $x=a$ 处的连续性条件,得到

$$k_i\cot k_i a=k\cot(ka+\delta). \tag{2.24}$$

这个方程不同于方程(2.23)之处在于包含一个任意常数 δ,即相移. 这样,对于任意能量 E(或动量 $\hbar k$),我们总能够适当选择相移 δ 而满足方程(2.24);所以,如所预料,正能谱是连续的.

我们能够按下述方式来理解相移的起源. 如果势能属于图 2-5 所示那种类型,而且在图 2-22 (a)中把它的方向反过来,则波函数就是 $\psi\sim\sin kx\sim e^{ikx}-e^{-ikx}$,它包含入射粒子束和反射粒子束,其波长都是 $\lambda=2\pi/k$. 但是,当我们引进势阱时(图 2-22 b),波函数在区域 $0\leqslant x\leqslant a$ 中畸变,因而,虽然在 $x>a$ 处波长仍为 $2\pi/k$,但曲线 $\sin kx$ 必须沿 X 轴移动一个距离 δ/k,这样它

---

① 可以看出,这两种形式是等效的,因为我们知道

$$e^{\pm ikx}=\cos kx\pm i\sin kx.$$

于是

$$\psi=Ae^{ikx}+Be^{-ikx}=(A+B)\cos kx+i(A-B)\sin kx$$
$$=C\sin(kx+\delta)$$

式中

$$\tan\delta=(A+B)/i(A-B).$$

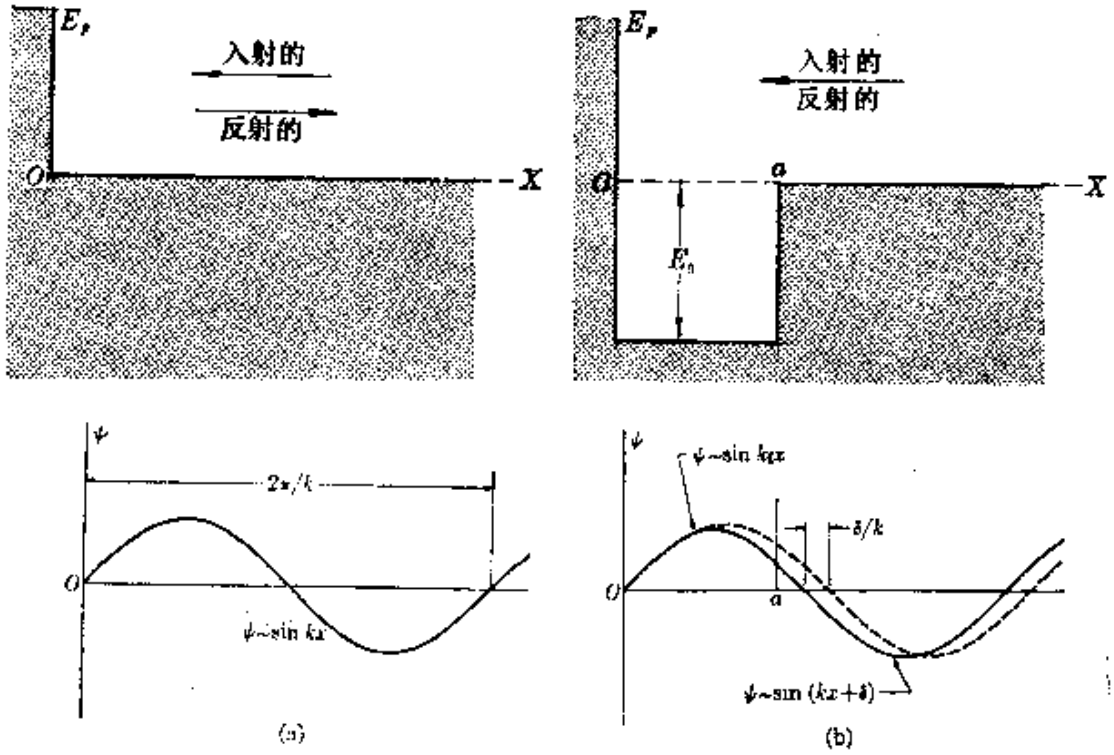


图 2-22　相移的起源.

才在 $x=a$ 处同势阱内的波函数(它有不同的波长 $\lambda_i=2\pi/k_i$)滑顺地连接起来. 换句话说,$x=0$ 和 $x=a$ 之间的势能的局部改变,会影响整个波函数. 在 $x>a$ 处,这用相移 δ 来表示.

2.8　势垒穿透

波函数可延伸到运动的经典界限之外这一事实,引起一种重要现象,叫做势垒穿透. 我们考虑图 2-23 所示的势. 它由两个势阶组成,这两个势阶的次序与图 2-16 的势阱中的相反. 我们称它为势垒. 和前面一样,我们分别考虑 $E<E_0$ 和 $E>E_0$ 的两种情况. 如在 2.4 节中讨论过的那样,经典力学要求一个从左边来的、具有能量 $E<E_0$ 的粒子,应在 $x=0$ 处被反射. 但是当我们根据量子力学、通过对区域(Ⅰ)、(Ⅱ)和(Ⅲ)求解薛定谔方程来考虑这个问题时,就发现波函数一般具有图 2-24 所示的形式. 它的三个组分具有如下形式:

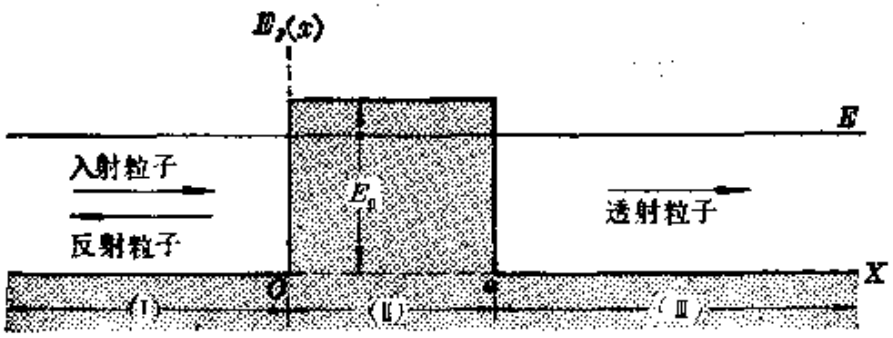


图 2-23　宽为 a、高为 E_0 的矩形势垒.

$$\psi_1=Ae^{ikx}+Be^{-ikx},\psi_2=Ce^{\alpha x}+De^{-\alpha x},\psi_3=A'e^{ikx}$$

式中 k 和 α 与 2.4 节中相同；即 $k^2=2mE/\hbar^2$，$\alpha^2=2m(E_0-E)/\hbar^2$. 和前面讲过的情况一样，波函数 ψ_1 包含入射粒子和反射粒子；ψ_2 按指数规律减弱，但它还必须包括正指数项，这是因为，势垒只延伸到 $x=a$，所以不一定要象在势阶情况下那样，把正指数项排除在外. 因为 ψ_2 在 $x=a$ 处还不等于零，波函数延伸到区域(Ⅲ)中，具有振荡形式 ψ_3；ψ_3 代表透射粒子，其能量与入射粒子相同，但其振幅 A' 一般不同于 A. 既然 ψ_3 不等于零，在区域(Ⅲ)中找到粒子的几率就是有限的. 换句话说，即使一个粒子的动能小于势垒高度，它也有可能通过势垒.

当 $E>E_0$ 时，此过程的经典描述表明，所有的粒子都应越过

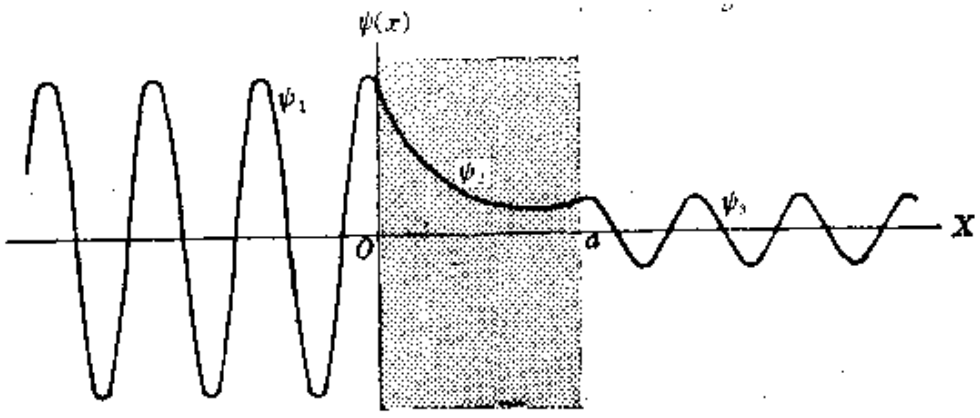


图 2-24　当粒子能量小于势垒高度时，与图 2-23 的势垒对应的波函数.

势垒而达到右边．但是，在量子力学中，有一些粒子在 $x=0$ 和 $x=a$ 处被反射，其原因与势阶的情况相同．因而在这三个区域中的波函数为

$$\psi_1=Ae^{ikx}+Be^{-ikx},\psi_2=Ce^{ik'x}+De^{-ik'x},\psi_3=A'e^{ikx}$$

式中 $k'^2=2m(E-E_0)/\hbar^2$，$\hbar k'$ 是当粒子正在越过势垒时的动量．

对于 $E<E_0$ 和 $E>E_0$ 这两种情况，应用 $x=0$ 和 $x=a$ 处的边界条件，能够把系数 B、C、D 和 A' 通过 A 来表示．势垒的透明度被规定为 $T=|A'|^2/|A|^2$．T 随能量 E 而改变，如图 2-25 所示．注意，在 $E>E_0$ 的情况下，对于某些 E/E_0 值，透射是完全的($T=1$)．与这些值对应的粒子波长（当它正在通过势垒时）$\lambda'=2\pi/k'$，等于 $2a$ 的倍数．这被看作共振效应．

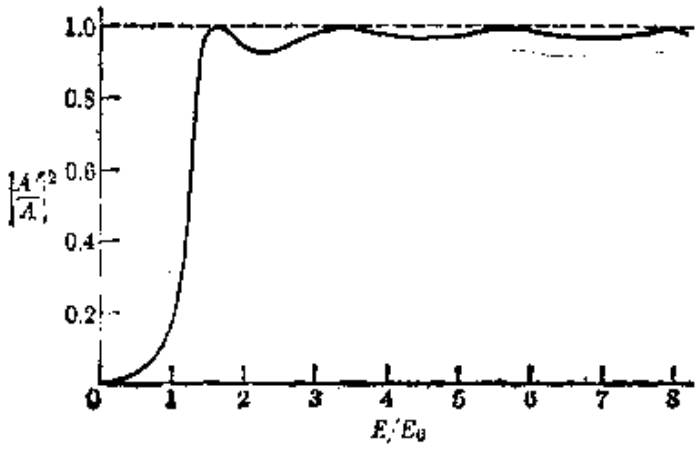


图 2-25　矩形势垒的透射系数．

图 2-26 中示出更普遍的情况．根据经典力学，如果粒子具有能量 E，则它能够在 A 和 B 之间或者 C 和 D 之间运动．如果这个粒子开初是在 A 和 B 之间，则它永远也不会在 C 和 D 之间被找到，反之亦然．但是，在量子力学中，逻辑又不同了．当我们对于这个势来解薛定谔方程时，可得到图 2-27 所示的波函数．根据前面的例子，我们可以预期，波函数在 A 和 B 之间是振荡的，而在

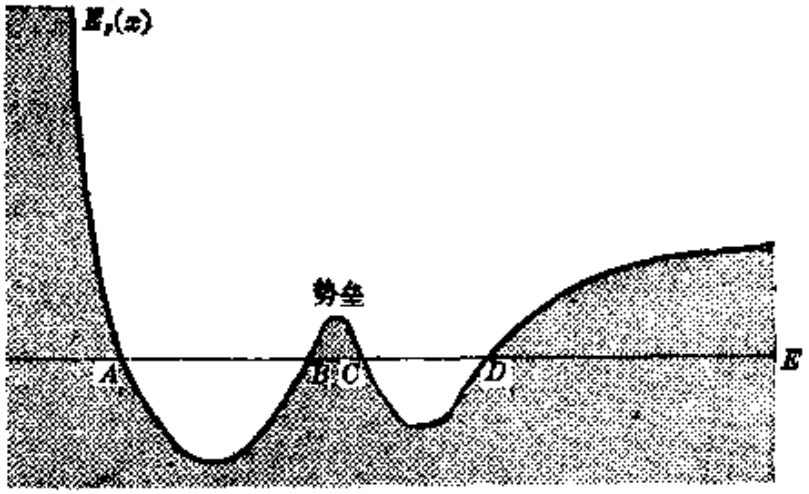


图 2-26　势垒的一般情况.

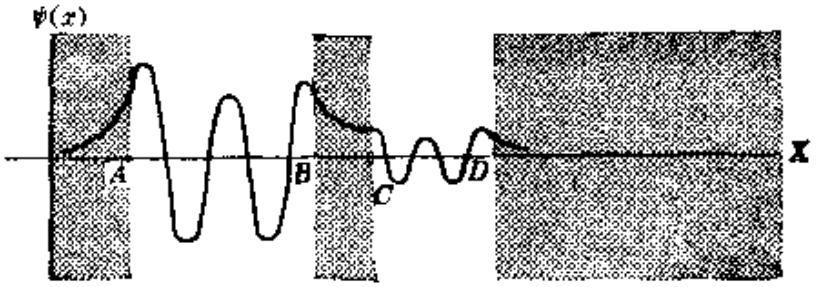


图 2-27　在势垒的一般情况下波函数的形状.

B 的右边，它必须按指数规律变化. 然而，在 C 点波函数仍有有限值. C 和 D 之间是经典力学所容许的区域，在这里波函数又变为振荡的. 在 D 的右边，波函数再一次按指数规律减小. 因此，我们得到下述结论：这个粒子在 A 和 B 之间，或者在 C 和 D 之间被找到的几率都是有限的. 换句话说，如果这粒子开初是在 A 和 B 之间，则在以后某个时刻，它可能在 C 和 D 之间，反之亦然. 为了使这情况能够发生，这粒子必须穿透 B 和 C 之间的势垒.

势垒穿透在经典力学中没有类似情况，因为它对应于粒子具有负动能或虚动量的情况. 但在量子力学中，这不应引起任何困难，因为在原子范围内，我们不必坚持使用经典力学的逻辑. 在许多情况下都观察到势垒穿透，我们将讨论其中两种情况.

氨分子 NH_3 是一个棱锥体，N 原子在它的顶点，三个 H 原子在基底，如图 2-28 (a)所示. 显然，N 原子可处在棱锥体基底两侧的两个对称平衡位置 N 和 N' 任一之上. 由于 N 和 N' 都必须是

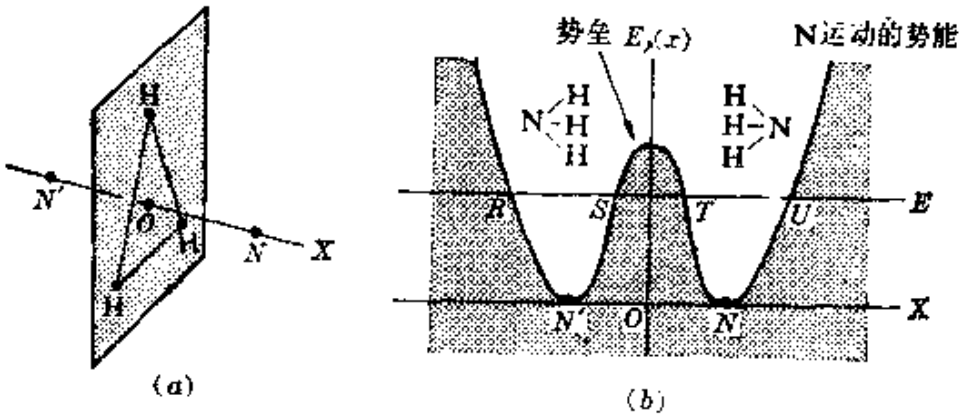


图 2-28 (a)氨分子中 N 原子的反转运动. (b)反转运动的势能.

平衡位置，所以 N原子沿棱锥体轴运动的势能必须有两个极小值，并具有图 2-28 (b)所示的对称形状，在 N 和 N' 之间有一势垒. 如果 N 原子开初在 N 处，则它可能最终通过势垒漏出，而出现在 N'. 如果这种运动的能量小于势垒高度，如图中的能级 E 所示，则 N 原子的运动由两种组成. 一种是在 R 和 S 之间或 T 和 U 之间的振荡运动(依粒子处在基底平面的哪一侧而定)；另一种是在两个经典区域之间的、通过势垒的、缓慢得多的振荡运动. 对于 NH_3 的基态，这第二种运动的频率为 2.3786×10^{10} Hz. 利用原子钟来规定时间标准时，我们用的就是第二种运动.

作为另一个例子，我们考虑金属中的电子. 它们的势能如图 2-29 (a)所示，如果最高能级上的一个电子要从金属中逸出，供给它的能量至少必须等于 ϕ_0. 可以通过将金属加热或者吸收一个光子(如在光电效应中)而提供这个能量. 但是，如果施加一外电场，其电势如图 2-29 (b) 中的虚直线所示，电子也能从金属中逃逸. 图 2-29 (b)中的实线表示总势能，它相当于一个势垒. 金属

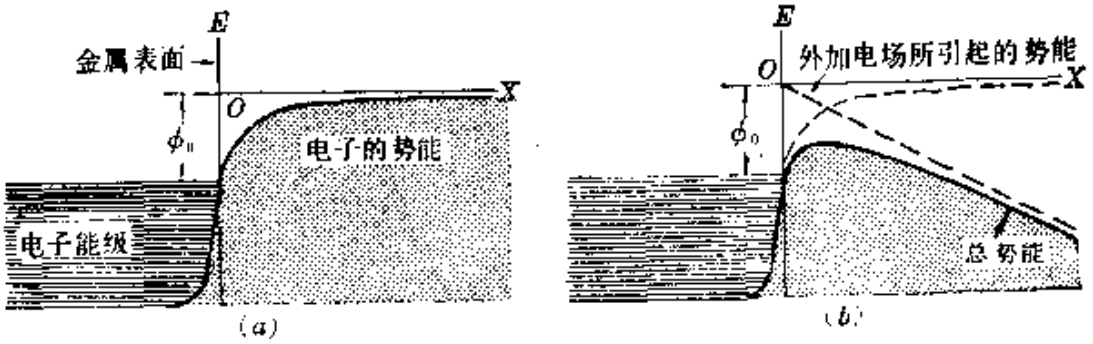


图 2-29 (a)没有加外电场时,金属中电子的势能. (b)施加一外电场时电子的总势能.

中能量最大的电子能够通过势垒而漏出，从而导致所谓场致电子发射. 在第 8.3 节中我们将讨论另一种势垒穿透效应，即原子核的 α 粒子发射.

例题 2.7 试分析 NH_3 分子中氮原子的反转运动的波函数和能级.

解：为了说明从波函数的定性分析中能够得到多少知识，我们现在更详细地讨论一下 NH_3 分子中氮原子的反转运动. 图 2-30 中重新画出图 2-28 (b)中的势能曲线. 我们把这个势能看作好象是简谐振子的势能，不过在它的中央有一隆起部分，即势垒. 这中央势垒对粒子运动的影响是一微扰效应，主要是在粒子通过中央时发生的. 如前面所指出的，这种效应(对于能量 E 小于势垒高度的粒子而言)是减少在中央区域找到粒子的几率. 用量子力学的语言来说，就是：这势垒使谐振子势能的波函数在中央区发生畸变，使中央区波函数的幅度减小. 图 2-31 中的虚线示出无中央势垒时谐振子势能的前四个波函数. 当把中央势垒的效应加以考虑之后，实际的波函数如实线所示. 图 2-32 中示出对应的几率密度 $|\psi(x)|^2$.

对这些几率密度的分析表明，$|\psi_0|^2$ 与 $|\psi_1|^2$ 几乎等同. 主要差别在于，就势垒内找到粒子的几率来说，$|\psi_0|^2$ 所代表的几率稍大于 $|\psi_1|^2$. 因此，对应的定态的能量 E_0 和 E_1 必然差不多相等. $|\psi_2|^2$ 和 $|\psi_3|^2$ 也相似，不过这两个波函数的相似性比 ψ_0 和 ψ_1 稍差. 因此，能级 E_2 和 E_3 也必然很靠近，但不如 E_0 和 E_1 那样靠得近. 然而，当能量大于中央势垒高度时(如图 2-30 中的 E')，势垒的阻碍效应就大大减小，波函数和能级基本上与谐振子的相

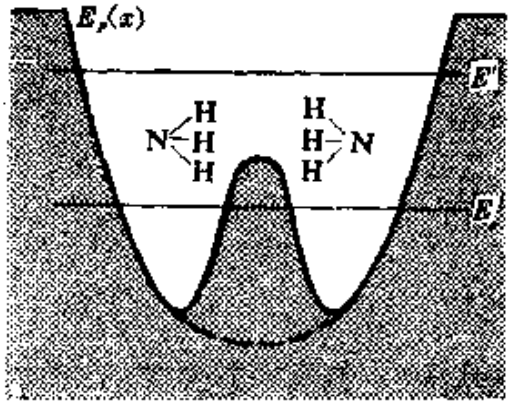


图 2-30　NH_3 中反转运动的势能.

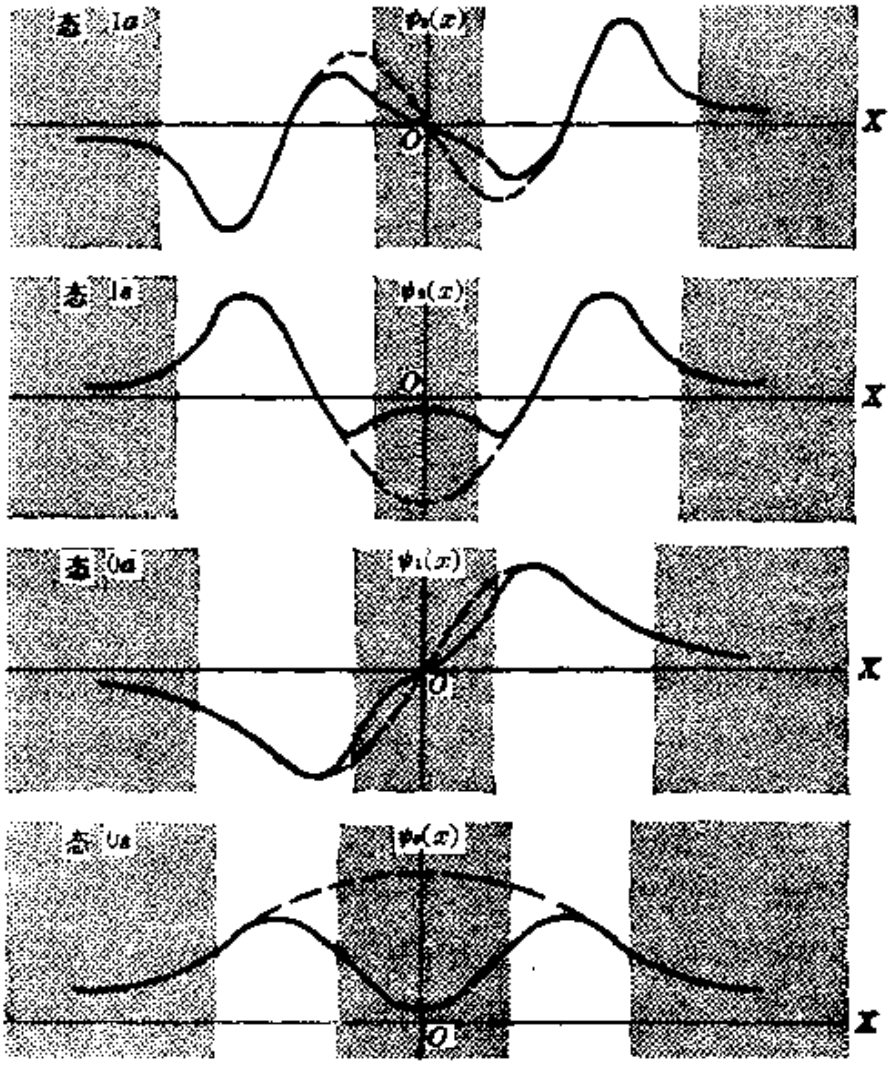


图 2-31　NH_3 中反转运动的四个最低能级的波函数.

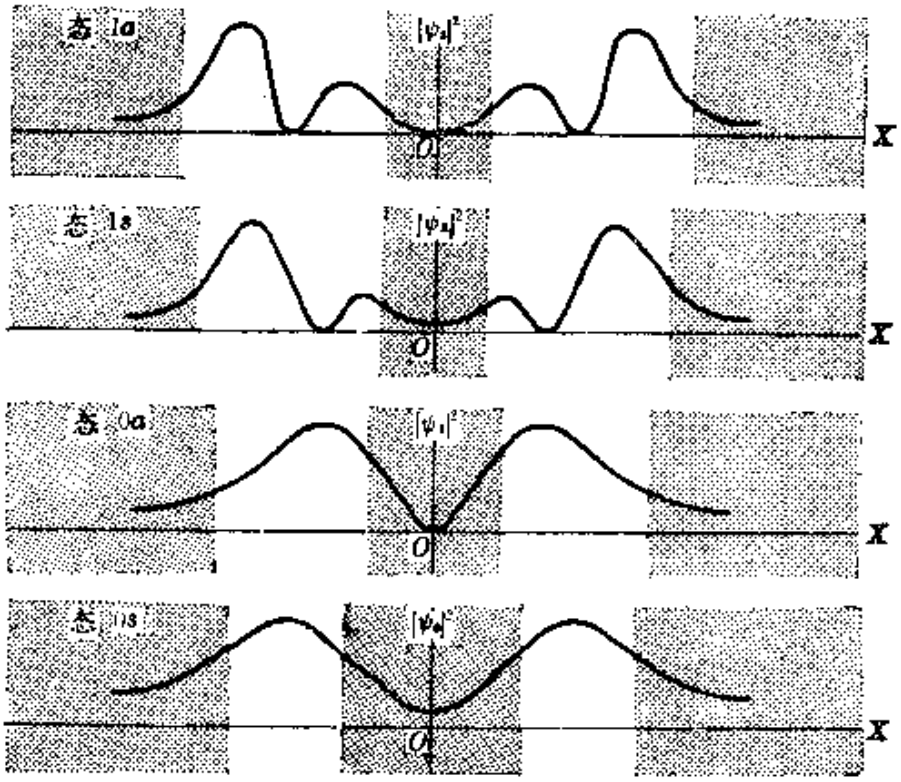


图 2-32　与图 2-31 中的波函数对应的几率密度.

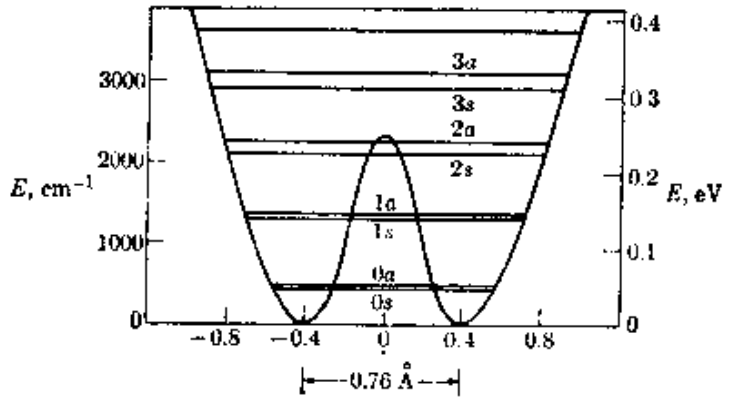


图 2-33　NH_3 中反转运动的能级.

同. 图 2-33 中示出能级，图中的数字对应于 NH_3 分子的能级. NH_3 中势垒高度约为 0.254 eV. 此图也表明，与波函数 ψ_0 和 ψ_1 对应的一对能级 $0s$ 和 $0a$ 的间距，或者与波函数 ψ_2 和 ψ_3 对应的一对能级 $1s$ 和 $1a$ 的间距，同这两对能级之间的距离相比，是非常小的. 表 2-3 中给出 NH_3 的前 8 个能级. 表中所用能级符号，将在下一节中说明.

表 2-3 NH_3 分子中 N 原子的轴向运动相对于基态的振动能级

能　级	cm^{-1}*	eV
3 a	2861	0.3547
3 s	2330	0.2950
2 a	1919	0.2367
2 s	1597.4	0.1980
1 a	986.00	0.1222
1 s	950.16	0.1178
0 a	0.79	9.84×10^{-5}
0 s	0.00	0

* 单位 cm^{-1}的定义将在第 3.3 节中给出。
1 eV = 8067.5 cm^{-1}

从这个例子得到的最重要的结果是，当两个势阱被一势垒隔开时，较低的能级组成密切相联的对，即双重能级。如果有三个势阱（而不是两个），则应该有密切相联的三重能级，等等。我们以后将会看到（第 5 章和第 6 章），在分子和固体的研究中，这个结果是非常重要的。

2.9 对称性、波函数和宇称

对于那些想获得某种有用的知识而不必进行实际计算的物理学家，对称性的考虑往往会提供很大的帮助。例如，在摆的运动（或任何简谐运动）中，平衡位置 O（图 2-34a）就是一对称中心。因此，当摆在对称位置，例如在 A 和 A' 时，它的速度和加速度的大小必定相同；在 A 和 O 之间运动所需的时间必然与在 A' 和 O 之间运动所需的时间相同。从 A 到 O 时，速度、或动能、或势能的变化，应该和从 A' 到 O 时相同，等等。在行星运动（图 2-34b）的情况下，直线 PQ 是轨道的对称轴，因此，在对称位置 A 和 A' 处，行星速度和加速度的大小必定相同，从 A 到 P 和从 P 到 A' 的时间必定相同，等等。一般地讲，如果势能相对于某一点（如图 2-35 中的 O）

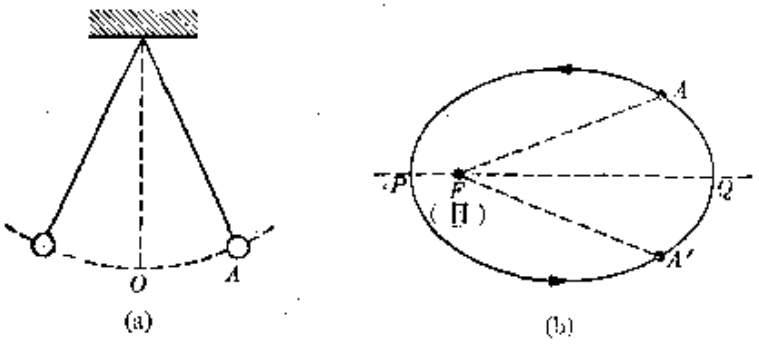


图 2-34　对称运动：(a)摆，(b)行星轨道.

为对称，则我们知道，当物体在对称位置(例如在 A 和 A')时，动力学情况必然相同.

在量子力学中，对称性的考虑甚至比在经典力学中更有用、更重要. 例如，如果问题中势能有一对称中心，从而粒子在对称位置上处于相同的动力学态，那么在对称位置上找到粒子的几率必然相同. 由于这个几率由 $|\psi|^2$ 给出，所以我们的结论是：如果 A 和 A' 是相对于物理问题的对称中心为对称的两个位置，如图 2-35 所示，则有

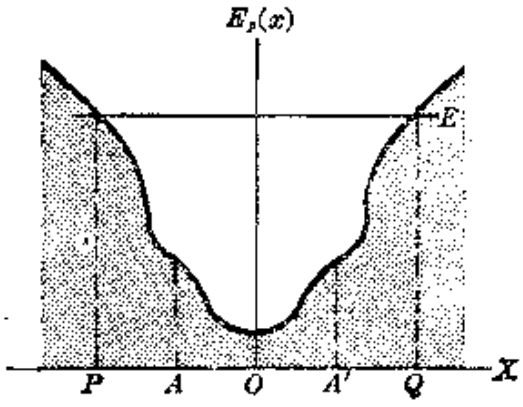


图 2-35　对称的势能.

$$|\psi_A|^2 = |\psi_{A'}|^2 \tag{2.25}$$

也就是说，如果我们画出 $|\psi|^2$ 的曲线图，则此曲线应该相对于对称中心为对称的. 现在假定波函数为实函数，则方程(2.25)要求

$$\psi_A = \pm \psi_{A'} \tag{2.26}$$

因此，在对称点波函数的大小应该相等，但符号可能相反. 当 $\psi_A = \psi_{A'}$ 时，我们说波函数有偶宇称. 当 $\psi_A = -\psi_{A'}$ 时，波函数有奇宇称.

一般说来，字称指的是在两个对称位置上计值时，波函数的特性．于是我们得出结论：

对于有对称中心的问题，定态是用具有明确宇称(偶的或奇的）的波函数来描述的．

我们来看一下，这个重要结论怎样适用于前面讨论过的问题．在图 2-6 的势箱中，点 $x=a/2$ 是对称中心；因此，波函数相对于 $x=a/2$ 必为偶的或奇的．这一点能够清楚地从图 2-8(a)中看出，所以我们可以说，$n=1,3,5,\cdots$的态具有偶宇称，而 $n=2,4,6,\cdots$的态具有奇宇称．图 2-8（b）所示的几率分布满足方程(2.25)所表示的要求，相对于 $x=a/2$ 为对称的．

在谐振子的情况下，对称中心为 $x=0$(图 2-13)，$n=0,2,4,\cdots\cdots$的波函数具有偶宇称，而 $n=1,3,5,\cdots$的波函数具有奇宇称(图 2-14)．所有定态的几率分布都相对于 $x=0$ 为对称的（图 2-15)．

讨论对称中心在 $x=0$ 处的势阱（图 2-16）的波函数时，我们隐含地利用了对称性原理．然而，例题 2.6 中讨论的势能并不显示任何对称性(图 2-20)，因而对应的波函数既不是偶的，也不是奇的(图 2-21)．

例题 2.7 中讨论过的 NH_3 分子中N原子的反转运动的势能(见图 2-30)，也有一个对称中心，因而对应的波函数(图 2-31)为偶的或奇的．我们用 s 表示偶的即对称的波函数，而用 a 表示奇的即反对称的波函数．在表 2-3 中，相继的偶、奇波函数用 $0s$、$0a$、$1s$、$1a$、等等表示．

我们顺便提到的另一个重要事实，可以从观察图 2-8、2-14、2-17 和 2-31 而得出，这就是：基态波函数的符号永远不变（用代数学的语言来说，就是基态波函数没有根），而第一，第二，第三，$\cdots$受激态的波函数穿过轴(即变号)一次，两次，三次，$\cdots$（即有一个，两个，三个，$\cdots$根)．因此我们可以断定：

波函数变号的次数越多(即根的数目越多)，则对应的定态的能量越大.

2.10 含时薛定谔方程

迄今我们只讨论了物质场的空间分布，并计算了它的幅度即波函数$\psi(x)$，而没有谈到场的时间变化. 为了讨论场对时间的关系，我们必须有一个包含时间的方程；这个方程叫做薛定谔含时方程，它在量子力学中所起的作用，类似于麦克斯韦方程在电磁学中所起的作用. 薛定谔含时方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+E_p(x)\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}, \qquad (2.27)$$

在上式中我们把波函数写作$\Psi(x,t)$，而不是写作$\psi(x)$，这样就把时间和空间关系都包含在内了. 我们看到，物质场$\Psi(x,t)$的这个方程，与描写弹性波或电磁波的波方程$\partial^2\xi/\partial t^2=v^2\partial^2\xi/\partial x^2$有根本的区别，因为前者只包含一阶时间导数$\partial\Psi/\partial t$，而不包含二阶时间导数. 在某种意义上，方程(2.27)类似于输运现象的方程$\partial\xi/\partial t=a^2\partial^2\xi/\partial x^2$；这个方程的时间导数也是一阶的，它描写热传导和扩散. 然而，也有一个重要区别：薛定谔方程的时间导数前面有虚因子$i=\sqrt{-1}$. 因此，方程(2.27)所描述的场一方面不同于弹性波或电磁波，另一方面也不同于扩散或热波. 我们必须注意，不要把量子力学的场与弹性波及电磁波之间的相似性类推得太远.

应注意，我们仅仅写下薛定谔含时方程而没有推导，即没有象建立弦上弹性波的波方程或电磁波的波方程那样，从更基本的原理出发来推导. 我们现在可以说，方程(2.27)是一个基本的自然界定律，正象法拉第-亨利电磁感应定律或动量守恒定律是基本的自然界定律一样，而它的数学形式则是实验事实的详细分析和直观思维的结果. 这个说法本质上是正确的. 然而，如果从某些基本的假定出发，我们实际上能够得到薛定谔方程. 在量子力学的形

式理论中就是这样做的，而这个问题超出了本书范围．不过，在第2.12节中将给出导论性的分析．在这里我们可以指出，在薛定谔含时方程中，时间导数是一阶的，位置导数是二阶的，这一事实可能与粒子的能量取决于动量的平方［由于关系式 $E=p^2/2m+E_p(x)$］这一事实有直接联系．

其次，我们将试图获得方程(2.27)的一个适于描述定态的解．根据我们关于驻波的知识，可以假定这样一个解的位置变量和时间变量必须是分离的．我们试一下如下形式的解：

$$\Psi(x,t)=\psi(x)e^{-iEt/\hbar}. \tag{2.28}$$

其次，我们必须证明 E 是能量，$\psi(x)$ 是满足方程(2.3)的幅度．为了看出这一点，我们注意到

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{iE}{\hbar}\psi(x)e^{-iEt/\hbar},\quad \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}=\frac{d^2\psi}{dx^2}e^{-iEt/\hbar}.$$

把这两个表达式代入方程(2.27)，并消去公因子 $e^{-iEt/\hbar}$，我们得到 $\psi(x)$ 的方程(2.3)，因而 E 必然是该系统的总能量．因此，根据方程(1.44)和(1.45)，方程(2.28)所给出的物质场以角频率 $\omega=E/\hbar$（即 $E=\hbar\omega=h\nu$）振荡．如前面所指出的，方程(2.28)所表示的场是典型的驻波，因为它的空间部分和时间部分包括在不同的因子中．然而，它与弦上的、空气柱中的或金属空腔中的驻波相比，有一重要区别，即其时间部分不能写作 $\sin\omega t$ 或 $\cos\omega t$，而只能写作 $e^{-i\omega t}\equiv e^{-iEt/\hbar}$，原因在于方程(2.27)的时间导数是一阶的．这就是说，量子力学的波永远具有复时间关系．

在一自由粒子以动量 $p=\hbar k$ 沿 $+X$ 方向运动的情况下，我们有 $\psi(x)=Ae^{ikx}$．因此，含时波函数为

$$\Psi(x,t)=\psi(x)e^{-iEt/\hbar}=Ae^{i(kx-\omega t)}, \tag{2.29}$$

上式描述一沿 $+X$ 方向传播的波，其相速 $v_p=\omega/k=E/p=\frac{1}{2}v$，这一点在第1.11节中讨论过．这就证实第2.3节中所作的陈述：波

函数 $\psi(x)=e^{ikx}$ 对应于一个沿 $+X$ 方向运动的粒子．同样地，对应于 $\psi(x)=e^{-ikx}$ 的含时波函数为 $\Psi(x,t)=Ae^{-i(kx+\omega t)}$，它描写一个沿负 X 方向传播的波．但是，我们不能用 $\cos(kx-\omega t)$ 或 $\sin(kx-\omega t)$ 取代方程(2.29)来表示一个自由粒子的 $\Psi(x,t)$，因为这些函数不是方程(2.27)的解．

对于势箱中的粒子，

$$\psi(x)=A\sin\frac{n\pi x}{a}=\frac{A(e^{in\pi x/a}-e^{-in\pi x/a})}{2i}$$

$$\Psi(x,t)=A\sin\frac{n\pi x}{a}e^{-iEt/\hbar}$$

$$=\frac{A}{2i}[e^{i(n\pi x/a-Et/\hbar)}-e^{-i(n\pi x/a+Et/\hbar)}]$$

这个方程对应于两个沿相反方向行进的波，它们象两端固定的振动弦的情况那样，形成驻波．

方程(2.28)所表示的那种形式的解，描述一个具有确定能量的运动粒子，这能量对应于诸能级(即定态)之一．在这情况下，

$$|\Psi(x,t)|^2=[\psi^*(x)e^{iEt/\hbar}][\psi(x)e^{-iEt/\hbar}]=|\psi(x)|^2 \quad (2.30)$$

所以几率密度 $|\Psi(x,t)|^2$ 与时间无关．以前称方程(2.28)所描述的态为定态，原因就在这里．然而，必须指出，方程(2.28)不是方程(2.27)的唯一解，还存在 $|\Psi(x,t)|^2$ 与时间有关系的其他的解．对应的态不是定态．利用微分方程理论的一个结果，我们能够把方程(2.27)的通解(对应于非定态)表示为定态解的线性组合；即

$$\Psi(x,t)=\sum_n c_n\psi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar} \quad (2.31)$$

(这和一个波的傅里叶分析相似.) 上式是方程(2.27)的解．这可证明如下：上式中每一项都是方程(2.28)所给出的那种形式，都是

方程(2.27)的解，因而它们的和也是方程(2.27)的解，这是因为方程(2.27)为一线性齐次微分方程。

作为一个更具体的例子，我们考虑$\Psi(x,t)$能够表示为两个定态项之和的情况；即

$$\Psi(x,t)=c_1\psi_1e^{-iE_1t/\hbar}+c_2\psi_2e^{-iE_2t/\hbar} \tag{2.32}$$

令$t=0$，我们得到初始波函数

$$\Psi(x,0)=c_1\psi_1+c_2\psi_2$$

如果知道$\Psi(x,0)$，我们就能用简易的数学方法算出系数c_1和c_2(见习题2.37)。因此，如果知道初始波函数$\Psi(x,0)$，我们就能确定$\Psi(x,t)$。

与$\Psi(x,t)$对应的几率分布为

$$\begin{aligned}P(x,t)&=|\Psi(x,t)|^2\\&=\{c_1^*\psi_1^*e^{iE_1t/\hbar}+c_2^*\psi_2^*e^{iE_2t/\hbar}\}\{c_1\psi_1e^{-iE_1t/\hbar}\\&\quad+c_2\psi_2e^{-iE_2t/\hbar}\}\\&=|c_1\psi_1|^2+|c_2\psi_2|^2+c_1c_2^*\psi_1\psi_2^*e^{-i(E_1-E_2)t/\hbar}\\&\quad+c_1^*c_2\psi_1^*\psi_2e^{i(E_1-E_2)t/\hbar}\end{aligned} \tag{2.33}$$

由此可见，$P(x,t)$不是恒定的，它包含以角频率$\omega=(E_1-E_2)/\hbar$或线频率$\nu=(E_1-E_2)/h$振荡的项。因此，$\Psi(x,t)$所描写的态不是定态。这个结果使我们对定态和非定态的区别有更清楚的概念。虽然在定态中$|\Psi(x,t)|^2$与时间无关，但在非定态中，$|\Psi(x,t)|^2$包含一系列频率为$\nu=(E_n-E_{n'})/h$的振荡项。

方程(2.32)所表示的波函数可以描述一个在定态E_1和E_2之间跃迁的系统。如果发生跃迁的粒子是带电的，我们可以说，在跃迁过程中，该粒子的行为象一个振子，其频率由玻尔公式(1.29)给出，即$\nu=(E_1-E_2)/h$，因此能够发射或吸收同样频率的电磁辐

射．这样，量子力学的表述形式很自然地把玻尔公式 $E_1-E_2=h\nu$ 包括进去．

例题 2.8 试讨论描述 NH_3 分子中的反转运动的波函数．

解：假定N原子开初(最可能)在右势阱基态中(见图 2-30)．因此，初始波函数在右势阱中必定很大，而在左势阱中必然很小．于是初始波函数可写作：

$$\Psi(x,0)=\Psi_R$$

如图 2-36(a)所示．根据图 2-31中函数 ψ_0 和 ψ_1 的形状，作为一个好的近似，我们可以写出：

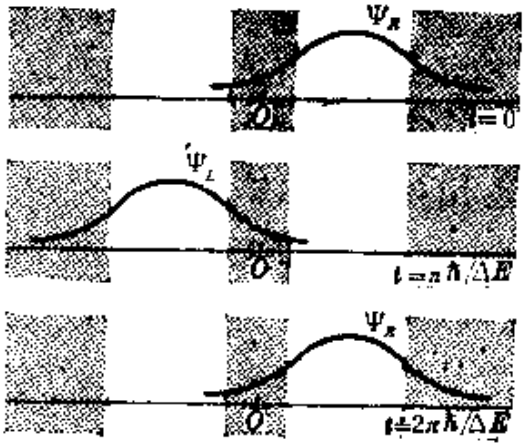


图 2-36 用含时波函数描述 NH_3 分子中的反转运动．

$$\Psi(x,0)=\Psi_R\approx\psi_0+\psi_1$$

经过某一时间 t 后，波函数由下式给出：

$$\Psi(x,t)=\psi_0 e^{-iE_0t/\hbar}+\psi_1 e^{-iE_1t/\hbar}$$

令 $\Delta E=E_1-E_0$，可将上式写作

$$\Psi(x,t)=(\psi_0+\psi_1 e^{-i\Delta Et/\hbar})e^{-iE_0t/\hbar}$$

在时刻 $t=\pi\hbar/\Delta E$，括号中的指数等于 -1，我们有

$$\Psi(x,t)=(\psi_0-\psi_1)\,e^{-iE_0t/\hbar}=\Psi_L e^{-iE_0t/\hbar}$$

根据图 2-31 中 ψ_0 和 ψ_1 的形状，我们可以看出，上式中的 $\Psi_L=\psi_0-\psi_1$ 集中在左势阱中．这也在图 2-36 中示出．因此，粒子(在此例中就是N原子) 极可能是在左势阱中．换句话说，NH_3 分子已发生反转．显然，在时刻 $t=2\pi\hbar/\Delta E$，粒子又回到右边．因此，NH_3 分子的反转频率等于 $\nu=\Delta E/2\pi\hbar=(E_1-E_0)/h$．$\nu$ 的实验值为 2.38×10^{10}Hz，由此可算出能量差 $E_1-E_0=9.84\times10^{-5}$eV．这正是表2-3 中给出的值．

2.11 跃迁几率和选择定则

此时学生按照逻辑会提出下列问题：量子力学怎样能预言何

时将会发生跃迁？换句话说，如果一个原子、分子或原子核是在一受激态中，我们怎样能知道它何时何地将要跃迁到一较低能量的态？或者，如果原子、分子或原子核处于外电磁场的作用之下，我们怎样能确定它是否吸收能量并跃迁到一受激态？这些问题的答案是：我们不能说出跃迁将要发生的准确时间，但对于每一个跃迁，比如说从态 i 到态 j，都有一个每单位时间的跃迁几率 T_{ij}；这个几率，我们能够根据量子力学的定律和引起这跃迁的相互作用计算出来．T_{ij} 越大，跃迁将要发生的可能性就越大．当然，如果 $T_{ij}=0$，跃迁是不可能的，即禁戒的．这个结果表示，并非所有满足玻尔公式 $\nu=(E'-E)/h$ 的跃迁都是可能的，因为，除能量守恒之外，该过程中还包含其他需要考虑的条件．例如，角动量必须守恒．又，由于系统的空间对称性(即波函数的宇称)，初态的波函数或许不可能通过适当的辐射过程，进行调节而变换为末态的波函数．对跃迁可能性的这种限制，导致选择定则．这些定则告诉我们，哪些是可能性较大的即容许的跃迁；亦即这些跃迁的几率有较大的值．

在电磁跃迁过程中，一个系统的行为可能象一个振荡着的电的或磁的多极子，因而我们有电的或磁的偶极跃迁、四极跃迁，等等．每一种跃迁都由它自己的跃迁几率和选择定则所表征．通常，最可几的跃迁是电偶极跃迁，其次是磁偶极和电四极跃迁，更高级的多极跃迁的几率非常小，因而，除在原子核中某些特殊情况下，一般不予考虑．电偶极跃迁几率不为零的跃迁，叫做一级容许跃迁．电偶极跃迁几率为零的跃迁，叫做一级禁戒跃迁，即使这种跃迁仍可能作为磁偶极或电四极跃迁(甚至更高级的多极跃迁)以低得多的速率而发生．例如，谐振子的电偶极跃迁几率，仅当

$$\Delta n=n_f-n_i=\pm 1 \tag{2.34}$$

时，才不等于零．上式给出谐振子的一级容许跃迁的选择定则．这表示，谐振子的一级容许跃迁，是从一个邻近态到另一个邻近

态，即在量子数 n 相差为 ± 1 的态之间发生。这样，按照方程(2.21)，在一次跃迁中吸收($\Delta n=+1$)或发射($\Delta n=-1$)的能量等于

$$|E_f-E_i|=\hbar\omega=h\nu \tag{2.35}$$

式中 ν 是谐振子的频率。将方程(2.35)与玻尔公式加以比较，就可看出，谐振子能够发射或吸收只有一个频率的辐射。这个频率等于它自己的频率（即经典振荡频率），因此它的谱只有一个频率。

当一系统处于一受激态时，由于它有跳到一较低能级的几率，所以它只能在某一段时间里停留在该受激态中。受激态的平均寿命与该态的总跃迁几率(即该态向所有较低能级跃迁的几率之和)成反比。一个孤立系统的基态的寿命显然是无限的，因为这系统不能跳到更低的能级。在容许的原子和分子跃迁情况下，寿命的数量级为 10^{-8} s，而在核跃迁情况下，寿命则从 10^{-8} 到 10^{-14} s。

一个处于受激态的系统通过跳到能量较低的态而发射能量，这样的跃迁能够自发地发生，但是，如果一个系统要吸收能量，就必须有外界作用参与。如果这系统开初是在一受激态中，则除自发的能量发射之外，由于外界作用在该系统中产生微扰，也能引起能量的发射，这叫做受激发射。受激发射在许多情况下是非常重要的。图 2-37 中示出这三种过程：吸收、自发发射、受激发射。在

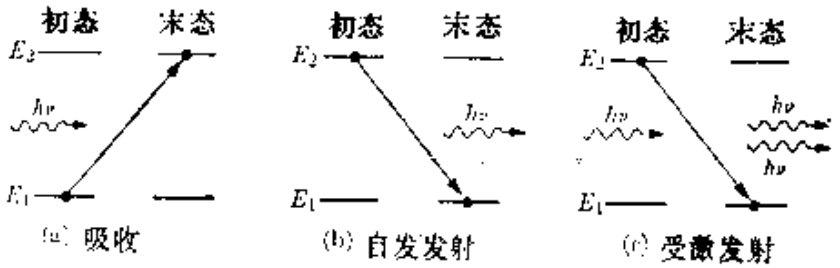


图 2-37 辐射过程：(a) 吸收，一个入射光子被吸收；(b) 自发发射，产生一个光子；(c) 在一入射光子的作用下发生的受激发射。

例题 13.5 中，我们将求出自发跃迁几率与受激跃迁几率之间的关系.

2.12 量子力学的形式理论

迄今我们是根据薛定谔方程发展了原子系统的量子理论. 借助于从薛定谔方程的解得到的波函数，我们能够获得关于该系统的可能的能级的知识，在空间一特定区域找到该系统的几率，从一个能级到另一能级的跃迁几率，发射或吸收的电磁辐射的能量，等等. 然而，看起来似乎是，我们迄今能够从量子力学定律得到的唯一知识是关于该系统的能量. 情况并非如此. 我们能够形式地表达量子力学的原理，这使我们能够得到所需的、关于一个物理系统的全部知识. 我们现在简要地介绍这种形式理论.

我们首先研究一维问题. 薛定谔方程(2.3) 可以写作如下形式：

$$\left[\frac{1}{2m}\left(-\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}\right)+E_p(x)\right]\psi(x)=E\psi(x) \qquad (2.36)$$

当我们写出左边时，我们把波函数 $\psi(x)$ 当作似乎它是括号中各量的公因子而提出来. 然而，括号中每一项都必须按其本来性质作用在(或运算在) $\psi(x)$ 上. 即 $E_p(x)$ 乘 $\psi(x)$，而 d^2/dx^2 则产生 $\psi(x)$ 的二阶导数. 用数学语言可以说括号中的表达式

$$\mathsf{H}=\frac{1}{2m}\left(-\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}\right)+E_p(x) \qquad (2.37)$$

是一算符. 当这算符作用在函数 $\psi(x)$ 上时[即 $\mathsf{H}\,\psi(x)$]，就产生一个新的函数，这个新函数是 H 的定义中显含的一系列数学运算的结果. 特别是能把方程(2.36)写作符号形式：

$$\mathsf{H}\,\psi(x)=E\psi(x) \qquad (2.38)$$

上式表示，H 对 $\psi(x)$ 的作用是用常数 E 乘 $\psi(x)$. 显然，当 H 作用在任意函数上时，其结果不一定是同一个函数乘以常数，一般地

都是另外一个不同的函数．那些满足方程（2.38）的函数，叫做算符 H 的本征函数，对应的 E 值是算符的本征值．

对于任意算符 A，其本征函数和本征值满足下列方程：

$$\mathsf{A}\psi(x)=a\psi(x)\,. \tag{2.39}$$

一般有一系列本征值 a_1，a_2，a_3，$\cdots$和一系列连属的本征函数 ψ_1，ψ_2，ψ_3，$\cdots$，它们取决于算符的性质和数学的边界条件．这些本征函数是该系统的物理性质的结果．在某些情况下，有若干个波函数对应于一个给定的本征值；在这种情况下，称此本征值为简并的．

量子力学中的算符属于厄密类（以法国数学家 C. Hermite 的名字命名）．这些算符满足下列条件：

$$\int \Phi_1^*\mathsf{A}\Phi_2 d\tau=\int[\mathsf{A}\Phi_2]^*\Phi_1 d\tau\,, \tag{2.40}$$

式中函数 Φ_1 和 Φ_2 满足所要求的边界条件．能够证明：

厄密算符的本征值是实数，其本征函数是正交的．

即

$$\int_{\text{整个空间}}\psi_i^*\psi_j d\tau=\delta_{ij}\,, \tag{2.41}$$

式中 ψ_i 和 ψ_j 是属于 A 的本征值 a_i 和 a_j 的本征函数．

方程（2.37）所表示的算符 H 叫做该系统的哈密顿算符，它在量子力学中起着非常重要的作用．在经典力学中把用系统的动量和坐标所表示的总能量，称为哈密顿函数．例如一粒子沿一直线运动，其经典哈密顿函数是

$$H_{\text{经典}}=\frac{1}{2m}p^2+E_p(x)\,. \tag{2.42}$$

我们可以按非常简单的方式，把经典的哈密顿函数和量子力学的哈密顿算符关联起来．把方程（2.37）和方程（2.42）加以比较，

---

① 本书用正黑哥德体字母表示算符．

就可看出，如果规定下列对应关系：

$$p \to -i\hbar \frac{d}{dx}. \tag{2.43}$$

我们就能把经典的哈密顿函数变换成量子力学的哈密顿算符.[负号只是为了方便.]三维运动的哈密顿函数是

$$H_{经典} = \frac{1}{2m}\boldsymbol{p}^2 + E_p(\boldsymbol{r}), \tag{2.44}$$

式中 $\boldsymbol{r}$ 是粒子的位置矢量，$\boldsymbol{p}^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$. 方程(2.43)所表示的对应关系的逻辑延伸是

$$p_x \to -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y \to -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z \to -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}. \tag{2.45}$$

利用矢量算符 ∇(读作德耳)

$$\nabla = \boldsymbol{u}_x \frac{\partial}{\partial x} + \boldsymbol{u}_y \frac{\partial}{\partial y} + \boldsymbol{u}_z \frac{\partial}{\partial z},$$

我们可以把方程(2.45)写成更简便的形式

$$\boldsymbol{p} \to -i\hbar\nabla. \tag{2.46}$$

用算符 $-i\hbar\nabla$ 代替经典哈密顿函数中的 $\boldsymbol{p}$，可得量子力学的算符

$$\begin{aligned} \mathsf{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + E_p(\boldsymbol{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + E_p(\boldsymbol{r}). \end{aligned} \tag{2.47}$$

让H作用在函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 上，得

$$\mathsf{H}\psi(\boldsymbol{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + E_p(\boldsymbol{r})\psi.$$

如果 ψ 是H的一个本征函数，则有 $\mathsf{H}\psi = E\psi$，式中 E 是H的本征值，即

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + E_p(\boldsymbol{r})\psi = E\psi.$$

这正是方程(2.9)所表示的三维薛定谔方程，因此我们可以说，方程(2.47)给出三维空间中一个粒子的量子力学的哈密顿算符.

根据关系式(2.46)，我们把量子力学的第一原理陈述如下：

I. 对于每一个表示成粒子的位置与动量的函数的物理量 $A(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})$，对应着一个量子算符 $\mathrm{A}(\boldsymbol{r},-i\hbar\nabla)$，它是用 $-i\hbar\nabla$ 代替 $\boldsymbol{p}$ 而得到的。

因此，哈密顿算符(2.37)和(2.47)，分别是一维和三维运动情况下对应于系统的总能量的量子算符。同理，对于动能 $E_k=p^2/2m$，在三维情况下对应着算符 $-(\hbar^2/2m)\nabla^2$，在一维情况下对应着 $-(\hbar^2/2m)d^2/dx^2$。表 2-4 中列出几个物理量的量子算符。

量子力学的第二原理是：

II. 当测量一个物理量 $A(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})$ 时，能够得到的可能值，仅仅是量子算符 $\mathrm{A}(\boldsymbol{r},-i\hbar\nabla)$ 的本征值。

表 2-4 量 子 算 符

量	经典定义	量子算符
位置	$\boldsymbol{r}$	$\boldsymbol{r}$
动量	$\boldsymbol{p}$	$-i\hbar\nabla$
角动量	$\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$	$-i\hbar\boldsymbol{r}\times\nabla$
动能	$p^2/2m$	$-(\hbar^2/2m)\nabla^2$
总能量	$p^2/2m+E_p(\boldsymbol{r})$	$-(\hbar^2/2m)\nabla^2+E_p(\boldsymbol{r})$

这样，我们就不仅能确定能量的值，而且能确定任何其他物理量的值。因而这个原理告诉我们，关于一个系统我们能得出什么物理知识。用数学的术语来陈述这个原理时，我们能建立下列算符方程：

$$\mathrm{A}(\boldsymbol{r},-i\hbar\nabla)\psi=a\psi. \tag{2.48}$$

其次，我们将求出 a 的可能值，和满足这个微分方程并具有所需边界条件的函数 ψ。本征值 $a_1,a_2,a_3,\cdots$ 是测量 A 的仅有的、可能的一些结果。我们也说，就物理量 A 而言，本征函数 $\psi_1,\psi_2,\psi_3,$

···描写这系统的可能的态.

显然,如果这系统处在算符A的本征函数 ψ_n 所描述的态中,则物理量A的值是 a_n. 但是,如果这系统是在函数 Φ[Φ 不是方程(2.48)的解 ψ_n] 所描述的态中,会发生什么情况? 在这种情况下,我们说:A 没有确切的值. 用算符A的本征函数 ψ_n 把波函数 Φ 展开,我们得到

$$\Phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + \cdots = \sum c_n\psi_n$$

当 ψ_n 是正交函数时,显然有

$$c_n = \int \psi_n^* \Phi d\tau \ . \tag{2.49}$$

因此,量子力学的第三原理是:

Ⅲ. 当系统的态对应于波函数 $\Phi(r)$ 时,测量物理量 $A(r,p)$ 的结果得到值 a_n 的几率是 $|c_n|^2$,这里 c_n 由(2.49)给出,ψ_n 是算符 $A(r,-i\hbar\nabla)$ 的对应于本征值 a_n 的本征函数.

当所测物理量恰好是粒子的位置时,可证明方程(2.1)就是上述原理的特殊应用.

根据量子力学的第三原理,当波函数 Φ 不是A的本征函数时,我们就不可能说出 A 的确切值,而且,如果重复地测量 A,我们就会得到许多不同的结果,每个结果都有一定几率. 但是,我们可以说 A 在 Φ 所描述的态中的平均值或期望值.

作为第三原理的一个推论,我们能够证明:

当系统的态对应于波函数 $\Phi(r,p)$ 时,物理量 $A(r,p)$ 的平均值即期望值为

$$A_{平均} = \int_{整个空间} \Phi^* A(r,-i\hbar\nabla)\Phi d\tau \tag{2.50}$$

在上式的演算中,我们必须先用A作用于 Φ 上,然后乘以 Φ^*,

最后积分．如果Φ是归一化的，即如果$\int \Phi^* \Phi d\tau = 1$，则方程(2.50)是正确的．如果Φ不是归一化的，则有

$$A_{平均} = \frac{\int \Phi^* A \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} \tag{2.51}$$

上述几条原理没有给出关于系统的时间变化的知识，就这种意义上说，它们是静力学的．为了获得动力学的理论，我们需要量子力学的第四原理：

Ⅳ．一个物理系统随时间的变化由下列方程描述：

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \tag{2.52}$$

式中H是这系统的哈密顿算符．

我们知道，在一维情况下，当H由方程(2.37)给出时，方程(2.52)与方程(2.27)等同．运用算符的概念，我们可以说，用算符$i\hbar\partial/\partial t$代替方程(2.38)中的$E$，可得动力学方程(2.52)．即

$$E \to i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tag{2.53}$$

我们不拟进一步详细讨论量子力学的形式理论；上述几条原理足够本书之用．

例题 2.9 设波函数对应于定态之一，试求势箱中一个粒子的动量的平均值．

解：在第2.5节中，我们得到一维势阱中一个粒子的波函数为

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$$

因为这些函数是归一化的，所以我们利用方程(2.50)．因此有

$$p_{平均} = \int_{-a}^{a} \psi_n^* \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right) \psi_n dx$$

这是由于与p对应的算符为$-i\hbar d/dx$．但$d\psi_n/dx = \sqrt{2/a}(n\pi/a)\cos n\pi x/a$，

所以

$$p_{平均}=-i\hbar\frac{2n\pi}{a^2}\int_{-a}^{a}\sin\frac{n\pi x}{a}\cos\frac{n\pi x}{a}dx=0$$

这个结果看来似乎与方程(2.13)矛盾，因为方程(2.13)表示势箱中粒子的动量为 $p=n\pi\hbar/a$。然而，$p=n\pi\hbar/a$ 表示动量的量值；而动量是一矢量，势箱中的粒子往返对称地运动，改变其动量的方向，所以自然会有 $p_{平均}=0$。

例题 2.10　与一物理量相联系的矩阵。

解：我们考虑哈密顿算符的本征函数 $\psi_1,\psi_2,\psi_3,\cdots$，即满足方程 $\mathrm{H}\psi_n=E\psi_n$ 的那些函数。设 A 是另一个物理量，则对于每一对函数 ψ_m 和 ψ_n，我们可以得到下列的一系列的量

$$A_{mn}=\int\psi_m^*\mathrm{A}\psi_n d\tau \tag{2.54}$$

这些量能够排列成矩阵的形式：

$$\begin{pmatrix}A_{11} & A_{12} & A_{13}\cdots A_{1n}\cdots\\ A_{21} & A_{22} & A_{23}\cdots A_{2n}\cdots\\ A_{31} & A_{32} & A_{33}\cdots A_{3n}\cdots\\ \vdots & \vdots & \vdots\quad\vdots\\ A_{m1} & A_{m2} & A_{m3}\cdots A_{mn}\cdots\end{pmatrix}$$

这个阵列叫做 A 的矩阵；A_{mn} 是矩阵元。$A_{11},A_{22},\cdots,A_{nn},\cdots$ 叫做对角矩阵元，因为它们都位于对角线上。计算一个算符的矩阵时，不一定必须用哈密顿算符的本征函数；也可以用任何其他算符的本征函数。

在量子力学的一些问题中，矩阵元的计算是非常重要的。我们仅举一例来说明。位置矢量的矩阵元是

$$r_{mn}=\int\psi_m^*r\psi_n d\tau$$

能够证明，从态 i 到态 f，发射或吸收能量为 $h\omega=E_i-E_f$ 的电偶极辐射的跃迁几率，由下式给出：

$$T_{if}=\frac{e^2\omega^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3}|r_{if}|^2 \tag{2.55}$$

因此，如果 $r_{if}=0$，则这跃迁是一级禁戒的。这样，我们就得到在第 2.11 节中提到的选择定则。辐射的极化状态由 r_{if} 的分量决定。例如，如果 $x_{if}=y_{if}=0$，而 $z_{if}\neq0$，则发射或吸收的辐射是平行于 Z 轴极化的。由于在这跃

迁中发射的能量为 $\hbar\omega$，所以能量的辐射速率为

$$-\frac{dE}{dt}-\hbar\omega T_{ij}=\frac{e^2\omega^4}{3\pi\epsilon_0 c^3}|r_{ij}|^2$$

将此结果与例题 1.1 中的经典振荡电偶极子相比较，我们可以断定：在跃迁过程中，电子的行为象一个角频率为 ω，振幅为 $2|r_{ij}|$ 的电偶极子。

参 考 文 献

1. "Quantum-Mechanical Tunneling," J. Fermer, *Am. J. Phys.* **34**, 1168 (1966)
2. "The Philosophical Basis of Bohr's Interpretation of Quantum Mechanics," R. Hall, *Am. J. Phys.* **33**, 624 (1965)
3. "Quantum Mechanics as a Model," T. Buch, *Am. J. Phys.* **34**, 653 (1966)
4. "Interpretation of Quantum Mechanics and the Future of Physics," E. Witmer, *Am. J. Phys.* **35**, 40 (1967)
5. *Elements of Wave Mechanics*, N. Mott. Cambridge: Cambridge University Press, 1962, Chapters 1, 2, 3, and 4
6. *Introduction to Modern Physics*, F. Richtmyer, E. Kennard, and T. Lauritsen. New York: McGraw-Hill, 1955, Chapter 6, Sections 96—102
7. *Elementary Wave Mechanics*, W. Heitler, second edition. Oxford: Oxford University Press, 1956, Chapters 1 and 2
8. *Atomic Spectra and Atomic Structure*, G. Herzberg. New York: Dover Press, 1944, Chapter 1
9. *Structure of Matter*, W. Finkelnburg. New York: Academic Press, 1964, Chapter 4
10. *Quantum Theory of Matter*, J. Slater. New York: McGraw-Hill, 1951, Chapters 1, 2, and 3

习 题

2.1 一个粒子由波函数 $\psi(x)=e^{-(x-x_0)^2/2a}\sin kx$ 代表。试画出波函数 $\psi(x)$ 和几率分布 $|\psi(x)|^2$ 的曲线图，试估计粒子的坐标和动量的不准确度。

2.2 每个粒子的能量为 E 的一束粒子流，射向高度为 E_0 的势阶。当 $E>E_0$ 时，试证明 $R+T=1$（参考例题 2.2）。

2.3 当一维势箱的尺寸(a)减小,(b)增大时,对能级的影响如何?

2.4 宽为2.0 Å的一维势箱中有一电子。试计算其零点能。当用入射辐射以1%的准确度(即$\Delta x=0.02$ Å)确定电子位置时,试利用测不准原理讨论入射辐射的影响。

2.5 一电子局限在线度为10^{-14} m的区域中,这是原子核线度的数量级。试估算该电子的零点能。试将此电子的零点能同电子和质子的引力势能,以及库仑势能加以比较(设电子与质子之间的距离同上)。根据这种比较,讨论电子能够存在于核内的可能性。

2.6 一个中子局限在线度为10^{-15} m的原子核内,试计算其零点能。

2.7 设一粒子在一势箱中,它的任意两个相邻的能级之间的相对能量差为$\Delta E/E$。试证明$\Delta E/E$由$(2n+1)/n^2$给出。

2.8 试将方程(2.18)所表示的、势箱中粒子的波函数归一化,证明:$C=\sqrt{8/abc}=\sqrt{8/V}$,式中$V$是势箱的体积。

2.9 证明方程(2.18)所表示的三维波函数是正交的。

2.10 画出例题2.4中给出的函数$g(p)$的曲线,并与图2-12相比较,说明其差异。

2.11 一个粒子在一体积为V的区域中运动,其动量在p与$p+dp$之间,试证明对应的相空间的体积等于$4\pi Vp^2dp$。我们记得,在相空间中,一个粒子能够处于其中的相格的最小体积为h^3,试求粒子的动量在p与$p+dp$之间的量子态的数目。将所得结果与例题2.4的结果加以比较。

2.12 一个粒子在XY平面内,在一个边长为a和b的二维势箱中运动,试证明其能量和波函数为

$$E=(\pi^2\hbar^2/2m)(n_1^2/a^2+n_2^2/b^2)$$

$$\psi=C\sin(n_1\pi x/a)\sin(n_2\pi y/b)$$

讨论$a=b$时能级的简并度。求出归一化常数C。

2.13 参看习题2.12,如果二维势箱非常大,但其边长相等,试求:(a)能量在E与$E+dE$之间,(b)动量在p与$p+dp$之间的量子态的数目。

2.14 通过直接积分,证明谐振子的波函数ψ_0和ψ_1(表2-2)是归一化的,并证明ψ_0与ψ_1和ψ_2正交。

2.15 试计算下列三种情况下的零点能和能级间隔:(a)在振动频率为

400 Hz 的一维谐振子中，(b) 在振动频率为 400 Hz 的三维谐振子中，(c) 在 CO 分子中，设两个原子的振动频率为 6.43×10^{11} Hz。

2.16 谐振子的薛定谔方程的解的一般表达式为

$$\psi_n = N_n H_n(ax) e^{-a^2x^2/2}$$

式中 $N_n = \sqrt{a/\pi^{1/2}2^n n!}$ 是归一化常数，$a = \sqrt{m\omega/\hbar}$，函数 $H_n(ax)$ 叫做厄密多项式，其定义为：

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2})$$

试写出前四个波函数($n=0,1,2,3$)，并与表 2-2 中的表达式相比较。

2.17 三维谐振子的波函数可以写作：

$$\psi_{n_1n_2n_3}(x,y,z) = N_{n_1}N_{n_2}N_{n_3}H_{n_1}(ax)H_{n_2}(ay)H_{n_3}(az)e^{-a^2r^2/2}$$

上式中各量的定义与习题2.16中相同。振子的能量是 $E=\left(n+\frac{3}{2}\right)\hbar\omega$，式中 $n=n_1+n_2+n_3$。试证明每一个态的简并度为 $g=\frac{1}{2}(n+1)(n+2)$。完整地写出对应于 $n=0,1,2$ 的波函数。注意，$n=0$ 的波函数是球对称的。分析 $n=1$ 的波函数的形状。

2.18 当一维势阱的深度(a)减小时，(b)增加时，对能级的影响如何？在势阱深度不变，而宽度改变时，重复上述分析。

2.19 一势阱的作用范围为 a，在中心附加一范围为 b 的硬芯（如图 2-38 所示），试讨论它对能级和波函数的影响。[提示：见例题2.5 和 2.6]

2.20 设一势阱的深度为 E_0，宽度为 a（例题 2.6），画出束缚态的可能的波函数，如果

(a) $E_0a^2<\pi^2\hbar^2/8m$，

(b) $\pi^2\hbar^2/8m<E_0a^2<9\pi^2\hbar^2/8m$，

(c) $9\pi^2\hbar^2/8m<E_0a^2<25\pi^2\hbar^2/8m$。

2.21 一个中子在宽为 3×10^{-15} m的一维矩形势阱中，设其结合能 $E_b=2.0$ MeV，并假定只有一个能级是可能的，试估算阱深 E_0。

2.22 方程(2.23)，即 $k_1\cot k_1a=-\alpha$，可用图解法来解出如下：定义 $\xi=k_1a$，$\eta=\alpha a$，$\rho=(\sqrt{2mE_0}/\hbar)a$。因此 $\xi^2+\eta^2=\rho^2$。又从方程 (2.23) 得 $\eta=-\xi\cot\xi$。用 ξ 为横坐标，η 为纵坐标，画出 $\eta=-\xi\cot\xi$ 的曲线，并证明圆

$\xi^2+\eta^2=\rho^2$与曲线相交一次、二次、三次、等等，依 ρ 的值如何而定．交点对应于E_0a^2的容许值．证明这些值与课文中给出的E_0a^2的值是一致的．

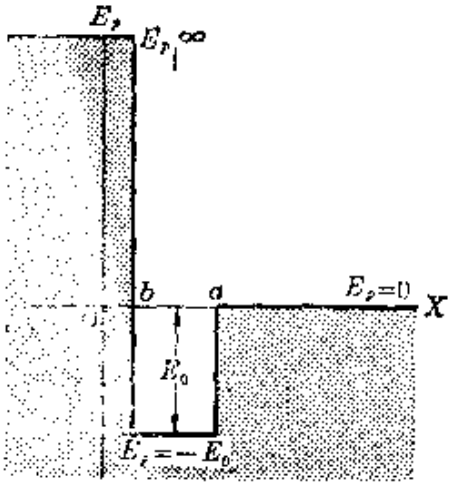


图 2-38

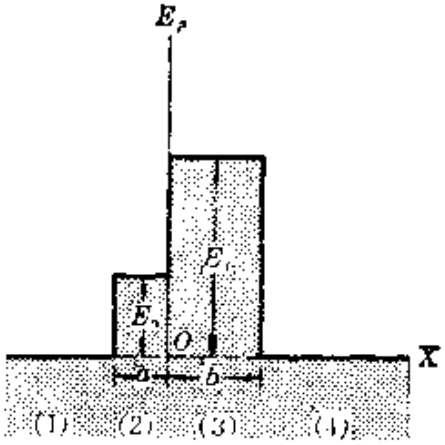


图 2-39

2.23　在图 2-23 的方形势垒情况下，对于(a)$E<E_0$和(b)$E>E_0$，求出用系数 A 表示的系数 B，C，D 和 A'．

2.24　写出图 2-39 中每一势能区域的波函数，并画出波函数的简图．假定入射粒子是从左边来的，并讨论三种不同情况：$E<E_0$，$E_0<E<E_0'$，$E>E_0'$．

2.25　对于粒子开初从右边入射的情况，重做上述习题．

2.26　考虑图 2-40 所示的势能．当一个粒子从右边入射时，试讨论下

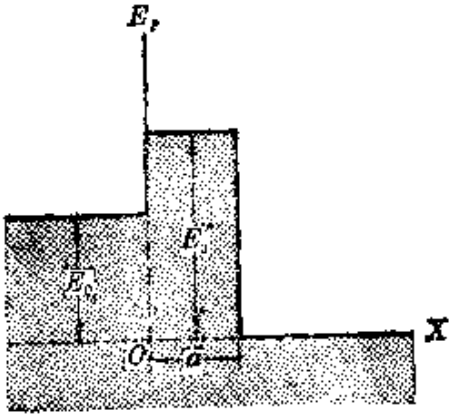


图 2-40

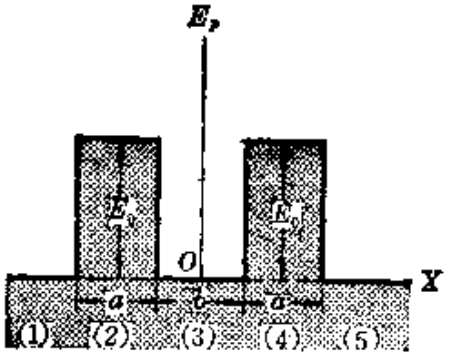


图 2-41

列三种情况下，它的波函数的一般表达式和形状：(a) $E<E_0$，(b) $E_0<E<E_0'$，(c) $E>E_0'$。当粒子从左边入射时，再讨论后两种情况。

2.27 写出图 2-41 中每一势能区域中的波函数，并画出波函数的简图。考虑一个从左边入射的粒子，先讨论能量 $E<E_0$ 的情况，然后讨论 $E>E_0$ 的情况。试问：对于一个开初在区域(3)中的粒子，是否有一可能的定态？

2.28 写出图 2-42 中每一势能区域中的波函数，并画出它的简图。

2.29 一个粒子在匀强电场 $\mathscr{E}$ 作用下做直线运动。其势能为 $E_p=-\mathscr{E}x$。(a)写出这种运动的薛定谔方程，(b)画出 $E>0$ 和 $E<0$ 时波函数的简图。能量是否量子化的？

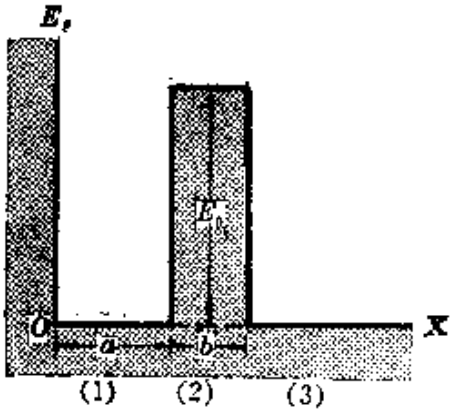


图 2-42

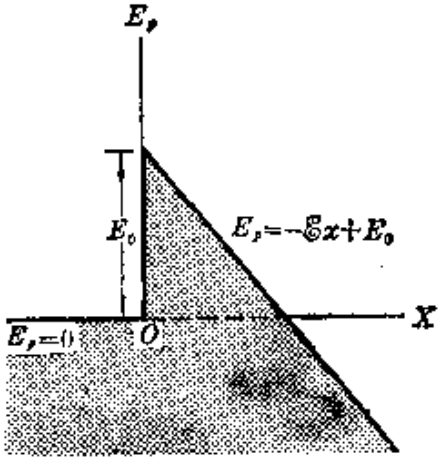


图 2-43

2.30 设势能如图 2-43 所示，一个粒子从右边入射，其总能量分下列三种情况：(a) $E<0$，(b) $0<E<E_0$，(c) $E>E_0$。试画出每一种情况下波函数的简图。如果总能量大于 E_0，当粒子在 $x>0$ 和 $x<0$ 的区域中运动时，其波长怎样变化？试就粒子从左边来的情况重做上述习题。这个情况对应于加外电场 $\mathscr{E}$ 时，金属中一个电子的势能。

2.31 一个粒子在势能 $E_p(x)=-E_0e^{-ax^2}$ 下运动。(a) 画出 $E_p(x)$ 的曲线。(b) 对于总能量小于零和大于零这两种情况，画出波函数的简图。(c) 你是否认为，对于某些能量范围有量子化的能级存在？(d) 估算粒子的零点能。(提示：注意，当能量接近 $-E_0$ 时，粒子以频率 $\omega=[(d^2E_p(x)/dx^2)/m]^{1/2}$ 振荡。)

2.32 对于习题 2.16 中定义的厄密多项式，如果 n 为偶数，则

$$H_n(-\xi)=H_n(\xi)$$

如果 n 为奇数，则

$$H_n(-\xi)=-H_n(\xi)$$

由此可以断定：一维谐振子的波函数具有偶或奇宇称，依 n 为偶或奇数而定。并证明：习题 2.17 中三维谐振子的宇称为偶的或奇的，依 n 为偶数或奇数而定。

2.33 证明：如果 $n=n_1+n_2+n_3$ 为奇(偶)数，则方程(2.18) 所表示的势箱中的粒子的波函数具有偶(奇)宇称。

2.34 设势能如图 2-44 所示，试写出 $E<E_0$ 和 $E>E_0$ 两种情况下每一区域的波函数，并概略地画出能级和波函数。注意，波函数是对称的(偶)和反对称的(奇)。试讨论：当 E_0 或者 b 变得非常大时，对相邻能级的影响。

2.35 设势能如图 2-45 所示，试画出三个最低能级的波函数和几率分布。注意三个能级非常靠近。画出能级的概图。

2.36 考虑方程(2.29)所表示的一束自由粒子的含时波函数，这里 $|A|^2$ 表示每单位体积的平均粒子数。试证明：每秒钟穿过单位面积的粒子数(即粒子通量)等于 $\hbar|A|^2k/m$。

2.37 设

$$\Psi(x,t)=c_1\psi_1(x)e^{-iE_1t/\hbar}+c_2\psi_2(x)e^{-iE_2t/\hbar}$$

上式中的本征函数 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 是正交归一化的。试证明：

$$c_1=\int\psi_1^*(x)\Psi(x,0)dx$$

$$c_2=\int\psi_2^*(x)\Psi(x,0)dx$$

这表明：能够根据初始波函数 $\Psi(x,0)$，求出任意时刻的波函数。把这个结果推广到

$$\Psi(x,t)=\sum_n c_n\psi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar}$$

的情况。

2.38 证明自由粒子的波函数 $\psi(x)=e^{\pm ikx}$ 是动量算符的本征函数，对应的本征值为 $\pm\hbar k$。

2.39 指出下列函数中哪些是算符 d/dx 的本征函数：(a) e^{ikx}，(b) e^{ax^2}，(c) $\sin kx$。指出每一种情况的本征值。对于算符 d^2/dx^2，重做此题。

2.40 证明动量算符 $-i\hbar d/dx$ 是厄密的。[提示：在方程(2.40)中，用动量算符代替 A，并考虑到波函数在$\pm\infty$处的行为，对方程(2.40)左边的式子进行分部积分]

2.41 对于线性谐振子的 $n=0$ 和 $n=1$ 的态，求 x, x^2, p 和 p^2 的平均值(即期待值)。

2.42 对于一维势箱中粒子的基态和第一受激态，求 x, x^2, p 和 p^2 的平均值。

2.43 写出与轨道角动量 $L=r\times p$ 的三个直角分量对应的算符。

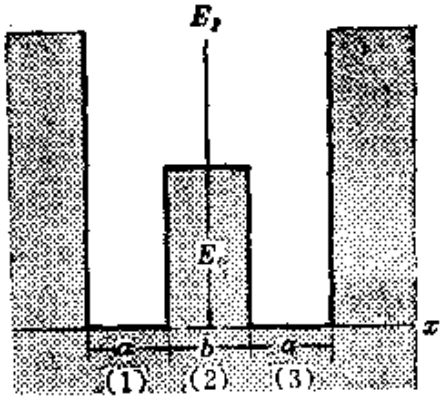


图 2-44

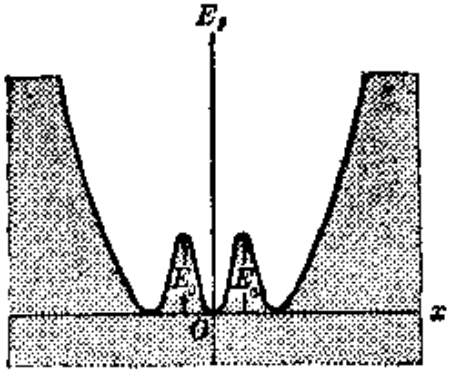


图 2-45

2.44 两个算符 A 和 B 的对易子为 AB−BA，并用符号[A, B]表示。证明：

$$[x,p_x]\psi=i\hbar\psi,$$
$$[y,p_x]\psi=0,$$
$$[z,p_x]\psi=0,$$

式中 ψ 是一任意函数。通常不把波函数明显地写出，因而上面的关系式变为：$[x,p_x]=i\hbar$，$[y,p_x]=0$，$[z,p_x]=0$。(对易子在量子力学中起着很重要的作用)。

2.45 求一线性(一维)谐振子的坐标和动量的矩阵元 x_{01}，x_{02}，p_{01} 和 p_{02}。

2.46 一个粒子在一宽度为 a 的一维势箱中运动。根据归一化的波函数求矩阵元 x_{nm} 和 p_{nm}。并证明 $p_{nm}=im\omega_{nm}x_{nm}$，式中

$$\omega_{n,m}=(E_n-E_m)/\hbar.$$

2.47 一个粒子在一维势箱中，试求其电偶极跃迁的选择定则。[提示：回忆例题 2.10]

2.48 如果 ψ_1 和 ψ_2 是一个线性算符的、对应于同一简并本征值的、两个独立的本征函数，试证明：函数 $\phi=c_1\psi_1+c_2\psi_2$ 也是该算符的对应于同一简并本征值的本征函数。并且证明：如果 ψ_1 与 ψ_2 不正交，则可通过适当选取常数 c_1 与 c_2，使本征函数 ϕ 归一化并与 ψ_1 正交。这个结论是重要的，因为它表明：与简并本征值对应的本征函数，总是可以假定它们是正交的。试将此方法推广用于三个本征函数 ψ_1,ψ_2,ψ_3 的情形。其办法是用这三个函数作出两个线性组合 ϕ_1 和 ϕ_2，使其归一化并与 ψ_1 正交。

2.49 一个函数 $\psi(x)$ 的曲率与 $d^2\psi/dx^2$ 成正比。利用薛定谔方程证明：如果 $E<E_p(x)$，则波函数 $\psi(x)$ 相对于 X 轴凹陷；如果 $E>E_p(x)$，则波函数 $\psi(x)$ 相对于 X 轴凸出。用本章讨论过的波函数的曲线来检验这个结果。

第三章　单电子原子

3.1 引　　论

我们首先概述关于原子结构的基本概念．每一个原子的总线度约为 10^{-9} m．原子由一个相对重的核（其线度约为 10^{-14} m）和若干个电子所组成．电子绕核运动，每个电子具有电荷 $-e$，这些电子占有核外的体积．原子核由 A 个（A 是质量数）叫做核子的粒子所组成，其中 Z 个（Z 是原子序数）是质子，每个质子具有电荷 $+e$，$N(=A-Z)$ 个是中子，中子不具有电荷．因此，原子核具有正电荷 $+Ze$．任何原子中电子的数目都等于质子的数目（即 Z）；因此，原子是一个电中性的系统．但是，在某些情况下，原子可能获得或失去电子，因而变为带负电或带正电的；在这种情况下，称它为离子．核子的质量约为电子质量的 1850 倍．因此，原子的质量实际上等于它的核的质量．

然而，在大块物质的性质（例如不同材料的弹性和电磁性质）中反映出来的、原子的大多数性质，都是由原子的 Z 个电子决定的．电子和不同原子的核之间的电磁相互作用，在把原子结合成分子的过程中，在化学反应中，在大块物质的几乎所有的性质中，都起着基本的作用．

只要考虑电子与核的成分（质子和中子）之间的电磁相互作用，我们就能够说明电子绕核的运动．因为电磁相互作用是完全清楚了的，所以，已能准确地描述电子的运动．但是，关于核的相应问题，就比较复杂，因为还有一些尚不十分了解的相互作用参与其中．当我们分析电子的运动时，必须运用前一章中讨论过的量子力学的方法．

在本章中，我们讨论只有一个电子的原子和离子(其中最简单的是氢原子)的性质，而在下一章中讨论多电子原子的问题．单电子原子的讨论，有助于我们了解与原子结构有关的一些基本问题．

3.2 氢 原 子

最简单的原子是氢原子．它的核仅由一个粒子即质子组成，所以$A=1$，$Z=1$．只有一个电子围绕着质子运动．为了使计算结果能够应用于其他原子，我们将假定原子核含有Z个质子，总共具有正电荷$+Ze$(图 3-1)．现在我们做两个近似．第一，我们认为核在一惯性系中是静止的．这个假设是合理的，因为核比电子重得多，它几乎与原子的质心重合，而如果没有外力作用在原子上，它的质心在惯性系中肯定是静止的．第二，假定核的电场就是一个点电荷的电场．这也是合理的，因为，同电子到核的平均距离(约为 10^{-10} m)相比，核的线度是非常小的(约为 10^{-14} m)．然而，在更精确的分析中，必须考虑核的大小和形状．

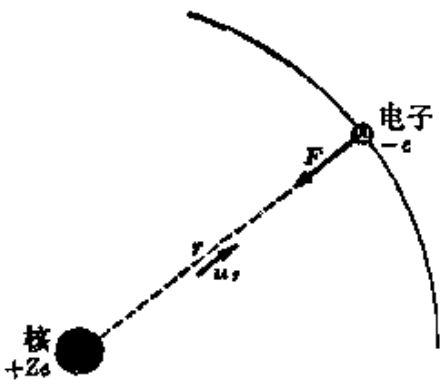


图 3-1 一电子绕一原子核运动．

电子相对于核的运动，是由二者之间的库仑相互作用决定的．这种相互作用表现为作用在电子上的、与距离的平方成反比的吸引力(有心力)，且由下式给出：

$$\boldsymbol{F}=-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\boldsymbol{u}_r. \tag{3.1}$$

在这种情况下，电子与核组成的系统的势能为

$$E_p(r)=-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \tag{3.2}$$

然而，由于我们必须用量子力学来分析电子的运动，所以不能用牛顿运动方程 $\boldsymbol{F}=d\boldsymbol{p}/dt$ 来解这个问题，而必须建立有关运动的薛定谔方程，其中的势能由方程 (3.2) 给出. 由于电子的运动是三维的，所以我们必须利用方程(2.9). 结果得到如下形式的薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi=E\psi. \qquad (3.3)$$

解这个方程是一个艰巨的数学问题，学生可能尚未受过这方面的训练. 目前，我们限于讨论定态的能量，而在第 3.4 节中讨论波函数 ψ.

我们引进一个常数，叫做里德伯常数，其定义为①：

$$R_\infty=\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}=1.0974\times10^7\mathrm{m}^{-1}. \qquad (3.4)$$

从方程(3.3)可得电子的定束缚态的可能能级：

$$E_n=-\frac{R_\infty hcZ^2}{n^2}$$

$$=-\frac{2.180\times10^{-18}Z^2}{n^2}\mathrm{J}, \qquad (3.5)$$

式中 $n=1,2,3,\cdots$（正整数）. 有时用电子伏特为单位表示这个结果比较方便. 将单位作适当换算可得

$$E_n=-\frac{13.607\ Z^2}{n^2}\mathrm{eV}. \qquad (3.6)$$

应注意，总能量的值是负的. 这和在平方反比力作用下的运动(其轨道是椭圆形的) 的经典结果是一致的. 我们规定，两个粒子（电子和核）相距无限远且均为静止时的态，其能量为零. 因此，方程 (3.6) 相当于经典力学中粒子在椭圆轨道上运动的能量；然而，读者应该知道，在量子力学中不能谈精确的轨道.

表达式(3.6)适用于具有一个电子的任何原子. 例如，对于氢

① 以后将会看到给 R 加下角标∞的原因.

($Z=1$)及其同位素，氘($A=2, Z=1$)和氚($A=3, Z=1$)；对于一次电离的氦 He^+（即氦原子失去它的两个电子之一，$Z=2$)；对于二次电离的锂 Li^{2+}（锂原子失去它的三个电子中的两个，$Z=3$)，等等，表达式(3.6)都成立．图 3-2 中示出相应的理论上的能级，对于每个系列中的某些能级标出适当的 n 值．

注意，图 3-2 中的某些能级是重合的．例如，氢的能级分别与 He^+ 的 $n=2,4,6,\cdots$的能级重合；也与 Li^{2+} 的 $n=3,6,9,\cdots$的能级重合．这是因为，在方程(3.6)中，由于相应的Z值，某些公因子消去了．但是在自然界中并不准确地出现这种重合．核在惯性系中并非静止的；而是核和电子绕它们的质心转动．然而，如果在方程(3.4)中，用电子-核系统的折合质量代替电子的质量，我们就能分析电子和核的相对运动．设M为核的质量，则原子的折合质量为①

$$\mu=\frac{m_e M}{m_e+M}=\frac{m_e}{1+m_e/M}.$$

因此，方程(3.5)中的里德伯常数 R_∞必须用下面的R来代替：

$$R=\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}=R_\infty\frac{\mu}{m_e}=R_\infty\left(\frac{1}{1+m_e/M}\right), \qquad (3.7)$$

因而能级由 $E=-RhcZ^2/n^2$ 给出．表 3-1 中列出几种核的 R 值．显然，R_∞对应于核的质量为无限大($M=\infty$)的情况，这就是下角标∞的由来．

迄今我们只讨论了负能量的态，即束缚态．正能量的态，在经典力学的描述中对应于双曲线；这些是非束缚态；在非束缚态中，一个具有足够动能的电子从很远的地方趋近核，当它由于同核的库仑相互作用而偏离直线运动之后，又朝无限远处退去．在第2.7节中已说明过，正能量的态不是量子化的，因为初动能可以有任意值，因而正能量的态形成一连续区．

① 例如，参看本书第Ⅰ卷，第 9.3 节．

例题 3.1 氢能级表达式的半经典的推导.

解：正如在第 2.5 节利用从驻波的知识得出的概念，来推算在一势箱中运动的粒子的能级那样，我们也能证明，对于类氢原子的定态，方程(3.5) 是正确的. 我们假定电子沿一圆轨道运动，如图 3-3 所示. 在圆轨道的情况下，电子的动量 p 是恒定的. 为了使这轨道对应于一个定态，可以合理地认为轨道必须能够保持波长为 $\lambda=h/p$

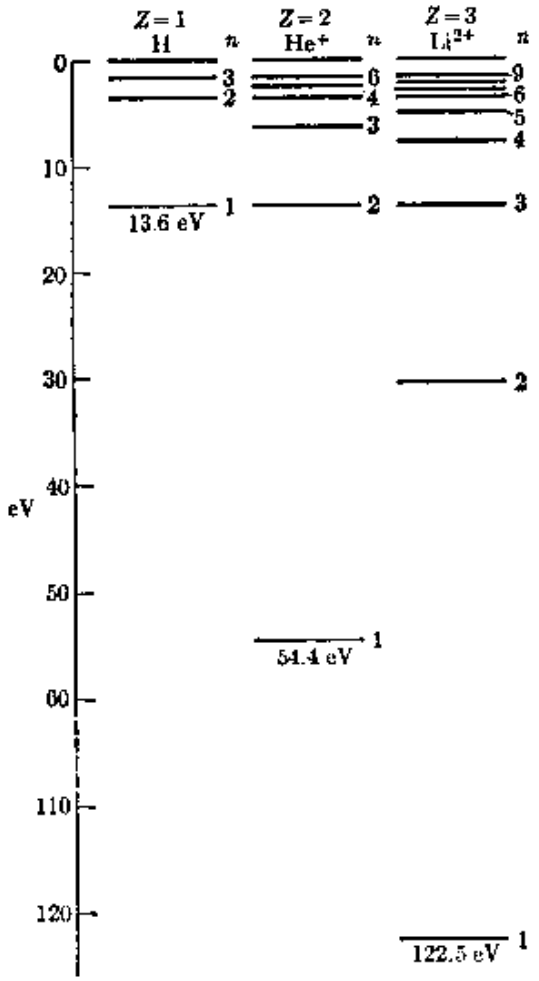


图 3-2 H, He^+和Li^{2+}的某些能级.

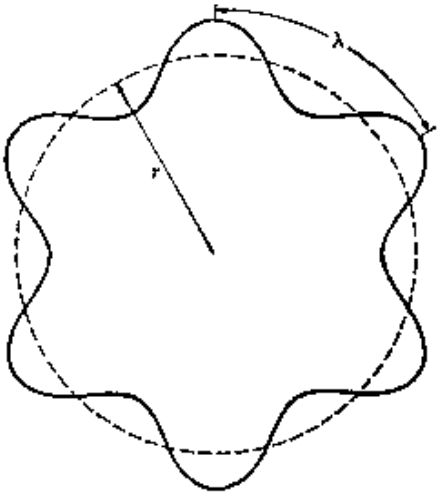


图 3-3 一个圆上的驻波.

表 3-1 里德伯常数

($R_\infty=10,973,731 m^{-1}$)

原　　子	Z	A	R, m^{-1}
氢 (H)	1	1	10,967,758
氘 (D)	1	2	10,970,742
氚 (T)	1	3	10,971,735
氦 (He^+)	2	4	10,972,227
锂 (Li^{2+})	3	7	10,972,880
铍 (Be^{3+})	4	9	10,973,070

的驻波。 从图 3-3 我们能够看出，这要求轨道的长度等于 λ 的整数倍，即 $2\pi r=n\lambda=nh/p$，或者

$$rp=nh/2\pi \tag{3.8}$$

注意 rp 是电子的角动量，我们看出，定态是角动量等于 $\hbar=h/2\pi$ 的整倍数的态。由于 $p=m_e v$，我们也可以把方程(3.8)写作

$$m_e vr=nh/2\pi \tag{3.9}$$

另一方面，电子的运动方程要求 $F=m_e v^2/r$，式中 F 是向心力。在电子绕核运动的情况下，向心力是方程(3.1)所给出的库仑力。因此，

$$\frac{m_e v^2}{r}=\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad 或 \quad m_e v^2=\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{3.10}$$

在方程(3.9)和(3.10)之间消去 v，则得

$$r=\frac{n^2\hbar^2\epsilon_0}{\pi m_e Ze^2}=\frac{n^2}{Z}a_0 \tag{3.11}$$

式中

$$a_0=\frac{h^2\epsilon_0}{\pi m_e e^2}=5.2917\times10^{-11}\ \mathrm{m} \tag{3.12}$$

叫做玻尔半径。式(3.11)给出容许的圆轨道的半径；玻尔半径 a_0 是氢原子($Z=1$)中基态轨道($n=1$)的“半径”。

当我们利用电子-核系统的势能的表达式(3.2)时，可以把圆轨道上电子的能量写作：

$$E=E_k+E_p=\frac{1}{2}m_e v^2-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

因而，如果我们利用方程(3.10)来消去 $m_e v^2$，则得

$$E=-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0(2r)} \tag{3.13}$$

将方程(3.11)给出的 r 值代入上式，则得

$$E=-\frac{m_e e^4 Z^2}{8\epsilon_0^2\hbar^2 n^2}=-\frac{R_\infty hcZ^2}{n^2}$$

上式与方程(3.4)和(3.6)一致。然而，关于上述推导，我们必须特别谨慎：除了只适用于圆轨道之外，这个推导完全依赖于方程(3.8)的有效性，对此，我们将在 3.4 节进行比较详细的讨论。另一方面，在这里必须把轨道概念看作适用于最可能找到电子的区域，而方程(3.11)仅仅表示电子大部分时间在

其中运动的区域的大小，亦即原子的大小。

把方程(3.9)与(3.11)结合起来，我们得到电子在定态轨道上的速度为

$$v=\frac{nh}{2\pi m_e r}=\frac{hZ}{2\pi m_e a_0 n}=\frac{21.9\times10^5 Z}{n}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$$

我们必须认为这个结果仅仅表示电子速度的数量级。注意，能量增大(n有较大值)时，速度减小。而且，我们有$v/c\sim7\times10^{-3}Z/n$，因此，除Z值大和n值小的情况外，$v\ll c$成立。因此，若不要求很高的准确度，相对论性修正并不是非常重要的。但是，从理论的观点来看，这些修正却是非常重要的。

例题 3.2 对于最轻的一些原子(即H、D、T、He^+和Li^{2+})的定态的能量，试估算一下核运动所引起的方程(3.7)中修正项的大小。

解：由于m_e/M是一个很小的量，我们可以利用近似公式$(1+x)^{-1}=1-x+\cdots$，把方程(3.7)写作：

$$R=R_\infty\left(1-\frac{m_e}{M}\right)\quad 或\quad \Delta R=R-R_\infty=-\frac{m_e}{M}R_\infty$$

一个质量数为A的原子核，其质量能够以很好的近似写作$M=1.67\times10^{-27}A$ kg，而$m_e=9.11\times10^{-31}$kg。于是有$m_e/M=5.45\times10^{-4}/A$。由于能量正比于$R$，所以我们可以写出，

$$\frac{\Delta E}{E}=-\frac{m_e}{M}=-100\frac{m_e}{M}\%=-\frac{5.45\times10^{-2}}{A}\%$$

式中ΔE表示能量与方程(3.5)所给出的值之差。表3-2中列出一些最轻元素的结果。

H、D和T的$\Delta E/E$不相同这一事实表示：这三个氢同位素的能级有微小的位移，因而产生所谓的同位素效应。由于同样的原因，He^+的偶能级并

表 3-2 当考虑粒子的运动时对能量的修正

原　　子	H	D	T	He^+	Li^{2+}
A	1	2	3	4	7
$(m_e/M)\times10^4$	5.45	2.75	1.82	1.36	0.78
$-(\Delta E/E)$，%	0.0545	0.0275	0.0182	0.0136	0.0078

不准确地与H的能级重合。正是这个微小的差别导致弗兰克兰德（Frankland）和洛克耶(Lockyer)于 1868 年在分析太阳光谱时发现了氦。

3.3 氢的光谱

如同我们在图 3-2 中所看到的，定态的能量随量子数 n 而增加。与类氢离子的 n_1 和 $n_2(n_2>n_1)$对应的能级之间的能量差为

$$E_2-E_1=\left(-\frac{RhcZ^2}{n_2^2}\right)-\left(-\frac{RhcZ^2}{n_1^2}\right)=RhcZ^2\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$$

当我们应用玻尔条件 $\nu=(E_2-E_1)/h$(方程 1.29)，并略去反冲效应时，得到：在与 n_1 和 n_2 对应的态之间跃迁时，原子所发射或吸收的电磁辐射的频率等于

$$\nu=\frac{E_2-E_1}{h}=RcZ^2\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$=3.2899\times10^{15}Z^2\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)\text{Hz} \qquad (3.14)$$

光谱学工作者有时宁愿使用波数 $\tilde{\nu}=\nu/c=1/\lambda$，而不愿使用频率①。他们的理由是：光谱学测量通常测定的是波长而不是频率。在 MKSC 单位制中，波数的单位是 m^{-1}，不过，最常用的单位是 cm^{-1}。在此情况下，上式变为

$$\tilde{\nu}=RZ^2\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)=1.0974\times10^5Z^2\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)\text{cm}^{-1}$$

这个(或前一个)表达式叫做巴耳末公式，它只能应用于类氢原子。由于在分光仪(棱镜或光栅)中，每一跃迁作为一条线(它是狭缝的象)而出现，所以这种光谱叫做线状谱，因而谱线和跃迁这两个词往往作为同义语使用。

---

① 波数 $\tilde{\nu}$ 表示单位长度上包含的波长的数目；不要把它同第 1.10 节中定义的、连属于一个粒子的波数 $k=2\pi/\lambda$ 混淆起来。

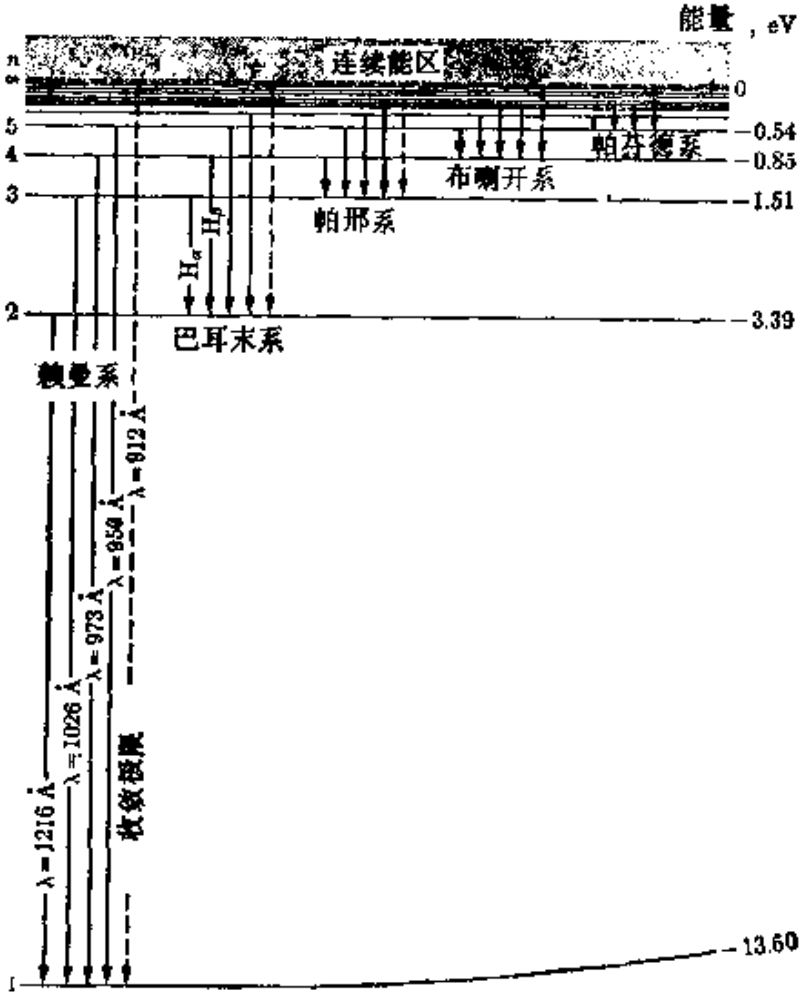


图 3-4　氢原子中的辐射跃迁.

氢的光谱($Z=1$)(其他原子的光谱与此类似)可分为一些线系,每个线系中各跃迁具有共同的最低能级. 图 3-4 中示出下列的氢线系:

(1) 赖曼系: $n_1=1, n_2=2,3,4,\cdots$

(2) 巴耳末系: $n_1=2, n_2=3,4,\cdots$

(3) 帕那系: $n_1=3, n_2=4,5,\cdots$

(4) 布喇开系: $n_1=4, n_2=5,6,\cdots$

(5) 帕芬德系: $n_1=5, n_2=6,7,\cdots$

巴耳末系大部分在可见区,用普通摄谱仪就可观察到. 赖曼

系位于紫外区，其他线系位于红外区．图 3-4 中的跃迁对应于发射光谱；在吸收光谱中发生相反的跃迁．

从历史上看，正是为了解释氢和其他元素的线状谱而首先把量子论应用于原子．瑞士数学家巴耳末(1825—1898)早在量子论问世之前很久，于 1885 年就得到了经验公式(3.14)，但他没有作出与原子结构有关的任何理论解释．1913 年，当时在英国剑桥大学的丹麦物理学家玻尔，第一次引进定态的概念而导出了公式(3.14)．由于当时量子力学尚未出现，所以玻尔的方法包含一系列特殊的假设，很象例题 3.1 中所作的计算那样．

例题 3.3 确定氢的第一激发电势和电离能．

解：如我们在第 1.8 节中讨论夫兰克-赫兹实验时所说明的，第一激发电势是使原子从它的基态跃迁到它的第一(即最低的)受激态所需的能量．在类氢原子中，这些态分别对应于 $n=1$ 和 $n=2$．在方程(3.6)中，令 $n_1=1$，$n_2=2$，$Z=1$，我们得到 $E_1=-13.6\ \text{eV}$，$E_2=-3.4\ \text{eV}$．由此可见，把原子从基态激发到第一受激态所需的能量等于 $E_2-E_1=10.2\ \text{eV}$．如果利用非弹性电子碰撞(例如气体放电管中发生的情况)把氢原子激发到它的第一受激态，则它回到基态而发射频率为

$$\nu=(E_2-E_1)/h=2.47\times10^{15}\ \text{Hz}$$

或波长为

$$\lambda=1.216\times10^{-7}\text{m}$$

的辐射．在此情况下，这辐射处于紫外区．电离能是电子从它的基态($n=1$)转移到能量为零的态($n=\infty$)所需的能量，因此等于 $-E_1=13.6\ \text{eV}$．氢原子与一个电子或其他带电粒子，或与另一个原子作非弹性碰撞，或者由于吸收一个频率等于或大于 3.29×10^{15} Hz，即波长等于或小于 9.12×10^{-8} m 的光子，都会发生电离．

3.4 角动量的量子化

迄今，我们已看到，原子系统的能量是量子化的．我们必须考察一下某些其他物理量也是量子化的可能性，就是说，对于这个系

统来说，这些量只能取某些值．我们在第 2.5 节之末指出，在势箱中一个粒子的动量也是量子化的．在第二章的大多数例子中，动量和(或)能量是运动恒量；即当粒子运动时，这些量的值不改变．于是，自然要问：是否其他运动恒量也是量子化的？

我们知道，有心力作用下的运动，相对于力心的角动量 $\boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$ 是一运动常数．在量子力学中这也是成立的．细致的理论和实验分析表明，角动量是量子化的；即它只能取分立的值．能够证明(见例题 3.4)，角动量的大小为下列的值所表征：

$$L^2=l(l+1)\hbar^2, \tag{3.15}$$

式中 $l=0,1,2,3,\cdots$ 为正整数．然而，在类氢原子中，每一能级对应的 n 值限制该能级的 l 的取值，l 的最大值等于 $n-1$．因此，

在一库仑场中，对于每一个 n(n规定一个能级)，有 n 个不同的角动量值：从 $l=0$ 至 $l=n-1$．

通常都是按照表 3-3 中的方案，用字母来表示可能的 l 值．因此，$n=1$ 时，$l=0$，即s；$n=2$ 时，$l=0$ 和 1，即 s 和 p；$n=3$ 时，$l=0,1$ 和 2，即 s，p 和 d．

表 3-3　对于在有心力作用下的运动，角动量态的符号和本质简并度

角动量 l	0	1	2	3	4	5
符　号	s	p	d	f	g	h
简并度 $g=2l+1$	1	3	5	7	9	11

在不同于库仑场的有心力场中，对于每一能级，l 也有不同的取值．例如，在三维振子的情况下，势能 $E_p=\frac{1}{2}kr^2$．可能的能级是 $E=\left(n+\frac{3}{2}\right)\hbar\omega$(见方程 2.22)，对于每个 n，l 可以取值 $n,n-2,n-4,\cdots,1$ 或 0．于是，$n=0$ 时，$l=0$，即 s；$n=1$ 时，$l=1$，即

p；$n=2$ 时，$l=0$ 和 2，即 s 和 d；依此类推.

实验证据(以后将讨论)表明，角动量除其大小受到限制之外，其方向也受限制. 这一情况叫做空间量子化. 这表示 $\boldsymbol{L}$ 与 Z 轴所成的角(图 3-5)不是任意的；换句话说，能够证明(见例题 3.4)，分量 L_z 的值是量子化的，并由下式给出：

$$L_z=m_l\hbar, \tag{3.16}$$

式中 $m_l=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots,\pm l$. 量子数 m_l 不能超过 l，否则 L_z 就会大于 $|\boldsymbol{L}|$，而这是不可能的. 因此我们得出结论：

对于角动量的每一个值，m_l 有 $(2l+1)$ 个值，即 $\boldsymbol{L}$ 有 $(2l+1)$ 个不同的取向.

图 3-6 中示出关于 $l=1$ 和 $l=2$ 的情况. 量 $g=2l+1$ 叫做角动量态的本质简并度. 能够证明，这种简并是在有心力作用下运动的球对称性的结果. 表 3-3 中列出几个角动量值的 g 值.

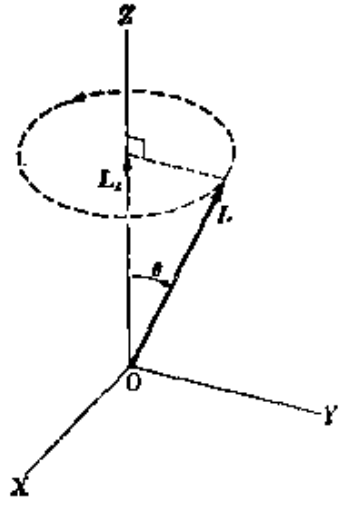


图 3-5

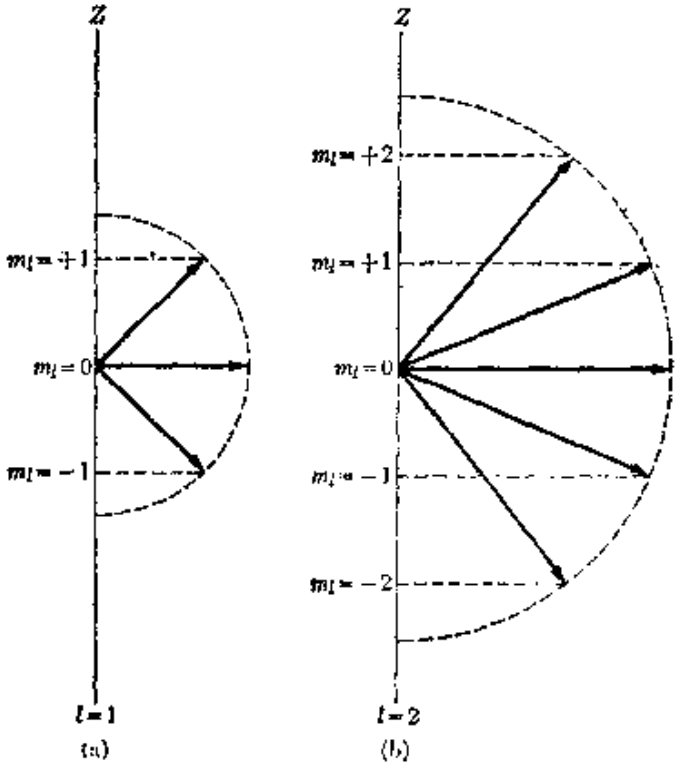


图 3-6 空间量子化的图解说明：(a) $l=1$，(b) $l=2$.

在经典力学中，在有心力作用下，角动量的大小和方向是恒定的。但在量子力学中，角动量的大小由方程(3.15)给出，而它的一个分量则由方程(3.16)给出。但是，要确定角动量的方向，我们必须知道另外两个分量 L_x 和 L_y。详细的分析(由于数学上很复杂，这里不作这种分析)表明：

最多只能准确地知道角动量的一个分量。

因此，如果我们知道 L_z，则关于 L_x 和 L_y 的最精确知识也具有不确定度 ΔL_x 和 ΔL_y，且 ΔL_x 和 ΔL_y 满足下列测不准关系式：

$$\Delta L_x \Delta L_y \geqslant \frac{1}{2}\hbar L_z .$$

这个关系式类似于位置和动量的测不准关系式（方程1.48)，以及能量和时间的测不准关系式(1.49)。换言之：

在量子力学中，不可能准确地确定角动量的方向。

既然我们只能知道 $|\boldsymbol{L}|$ 和 L_z，所以可把图 3-5 中的角动量 $\boldsymbol{L}$ 设想为与 Z 轴保持一恒定角 θ 而绕 Z 轴进动。

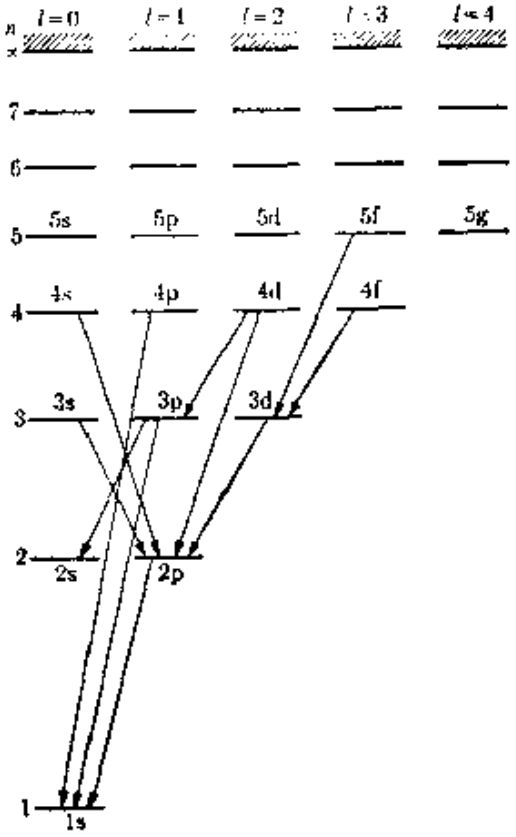


图 3-7 不同的角动量态之间的跃迁。

根据这个讨论，我们可以得出结论：类氢原子的能级，比方程(3.6)和图 3-2 所表明的简单图象要复杂一些。在库仑场中，与一给定的 n 值对应的能级，包含 n 个不同的角动量态，这些态具有相同的能量，它们的 l 取从 0 到 $n-1$ 的值(如图 3-7 所示)。这些能级用 ns，np，nd，等等表示。(这个结果与在平方反比力作用下

运动的经典描述一致；在那种情况下，能量与角动量无关，不过椭圆轨道的偏心率却与角动量有关系.)在单电子原子的更细致的理论中考虑了其他效应(例如相对论性修正)，因而与同一个 n 值对应的、不同的角动量态，具有不同的能量.

如果作用力不是平方反比的，则 n 值相同但角动量不同的能级(即能级 ns, np, nd, 等等)，不一定都有相同的能量. 因此，在有心力(辏力)场中，能量一般地取决于 n 和 l，但不会取决于 m_l，因为在有心力场中，能量与轨道的取向是无关的.

但是，类氢原子中每一个能级是由角动量不同的若干态所组成这个事实，从跃迁的观点来看，是很重要的. 对于在有心力势中的运动情况，电偶极跃迁的选择定则是：

$$\Delta l=\pm 1, \Delta m_l=0, \pm 1. \tag{3.17}$$

这些选择定则是角动量守恒定律所要求的；因为发射的或吸收的光子都带有角动量，所以原子的角动量必须有所改变，以补偿发射的或吸收的光子所携带的角动量. 角动量守恒定律和角动量加法的量子法则(见第 3.8 节)容许 $\Delta l=0, \pm 1$. 但是，在有心力势中波函数的宇称(将在第 3.5 节中讨论)禁止 $\Delta l=0$.

选择定则(3.17)要求，只有图 3-7 中相邻两列中的角动量态之间可发生跃迁. 图中示出某些可能的跃迁. 注意，根据这些定则，态 2 s 不能跃迁到态 1 s(它是位置最低的唯一能级). 因此，态 2 s 叫做亚稳态.(3.17)所表示的选择定则是针对电偶极跃迁的，这类跃迁最可几. 对于其他跃迁，例如磁偶极或电四极跃迁，选择定则是不同的；这些跃迁的几率比电偶极跃迁的几率要小得多. 因此，在原子光谱中，通常只考虑电偶极跃迁.

我们现在对方程(3.8)作些说明. 注意，对于圆轨道，rp 为角动量 L，于是方程 (3.8) 可读作 $L=n\hbar$. 但这个结果与由方程(3.15)得出的 $L=\sqrt{l(l+1)}\,\hbar$ 不一致. 因此，在例题 3.1 中，求出方程(3.8)所用的简单的直观模型是不正确的(虽然所得结果是

正确的)．这一点再次提醒读者，当把波的概念应用于量子力学中时，除非特别小心，不可能把它们外推．在角动量这个情况下，上述不一致是由于不可能把电子波局限在一严格的圆轨道上．但是，如果将 $l=n-1$ 代入方程(3.15)，我们可得

$$L^2=(n-1)n\hbar^2=(n^2-n)\hbar^2$$

如果 n 很大，我们就可以把上式近似地写作 $L^2=n^2\hbar^2$ 或 $L=n\hbar$，此式与方程(3.8)一致．因此，当 n 很大时，$l=n-1$ 近似地表示经典的圆轨道．这是玻尔对应原理的一个例子．该原理说：对于大量子数，量子的描述接近于经典的描述．

3.5 有心力(辏力)作用下单电子的波函数

类氢原子的波函数 $\psi(x,y,z)$ 是通过解薛定谔方程(3.3)而得到的．在这方程中出现的势能 $E_p=-Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$ 对应于一辏力．我们可以期望，所有的辏力问题[即势能只是距离的函数，因而具有形式 $E_p(r)$]都具有某种相似性．

由于势能的球对称性，我们能够利用球坐标 r,θ,ϕ(图 3-8)使有心力问题的讨论简化．我们能够证明，在一辏力场中，单个电子的波函数能够写作两个因子的乘积：一个因子只与电子至原点的距离有关系，另一因子只与位置矢量 r 的取向(由角 θ 和 ϕ 给出)有关系．因此，我们可以把这波函数写作：

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi)$$

径向部分 $R(r)$ 取决于作用在电子上的力的势能 $E_p(r)$ 的具体形式．但是，由于角部分是辏力球对称性的结果，所以它与势能 $E_p(r)$ 的具体形式无关．换言之，所有辏力问题的角函数 $Y(\theta,\phi)$ 都相同．

虽然求波函数是一个简易的数学问题，但我们不拟对此进行分析．我们将讨论波函数的最重要的性质．

在一有心力问题中，波函数的角部分完全由电子角动量

的大小及其 Z 分量决定.

角动量的大小由量子数 l 决定，而 Z 分量或取向则由 m_l 决定. 因此，与 L^2 和 L_z 的具体值对应的角函数将被记作 $Y_{lm_l}(\theta,\phi)$. 数学家称这些函数为球谐函数.

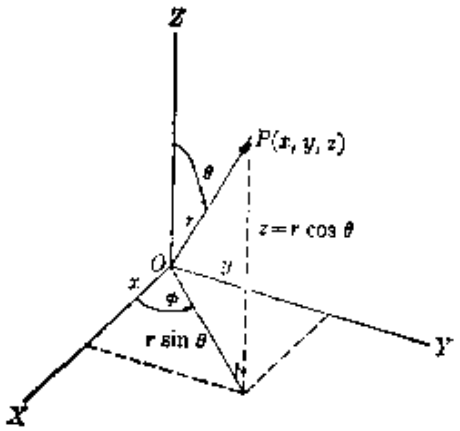


图 3-8 球坐标.

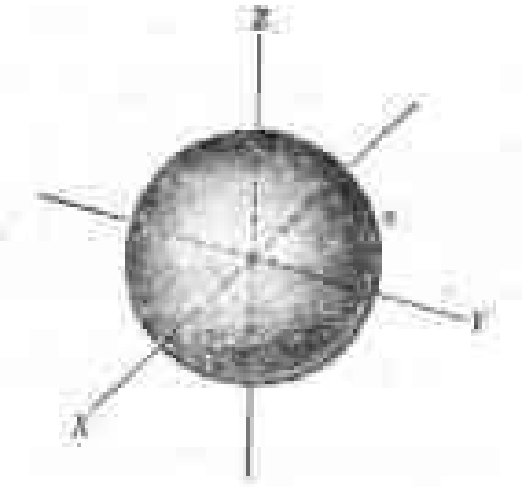


图 3-9 s 态($l=0$)的角波函数.

表 3-4 中列出 $l=0,1,2$ 的角函数 Y_{lm_l}. 这种形式的角函数适用于大多数物理问题. 表 3-5 中列出的角函数的形式更适合于讨论分子键联. 表 3-5 中的函数不属于特定的 m_l 值，而是属于 m_l^2 或 $|m_l|$ 的特定值，因而它们对应于 L^2 和 L_z^2(而不是 L_z).

表 3-4 对应于 L^2 和 L_z 的角函数

l	m_l	角函数
0	0	$Y_{00}=1/\sqrt{4\pi}$
1	0	$Y_{10}=\sqrt{3/4\pi}\cos\theta$
	±1	$Y_{1\pm1}=\mp\sqrt{3/8\pi}\sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$Y_{20}=\frac{1}{2}\sqrt{5/4\pi}\ (3\cos^2\theta-1)$
	±1	$Y_{2\pm1}=\mp\sqrt{15/8\pi}\sin\theta\cos\theta\ e^{\pm i\phi}$
	±2	$Y_{2\pm2}=\frac{1}{4}\sqrt{15/2\pi}\sin^2\theta\ e^{\pm i2\phi}$

表 3-5 对应于 L^2 和 L_z 的角函数

l	$\lvert m_l\rvert$	角函数
0	0	$s=1/\sqrt{4\pi}$
1	0	$p_z=\sqrt{3/4\pi}\ \cos\theta$
	1	$p_x=\sqrt{3/4\pi}\ \sin\theta\ \cos\phi$ $p_y=\sqrt{3/4\pi}\ \sin\theta\ \sin\phi$
2	0	$d_{3z^2-r^2}=\sqrt{5/16\pi}\ (3\cos^2\theta-1)$
	1	$d_{xz}=\sqrt{15/4\pi}\ \sin\theta\ \cos\theta\ \cos\phi$ $d_{yz}=\sqrt{15/4\pi}\ \sin\theta\ \cos\theta\ \sin\phi$
	2	$d_{x^2-y^2}=\sqrt{15/4\pi}\ \sin^2\theta\ \cos 2\phi$ $d_{xy}=\sqrt{15/4\pi}\ \sin^2\theta\ \sin 2\phi$

由表 3-5 可以看出，对于 $l=0$(即 s 态)，只有一个波函数，它与角度无关；即 s 态是球对称的。这一点可以从图 3-9 中的极坐标图看出，在该图中，对于每一方向(θ,ϕ)，s 函数的值用从原点伸出的直线的长度来表示。端点的轨迹形成一球面。这个结果是可以理解的，因为，如果角动量为零，就没有电子轨道的从尤取向。

对于 $l=1$(即 p 态)，有三个角函数，它们代表角动量的三个可能的取向，即三个值 $m_l=0,\pm1$。表 3-5 中把它们记作 p_x，p_y 和 p_z，并在图 3-10 的极坐标图中示出。这些函数对应于电子沿每一坐标轴的从尤运动，这个结果对于描述化学键联是非常重要的。

对于 $l=2$(即 d 态)，有 5 个不同的角函数，这些态的角分布比较复杂，如图3-11中的极坐标图所示。这些极坐标图表示表 3-5 中的 d 函数。对于更大的 l 值，情况就更为复杂。

角函数 Y_{lm_l} 的一个重要性质，是它们的宇称等于 $(-1)^l$。就是说，对于$l=0,2,4,\cdots$偶整数，函数Y_{lm_l}在相对于坐标原点为对

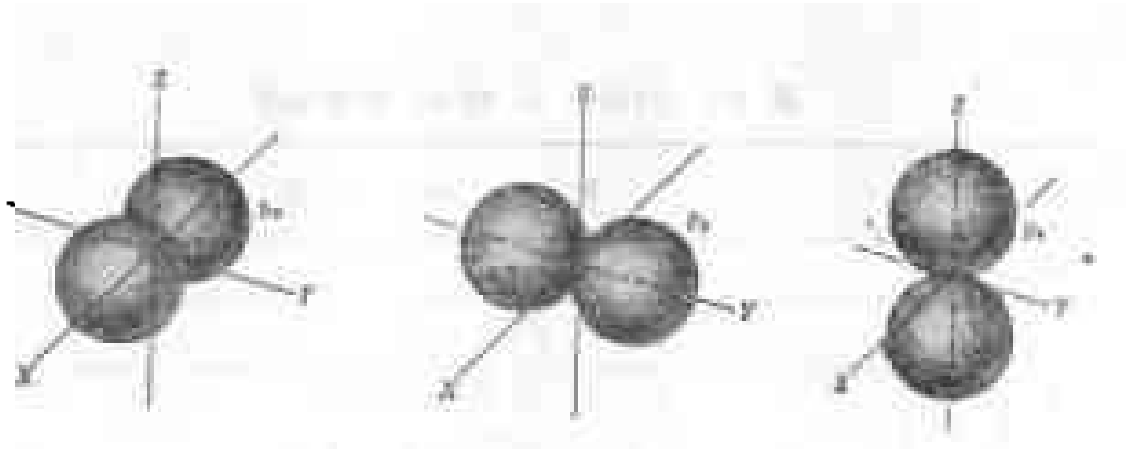


图 3-10　p 态($l=1$)的角波函数.

称的两个点上，有相同的值和符号，因而为偶函数；而对于$l=1,3,5,\cdots$，奇整数，函数Y_{lm_l}在对称两点上有相同的值，但符号相反，因而为奇函数. 能够证明，对于电偶极跃迁，初态和末态必须有相反的宇称，因此这些态不能有相同的l值. 因此，如前面对于方程(3.17)所指出的，对于电偶极跃迁来说，$\Delta l=0$是不可能的.

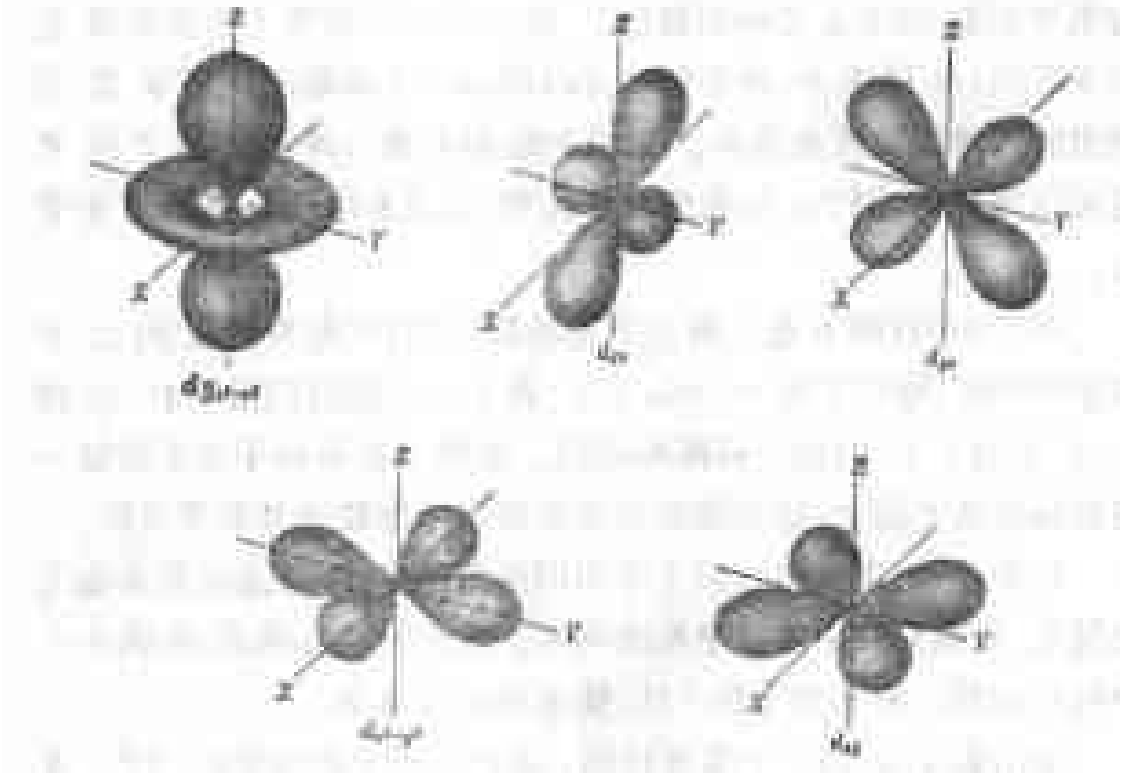


图 3-11　d 态($l=2$)的角波函数.

波函数 $\psi(r,\theta,\phi)$的径向部分 $R(r)$取决于能量和角动量的大小，而与角动量的取向无关．这一点是可以理解的，因为辏力场的球对称性表示，电子运动的径向分布必然与其角动量的取向无关，即与 m_l 的值无关．量子力学的这个结论与经典结论（能量和角动量的大小决定轨道"尺寸"）相类似．因此，径向函数取决于连属于能量的量子数 n，也取决于 l，而不取决于 m_l．因而把这些径向函数写作 $R_{nl}(r)$，而总波函数变为

$$\psi_{nlm_l}(r,\ \theta,\phi)=R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta,\phi) \qquad (3.18)$$

表 3-6 中列出与类氢原子最低的三个能级对应的径向波函数．图 3-12 中示出这些函数的曲线．每一图中的虚直线表示根据方程

表 3-6　类氢原子的径向波函数

n	l	$R_{nl}(r)$　$(\rho=2Zr/na_0)$
1	0	$R_{10}(r)=2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-\rho/2}$
2	0	$R_{20}(r)=\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(2-\rho)\,e^{-\rho/2}$
	1	$R_{21}(r)=\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho\,e^{-\rho/2}$
3	0	$R_{30}(r)=\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$
	1	$R_{31}(r)=\frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho(4-\rho)\,e^{-\rho/2}$
	2	$R_{32}(r)=\frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho^2e^{-\rho/2}$

(3.11)算出的经典轨道半径．我们可以看出，虽然电子在经典轨道之内被找到的几率最大，但也可能在较远的距离处找到它．在半径为 r 和 $r+dr$ 的球壳内找到电子的几率，与电子的角位置无关，正比于 $r^2[R_{nl}(r)]^2$(见习题 3.25)．图 3-13 中示出这些几率．

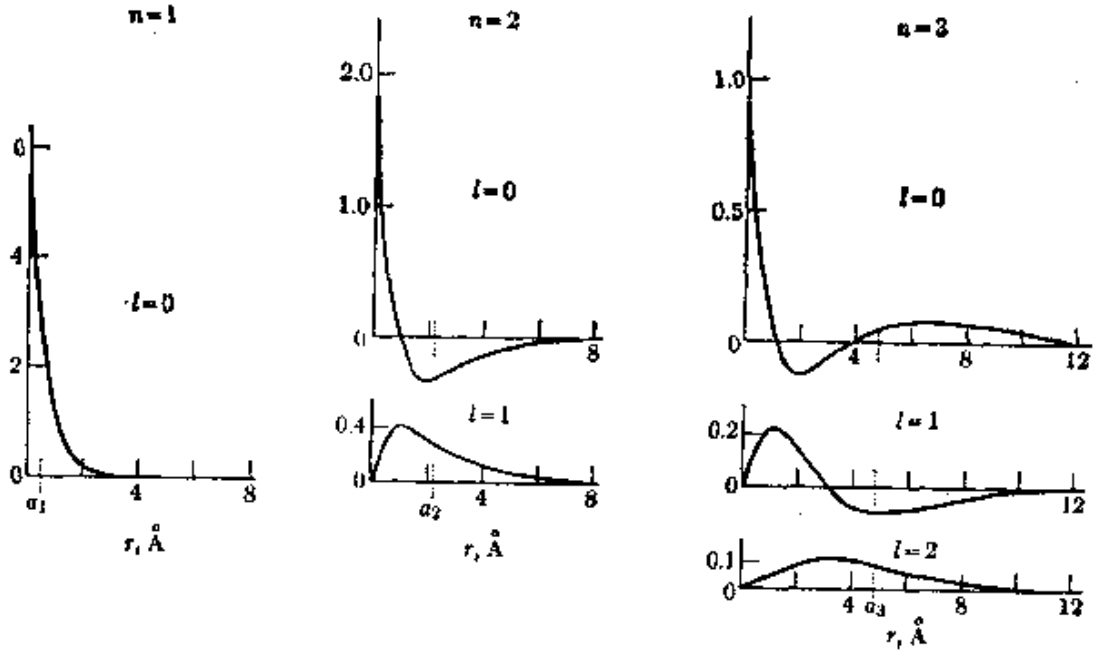


图 3-12　$n=1,2,3$时，氢的径向波函数。曲线的纵坐标都是$[R_{nl}(r)\mathrm{m}^{-3/2}]\times10^{-4}$。

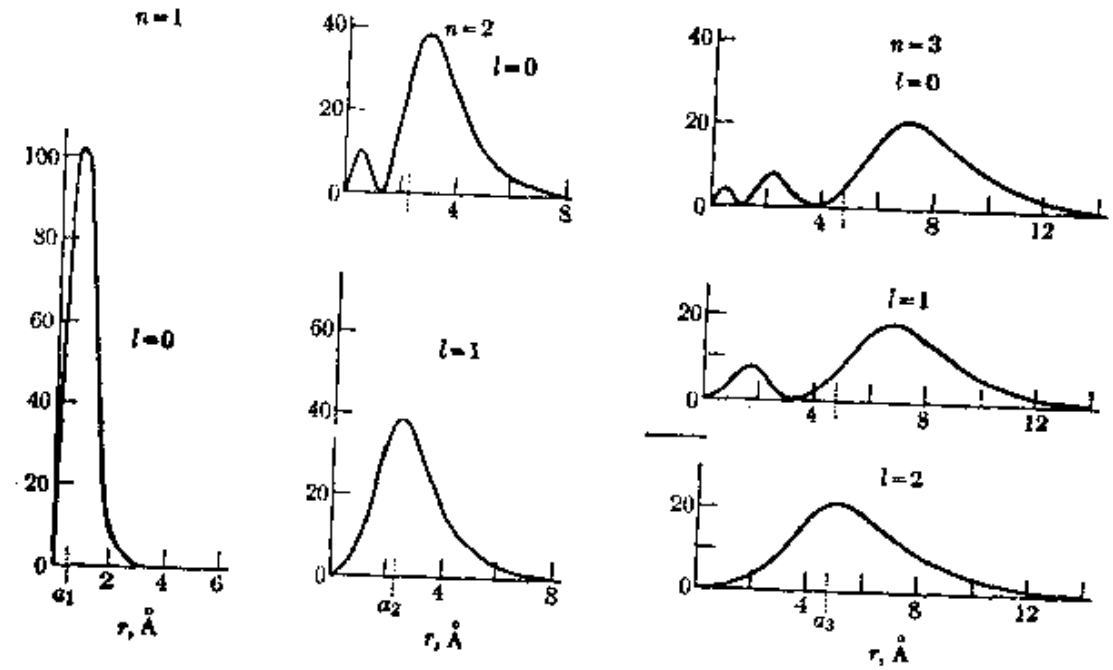


图 3-13　$n=1,2,3$时，氢中电子的径向几率分布。纵坐标都是$[r^2R^2_{nl}(r)\mathrm{m}^{-1}]\times10^{-15}$。

观察图 3-12 时，不难看出一个重要特点：当 r 小时，s 电子的径向函数有较大的值。我们说，s 电子沿穿透轨道运动，这种轨道达到很靠近核的地方。对于较大的角动量值，p 电子的穿透程度较小，d 电子就更小了，等等。如果我们认为(在经典力学和量子力学中)在辏力作用下的径向运动都对应于下列有效势，则这一点是容

$$E_{p,\text{有效}}=E_p(r)+\frac{L^2}{2mr^2}=E_p(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \tag{3.19}$$

易理解的。上式中 $E_p(r)$ 是辏力的势能（在电子的情况下，就是库仑势），而 $L^2/2mr^2$ 叫做离心势（见例题 3.5）。对于 s 态，我们有 $l=0$，没有离心势，所以 $E_{p,\text{有效}}=E_p$。因此，一个具有负能量 E 的束缚的 s 电子（见图 3-14 a）能够在 O 和 A 之间作经典力学的运动，因而能够接近坐标的原点。在这种情况下，波函数的径向部分必然如图 3-14(a) 的下部所示（波函数的振荡的数目取决于能量）。但对于角动量的其他值，有效势的形状如图 3-14(b) 所示。因此，一个能量为 E 的电子必然在 B 和 C 之间作经典力学的运动。用量子力学的语言来说，就是：波函数在经典的运动范围之外必定非常迅速地减小，因而在原点附近必然很小。角动量越大，波函数被推离原点就越远，因而轨道的“穿透程度”也越小。

电子运动的这个特点在原子的许多重要性质上反映出来。例如，s 电子对于原子核的形状和内部结构很敏感，而角动量较大的电子对于核的形状和结构则不那么敏感。

例题 3.4 角动量算符和本征函数的分析。

解：由第 2.12 节的表 2-4 可知，角动量算符由下式给出：

$$\mathsf{L}=-i\hbar\,\boldsymbol{r}\times\nabla=-i\hbar\begin{vmatrix}\boldsymbol{u}_x & \boldsymbol{u}_y & \boldsymbol{u}_z\\ x & y & z\\ \partial/\partial x & \partial/\partial y & \partial/\partial z\end{vmatrix}$$

由此我们得到其 Z 分量为

$$\mathsf{L}_z=-i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{3.20}$$

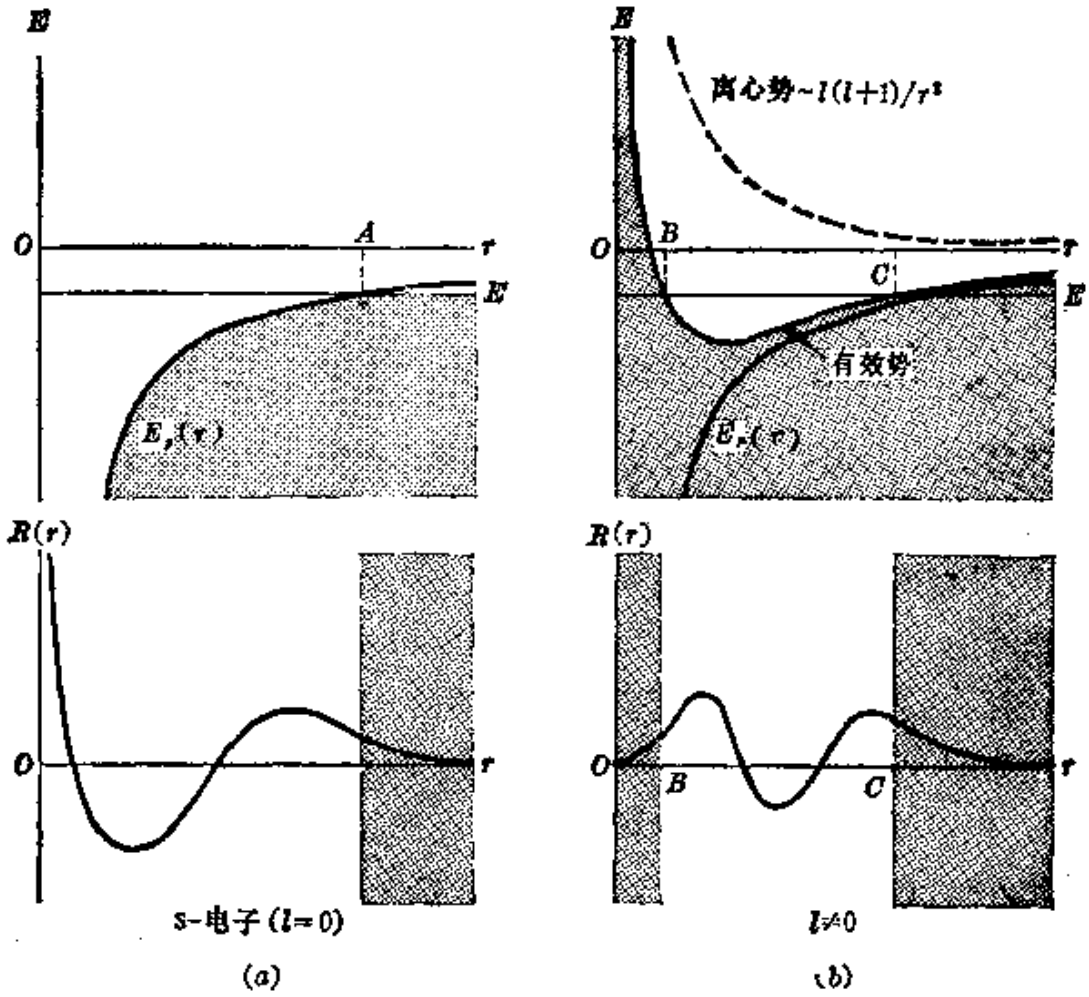


图 3-14　在辏力作用下的运动的有效势和径向波函数。
(a) $l=0$, (b) $l\neq 0$.

对于 L_x 和 L_y 有类似的表达式. 用球坐标来表示 L_z 是比较方便的。由图 3-8 可知,

$$x=r\sin\theta\cos\phi,\quad y=r\sin\theta\sin\phi,\quad z=r\cos\theta$$

于是我们有

$$\frac{\partial}{\partial\phi}=\frac{\partial x}{\partial\phi}\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial y}{\partial\phi}\frac{\partial}{\partial y}+\frac{\partial z}{\partial\phi}\frac{\partial}{\partial z}$$

但 $\partial x/\partial\phi=-r\sin\theta\sin\phi=-y$, $\partial y/\partial\phi=r\sin\theta\cos\phi=x$, $\partial z/\partial\phi=0$。
所以

$$\frac{\partial}{\partial\phi}=-y\frac{\partial}{\partial x}+x\frac{\partial}{\partial y}$$

因而算符 L_z 可写作如下形式：

$$\mathsf{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}. \tag{3.21}$$

能够证明，这个方程是普遍成立的，与角动量沿任意方向的分量对应的量子算符都由 $-i\hbar\partial/\partial\phi$ 给出，式中 ϕ 是绕该方向测得的角。根据方程(2.48)，本征方程是 $\mathsf{L}_z\Phi = L_z\Phi$，式中 $\Phi(\phi)$ 是本征函数，L_z 是本征值。于是利用方程(3.21)，我们得到

$$-i\hbar\frac{\partial\Phi}{\partial\phi} = L_z\Phi \qquad 或 \qquad \frac{\partial\Phi}{\partial\phi} = im_l\Phi,$$

在上式中我们已令 $m_l = L_z/\hbar$，或 $L_z = m_l\hbar$。这个方程的解是 $\Phi = Ce^{im_l\phi}$，式中 C 是归一化常数。因为 ϕ 和 $\phi+2\pi$ 所代表的是空间同一个点，所以必须有 $\Phi(\phi) = \Phi(\phi+2\pi)$，这表示 $e^{im_l\phi} = e^{im_l(\phi+2\pi)}$，即 $e^{i2\pi m_l} = 1$。这要求 m_l 为正或负整数。即 $m_l = 0, \pm1, \pm2, \cdots$，正如前面在第3.4节中所指出的。我们运用归一化条件来确定 C，在这情况下，归一化条件为 $\int_0^{2\pi}\Phi^*\Phi d\phi = 1$，即

$$\int_0^{2\pi}(C^*e^{-im_l\phi})\ (Ce^{im_l\phi})\,d\phi = |C|^2\int_0^{2\pi}d\phi = 2\pi|C|^2 = 1,$$

假定 C 为实数，则 $C = 1/\sqrt{2\pi}$。因此，角动量的 Z 分量的归一化的本征函数为

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im_l\phi}, \quad m_l = 0, \pm1, \pm2, \cdots \tag{3.22}$$

本征值 $L_z = m_l\hbar$ 是 $\hbar$ 的整倍数。

角动量的大小的平方由算符 $\mathsf{L}^2 = \mathsf{L}_x^2 + \mathsf{L}_y^2 + \mathsf{L}_z^2$ 给出，式中 L_x 和 L_y 是与方程(3.20)所给出的算符 L_z 类似的算符。通过详细的代数运算而变换到球坐标，表明角动量的平方由下列量子力学的算符表示：

$$\mathsf{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]. \tag{3.23}$$

本征方程是 $\mathsf{L}^2Y(\theta,\phi) = L^2Y(\theta,\phi)$，式中 $Y(\theta,\phi)$ 表示本征函数，它只取决于 θ 和 ϕ，而本征值为 L^2。这对应于下列微分方程：

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} + \frac{L^2}{\hbar^2}Y = 0.$$

能够证明，为了获得满足量子力学要求的解，必须有 $L^2/\hbar^2=l(l+1)$，式中 l 是一正整数；即 $l=0,1,2,3,\cdots$在这种形式下，我们得到了以前在第 3.4 节中所述的结果，即 $L^2=l(l+1)\hbar^2$。结果得到下列方程：

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\theta^2}+l(l+1)Y=0,$$

它的解用 Y_{lm_l} 表示，是表 3-4 中列出的函数。表 3-4 表明，函数 Y_{lm_l} 是两个因子的乘积：一个因子取决于 θ，另一个因子取决于 ϕ。[ϕ 因子与方程(3.22)等同]。就是说，$Y_{lm_l}=P_l^{m_l}(\cos\theta)e^{im_l\phi}$。考虑到 Y_{lm_l} 是算符 L^2 和 L_z 的本征函数，于是我们可以写出：

$$\mathsf{L}^2Y_{lm_l}=l(l+1)\hbar^2Y_{lm_l},\quad \mathsf{L}_zY_{lm_l}=m_l\hbar Y_{lm_l}$$

例题 3.5 分析辏力作用下的运动的薛定谔方程。

解：由方程(2.9)我们知道，具有势能 $E_p(r)$ 的运动的薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi+E_p(r)\psi=E\psi.$$

如果我们从直角坐标 x,y,z 变换为球坐标 r,θ,ϕ，则经过冗长的代数运算之后这个方程变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\right\}\psi$$
$$+E_p(r)\psi=E\psi.$$

利用方程(3.23)可将上式写作

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\mathsf{L}^2}{\hbar^2r^2}\right)\psi+E_p(r)\psi=E\psi.$$

如果令 $\psi=R(r)Y_{lm_l}(\theta,\phi)$，并注意到 $\mathsf{L}^2Y_{lm_l}=l(l+1)\hbar^2Y_{lm_l}$，则上式变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R+E_p(r)R=ER.$$

这个方程只包含波函数 ψ 的径向部分 $R(r)$。通常都令 $R(r)=u(r)/r$，于是得到

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2}+\left[E_p+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}\right]u=Eu. \tag{3.24}$$

上式有时叫做径向薛定谔方程。将这方程同一维薛定谔方程(2.3)比较，我们得出结论：径向运动相当于在方程(3.19)所给出的有效势能下的一维运动；即

$$E_{p,\text{有效}}=E_p(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}.$$

$E_{p,\text{离心}}=l(l+1)\hbar^2/2mr^2$这一项是离心势，因为它对应的"力"$F=-\partial E_{p,\text{离心}}/\partial r$是正的，因而其方向是从原点向外的.

令 $E_p(r)=-Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$ 时，我们得出在库仑力作用下运动的微分方程，这个微分方程容许表 3-6 中列出的径向函数作为它的解. 对于其他形式的势能，得到不同的径向函数.

例题 3.6 类氢原子中能量的相对论性修正.

解：在第 2.12 节中已说明，薛定谔方程(3.3)是用非相对论性公式 $E=p^2/2m_e+E_p$而得到的.只要电子速度与光速相比非常小，这样做也是正确的. 在例题 3.1 中，对定态中电子的 v/c 值作了估计，所得结果约为 $7\times10^{-3}Z/n$. 此速度所引起的相对论性效应虽然很小，但却容易用光谱学方法探测出来. 动量为 p，势能为 E_p 的电子的相对论性能量(见附录Ⅰ方程 A.11)为

$$E=c\sqrt{m_e^2c^2+p^2}+E_p-m_ec^2,$$

上式中减去静质量，以使能量的零值符合于非相对论性的情况. 假定动量 p 比m_ec 小得多，则我们可将根式展开到二阶项，结果得到

$$\begin{aligned}E&=\frac{1}{2m_e}p^2-\frac{1}{8m_e^3c^2}p^4+\cdots+E_p\\&=\left(\frac{1}{2m_e}p^2+E_p\right)-\frac{1}{8m_e^3c^2}p^4+\cdots\end{aligned}\qquad(3.25)$$

上式中括号内的两项给出非相对论性的能量. 因此，最后一项就是电子的总能量的一级相对论性修正，我们用 ΔE_r 表示它，于是：

$$\Delta E_r=-\frac{1}{8m_e^3c^2}p^4=-\frac{1}{2m_ec^2}\left(\frac{p^2}{2m_e}\right)\left(\frac{p^2}{2m_e}\right).$$

上式中括号内完全相同的两项对应于电子的非相对论性动能. 这样，作为合理的近似，我们可以利用方程(3.10)和(3.13)把第一项写作

$$\frac{p^2}{2m_e}=\frac{1}{2}m_ev^2=-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0(2r)}+\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}=\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0(2r)}=-E.$$

对于第二项，可以写出 $p^2/2m_e=\frac{1}{2}m_ev^2$. 于是得到

$$\Delta E_r = -\frac{1}{2m_e c^2}(-E)\left(\frac{1}{2}m_e v^2\right) = \frac{1}{4}\frac{v^2}{c^2}E.$$

因此，相对论性修正的数量级为 $(v/c)^2$ 与电子能量 E 的乘积．例如，在氢原子中，$(v/c)^2$ 的数量级为 10^{-5}，因而 $\Delta E_r \sim 10^{-5}E$，即约为 E 的 0.001%，这个量虽然很小，但在实验室中用现代的实验技术不难探测出来．

为了得到更精确的结果，我们注意到，方程(3.25) 中最后一项与前面两项相比是非常小的，因而可以看作一个小的微扰．为了计算它对定态的影响，可根据方程 (2.50) 估计它的平均值即期望值．因此，在波函数 ψ_{nlm_l} 所描述的态中，我们有

$$\Delta E_r = -\frac{1}{8m_e^3c^2}(p^4)_{平均} = -\frac{1}{8m_e^3c^2}\int \psi^*_{nlm_l} p^4 \psi_{nlm_l} d\tau.$$

计算的结果是

$$\Delta E_r = \frac{|E_n|Z^2\alpha^2}{n}\left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l+\frac{1}{2}}\right), \tag{3.26}$$

式中

$$\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c \approx 1/137$$

叫做精细结构常数，$|E_n|$ 是方程 (3.5) 所给出的能量的绝对值．因此，在我们的近似之下，能级由 $E = E_n + \Delta E_r$ 给出．由于相对论性修正(3.26) 不仅取决于 n，而且取决于 l，所以具有相同 n 值但有不同 l 值的能级，具有不相同的能量．换言之，相对论性修正消除了我们在库仑场情况下所知道的偶然简并性．而且，对于所有的 n 和 l，相对论性修正总是负的．对于给定的 n，l 的值越小，相对论性修正就越大．因此，在氢原子中，修正最大的态是 1s 和 2s．

P. A. M. 狄喇克提出了更精确的关于电子的相对论性理论．在狄喇克的理论中，从一开始就建立起一个对应于相对论性能量的薛定谔方程，并这样求出更准确的能级．然而，这个理论太复杂，故从略．

3.6 塞曼效应

当电子的运动受外加磁场扰动时，空间量子化将显著地表现出来．在一足够强的磁场的作用下，单电子原子的每一条谱线都

变成由三条相距很近的线组成的三重线．对于所有的原子和各条谱线，三重线间的间隔是相同的，并与磁场的大小成正比．荷兰物理学家塞曼（P. Zeeman 1865—1943）于 1896 年第一次观察到这种效应．为了表彰塞曼的工作，称之为塞曼效应．

当一个电子沿圆形轨道以角速度 ω 运动时，它每秒钟通过轨道上每一点的次数为 $\omega/2\pi$，这相当于一个电流 $I=e(\omega/2\pi)$．由于这个电流回路很小，所以它等效于一个磁偶极子，其磁矩等于电流与面积的乘积．因此，这个电子的轨道磁偶极矩为

$$M_L=e(\omega/2\pi)(\pi r^2)=\frac{1}{2}e\omega r^2$$

我们知道，对于圆形轨道，$L=m_e vr=m_e\omega r^2$，于是有 $M_L=(e/2m_e)L$．这就是 $\boldsymbol{M}_L$ 和 $\boldsymbol{L}$ 的大小之间的关系．$\boldsymbol{L}$ 的方向与电子的运动方向之间有如图 3-15 所示的关系．另一方面，电子的电

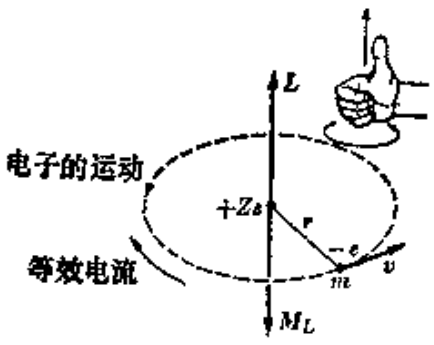


图 3-15　电子的轨道磁矩与其角动量之间的关系．

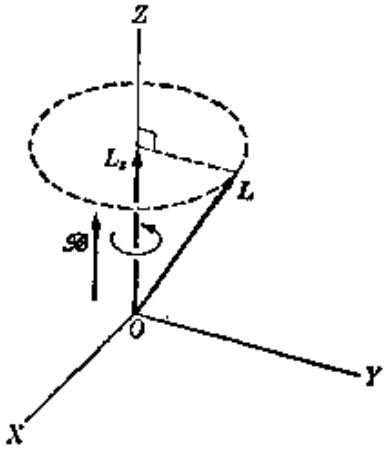


图 3-16　在磁场作用下角动量的进动．

荷是负的，因此，等效电流的方向与电子的运动方向相反，因而 $\boldsymbol{M}_L$ 的取向与 $\boldsymbol{L}$ 相反．因此我们可写出下列矢量方程：

$$\boldsymbol{M}_L=-\frac{e}{2m_e}\boldsymbol{L} \tag{3.27}$$

虽然我们是用经典力学的方法，就圆形轨道的情况得到这个关系式，但这个表达式在量子力学中，对于任意的、角动量为 $\boldsymbol{L}$ 的运动

仍然成立. 轨道磁矩的 Z 分量为

$$M_{Lz}=-\frac{e}{2m_e}L_z=-\frac{e\hbar}{2m_e}m_l=-\mu_B m_l \tag{3.28}$$

上式中量

$$\mu_B=\frac{e\hbar}{2m_e}=9.2732\times10^{-24}\mathrm{J\cdot T^{-1}}=5.6564\times10^{-5}\,\mathrm{eV\cdot T^{-1}} \tag{3.29}$$

叫做玻尔磁子.

当一磁矩为$\boldsymbol{M}$的磁偶极子放在磁场$\vec{\mathscr{B}}$中时，它获得能量$E_{\mathscr{B}}=-\boldsymbol{M}\cdot\vec{\mathscr{B}}$. 因此，当把一个原子放在磁场中时，由于外磁场的作用，一个作轨道运动的电子的附加能量为

$$E_{\mathscr{B}}=-\boldsymbol{M}_L\cdot\vec{\mathscr{B}}=\frac{e}{2m_e}\boldsymbol{L}\cdot\vec{\mathscr{B}} \tag{3.30}$$

与此同时，电子受到一个转矩

$$\tau=\boldsymbol{M}_L\times\vec{\mathscr{B}}=-\frac{e}{2m_e}\boldsymbol{L}\times\vec{\mathscr{B}}$$

它使角动量 $\boldsymbol{L}$ 绕磁场$\vec{\mathscr{B}}$的方向进动，如图 3-16 所示. 取 Z 轴平行于磁场$\vec{\mathscr{B}}$，我们可把方程(3.30)重写作$E_{\mathscr{B}}=-M_{Lz}\mathscr{B}$，或者利用方程(3.28)，我们有

$$E_{\mathscr{B}}=\mu_B\mathscr{B}m_l \tag{3.31}$$

现在我们看到，$E_{\mathscr{B}}$不具有连续的取值区域，$E_{\mathscr{B}}$ 只可以有 $2l+1$ 个不同的值，它们彼此之间具有相同的间隔 $\mu_B\mathscr{B}$. 这些取值对应于 $\boldsymbol{L}$ 相对于$\vec{\mathscr{B}}$的 $2l+1$ 个可能的取向.

当原子被放在磁场中时，一个束缚于原子的电子的总能量为 $E_n+E_{\mathscr{B}}$，式中 E_n 是无磁场时电子运动的能量. 因此，方程(3.31)表示，当有磁场存在时，量子数为 nl 的一个能级分裂成 $2l+1$ 个能级. 由此产生的相邻能级之间的间隔，也在不同 l 的能级之间的跃迁的频率上反映出来. 图 3-17 中示出关于 s、p 和 d

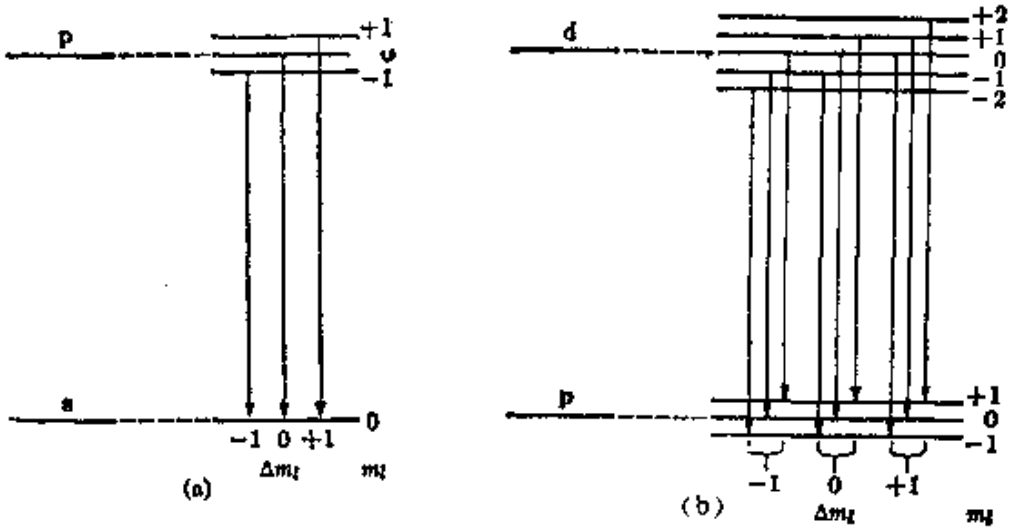


图 3-17　在磁场作用下，s、p和 d 能级的分裂．相邻能级之间的间隔都是 $\mu_B\mathscr{B}$．

能级的情况．$l=0$ 的态（即 s 态）不受磁场影响．$l=1$ 的态（即 p 态）分裂成三个等间隔的态，对应于 $m_l=+1$，0，和-1 的取向．这样，跃迁 p→s 就变成一个三重跃迁，一个跃迁对应于 $m_l=0\to m_l=0$，具有原来的频率，另外两个跃迁对应于$m_l=\pm1\to m_l=0$，频率差由下式给出：

$$\Delta\nu=\pm\frac{\mu_B\mathscr{B}}{h}=1.40\times10^{10}\mathscr{B}\text{Hz} \qquad (3.32)$$

这样，图 3-7 中所示的每一条单线 p→s，都变成相隔很近的三条线．与此类似，$l=2$ 的态（即 d 态）分裂成五个等间隔的能级，对应于 $\boldsymbol{L}$ 的五个不同取向（由$m_l=\pm2$，±1，0 给出）．在此情况下，根据选择定则 $\Delta m_l=\pm1$，0，跃迁 d→p 有九种可能性．然而，与相同的 Δm_l 值对应的跃迁，其能量变化都相同，因此它们给出相同的谱线．于是我们得出结论：虽然在磁场中 d→p 跃迁有九种可能性，但它的谱只包含三条线，其频率间隔 $\Delta\nu$ 仍由方程 (3.32) 给出．

角动量量子化清楚地解释了塞曼效应的实验事实．如果角动量不是空间量子化，而能具有任意取向，则磁场的作用就会使每一个能级增宽．于是，新的能级将形成宽度为 $2\mu_B\mathscr{B}L$ 的能带，每一

条谱线也变成一个带．因此，如前所述，塞曼效应是空间量子化的证明．事实上，塞曼效应是促使人们引进角动量量子化这个概念依据的现象之一．

3.7 电子自旋

我们知道，地球除绕太阳作轨道运动之外，还有绕其自轴的自转运动．因此，地球的总角动量等于它的轨道角动量和它的自转角动量之和．依此类推，我们可以猜想原子中的束缚电子也作自旋运动．然而，由于我们不知道电子的内部结构，所以不能把电子描绘成一个球形的自旋着的粒子．因而我们不能象根据地球的半径和角速度来计算它的自转角动量那样，来计算电子的自旋角动量．1926 年，乌伦贝克(G. Uhlenbeck)和戈德史密特(S. Goudsmit)为了说明单电子原子光谱的某些特征(这些将在第 3.9 节中讨论)而提出电子自旋的概念．如果 $\boldsymbol{S}$ 是电子的自旋角动量，$\boldsymbol{L}$ 是其轨道角动量，则总角动量为 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$．对于 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 的给定值，$\boldsymbol{J}$ 的值取决于它们的相对取向，因而我们可以预期这会在某些原子性质上反映出来；情况的确如此．

电子自旋的存在，为大量累积的实验证据所证实．例如，1924 年首次完成的史特恩-革拉赫实验，非常直接地证明电子自旋的存在．因为电子是一个带电粒子，所以电子自旋应导致电子具有内禀磁偶极矩(即自旋磁偶极矩)$\boldsymbol{M}_s$．假如能够把电子描写为一个旋转着的刚性带电体，则 $\boldsymbol{M}_s$ 与 $\boldsymbol{S}$ 之间的关系，就应该和方程(3.27)所给出的 $\boldsymbol{M}_L$ 与 $\boldsymbol{L}$ 之间的关系相同．然而，情况并非如此，因而我们必须用下列方程来表示二者的关系：

$$\boldsymbol{M}_s=-g_s\frac{e}{2m_e}\boldsymbol{S},$$

上式中的 g_s 叫做电子的回磁比．g_s 的实验值为 2.0024．对于大多数实际目的来说，我们可取 $g_s=2$．因此一个作轨道运动的

自旋电子的总磁偶极矩为

$$\boldsymbol{M}=\boldsymbol{M}_L+\boldsymbol{M}_s=-\frac{e}{2m_e}\left(\boldsymbol{L}+g_s\boldsymbol{S}\right). \qquad (3.33)$$

当然，$\boldsymbol{M}$ 不仅取决于 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 的大小，而且取决于它们的相对取向.

我们使一类氢原子束通过一个非均匀的磁场，如图 3-18 所示. 这样一个磁场对一个磁偶极子的作用，是施加一个力，其方向和大小取决于磁场和磁偶极子的相对取向. 例如，如果磁矩的取向平行于磁场，则它将沿磁场增大的方向移动，而如果磁偶极子的取向反平行于磁场，则它将沿磁场减小的方向移动.

在史特恩-革拉赫实验中，是把磁极面做成图 3-18 所示的形状来产生不均匀的磁场. 磁场强度沿 S-N 方向增大. 如果类氢原子处于其基态，则电子的轨道角动量为零(s 态，即 $l=0$)，因而整个磁矩是自旋所引起的. 因此，原子束如何被磁场所偏转，其情况取决于 $\boldsymbol{M}_s$ 的取向，或者说，取决于 $\boldsymbol{S}$ 的取向. 实验结果是：原子束被不均匀磁场劈成两个. 这表明：

电子自旋相对于磁场只能有两个取向：不是平行，就是反平行.

根据第 3.4 节的讨论，一个角动量矢量相对于一个固定的 Z 轴的取向的数目为 $g=2l+1$；因此，对于自旋的情况，我们有 $g=2$，即 $l=1/2$. 我们用 s(而不用 l)表示自旋量子数，并用 m_s 表示与分量 S_z 对应的量子数. 于是我们有 $s=\frac{1}{2}$，$m_s=\pm\frac{1}{2}$. 于是有

$$\begin{aligned} &S^2=s(s+1)\hbar^2=\frac{3}{4}\hbar^2, \qquad s=\frac{1}{2} \\ &S_z=m_s\hbar, \quad m_s=\pm\frac{1}{2}. \end{aligned} \qquad (3.34)$$

m_s 的容许值只有两个$\left(\text{即}+\frac{1}{2}\text{和}-\frac{1}{2}\right)$，对应于 $\boldsymbol{S}$ 的两个可能的取向，如图 3-19 所示. 为简便起见，通常称它们为自旋向上(↑)和

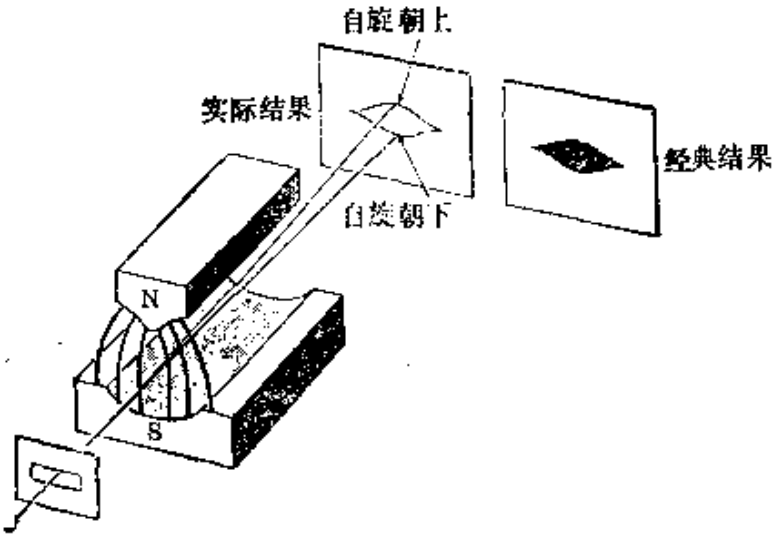


图 3-18 史特恩-革拉赫实验。

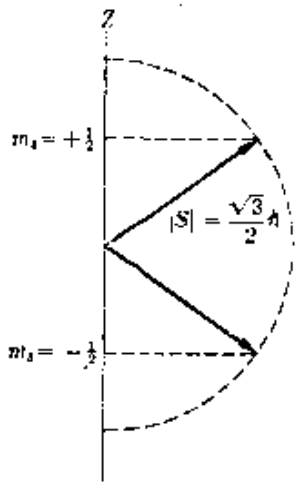


图 3-19 自旋相对于 Z 轴的可能取向。

自旋向下（↓），不过，自旋永远也不会真正平行于或反平行于 Z 轴。

我们用 χ_{m_s} 表示与自旋的 S_z 分量相联系的波函数。对于我们来说，χ_{m_s} 的精确形式是不重要的；它的主要性质是

$$S^2\chi_{m_s}=\frac{3}{4}\hbar^2\chi_{m_s},$$

$$S_z\chi_{m_s}=m_s\hbar\chi_{m_s}.$$

有时我们不用 χ_{m_s}，而用 χ_+ 和 χ_-，它们分别对应于 $m_s=+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$。于是，在一辏力场中运动的电子的完整的波函数为

$$\psi_{nlm_lm_s}=R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta,\phi)\chi_{m_s}. \qquad (3.35)$$

由方程(3.35)可以看出，为了完全地描述在辏力场中运动的电子的态，需要四个量子数：n,l,m_l 和 m_s。

方程(3.34)所描述的电子自旋的性质，不能够用任何经典的电子模型来说明。然而，当我们把量子力学的概念同相对论结合起来时，就能够从理论上说明它们。这个工作是由狄喇克在 1928

年左右完成的．本书不拟对此进行讨论．

当原子处在 $l\neq 0$ 的态中时，磁场所引起的劈裂取决于总磁矩，或者说(这是同一件事)，取决于总角动量 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$．因此，能够用史特恩-革拉赫实验来确定一个原子的态的总角动量．

3.8 角动量相加

在前一节中我们看到，在类氢原子中，一个电子的总角动量 $\boldsymbol{J}$ 等于轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 与自旋角动量 $\boldsymbol{S}$ 之和；即 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$．我们现在根据量子力学来分析 $\boldsymbol{J}$ 的可能值．为了使我们的分析能够普遍适用，我们假定有两个角动量 $\boldsymbol{J}_1$ 和 $\boldsymbol{J}_2$．例如，$\boldsymbol{J}_1$ 和 $\boldsymbol{J}_2$ 可以对应于一个电子的轨道角动量及其自旋（如我们在前一节中所看到的），或者对应于一个原子中的两个电子的角动量（这个情况将在下一章中讨论）．于是有 $J_1^2=j_1(j_1+1)\hbar^2$，$J_{1z}=m_1\hbar$；$J_2^2=j_2(j_2+1)\hbar^2$，$J_{2z}=m_2\hbar$．能够证明，在最普遍的情况下，j_1 和 j_2 可以是整数或者半整数；即 $0,\frac{1}{2},1,\frac{3}{2},2,\cdots$ 但前面已经讲过，轨道角动量只能是整数．

如果 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2$ 是总角动量，因此 $J_z=J_{1z}+J_{2z}$，则

$$J^2=j(j+1)\hbar^2,\quad J_z=m\hbar,\quad m=\pm j,\ \pm(j-1),\cdots \tag{3.36}$$

式中 $m=m_1+m_2$．但因 $\boldsymbol{J}_1$ 和 $\boldsymbol{J}_2$ 可以有不同的相对取向，所以 $\boldsymbol{J}$ 有若干个可能的值．这样，我们发现量子数 j 每次改变一个单位，从 j_1+j_2 一直变到 $|j_1-j_2|$，因而它只能取下列值：

$$j=j_1+j_2,\ j_1+j_2-1,\ j_1+j_2-2,\cdots,|j_1-j_2|.$$

第一个值对应于 $\boldsymbol{J}_1$ 和 $\boldsymbol{J}_2$“平行”，最后一个值对应于 $\boldsymbol{J}_1$ 和 $\boldsymbol{J}_2$“反平行”．j 的相邻值之差为一个单位，因而，如果 $j_2\leqslant j_1$，则 j 的可能值的总数为 $2j_2+1$．

例如，如果 $j_2=\frac{1}{2}$，则 j 的可能值是 $j_1+\frac{1}{2}$ 和 $j_1-\frac{1}{2}$，对应于

平行和反平行取向．在电子的情况下，如果 $\boldsymbol{j}_1=\boldsymbol{L}$，$\boldsymbol{j}_2=\boldsymbol{S}$，则总角动量 $\boldsymbol{J}$ 的可能值为 $j=l\pm\frac{1}{2}$．当 $l=2$ 时，这两种情况如图 3-20 所示．因此我们得出结论：

电子自旋相对于轨道角动量只能有两个可能的取向．

当 $l=0$(即 s 态)时，只有 $j=\frac{1}{2}$是可能的．当我们用 j 值作为下角标时，一个电子在辏力场中的可能态的记号如表 3-7 所列．

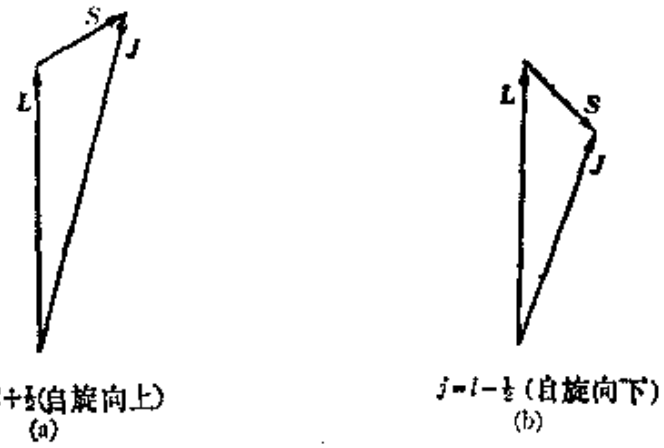


图 3-20　$l=2$ 时，$\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 的可能的相对取向．

表 3-7　电子态的记号

l	0	1		2		3	
j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
记号	$s_{1/2}$	$p_{1/2}$	$p_{3/2}$	$d_{3/2}$	$d_{5/2}$	$f_{5/2}$	$f_{7/2}$

作为另一个例子，设 $j_2=1$，而 $j_1\geqslant 1$，则 $j=j_1+1$，j_1 或 j_1-1．能够证明，在一电偶极跃迁中，光子带有一角动量，其 j 值为 1．在这种情况下，如果 j_1 指的是电子的轨道角动量 l，而 $j_2=1$ 指的是光子的角动量，则发射或吸收光子之后，电子的轨道角动量的容许值为 $l+1$，l 和 $l-1$；这对应于 $\Delta l=\pm 1,0$．在第 3.4 节

中已讲过，宇称的考虑排除了 $\Delta l=0$.

3.9 自旋-轨道相互作用

电子自旋相对于轨道角动量的两种取向产生一个重要效果：使类氢原子的能级(s 能级除外)成双. 而能级的成双又引起谱线的成双. 这些谱线成对地出现，其频率或波长靠得很近，因此叫做双线. 最著名的双线是钠的两条黄线即D线，对应的波长为 5890 Å 和 5896 Å. 事实上，正是为了说明这些双线，才第一次提出了具有两个可能取向的电子自旋的概念.

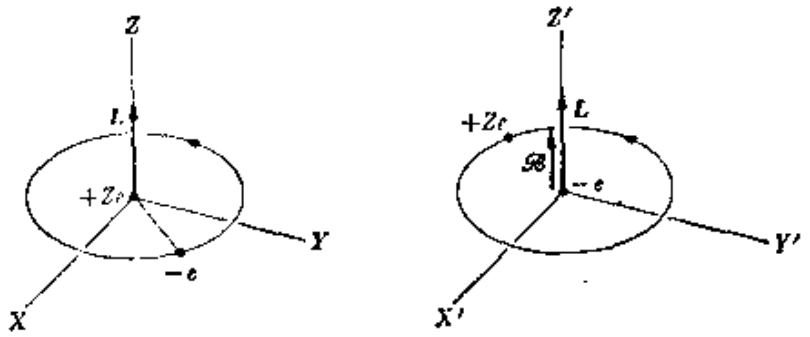
能级的成双是所谓自旋-轨道相互作用的结果. 这种相互作用的起源如下：在固定于原子核的参照系 XYZ 中看来，电子是在绕原子核旋转 (图 3-21 a)，其角动量为 $\boldsymbol{L}$. 但是，在固定于电子的参照系 $X'Y'Z'$ 中看来，好象是核在绕电子旋转. 在参照系 $X'Y'Z'$ 中，原子核由于带正电荷而产生一磁场 $\vec{\mathscr{B}}$，$\vec{\mathscr{B}}$ 平行于角动量 $\boldsymbol{L}$. 由于电子相对于 $X'Y'Z'$ 是静止的，所以核磁场的唯一作用是它同电子自旋磁矩 $\boldsymbol{M}_S$ 的相互作用. 这个相互作用与 $\boldsymbol{M}_S\cdot\vec{\mathscr{B}}$ 成正比. 但 $\vec{\mathscr{B}}$ 平行 $\boldsymbol{L}$，而 $\boldsymbol{M}_S$ 平行于 $\boldsymbol{S}$. 因此，这种相互作用与 $\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}$ 成正比. 因此，称这种效应为自旋-轨道相互作用. 于是，我们可以把自旋-轨道相互作用所引起的电子能量写作

$$E_{SL}=a\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}, \tag{3.37}$$

上式中 a 取决于影响电子运动的各种变量，现在我们不需知道它的准确形式. 设只有辏力作用时电子运动的能量是 E_n，则当加上自旋-轨道相互作用能量时，总能量为

$$E=E_n+E_{SL}=E_n+a\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}, \tag{3.38}$$

当我们写出这个表达式时，我们假定了自旋-轨道相互作用并不影响辏力对能量的贡献；只要 E_{SL} 与 E_n 相比非常小，这个假定就能成立. 对于给定的 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 值，自旋-轨道相互作用能量取决于



(a) (b)

图 3-21 自旋-轨道相互作用的起源.

这两个矢量的相对取向. 但因 S 相对于 L 只能有两个可能的取向,所以我们得出结论:

自旋-轨道相互作用把每一个具有给定 l 值的电子能级劈成两个相隔很近的能级.

一个能级对应于 L 与 S 平行,即自旋向上$\left(j=l+\frac{1}{2}\right)$,另一个能级对应于 L 与 S 反平行,即自旋向下$\left(j=l-\frac{1}{2}\right)$. 显然,s 能级$(l=0)$仍然是单一的.

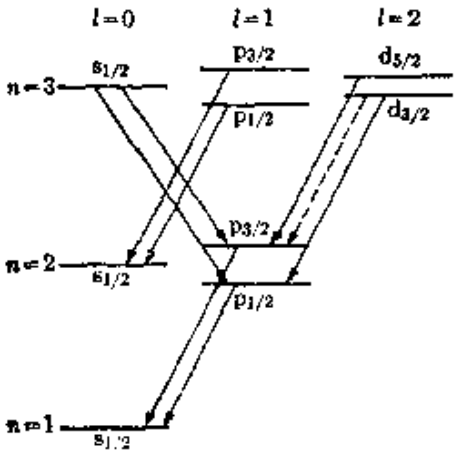


图 3-22 能级的自旋-轨道劈裂和可能的跃迁.虚线表示几率非常小的跃迁.

当有自旋-轨道相互作用存在时,确定电子的角动量态所需的量子数为 l, j 和 m, 这里 m 指的是 J_z 的本征值. 角动量守恒所要求的电偶极跃迁的选择定则是

$$\Delta l=\pm 1,\ \Delta j=0,\pm 1,$$
$$\Delta m=0,\pm 1 \qquad (3.39)$$

$\Delta j=0$ 的跃迁非常弱,因为这些跃迁要求自旋相对于电子轨道角动量的方向反转过来. 但是,能引起这种自旋反转的力是自旋-轨

道相互作用，而它是一个比较弱的力.

图 3-22 中画出(未按比例)自旋-轨道相互作用对图 3-7 中某些能级的影响，以及某些可能的跃迁. 图中的虚线表示跃迁 $d_{3/2}\to p_{3/2}$ 比较弱. 我们看出，与 s 和 p 能级之间的跃迁对应的谱线是双线，而 d 和 p 能级之间的跃迁则是三重线，不过其中一条线很弱，所以也可以说它是双线.

例题 3.7 计算自旋-轨道相互作用所引起的两个能级的间距.

解：我们的目的是要计算自旋向上和自旋向下这两种情况下 E_{SL} 的值，并求出它们的差. 这个差给出能级的裂距. 为此，我们必须求出两种情况下的 $\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}$. 因为 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$，所以 $\boldsymbol{J}^2=\boldsymbol{L}^2+\boldsymbol{S}^2+2\,\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}$，由此我们得到

$$\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{J}^2-\boldsymbol{L}^2-\boldsymbol{S}^2).$$

把方程(3.15)、(3.34)和(3.36)所给出的 $\boldsymbol{L}^2$、$\boldsymbol{S}^2$ 和 $\boldsymbol{J}^2$ 的值代入上式，我们得到：

$$\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}=\frac{1}{2}\left\{j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}\right\}\hbar^2$$

或

$$\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}=\begin{cases}\dfrac{1}{2}l\hbar^2 & \text{自旋向上，}\ j=l+\dfrac{1}{2},\\[2ex] -\dfrac{1}{2}(l+1)\hbar^2 & \text{自旋向下，}\ j=l-\dfrac{1}{2}.\end{cases}$$

这样，当我们利用方程(3.38)时，能级变为

$$E(\uparrow)=E_n+E_{SL}(\uparrow)=E_n+\frac{1}{2}al\hbar^2,\qquad j=l+\frac{1}{2},$$

$$E(\downarrow)=E_n+E_{SL}(\downarrow)=E_n-\frac{1}{2}a(l+1)\hbar^2,\quad j=l-\frac{1}{2}.$$

因此，如果 a 为正，则相对于矫力能级 E_n 而言，$j=l+\frac{1}{2}$的能级稍微上升，而 $j=l-\frac{1}{2}$的能级稍微下降. 为了完成我们的计算，必须求出 a 的值，但因这个计算超出本书范围，我们只写出最后的结果：

$$a=\frac{|E_n|Z^2\alpha^2}{\hbar^2 nl(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)},$$

式中 α 是在例题 3.6 中引入的精细结构常数，而 $|E_n|$ 是在没有自旋-轨道相互作用的情况下电子能量的绝对值.

两个能级之间的间隔为

$$\Delta E_{SL}=\frac{1}{2}a\hbar^2(2l+1)=\frac{|E_n|Z^2\alpha^2}{nl(l+1)}\approx 5.32\times10^{-5}\frac{|E_n|Z^2}{nl(l+1)}.$$

由此可见，自旋-轨道相互作用所引起的两个能级之间的间隔，与 $|E_n|$ 相比，是非常小的，并随着 n 和 l 的增加而减小. 例如，对于氢的 2 p 态，ΔE_{SL} 约为 4.6×10^{-5} eV. 所以从 2 p 态到 1 s 态的跃迁应包含两条线，其频率差为 1.11×10^{10} Hz，或波长差为 5.3×10^{-13} m. 应将这些值同不考虑自旋-轨道相互作用时跃迁的频率 2.47×10^{15} Hz 或波长 1.21×10^{-7} m 加以比较.

如果把方程 (3.26) 所给出的相对论性修正附加在自旋-轨道相互作用上，则在一级近似下，能级由下式给出：

$$E=E_n+\frac{|E_n|Z^2\alpha^2}{n}\left(\frac{3}{4n}-\frac{1}{j+\frac{1}{2}}\right),$$

因此，具有相同的 n 和 j 的能级重合. $n=1$ 的能级只具有 $j=\frac{1}{2}$，是单一

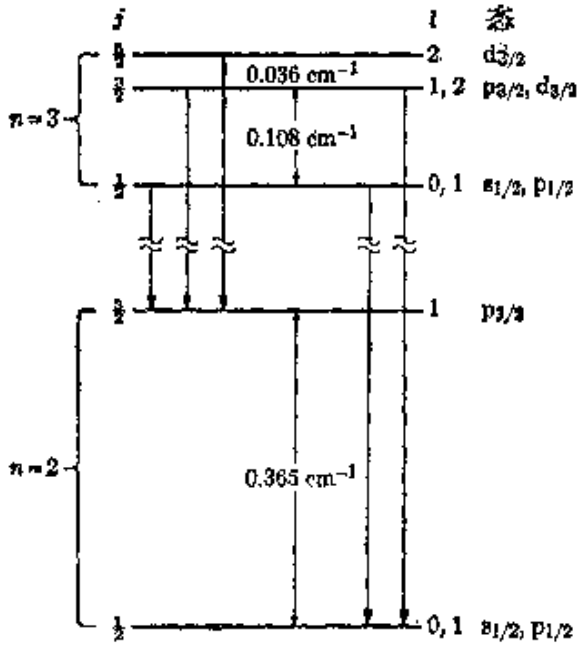


图 3-23 氢中 $n=3\to n=2$ 的跃迁的精细结构.

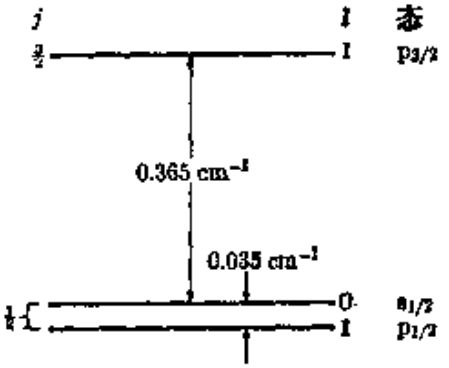


图 3-24 氢中 $n=2$ 的能级的劈裂，包括兰姆移位.

的. 图 3-23 中示出氢的 $n=2$ 和 $n=3$ 的能级，以及这些能级之间的容许跃迁. 更仔细的测量和精确的计算表明，l 不同而 j 相同的态并不重合，实际上是稍微分开的. 例如，氢的 $n=2$ 的能级的实际排列，如图 3-24 所示. $s_{1/2}$ 和 $p_{1/2}$ 能级之间的间隔，叫做兰姆移位.

例题 3.8 在有自旋-轨道相互作用的情况下，计算电子的磁矩.

解：自旋-轨道相互作用 $E_{SL}=aS\cdot L$ 取决于 S 和 L 的相对取向；即取决于这两个角动量之间的夹角. 但当势能取决于一个角度时，在垂直于这个角的方向上就有一个力矩. 因此，存在一个垂直于 S 和 L 的力矩，它使这些矢量进动. 然而，如果不存在外力矩，则总角动量 $J=L+S$ 必然保持不变. 因此，我们可以想象自旋-轨道相互作用的效应，是使 S 和 L 绕它们的合矢量进动，如图 3-25 所示.

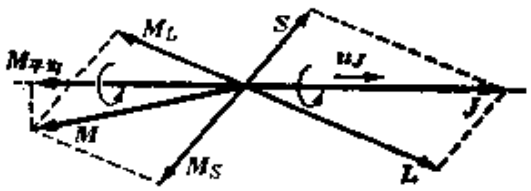


图 3-25 合平均磁矩.

在方程(3.33)中，令 $g_s\approx 2$，则电子的磁偶极矩由下式给出：

$$M=-(e/2m_e)(L+2S)=-(e/2m_e)(J+S),$$

M 并不与 J 正相反. 因此 M 也绕 J 进动. M 的平均值等于 M 的平行于 J 的分量. 于是我们可以写出：

$$M_{平均}=(M\cdot u_J)u_J,$$

式中 u_J 是沿 J 的方向的单位矢量，可以写作 $u_J=J/J$. 因此，

$$M_{平均}=-(e/2m_e)(J+S)\cdot JJ/J^2=-(e/2m_e)(1+S\cdot J/J^2)J.$$

由于 $J=L+S$，我们可以写出 $S\cdot J=\frac{1}{2}(J^2+S^2-L^2)$. 这样，当把角动量的平方，用它们的量子力学表达式来代替时，我们最后得到

$$M_{平均}=-(e/2m_e)gJ,$$

式中

$$g=1+\frac{S\cdot J}{J^2}=1+\frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)} \tag{3.40}$$

叫做朗德因子. 对于自旋向上和自旋向下，它的值为

$$g=1\pm\frac{1}{2l+1},\quad j=l\pm\frac{1}{2}. \tag{3.41}$$

在磁场较弱的情况下，如果这磁场不显著扰动图 3-25 所示的动力学关系，则相互作用能为

$$E_{\mathscr{B}} = -M_{\text{平均}} \cdot \vec{\mathscr{B}} = (e/2m_e) g \mathscr{B} J_z = \mu_B g \mathscr{B} m \qquad (3.42)$$

这导致比第 3.6 节中讨论的更为复杂的塞曼谱．方程 (3.42) 所给出的塞曼效应，是很重要的，因为它使我们能够用实验方法确定 g，并由此验证电子的态的 J 和 l 的值．在磁场很强，以致磁相互作用比自旋-轨道相互作用大很多，因而后者可以忽略的情况下，第 3.6 节的结果仍然成立．

参 考 文 献

1. "Papers Given at the Niels Bohr Memorial Session," A. Bohr, F. Bloch, J. Neilson, J. Rosenfeld, V. Weisskopf, and J. Wheeler, *Physics Today*, October 1963, page 22
2. "The Evolution of the Balmer Series," L. Banet, *Am. J. Phys.* 34, 496 (1966)
3. "Orbital Angular Momentum in Quantum Mechanics," M. Whippman, *Am. J. Phys.* 34, 656 (1966)
4. "A Quantum-Dynamical Description of Atoms and Radiative Processes," G. Fowles, *Am. J. Phys.* 31, 407 (1963)
5. *Elements of Wave Mechanics*, N. Mott. Cambridge: Cambridge University Press, 1962, Chapter 4, Sections 4—13; Chapter 5, Sections 1.2.1 and 4.3
6. *Principles of Modern Physics*, R. Leighton. New York: McGraw-Hill, 1959, Chapters 5 and 6
7. *Atomic Spectra and Atomic Structure*, G. Herzberg. New York: Dover, 1951, Chapter 1
8. *The Behavior of Electrons in Atoms*, R. Hochstrasser. New York: Benjamin, 1964
9. *Structure of Matter*, W. Finkelnburg. New York: Academic Press, 1964, Chapter 3
10. *Quantum Theory of Matter*, J. C. Slater. New York: McGraw-Hill, 1951, Chapter 5
11. *Introduction to Modern Physics*, R. Richtmyer, E. Kennard, and T. Lauritsen. New York: McGraw-Hill, 1955, Chapter 5, Sections 80—83; Chapter 6, Sections 104—108

习　题

3.1　求出氢原子中电子的角速度、势能和动能作为量子数 n 的函数，假定电子沿圆轨道运动(见例题 3)．算出数值系数．根据算出的结果，试画出它们对 n 的曲线．确定当电子的总能量增加时，它们的变化趋势．

3.2　当氢原子从 $n=4$ 的态跃迁到 $n=1$ 的态，发射一个光子时，试求其反冲能量和反冲速度．根据所得结果，试证明我们在写出方程(3.14)时所作的假定是正确的．

3.3　如果氢原子的受激态的平均寿命约为 10^{-8} s，试计算当电子(a)在 $n=2$ 的态和(b)在 $n=15$ 的态时，它要转多少圈之后才跃迁到 $n=1$ 的态中．(c)试将这些数字同地球在它存在的 2×10^9 年内绕太阳转的圈数，加以比较．

3.4　氢原子的巴耳麦系的五条线的波长为 3669.42 Å，3770.06 Å，3835.40 Å，3970.07 Å 和 4340.47 Å．画巴耳麦系的 $\tilde{\nu}$ 对 n 的曲线．通过观察，求出上述五个跃迁中每一跃迁的上能级的 n 值．

3.5　氢、氘和氚原子，由于它们的质量不同，它们的 H_α 线(即 $n=3$ 至 $n=2$ 的跃迁)的波长也不同，试求它们的波长差．

3.6　氢原子光谱的哪些谱线处于光谱的可见区(4000 Å 至 7000 Å)？He^+ 的哪些谱线处于可见区？你怎样识别氦样品中是否混有氢？

3.7　证明一个光子的能量与其波数之间有下列关系：$1\ eV=8065.8\ cm^{-1}$，$1cm^{-1}=1.2398\times10^{-4}\ eV$．

3.8　假定你正在利用原子氢作为蒸气，重复夫兰克-赫兹的实验．如果电子的最大能量为 12.5 eV，你将在氢光谱中观察到哪些线？

3.9　(a)利用例题 3.1 的方法，计算氢原子中处于量子数为 n 的能级上的电子的圆周运动的频率．(b)计算从量子数为 n 的态跃迁到量子数为 $n-1$ 的态时，发出的辐射的频率．(c)证明，当 n 很大时，(a) 和 (b) 的结果一致．

3.10　我们能够利用表达式 $Y_{lm}=N_{lm}P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}$ 计算角动量波函数 $Y_{lm}(\theta,\phi)$，上式中

$$N_{lm}=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}$$

是归一化常数，$P_l^m(\xi)$是连带勒让德函数，其定义为

$$P_l^m(\xi)=(-1)^m\ (1-\xi^2)^{m/2}\ \frac{d^m P_l(\xi)}{d\xi^m}$$

而

$$P_l(\xi)=\frac{1}{2^l l!}\ \frac{d^l}{d\xi^l}(\xi^2-1)^l$$

是勒让德多项式。试对$l=0,1,2$，计算Y_{lm}，并与表3-4中的表达式加以比较.

3.11 证明：根据定义(见习题 3.10)，勒让德多项式为l次，只包含ξ的偶或奇次幂，依l为偶或奇次而定。

3.12 通过直接计算，确定表 3-5 中的波函数是否算符(a)L_z和(b)L_z^2的本征函数.

3.13 对于$l=1$和$m_l=0,\pm1$，画出$|Y_{lm_l}|$的极坐标图，再画出角波函数 p_x，p_y 和 p_z 的极坐标图，并比较所得结果.

3.14 根据习题 3.10 中勒让德函数的定义，证明它们的字称等于$(-1)^{l+m}$。[提示：注意，在$P_l(\xi)$和$P_l^m(\xi)$的定义中，用$-\xi$代替ξ时，会发生什么情况.]

3.15 在球坐标中，字称运算$r\to -r$(或$x,y,z\to -x,-y,-z$)是用变换$r,\theta,\phi\to r,\pi-\theta,\pi+\phi$来表示的。分析表 3-4 中的角波函数，并证明课文中给出的Y_{lm_l}函数的字称为$(-1)^l$这一法则。对于表 3-5 中的波函数，重复上述演算.

3.16 (a)证明：把表 3-4 中的波函数进行适当的线性组合，就能得到表 3-5 中的角波函数。(b)用x,y,z和r表示表 3-5 中的波函数，并证明用来描写它们的符号是正确的.

3.17 用球坐标表示出算符L_x和L_y。利用这些值，以及L_z的表达式(3.21)，求出L^2的表达式(3.23).

3.18 写出自由粒子($E_p=0$)的径向方程(3.24)。通过直接代入这方程中，证明$l=0$和$l=1$的解（满足$r=0$时$u=0$这个条件）为$u=\sin kr$和$u=(\sin kr)/kr-\cos kr$，式中$k^2=2mE/\hbar^2$。对于$l=0$和$l=1$，写出自由粒子的全解$\psi_{lm}(r)$，包括角部分。把$l=0$的波函数解释为一入射球面波和一出射球面波的组合。[注意：能够证明，一个具有动量$p=\hbar k$和轨道角动量$L=\sqrt{l(l+1)}\,\hbar$的自由粒子的一般波函数为$\psi_{lm}=j_l(kr)\ Y_{lm}(\theta,\phi)$，式中

$j_l(kr)$ 叫做 l 阶球面贝塞耳函数。学生应参考数学手册来研究贝塞耳函数，并求出 $j_0(kr)$ 和 $j_1(kr)$，并将这些结果与在本题第一部分得到的结果，加以比较。

3.19 能够证明，沿 Z 轴以动量 $\hbar k$ 运动的自由粒子的波函数，可以表示为

$$\psi=e^{ikz}=\sum_l i^l\sqrt{4\pi(2l+1)}\,j_l(kr)Y_{l0}(\theta).$$

为什么只有 $m_l=0$ 的波函数才是容许的？为什么这个解包含许多角动量函数？写出全部求和之中的前两项(关于 j_l 的定义，参看前题)。

3.20 氢原子的径向波函数为

$$R_{nl}(r)=N_{nl}\,e^{-\rho/2}\rho^l\,L_{n+l}^{2l+1}(\rho),$$

式中 $\rho=2Zr/na_0$，L_l^s 为连带拉盖尔多项式，其定义为

$$L_l^s(\rho)=\frac{d^s}{d\rho^s}[L_l(\rho)],$$

式中

$$L_l(\rho)=e^\rho\frac{d^l}{d\rho^l}[\rho^l e^{-\rho}],$$

N_{nl} 为归一化常数，由下式给出：

$$N_{nl}=-\left[\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right]^{1/2}.$$

写出 $n=1,2,3$ 的全部径向波函数，与表 3-6 中的表达式加以比较。

3.21 证明习题 3.20 中定义的连带拉盖尔多项式是 $l-s$ 次的，这表明 $s\leqslant l$。从而验证下述法则：对于给定的 n，l 的最大值为 $n-1$。

3.22 根据习题 3.20 中给出的结果，证明当 r 小时，氢原子的径向波函数的行为象 ρ^l，而当 r 的值大时，其行为象 $\rho^n e^{-\rho/2}$。因此，可以断定：l 的值越大，轨道的贯穿程度越小。

3.23 通过直接代入来证明，R_{10} 是薛定谔径向方程的一个解。

3.24 验证表 3-4 中给出的角动量波函数 $Y_{lm_l}(\theta,\phi)$ 是正交归一化的。(正交归一化的条件是

$$\int_0^\pi\int_0^{2\pi}Y_{lm_l}^*Y_{l'm_l'}d\Omega=\delta_{ll'}\delta_{m_lm_l'},$$

式中 $d\Omega=\sin\theta\ d\theta\ d\phi$；如 $a=b$，则 $\delta_{ab}=1$，如 $a\neq b$，则 $\delta_{ab}=0$）

3.25 球坐标中的体积元为（见图 3-26）

$$dV=dr\ dS=r^2drd\Omega$$

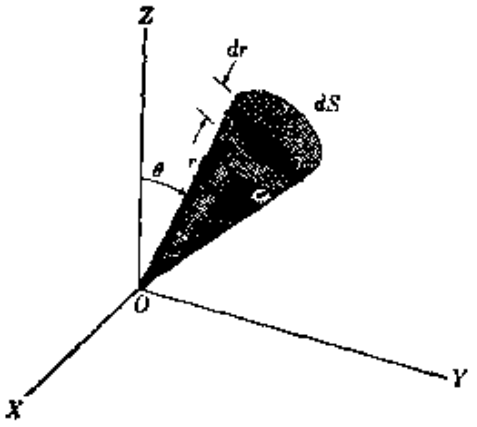


图 3.26

在此体积元中找到一个粒子的几率为 $|\psi|^2r^2drd\Omega$。证明：在半径为 r 和 $r+dr$ 的球壳内找到这电子的几率等于 $|R_{nl}|^2\cdot r^2dr$，与角位置无关。[提示：用式(3.18)代替 ψ，并对所有的角积分，利用习题 3.24 中给出的 Y_{lm_l} 的归一化条件。]

3.26 利用前题的结果，求出在氢原子的 1s 态中，电子至质子的(a)最可几距离和(b)平均距离。将此结果与 $n=1$ 时的玻尔轨道半径加以比较。

3.27 (a)利用习题 3.25 中给出的体积元，证明波函数 ψ_{nlm_l} 的归一化条件要求 $\int_0^\infty|R_{nl}|^2r^2dr=1$。(b)参考图 3-13，证明每一曲线下方的面积等于 1，正如归一化条件所要求的那样。

[提示：把每一波瓣看作一个三角形。]

3.28 在类氢原子中，r 的平均值由下式给出：

$$r_{平均}=\frac{n^2a_0}{Z}\left\{1+\frac{1}{2}\left[1-\frac{l(l+1)}{n^2}\right]\right\}.$$

对于 $n=1$，2，3 的所有的态计算 $r_{平均}$。将这些值与对应的玻尔半径加以比较。用 $r_{平均}$ 作为轨道大小的度量，按离核的平均距离增加的顺序，排列 nl 态。

3.29 径向波函数有一个或更多的波节，即在其中找到粒子的几率为零的区域。对于表 3-6 中的 2s 波函数，求出出现这一情况的 r 值。

3.30 利用方程(3.24)证明：不论角动量的值如何，在离开坐标原点很大的距离处，自由粒子的径向波函数正比于 $e^{\pm ikr}/r$，式中 $k^2=2mE/\hbar^2$。因此，完全的波函数可以写作 $f(\theta)e^{\pm ikr}/r$，式中 $f(\theta)$ 取决于角动量。说明指数

函数右上角正负两个符号的意义.

3.31 写出计算 $z=r\cos\theta$ 在态 nlm_l 和 $n'l'm_l'$ 之间的矩阵元所需的径向积分和角积分。证明：除非 $m_l=m_l'$，矩阵元为零。

3.32 对于氢原子中 $n=2$ 的能级，计算相对论性修正占总能量的比率 $\Delta E_r/E_n$。

3.33 分析相对论性效应所引起的单电子原子的 p、d 和 f 能级的裂距。[提示：参看例题 3.6.]

3.34 确定在前三个玻尔轨道上($n=1,2,3$)电子的电流，并计算每一情况下电子的磁偶极矩。

3.35 画出在有磁场存在的情况下，氢原子的 4 f 和 3 d 态的能级图。证明，在 4 f→3 d 跃迁中，谱线的数目为 3。如果磁场为 0.5 T，并假定分光计的分辨率为 10^{-11}m，试问这些谱线能否观察到？

3.36 通过实验观察塞曼效应，能够求出 e/m_e 的值。如果在—0.450 T 的磁场中，两条线的间距为 0.629×10^{10}Hz，求 e/m_e 的值。在 $n=2$ 至 $n=1$ 的跃迁中，氢线的波长间隔是多少？与此相比较，H_α 线($n=3$ 至 $n=2$)的波长间隔是较大，较小，还是相同？

3.37 一个梯度为 $d\mathscr{B}/dz$ 的非均匀磁场 $\mathscr{B}$，作用在一磁偶极矩 M 上的力为 $F=\pm M(d\mathscr{B}/dz)$。假定在某一区域中梯度为 1.5×10^2 T·m^{-1}，试计算电子由于其自旋磁偶极矩而受到的力。如果一个氢原子沿垂直于这个场的方向移动 1 m，试计算其竖直位移。假定氢原子的速度为 10^5 m·s^{-1}，电子自旋平行或反平行于磁场。

3.38 一束平均速度为 7×10^2 m·s^{-1}的银原子，通过一0.1 m 宽的非均匀磁场。在垂直于原子运动的方向上，这磁场的梯度为 3×10^2T·m^{-1}。试求从磁场区域中出来的两个原子束的最大间距。假定每个原子的净磁矩为 1 玻尔磁子。

3.39 在 10^{-1}T 的磁场中，什么样的射频信号才能引起从平行取向改变为反平行取向(或与此相反)的电子自旋跃迁？

3.40 利用方程(3.39)，验证图 3.23 中示出的氢能级的自旋-轨道劈裂的数字是正确的。计算 He^+ 的相应的劈裂能。

3.41 在例题 3.8 中曾指出，自旋-轨道相互作用引起 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 绕它们的合矢量 $\boldsymbol{J}$($\boldsymbol{J}$ 是恒定的)进动。证明：在此情况下，L_z 和 S_z 不能具有明确

的值，虽然它们的和 J_z 是恒定的。因此，m_l 和 m_s 不是好的量子数，但 m 是一好的量子数。

3.42 对于下列两种情况，计算磁场所引起的氢的 3d 能级的劈裂，与自旋-轨道相互作用相比，(a)磁场很弱，(b) 磁场很强。

3.43 在磁场与自旋-轨道相互作用相比为很弱的情况下，讨论 3d→2p 跃迁的谱线的劈裂。

3.44 自由粒子的能量的相对论性表达式为 $E^2=m_0^2c^4+p^2c^2$。用 p 的算符 $-i\hbar\nabla$(根据表 2-4)代替 p，写出对应的相对论性薛定谔方程。这个方程叫做克莱因-戈登方程。(a) 求出一个沿 X 轴运动的自由粒子的解。(b) 证明，对于一个角动量为零的自由粒子，波函数为 $\psi=Ce^{-\mu r}/r$，式中 $\mu=m_0c/\hbar$ 是 2π 乘以粒子的康普顿波长的倒数。

3.45 一个在势能为 E_p 的区域中运动的相对论性的粒子，其总能量为 $E=c\sqrt{m_0^2c^2+p^2}+E_p$。此式也可写作 $(E-E_p)^2=m_0^2c^4+p^2c^2$。用 $\mathbf{p}$ 的算符 $-i\hbar\nabla$(见习题 3.44)代替 p，写出氢原子的对应的薛定谔方程。[注意，这个方程并不给出氢的正确的相对论性能级。]

3.46 能够证明，自旋-轨道相互作用为

$$E_{SL}=\frac{1}{2m_0^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dE_p}{dr}\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L};$$

式中 E_p 是与核的电相互作用所引起的势能。利用

$$(r^{-3})_{平均}=\frac{Z^3}{a_0^3n^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)},$$

求出例题 3.7 中给出的自旋-轨道劈裂 ΔE_{SL} 的表达式。

3.47 根据例题 3.6，单电子原子的能级的相对论性修正，可以通过计算

$$p^4\approx 4m^2(E_n-E_p)^2$$

的平均值而得到，上式中 E_n 由巴耳麦公式给出，$E_p=-Ze^2/4\pi\epsilon_0r$ 是电子的势能。利用下列结果，

$$(r^{-1})_{平均}=\frac{Z}{a_0n^2},$$

$$(r^{-2})_{平均}=\frac{Z^2}{a_0^2n^3\left(l+\frac{1}{2}\right)},$$

求出方程(3.26)。

第四章　多电子原子

4.1 引　　论

所有的原子(氢和轻元素的某些离子除外)都包含多个电子. 因此,前一章所学的单电子原子的问题,看起来似乎没有多大实际价值. 然而了解单电子原子的性质,对于分析多电子原子的问题是非常有帮助的.

分析多电子原子问题时遇到的第一个困难,是不可能描写每一单个电子的运动,因为除了每个电子与核之间的电相互作用之外,我们还必须考虑电子之间的相互作用. 因此,整个原子的势能为

$$E_p=\sum_{\substack{\text{所有的}\\ \text{电子}}}-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}+\sum_{\substack{\text{所有的}\\ \text{电子对}}}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \tag{4.1}$$

式中最后的求和体现出电子运动的耦合,因此我们不能认为每个电子的运动和其它电子无关. 一个电子的运动的任何变化,必然要影响所有其他电子的运动. 因此,我们不能说每个电子各自的能量,而只能说整个原子(或离子)的能量. 由于同样的原因,我们不说每个电子的波函数,而只能说整个原子的波函数.

多电子原子问题,不能精确地求解. 因此,必须采用某些近似方法. 我们将通过氦原子问题的讨论来说明这些近似方法.

4.2 氦　原　子

在所有的多电子原子当中,最简单的是那些具有两个电子的

原子，例如负氢离子 H^-（$Z=1$），氦原子（$Z=2$）、一次电离的锂原子 Li^+（$Z=3$），等等．在这种情况下，电子的势能为(图 4-1)

$$E_p=-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (4.2)$$

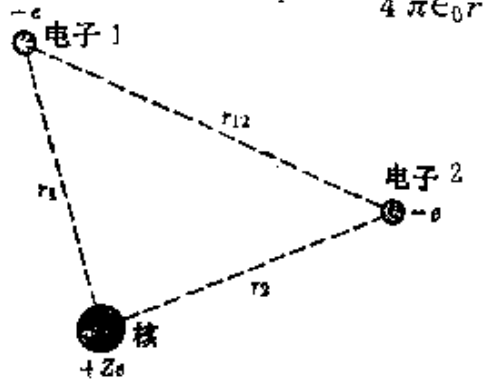


图 4-1 一个类氢原子或离子．

式中前两项是核与每个电子之间的吸引能，最后一项是两个电子之间的推斥能．即使在只有两个电子的比较简单的情况下，也不可能精确地求出薛定谔方程的解；而必须作各种近似．由于类氢原子的数学分析超出本书的范围，所以我们将只进行物理的描述，然后在例题 4.2 中简要地说明能量是如何计算出来的．

作为一级近似，我们可以忽略方程(4.2)的最后一项(即电子-电子相互作用项)．这相当于假定每个电子的运动与其他电子无关．因此，我们可以称这种近似为独立粒子模型．因而每个电子的运动能够用由轨道量子数 n、l、m_l 所规定的、$\psi_{nlm_l}=R_{nl}(r)\cdot Y_{lm_l}(\theta,\phi)$ 型的类氢波函数来描述．把方程(3.5)所表示的每个电子的能量即 $E=-RhcZ^2/n^2$，加起来，就得到原子的能量．因此，在 He 的情况下，在基态 ($n=1$) 中电子运动的能量[如果在方程 (3.5) 中我们令 $Z=2$] 为 $E_{He}=2\times(-54.4\text{ eV})=-108.8$ eV．而实验值则是 $E_{He}=-78.98$ eV．由此可见，由一级近似得出的能量过低；这是由于我们忽略了两个电子之间的推斥能，这种推斥能趋向于使原子的能量升高．

我们可以通过考虑两个电子的相互作用对电子运动的微扰，来改进我们的近似．一个似乎合理的改进办法是，认为每一电子不仅在核的辏力场中运动，而且在另一个电子所产生的平均辏力场中运动．这样，每一个电子对另一个电子的运动的表观净效应，是

将核的电荷屏蔽一定的量．于是，原子在基态中的能量可以写作

$$E=2(Z-\mathscr{S})^2E_{\text{H}}$$

式中 $E_{\text{H}}=-13.6\ \text{eV}$(类氢原子的能量)，$\mathscr{S}$ 是屏蔽常数，对于氦的基态，$\mathscr{S}$ 必须为 0.32，才能与观察到的 E_{He} 的值符合．即每一个电子对另一个电子的屏蔽效应约等于电子电荷的$\frac{1}{3}$．

作为一个辅助手段，我们给两个电子加上标记 1 和 2．因为在一级近似中，我们假定电子独立地运动，所以在一给定位置上找到电子 1，并同时在另一位置上找到电子 2 的几率，等于每个电子的几率分布的乘积（因为这两个事件是无关联的）；即 $P_{\text{原子}}=P(1)P(2)$．因而我们得出结论：在独立粒子模型中，原子的波函数应为每个电子的波函数的乘积①．如果我们用 a 表示电子 1 的轨道量子数 nlm_l，而用 b 表示电子 2 的相应的轨道量子数，则我们必须写出

$$\psi_{\text{原子}}=\psi_a(1)\psi_b(2) \tag{4.3}$$

结果得到下列几率分布：

$$|\psi_{\text{原子}}|^2=|\psi_a(1)\psi_b(2)|^2=|\psi_a(1)|^2|\psi_b(2)|^2 \tag{4.4}$$

由于电子的运动，一个电子在另一个电子上产生的平均辏力场，与核所产生的$\frac{1}{r}$库仑场不同．这显然要求将波函数 $\psi_a(1)$ 和 $\psi_b(2)$（它们不再等同于原子的波函数）稍加修改．这个变化影响波函数的径向部分 R_{nl}，但不影响其角部分 Y_{lm_l}，因为作用在每个电子上的合力仍然是一辏力．利用适当的数学方法，能够将电子波函数最佳化，从而以较好的准确度得出原子的能级．

然而，即使将方程（4.3）中的波函数这样最佳化，原子波函数的这个表达式也不会是正确的．波函数（4.3）表示电子 1 是在态

① 这也是从独立粒子系统的薛定谔方程直接得出的结论．

a，电子 2 是在态 b。但是，波函数

$$\psi_{原子}=\psi_a(2)\psi_b(1) \tag{4.5}$$

对应于电子 2 在态 a，而电子 1 在态 b。这个波函数所代表的态，其能量必与方程 (4.3) 的波函数的相同，它应该和方程(4.3)一样好地描写原子的态。方程(4.3)和(4.5)所给出的波函数对应于同一能量这一事实，叫做交换简并性。

由于电子是全同的和不可分辨的，所以我们最多只能说：在原子中，一个电子处于态 a，另一个电子处于态 b。这就要求波函数 $\psi_{原子}$ 是这样的，即 $|\psi_{原子}|^2$（它给出两个电子的几率分布）对于两个电子是对称的，从而两个电子起着同样的作用。不论是方程(4.3)，还是方程 (4.5) 所给出的波函数，都不满足对称要求。但是，把方程(4.3)和(4.5)作适当的线性组合，我们能够得到一个适当的原子波函数(它能体现电子不可区分这个事实)。而这正好是下列函数：

$$\psi_{原子}=\psi_a(1)\psi_b(2)\pm\psi_a(2)\psi_b(1) \tag{4.6}$$

可以看出，在两种情况下，$|\psi_{原子}|^2$ 对于两个电子都是对称的。图 4.2 中概略地示出方程(4.3)、(4.5)和(4.6)所给出的函数中包含的信息。

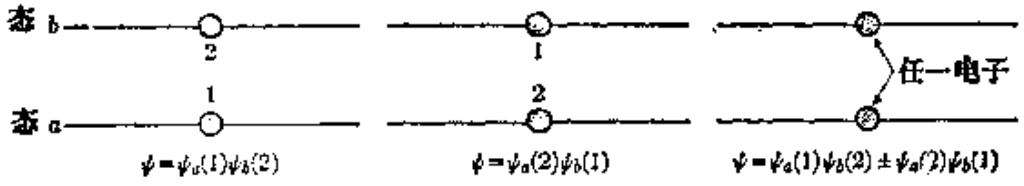


图 4-2

以后我们将称方程 (4.6) 所给出的波函数为轨道波函数，因为它们描述原子内电子的空间即轨道行为，而与电子自旋无关。方程 (4.6) 所给出的两个波函数在一个方面是非常不同的。取正号时，轨道波函数

$$\psi_S(1,2)=\psi_a(1)\psi_b(2)+\psi_a(2)\psi_b(1) \tag{4.7}$$

对于两个电子是对称的，交换这两个电子时波函数保持不变；即 $\psi_S(1,2)=\psi_S(2,1)$. 另一方面，取负号时，轨道波函数

$$\psi_A(1,2)=\psi_a(1)\psi_b(2)-\psi_a(2)\psi_b(1) \tag{4.8}$$

对于两个电子是反对称的，交换这两个电子时波函数改变符号；即 $\psi_A(1,2)=-\psi_A(2,1)$.

这种对称性行为在另一个重要性质上反映出来：联属于 ψ_S 的原子能量，不会和对应于 ψ_A 的相同. 我们注意到，如果电子 1 和 2 彼此靠得很近，则组成这些函数的两个项几乎等同，因而 ψ_A 非常小或近于零. 这样，反对称波函数 ψ_A 描写这样一个态，在这态中电子永远不会太靠近，因而平均地讲有较小的推斥能. 另一方面，对称波函数 ψ_S 并不排除电子在某些时刻靠得很近的可能性，因而 ψ_S 态的平均推斥能大于 ψ_A 的. 这样，我们就面对下列事实：

> 类氦原子可以处于两个不同的态，这两个态具有不同的能量和不同的原子轨道波函数 ψ_S 和 ψ_A，它们对应于在独立粒子模型中给两个电子指定的同一组轨道量子数 a 和 b.

换句话说，一个二电子原子具有两组定态和能级，一组由对称轨道波函数描写，另一组由反对称轨道波函数描写. 这个纯量子力学的效应，是电子不可辨别这一事实的结果.

上述论断的唯一例外，是两个电子的两组轨道量子数完全相同，即 $a=b$ 的情况. 这时 $\psi_A=\psi_a(1)\psi_a(2)-\psi_a(2)\psi_a(1)=0$. 因此，当两个电子具有相同的轨道量子数组时，原子只能有对称的轨道态.

迄今，我们只讨论了描述电子的空间分布的波函数. 要全面地描述原子态，就需考虑电子的自旋. 每个电子具有自旋 $\frac{1}{2}$. 一个

电子的自旋，其取向可以平行于或者反平行于另一个电子的自旋；因而总自旋等于 1 ($S=1$) 或零($S=0$)①. $S=0$ 的自旋态，叫做单一态，因为这种态，如图 4-3 所示，只能按一种方式得到. 然而，当$S=1$ 时，合自旋矢量在空间中可以有三种取向，对应于 $M_S=+1,0,-1$. 这些态都在图 4-3 中示出. 因此，$S=1$ 的自旋态有三个自旋波函数，因而叫做三重态.

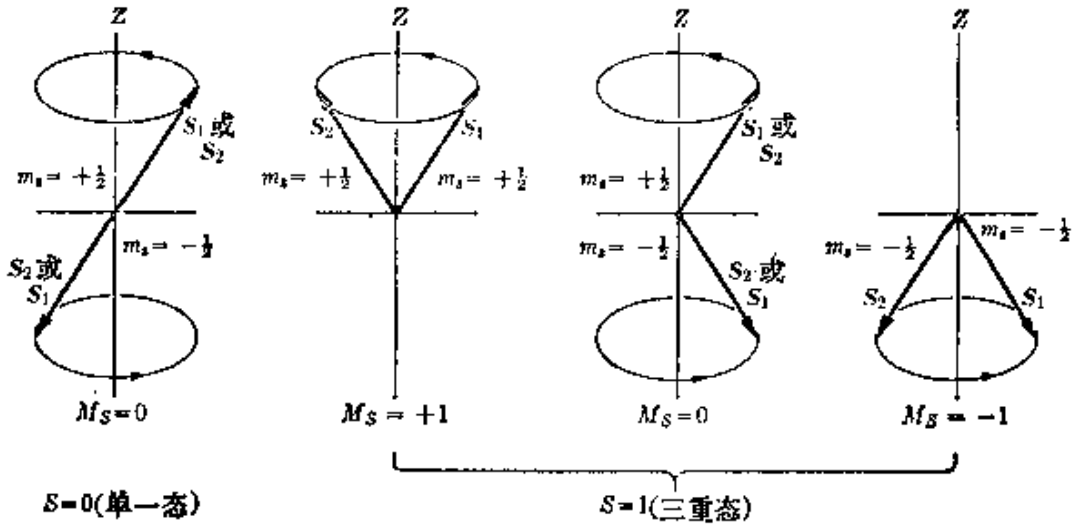


图 4-3 两个电子组成的系统的自旋态.

能够证明，单一态 ($S=0$) 的总自旋波函数对于两个电子相交换是反对称的，而三重态 ($S=1$) 的三个总自旋波函数对于两个电子相交换是对称的. 这些自旋波函数可以用第 3.7 节中引入的单电子自旋波函数 $\chi_{\pm}$来表示：

$$\chi_A=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_+(1)\chi_-(2)-\chi_+(2)\chi_-(1)\right],\quad M_S=0,$$

① 总轨道角动量、总自旋、或它们的分量的量子数的值，用大写字母表示. 而各电子的相应的量，用小写字母表示.

$$\chi_S=\begin{cases}\chi_+(1)\chi_+(2), & M_S=+1,\\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}[\chi_+(1)\chi_-(2)+\chi_+(2)\chi_-(1)], & M_S=0,\\ \chi_-(1)\chi_-(2), & M_S=-1.\end{cases}$$

(4.9)

对于每一波函数，给出了与总自旋的分量 S_z 对应的 $M_S=m_{s1}+m_{s2}$ 的值. 因子 $1/\sqrt{2}$ 是为了归一化. 注意，这些波函数对应于图 4-3 中描述的情况. 概括地讲，我们有：

单一态($S=0$)：反对称自旋波函数 χ_A，

三重态($S=1$)：对称自旋波函数 χ_S.

把 ψ_S 或 ψ_A 所给出的轨道波函数，与 χ_S 或 χ_A 所给出的自旋波函数组合起来，我们就得到原子的总波函数；即

$\psi_{总}=$(轨道波函数)×(自旋波函数)

$\psi_{总}$ 的对称性显然取决于两个因子中每一个的对称性；既然有两种轨道波函数和两种自旋波函数，在它们之间就有四种可能的组合. 氦原子能级的分析表明，对称轨道波函数 ψ_S 所描写的态总是单一态($S=0$)，因而对应于反对称的自旋波函数 χ_A，而反对称的轨道波函数 ψ_A 所描写的态总是三重态 ($S=1$)，因而对应于对称的自旋波函数 χ_S. 这样，自然界中容许的那些态，看来似乎仅仅是

$$\psi_{总}=\begin{pmatrix}\text{对称的}\\ \text{轨道波}\\ \text{函数}\end{pmatrix}\times\begin{pmatrix}\text{反对称}\\ \text{的自旋}\\ \text{波函数}\end{pmatrix}=\psi_S\chi_A,\ \text{单一态} \qquad (4.10)$$

或

$$\psi_{总}=\begin{pmatrix}\text{反对称}\\ \text{的轨道}\\ \text{波函数}\end{pmatrix}\times\begin{pmatrix}\text{对称的}\\ \text{自旋波}\\ \text{函数}\end{pmatrix}=\psi_A\chi_S,\ \text{三重态} \qquad (4.11)$$

在每一种情况下，$\psi_{总}$ 都是反对称的，因为它是一个对称因子与一个反对称因子之积. 这是一个有深远意义的结论. 对于任意数目

的电子，这个结论可以一般地叙述如下：

一个电子系统的总波函数必然是反对称的。

在下一节中，将仔细分析这个论断对于多电子原子的含义。现在我们只扼要地讨论一下它如何影响类氦原子的能级。

当氦原子的一个电子总是处在基态 1s（轨道量子数 $n=1$，$l=0$，$m_l=0$），而另一电子处于同一个态或者处于受激态时，其能级的情况如图 4-4 所示。在图的顶部示出受激电子的轨道量子数 ns，np，nd，等等。列出的能量是高出基态的值。也画出一些可能的跃迁。$S=0$ 的原子构成仲氦，而 $S=1$ 的原子构成正氦。注意，没有示出单一态与三重态之间的跃迁。这种跃迁的几率是非

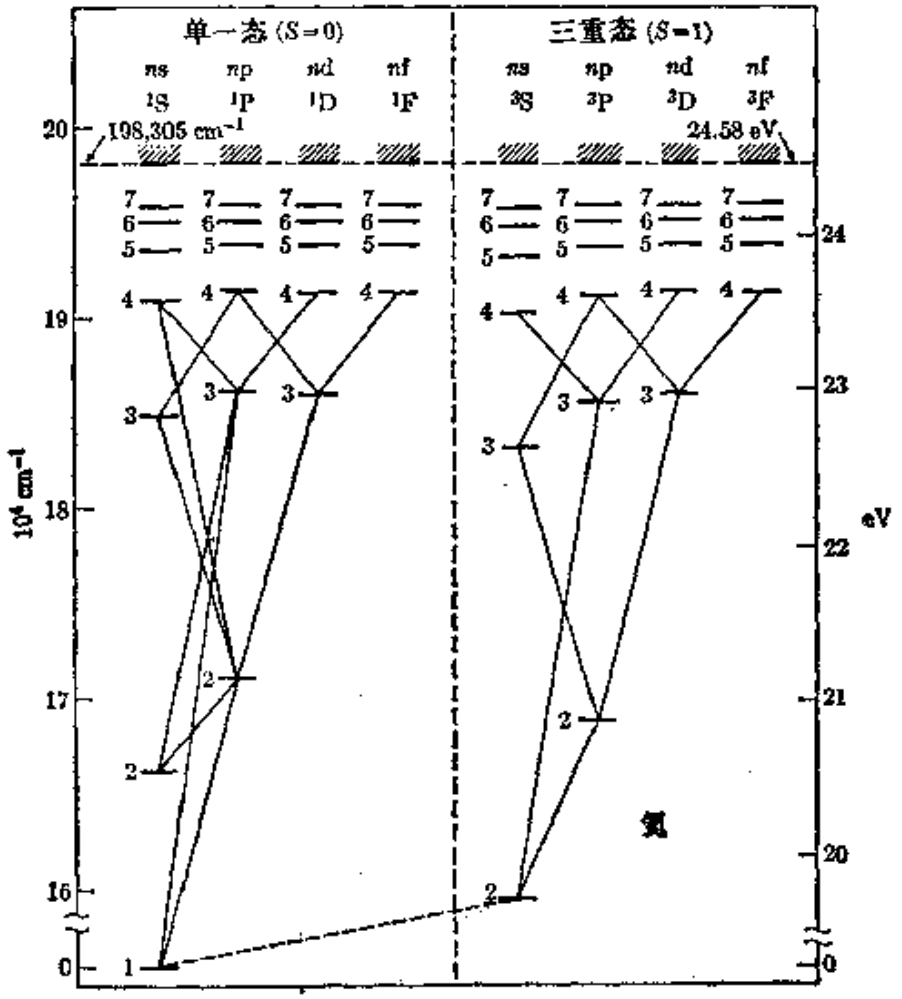


图 4-4　氦的能级，示出某些跃迁。

常小的，因为它要求自旋重新排列，而这只有与自旋无关的强力存在时才是可能的．因此，在某种意义上，我们可以认为正氦和仲氦是两种不同的气体．两类原子的比例为3:1．注意，只有当$S=0$时，才存在$n=1$的态，因为在这个态中两个电子必须有相同的轨道量子数，因而轨道波函数必然是对称的．

氦原子的每一个态是用大写字母S，P，D，F，等等表示的，它们对应于原子的总轨道角动量(即两个电子的轨道角动量之和)为0，1，2，3，等等．在图4-4所示的每一种情况下，总轨道角动量等于受激电子的轨道角动量，因为另一个电子的轨道角动量等于零．字母的左上角标给出$2S+1$的值，即多重性；单一态的多重性等于1，三重态的多重性等于3．

由于自旋-轨道相互作用，三重态由三个相距很近的能级组成，这三个能级对应于总自旋相对于总轨道角动量的三种可能的取向．这叫做精细结构，图中并未示出．S态显然没有任何精细结构．除图4-4所示的态之外，还可以有两个电子都被激发的其他许多定态．但在这里我们不拟讨论它们．

例题 4.1 将方程(4.7)和(4.8)所给出的波函数ψ_S和ψ_A归一化．

解：我们用ψ表示ψ_S或ψ_A，并考虑到积分是对两个电子的坐标进行的，于是有

$$\begin{aligned}\int d\tau &= \int_1\int_2\left[\psi_a^*(1)\psi_b^*(2)\pm\psi_a^*(2)\psi_b^*(1)\right]\\ &\quad\cdot\left[\psi_a(1)\psi_b(2)\pm\psi_a(2)\psi_b(1)\right]d\tau_1 d\tau_2\\ &=\int_1\psi_a^*(1)\psi_a(1)d\tau_1\int_2\psi_b^*(2)\psi_b(2)d\tau_2\\ &\quad+\int_1\psi_b^*(1)\psi_b(1)d\tau_1\int_2\psi_a^*(2)\psi_a(2)d\tau_2\\ &\quad\pm\int_1\psi_a^*(1)\psi_b(1)d\tau_1\int_2\psi_b^*(2)\psi_a(2)d\tau_2\end{aligned}$$

$$\pm\int_1\psi_b^*(1)\psi_a(1)d\tau_1\int_2\psi_a^*(2)\psi_b(2)d\tau_2.$$

然而，由于本征函数 ψ_a 和 ψ_b 是正交的(参看方程(2.41))，我们有

$$\int\psi_a^*(i)\psi_b(i)d\tau_i=\int\psi_i^*(i)\psi_a(i)d\tau_i=0,\qquad i=1,2.$$

而且，本征函数是归一化的，即

$$\int_a\psi_a^*(i)\psi_a(i)d\tau_i=\int_b\psi_b^*(i)\psi_b(i)d\tau_i=1,\ i=1,2.$$

因此我们得到 $\int\psi^*\psi d\tau=2$. 这表示 ψ_S 和 ψ_A 不是归一化的. 为了使它们归一化，乘以因子 $1/\sqrt{2}$ 即可. 于是得到

$$\begin{aligned}\psi_S(1,2)&=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2)+\psi_a(2)\psi_b(1)],\\ \psi_A(1,2)&=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2)-\psi_a(2)\psi_b(1)].\end{aligned}\tag{4.12}$$

这也说明了方程(4.9)中给出的自旋波函数中的因子 $1/\sqrt{2}$.

例题 4.2 利用归一化的波函数(4.12)计算氦原子的能量.

解：氦原子的总哈密顿算符可以写成 $\mathsf{H}=\mathsf{H}_1+\mathsf{H}_2+\mathsf{H}_{12}$，式中

$$\mathsf{H}_1=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}\text{和}\ \mathsf{H}_2=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2-\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

是在核的库仑场中每个电子的哈密顿算符，而

$$\mathsf{H}_{12}=e^2/4\pi\epsilon_0 r_{12}$$

对应于两个电子之间的相互作用. 注意，

$$\mathsf{H}_i\psi_a(i)=E_a\psi_a(i)\text{和}\ \mathsf{H}_i\psi_b(i)=E_b\psi_b(i),\qquad i=1,2$$

式中 E_a 和 E_b 是每个电子的能量(如果忽略它同另一个电子的相互作用). 因此，$(\mathsf{H}_1+\mathsf{H}_2)\psi=(E_a+E_b)\psi$，这里 ψ 指的是方程(4.12)所定义的两个归一化波函数 ψ_S 和 ψ_A 之中的一个. 这样，我们就可以利用方程(2.50)得出氦原子的能量，即

$$E=\int\psi^*\mathsf{H}\psi d\tau=E_a+E_b+\int\psi^*\mathsf{H}_{12}\psi d\tau.$$

利用方程(4.12)中给出的 ψ_S 和 ψ_A 的归一化的形式，通过直接计算得到：

$$\int\psi^*\mathsf{H}_{12}\psi d\tau=C\pm K.$$

式中

$$C=\int_1\int_2\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}|\psi_a(1)|^2d\tau_1|\psi_b(2)|^2d\tau_2$$

$$K=\int_1\int_2\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\psi_a^*(1)\psi_b(1)d\tau_1\psi_b^*(2)\psi_a(2)d\tau_2.$$

因此

$$E=E_a+E_b+C\pm K.$$

由此可见，我们得到两个可能的能量值，分别对应于对称波函数 ψ_S（正号）和反对称波函数 ψ_A（负号）. 能够证明，K 是正的，所以 ψ_A 所描写的态，其能量低于 ψ_S 所描写的态的能量（差值为 $2K$）；这和我们前面所作的直观讨论是一致的. C 这个量叫做库仑积分；它给出两个电子的相互作用能量，假定这两个电子分别按电荷密度 $\rho_1=-e|\psi_a(1)|^2$ 和 $\rho_2=-e|\psi_b(2)|^2$ 分布. K 这个量叫做交换积分，它给出密度为

$$\rho_1'=-e\psi_a^*(1)\psi_b(1)\qquad 和\qquad \rho_2'=-e\psi_b^*(2)\psi_a(2)$$

的两个电荷的相互作用能量. 这个项没有经典的解释，是一个纯量子的效应，它起因于电子的全同性. 由于因子 r_{12} 的存在，不能分离变数，所以 C 和 K 的计算是颇为冗长的过程.

4.3 不相容原理

前一节中关于氦和类氦原子的讨论，说明了我们在讨论多电子原子时必须使用的那种逻辑. 作为一个合理的出发点，我们再次利用独立粒子模型，并且认为每一个电子都在核所产生的吸引电场和其他电子所产生的平均推斥电场中运动. 因此，我们能够用四个量子数 n, l, m_l 和 m_s[①]来描写每一个电子的动力学态. 前三个量子数给出轨道运动，第四个给出自旋的取向. 轨道运动的能量只取决于 n 和 l，因此，用符号 nl 来标记每一个电子态. 具有相同的 nl 量子数的所有电子，叫做等效电子. 通过指出每个 nl 态中等效电子的数目，来规定原子的完全的态. 这构成所谓组态.

① 在某些原子中，自旋-轨道效应足够强，而要求使用量子数 n, l, j 和 m. 当有这种情况存在时，称它为 j-j 耦合.

如果有 x 个电子在态 nl 中，就记作 nl^x. 例如，氦的基态的组态是 $1s^2$，第一受激态的组态是 $1s\,2s$.

独立粒子模型与下面就要阐述的另一条原理相结合，能够提供一个极好的近似. 大家都知道，元素的物理和化学性质显示出某些规律性. 这些性质在不同程度上按循环形式重复出现. 相继的各循环即周期在原子序数 $Z=2,10,18,36,54$ 和 86 处完成；这些原子序数对应于所谓惰气，氦、氖、氩、氪、氙和氡. 从化学上看，惰气的特点是它们同其他元素化合的能力非常弱，或者几乎没有这种能力. 如图 4-5 所示，元素的电离能显著地表明元素性质的周期性. 从图中可以看出在每一种惰气之后在不同程度上重复出现的一种趋势.

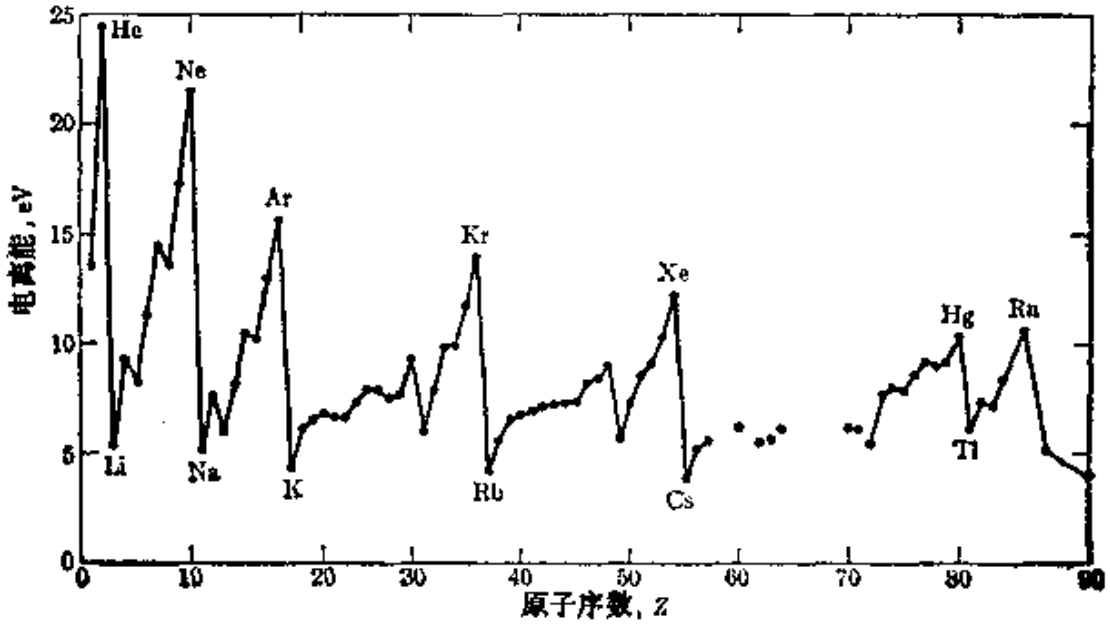


图 4-5　元素的电离能作为原子序数的函数.

十九世纪的化学家注意到这种周期性；1870 年，俄国科学家门捷列夫(1834-1907)提出著名的元素周期分类法，把元素分成循环即周期，每一周期包含 8 个元素. 但是，这个分类法还不够完善，有些元素，例如过渡元素和希土元素，就不易使之适合这个简化的方案.

原子性质的规律性表明原子中电子的运动具有某些规律性或周期性．为了说明这些规律性，瑞士物理学家泡利(W.Pauli,1900—1958)于 1925 年左右提出一个新的法则，后来称之为不相容原理．这个原理不仅优美而简单地说明了元素的物理和化学性状的周期性，而且把原子结构的许多其他重要实验事实关联起来．利用独立粒子模型，泡利不相容原理说：

在一原子中不可能有两个电子具有相同的一组量子数．

这个重要法则等价于第 4.2 节中介绍的更普遍的原理；这个原理说：

一个电子系统的总波函数必定是反对称的．

这可以看作是不相容原理的另一种、更普遍的叙述．简单的数学分析表明，波函数的反对称性意味着第一种叙述所表示的不相容原理是成立的．然而，总波函数的反对称性是一种更普遍的叙述；即使独立粒子模型不是一个适用的近似，这种叙述也适用①．

其次，我们将说明利用独立粒子模型写出反对称波函数的简单方法．假定一个原子具有N个电子．我们用一个字母（例如 a）表示原子中一个给定的独立粒子态的所有的轨道和自旋量子数 n, l, m_l, m_s．于是一个电子处于态 a，另一个电子处于态 b，等等，这样一个组态，可以用行列式波函数表示如下：

$$\psi_{abc\cdots}=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_a(1) & \psi_a(2) & \psi_a(3) & \cdots \\ \psi_b(1) & \psi_b(2) & \psi_b(3) & \cdots \\ \psi_c(1) & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}. \tag{4.13}$$

这个波函数是反对称的，因为，如果我们交换两个电子（例如 1 和

① 总波函数的反对称性原理，不仅适用于电子，而且适用于其他基本粒子，例如质子和中子．用反对称的总波函数描述的一切粒子，叫做费密子，其理由将在第十三章中说明．

2)，这相当于交换两列，因而行列式改号．另一方面，如果两个电子具有同一组量子数(例如 $a=b$)，则这行列式有两行全同，因而恒等于零．这表明，当利用独立粒子模型时，不相容原理的两种叙述是等效的．因子 $1/\sqrt{N!}$ 仅仅是为了归一化．

作为一个具体的例子，我们考虑函数 $\psi_A\chi_S$，这里 ψ_A 由方程(4.12)给出，χ_S 由方程(4.9)给出，且 $M_S=1$．于是有

$$\psi=\psi_A\chi_S=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2)-\psi_a(2)\psi_b(1)]\chi_+(1)\chi_+(2)$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_a(1)\chi_+(1) & \psi_a(2)\chi_+(2)\\ \psi_b(1)\chi_+(1) & \psi_b(2)\chi_+(2)\end{vmatrix}.$$

这就是方程(4.13)那种类型的行列式(其中令 $N=2$)，不过在这里把独立粒子波函数的轨道部分和自旋部分分别表示出来．

4.4 原子的电子结构

现在我们要考虑怎样利用泡利原理来确定原子的电子组态．我们首先计算，对于角动量 l 的每一个值，可能的量子数 m_l 和 m_s 的组合的数目．这将给出在态 nl 中能够容纳的电子的最大数目．我们知道，对于每个 l 值，m_l 有 $2l+1$ 个值，对于每一对 l、m_l，电子的自旋可以朝上或者朝下$\left(m_s=\pm\frac{1}{2}\right)$．这样，在不违反不相容原理的条件下，在态 nl 中能够容纳的电子的最大数目为 $2(2l+1)$．下表中列出这些数字：

角动量，l：	0	1	2	3	4
符　　号：	s	p	d	f	g
占有数，$2(2l+1)$：	2	6	10	14	18

于是，在 $Z=1$ 至 $Z=92$(及以下元素)的原子的建造过程中，电子依次占有资用的最低能态，直至达到不相容原理所容许的最大数目．一旦一个 nl 态接受了它的全部限额电子，下一个态就开始填

充.

图 4-6 中示出相继的 nl 态的填充次序. 对于某些特殊原子，填充次序可能有小的变更，但一般说来次序就是这样. 首先，我们观察到某些"能隙"；亦即一些区域，在这里上下两个态或上下能级之间的能量差，比其下能级之下的能级之间、或上能级之上的能级之间的能量差，要大得多. 能隙出现在 1 s 和 2 s, 2 p 和 3 s, 3 p 和 4 s, 4 p 和 5 s, 等等之间. 群集在两个能隙之间的能级，构成一个壳层①. 组成一个壳层的每一个 nl 态，叫做亚壳层. 相继的满壳层中电子的最大数目准确地出现在 $Z=2,10,18,36,54$ 和 86 处. 这些都是惰气，正如实验结果所要求的. 在 $Z=118$ 处，可能有另一种惰气，但在自然界中没有发现具有这么高的电子数的原子，也还没有用人工方法制造出来.

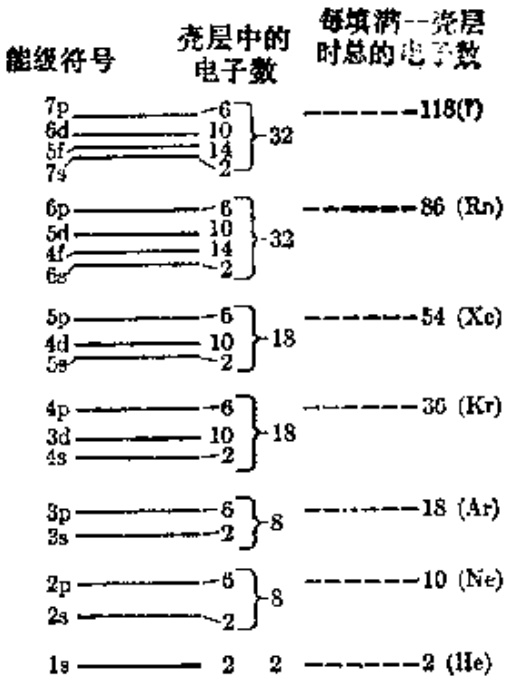


图 4-6 原子能级的壳层结构.

表 4-1 中列出不同化学元素的原子的基态的电子组态.

更详细地看一下前 10 种元素是如何建造起来的，是有教益的. 这在图 4-7 的框图中示出. s 亚壳层有一个方框容纳具有相反自旋的两个电子. p 亚壳层有三个方框($m_l=+1,0,-1$)，容纳 6 个电子. 必须注意，在填充 p 亚壳层时，我们总是放进去尽可能

① 光谱学家也用壳层这个名词来表示多电子原子中对应于相同 n 值的所有的态. 在这种意义上，$n=1,2,3,4,\cdots$ 的态构成 K、L、M、N、$\cdots$ 壳层. 这个术语与第三章中关于单电子原子所用的相同.

表 4-1 原子的电子组态*

Z	符号	基态	基态组态	电离能 eV
1	H	^2S	1s	13.595
2	He	^1S	$1s^2$	24.581
3	Li	^2S	[He] 2s	5.390
4	Be	^1S	$2s^2$	9.320
5	B	$^2P_{1/2}$	$2s^2\ 2p$	8.296
6	C	$^3P_0$	$2s^2\ 2p^2$	11.256
7	N	^4S	$2s^2\ 2p^3$	14.545
8	O	$^3P_2$	$2s^2\ 2p^4$	13.614
9	F	$^2P_{3/2}$	$2s^2\ 2p^5$	17.418
10	Ne	^1S	$2s^2\ 2p^6$	21.559
11	Na	^2S	[Ne] 3s	5.138
12	Mg	^1S	$3s^2$	7.644
13	Al	$^2P_{1/2}$	$3s^2\ 3p$	5.984
14	Si	$^3P_0$	$3s^2\ 3p^2$	8.149
15	P	^4S	$3s^2\ 3p^3$	10.484
16	S	$^3P_2$	$3s^2\ 3p^4$	10.357
17	Cl	$^2P_{3/2}$	$3s^2\ 3p^5$	13.01
18	Ar	^1S	$3s^2\ 3p^6$	15.755
19	K	^2S	[Ar] 4s	4.339
20	Ca	^1S	$4s^2$	6.111
21	Sc	$^2D_{3/2}$	$3d\ 4s^2$	6.54
22	Ti	$^3F_2$	$3d^2\ 4s^2$	6.83
23	V	$^4F_{3/2}$	$3d^3\ 4s^2$	6.74
24	Cr	^7S	$3d^5\ 4s$	6.764
25	Mn	^6S	$3d^5\ 4s^2$	7.432
26	Fe	$^5D_4$	$3d^6\ 4s^2$	7.87
27	Co	$^4F_{9/2}$	$3d^7\ 4s^2$	7.86
28	Ni	$^3F_4$	$3d^8\ 4s^2$	7.633
29	Cu	^2S	$3d^{10}\ 4s$	7.724
30	Zn	^1S	$3d^{10}\ 4s^2$	9.391
31	Ga	$^2P_{1/2}$	$3d^{10}\ 4s^2\ 4p$	6.00
32	Ge	$^3P_0$	$3d^{10}\ 4s^2\ 4p^2$	7.88
33	As	^4S	$3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$	9.81
34	Se	$^3P_2$	$3d^{10}\ 4s^2\ 4p^4$	9.75
35	Br	$^2P_{3/2}$	$3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$	11.84
36	Kr	^1S	$3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$	13.996
37	Rb	^2S	[Kr] 5s	4.176
38	Sr	^1S	$5s^2$	5.692
39	Y	$^2D_{3/2}$	$4d\ 5s^2$	6.377
40	Zr	$^3F_2$	$4d^2\ 5s^2$	6.835
41	Nb	$^6D_{1/2}$	$4d^4\ 5s$	6.881
42	Mo	^7S	$4d^5\ 5s$	7.10
43	Tc	^6S	$4d^5\ 5s^2$	7.228
44	Ru	$^5F_5$	$4d^7\ 5s$	7.365
45	Rh	$^4F_{9/2}$	$4d^8\ 5s$	7.461
46	Pd	^1S	$4d^{10}$	8.33
47	Ag	^2S	$4d^{10}\ 5s$	7.574
48	Cd	^1S	$4d^{10}\ 5s^2$	8.991
49	In	$^2P_{1/2}$	$4d^{10}\ 5s^2\ 5p$	5.785
50	Sn	$^3P_0$	$4d^{10}\ 5s^2\ 5p^2$	7.342
51	Sb	^4S	$4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3$	8.639
52	Te	$^3P_2$	$4d^{10}\ 5s^2\ 5p^4$	9.01
53	I	$^2P_{3/2}$	$4d^{10}\ 5s^2\ 5p^5$	10.454
54	Xe	^1S	$4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6$	12.127
55	Cs	^2S	[Xe] 6s	3.893
56	Ba	^1S	$6s^2$	5.210
57	La	$^2D_{3/2}$	$5d\ 6s^2$	5.61
58	Ce	$^1G_4$	$4f\ 5d\ 6s^2$	6.54
59	Pr	$^4I_{9/2}$	$4f^3\ 6s^2$	5.48
60	Nd	$^5I_4$	$4f^4\ 6s^2$	5.51
61	Pm	$^6H_{5/2}$	$4f^5\ 6s^2$	
62	Sm	$^7F_0$	$4f^6\ 6s^2$	5.6
63	Eu	^8S	$4f^7\ 6s^2$	5.67
64	Gd	$^9D_2$	$4f^7\ 5d\ 6s^2$	6.16
65	Tb	$^6H_{15/2}$	$4f^9\ 6s^2$	6.74
66	Dy	$^5I_8$	$4f^{10}\ 6s^2$	6.82
67	Ho	$^4I_{15/2}$	$4f^{11}\ 6s^2$	
68	Er	$^3H_6$	$4f^{12}\ 6s^2$	
69	Tm	$^2F_{7/2}$	$4f^{13}\ 6s^2$	
70	Yb	^1S	$4f^{14}\ 6s^2$	6.22
71	Lu	$^2D_{3/2}$	$4f^{14}\ 5d\ 6s^2$	6.15
72	Hf	$^3F_2$	$4f^{14}\ 5d^2\ 6s^2$	7.0
73	Ta	$^4F_{3/2}$	$4f^{14}\ 5d^3\ 6s^2$	7.88
74	W	$^5D_0$	$4f^{14}\ 5d^4\ 6s^2$	7.98
75	Re	^6S	$4f^{14}\ 5d^5\ 6s^2$	7.87
76	Os	$^5D_4$	$4f^{14}\ 5d^6\ 6s^2$	8.7
77	Ir	$^4F_{9/2}$	$4f^{14}\ 5d^7\ 6s^2$	9.2
78	Pt	$^3D_3$	$4f^{14}\ 5d^8\ 6s^2$	8.88
79	Au	^2S	[Xe, $4f^{14}\ 5d^{10}$] 6s	9.22
80	Hg	^1S	$6s^2$	10.434
81	Tl	$^2P_{1/2}$	$6s^2\ 6p$	6.106
82	Pb	$^3P_0$	$6s^2\ 6p^2$	7.415
83	Bi	^4S	$6s^2\ 6p^3$	7.287
84	Po	$^3P_2$	$6s^2\ 6p^4$	8.43
85	At	$^2P_{3/2}$	$6s^2\ 6p^5$	
86	Rn	^1S	$6s^2\ 6p^6$	10.745
87	Fr	^2S	[Rn] 7s	
88	Ra	^1S	$7s^2$	5.277
89	Ac	$^2D_{3/2}$	$6d\ 7s^2$	6.9
90	Th	$^3F_2$	$6d^2\ 7s^2$	
91	Pa	$^4K_{11/2}$	$5f^2\ 6d\ 7s^2$	
92	U	$^5L_6$	$5f^3\ 6d\ 7s^2$	4.0
93	Np	$^6L_{11/2}$	$5f^4\ 6d\ 7s^2$	
94	Pu	$^7F_0$	$5f^6\ 7s^2$	
95	Am	^8S	$5f^7\ 7s^2$	
96	Cm	$^9D_2$	$5f^7\ 6d\ 7s^2$	
97	Bk		$(5f^8\ 6d\ 7s^2)$	
98	Cf		$(5f^9\ 6d\ 7s^2)$	
99	E		$(5f^{10}\ 6d\ 7s^2)$	
100	Fm		$(5f^{11}\ 6d\ 7s^2)$	
101	Mv			
102	No			
103	Lw			

* 方括号内的化学元素符号，表示占有满壳层的其余电子的等效组态。圆括号内的组态是不肯定的。

多的具有平行自旋的电子．这是因为，由实验方面知道：

原子基态的总自旋，具有不相容原理所允许的最大可能值．

这个结果，叫做洪德定则．这个性质可说明如下：根据氦原子的讨论，我们知道，基态必定是电子的推斥能尽可能小的态．这就要求波函数的轨道部分中的反对称性最大．由于总波函数必定是反对称的，所以我们断定基态对应于自旋波函数的最大对称性．而这种情况出现在各电子的自旋尽可能平行的时候．

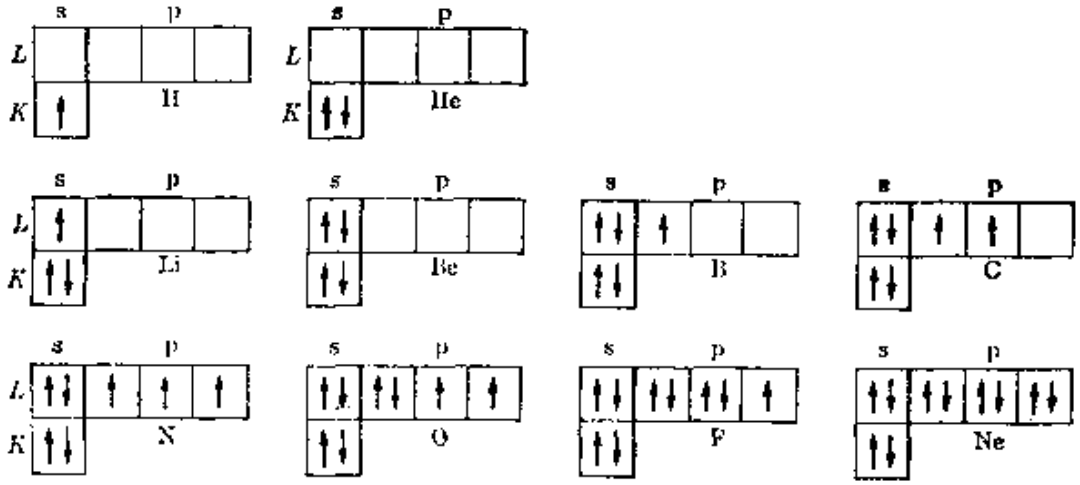


图 4-7　前十个元素的原子的基态的电子组态，示出它们是怎样建立起来的．

关于图 4-7，还有一些重要方面值得一提．例如，氢有一个 1s 电子，锂有一个 2s 电子，但在锂原子中，2s 电子有比较靠近的 2p 能级可供迁入，而且有一较小的电离能（5.5 eV，而氢的电离能为 13.6 eV）．这些差异说明，为什么锂有显著的金属性状，而氢却没有．同样地，氦和铍分别具有填满的 1s 和 2s 能级．然而，氦是惰气，而铍却不是．这是因为铍原子中的 2s 电子之一，能够被激发到附近的 2p 能级，结果形成图 4-8 所示的受激态．这对应于在铍化合物中观察到的 2 价①．这个激发需要约 2.7 eV 的能量，而在

① 价和化学键将在第五章中讨论．

氦的情况下，最小的激发能约为 20 eV. 同样地，在硼的情况下，如图 4-8 中所示，可以把一个 2s 电子移至 2p 态，而得到第一受激态. 这需要 3.6 eV 的能量. 这个态说明硼的三价. 碳、氮和氧原子的情况比较复杂，因为通过使 p 电子的自旋和轨道角动量重新取向，能够产生新的受激态. 图 4-8 中示出碳的一个特别重要的

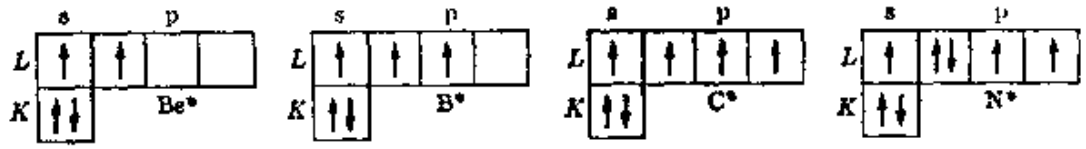


图 4-8 铍、硼、碳和氮的受激电子组态.

受激态，这个态说明在碳的许多化合物中碳是 4 价的.

把我们的分析概括起来，可以说：一个化学元素的化学和物理性质，不仅取决于基态的电子组态，而且取决于附近的受激能级. 例如，惰气的特点是，它是由满壳层组成的，而且，为了激发它的一个电子，需要比较大的能量，因为最后的满能级与第一个空能级之间的能隙很大. 另一方面，诸如锂、钠、钾等等原子(它们的 $Z=3$, 11,19,$\cdots$)是由满壳层和能隙上方第一个能级中的一个电子组成的. 这样，锂原子有一满的 K 壳层和一个 2s 电子；钠原子有满的 K 和 L 壳层及一个 3s 电子，等等. 这最后一个电子被束缚得很松，它决定这些元素的金属性状. 当最后的满壳层之外的电子数增加时，情况就变得越来越复杂.

4.5 *LS* 耦合

原子的总角动量是一个很重要的性质，因为它决定原子的磁性质和辐射过程的跃迁几率. 如果原子是孤立的，则它的总角动量恒定. 我们用量子数 J^2 来表示它，以使

$$J^2=J(J+1)\hbar^2. \tag{4.14}$$

$\boldsymbol{J}$ 的 Z 分量由量子数 M 决定，以使

$$J_z = M\hbar, \tag{4.15}$$

式中

$$M = \pm J,\ \pm(J-1),\ \cdots \tag{4.16}$$

对于每一电子组态，可以有若干个可能的 J 值，每一个 J 值和原子的不同能量联系着。原子结构的一个重要问题，是决定每一组态的容许的 J 值，以及对应的波函数。

作出这种决定的一种方法，叫做 LS 耦合或罗素-桑德斯耦合。利用具有波函数 (4.13) 的独立粒子模型，其中每一个电子态由量子数 n, l, m_l 和 m_s 表征，我们就可以首先求出原子的总角动量，以使 $\boldsymbol{L}=\sum_i \boldsymbol{L}_i$, $L_z=\sum_i L_{zi}$。如果 L 和 M_L 是连属于 $\boldsymbol{L}^2$ 和 L_z 的量子数，则有

$$\boldsymbol{L}^2 = L(L+1)\hbar^2,\ L_z = M_L\hbar,\ M_L = \pm L, \pm(L-1), \cdots \tag{4.17}$$

式中 $M_L=\sum_i m_{li}$。对于一个给定的组态，可以对应若干个 L 值，这取决于诸 $\boldsymbol{L}_i$ 的相对取向。同样地，原子的总自旋是由 $\boldsymbol{S}=\sum_i \boldsymbol{S}_i$ 和 $S_z=\sum_i S_{zi}$ 给出。如果 S 和 M_S 是连属于 $\boldsymbol{S}^2$ 和 S_z 的量子数，则有

$$\boldsymbol{S}^2 = S(S+1)\hbar^2,\ S_z = M_S\hbar,\ M_S = \pm S, \pm(S-1), \cdots \tag{4.18}$$

式中 $M_S=\sum_i m_{si}$。对于一个给定的组态，可以对应若干个 S 值，这取决于诸 $\boldsymbol{S}_i$ 的相对取向。

一旦求出 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$，该组态的总角动量就由 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$ 给出。量子数 J 的可能的值(取决于 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 的相对取向)为

$$J = L+S,\ L+S-1, \cdots, |L-S|. \tag{4.19}$$

对于三个电子，这些步骤如图 4-9 所示。假定所有的 $\boldsymbol{L}_i$ 和 $\boldsymbol{S}_i$ 都分别绕它们的合矢量 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 进动。而 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 又绕 $\boldsymbol{J}$ 进动。

一个原子的态是用一组量子数 L、S、J 来表征的。一个组态的具有相同的 L 和 S 的那些态，构成一个项。一个组态的每个项

具有不同的能量. 一个组态的不同的项的能量，必须用相当复杂的方法才能得到. 此处不拟叙述. 不过，不难看出，一个组态的能量必定依赖于L的值. 不同的L值对应于诸电子的轨道角动量的不同的相对取向，因而对应于诸电子运动的不同的相对取向. 这必然导致诸电子的库仑即电相互作用有不同的值，从而导致原子的能量有不同的值. 一个项的具有相同的L和S，但有不同J值的那些态，具有几乎相同的能量，因而构成一个多重项. 一个LS项按J值而分裂，这是自旋-轨道效应. 通常$S \leqslant L$; 因此，连属于一个LS项的不同J值的总数（叫做这个项的多重性）等于$2S+1$.

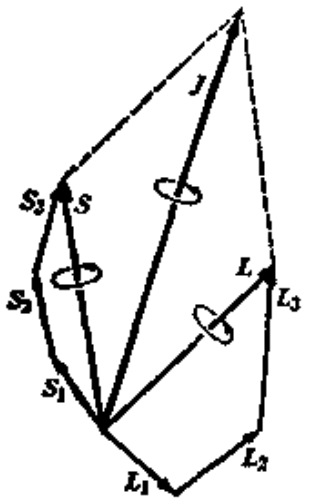


图 4-9 LS耦合

用符号 S, P, D, F, ···(对应于$L=0,1,2,3,\cdots$)表示一个项，用左上角标表示多重性$2S+1$，即一个项写作^{2S+1}L. 有时附加一个右下角标表示J的值. 表 4-1 中列出与每一元素的基态对应的符号.

为了说明如何求出一个组态的项，我们分析一些例子. 组态$(n\,s)(n's)$由两个非等效的 s 电子组成，在此组态中，我们有$L=0$，因为$l_1=l_2=0$. 两个电子的自旋或者平行，或者反平行，分别对应于$S=1$或$S=0$. 在每一种情况下，$J=S$. 因此，$(ns)(n's)$组态的可能的项是三重项$^3S_1$和单一项$^1S_0$. 作为第二个例子，我们考虑由两个非等效的 p 电子组成的组态$(np)(n'p)$. 由于$l_1=1, l_2=1$，所以合轨道角动量的可能值为$L=0$, 1, 2，从而产生 S 态、P 态和 D 态. 在每个态中，自旋可以平行，或者反平行，从而给出$S=1$或 0. 因此，$(np)(n'p)$组态的可能的项为^1S, ^3S, ^1P, ^3P,

表 4-2 等效电子的项

组 态	项	组 态	项
s	^2S	d, d^9	^2D
s^2	^1S	d^2, d^8	$^1S,^1D,^1G,^3P,^3F$
p, p^5	^2P	d^3, d^7	$^2P,^2D,^2F,^2G,^2H,^4P,^4F$
p^2, p^4	$^1S,^1D,^3P$	d^4, d^6	$^1S,^1D,^1F,^1G,^1I,^3P,^3D,^3F,^3G,^3H,^5D$
p^3	$^4S,^2P,^2D$	d^5	$^2S,^2P,^2D,^2F,^2G,^2H,^2I,^4P,^4F,^4D,^4G$

$^1D, ^3D$.

在等效电子的情况下，由于不相容原理的限制，并非所有的项都是可能的. 例如，ns^2 组态只容许项^1S，如我们在氦的情况下所看到的. 现在我们从稍微不同的观点来观察这个例子，我们看出，在 ns^2 组态中，如果一个电子的量子数 n, l, m_l, m_s 为$\left(n, 0, 0, +\frac{1}{2}\right)$，则另一个电子的必然是$\left(n, 0, 0, -\frac{1}{2}\right)$. 这给出 $M_s=0$，而这要求 $S=0$，即单一项. 同理，对于 np^2 组态，可能的项仅仅是 ^1S, ^1D 和 ^3P. 这将在例题 4.3 中说明. 表 4-2 中列出与等效电子的几个组态对应的项.

利用洪德提出的两条经验定则，很容易求出等效电子组态中项的次序. 洪德定则是：(1) 在所有可能的项中，多重性最大(即 S 最大)的那些项具有最低的能量；在多重性相同的所有的项中，能量最低的是 L 值最大的项. (2) 当亚壳层的填充不满一半时，每一个项的多重能级的次序将是正常的 (即最低的 J 具有最低的能量)；如果亚壳层的填充超过一半，则次序是倒转的. 例如，在 np^2 组态中，能级按能量增加的次序是：^3P、^1D、^1S. 三重项 ^3P 是正常的，$J=0$ 的能级最低. 这些定则不是十分严格的，有的时候不适用.

一个原子的合平均磁矩正比于 J，这表示，如果 $J\neq 0$，由单个原子组成的物质将是顺磁的；如果 $J=0$，就是抗磁的。在有外磁场存在时，态 $L\ S\ J$ 的能级被分裂成 $2J+1$ 个支能级，这些支能级对应于原子的磁矩相对于磁场的不同的、可能的取向，从而产生塞曼效应。图 4-10 示出我们已提到过的几种效应所引起的 np^2 组态的能量分裂。

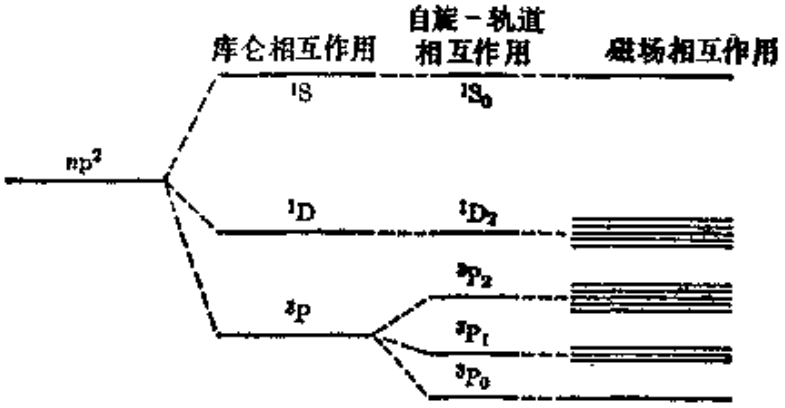


图 4-10　np^2 组态的能级。

作为多电子原子的受激能级的复杂性的一个示例，图 4-11 中示出碳原子的某些能级。碳原子的基态的组态是 $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$。基态项是 ^3P，它附近的受激态是 ^1D 和 ^1S。相继的项对应于 2p 电子之一被激发（产生组态 $1s^2\ 2s^2\ 2p\ n\,s$，$1s^2\ 2s^2\ 2p\ n\,p$ 和 $1s^2\ 2s^2\ 2p\ n\,d$），如图中前三列所示。由于激发 2 s 电子之一而产生的项（引起组态 $1s^2\ 2s\ 2p^3$ 和 $1s^2\ 2s\ 2p^2\ 3s$），如图中最后两列所示。每一列顶部的符号对应于当受激电子移去时，剩下的离子的态。顺便提一下，组态 $1s^2\ 2s\ 2p^3$ 的态 ^5S 对应于图 4-8 所示的情况。

图 4-12 示出氧原子的某些能级。氧原子的基态组态是 $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$；基态项是 ^3P，附近的受激项是同一组态的 ^1D 和 ^1S。示出的能级，仅对应于激发2p 电子之一，引起组态 $1s^2\ 2s^2\ 2p^3 n\,s$，$1s^2\ 2s^2\ 2p^3\ n\,p$，等等。

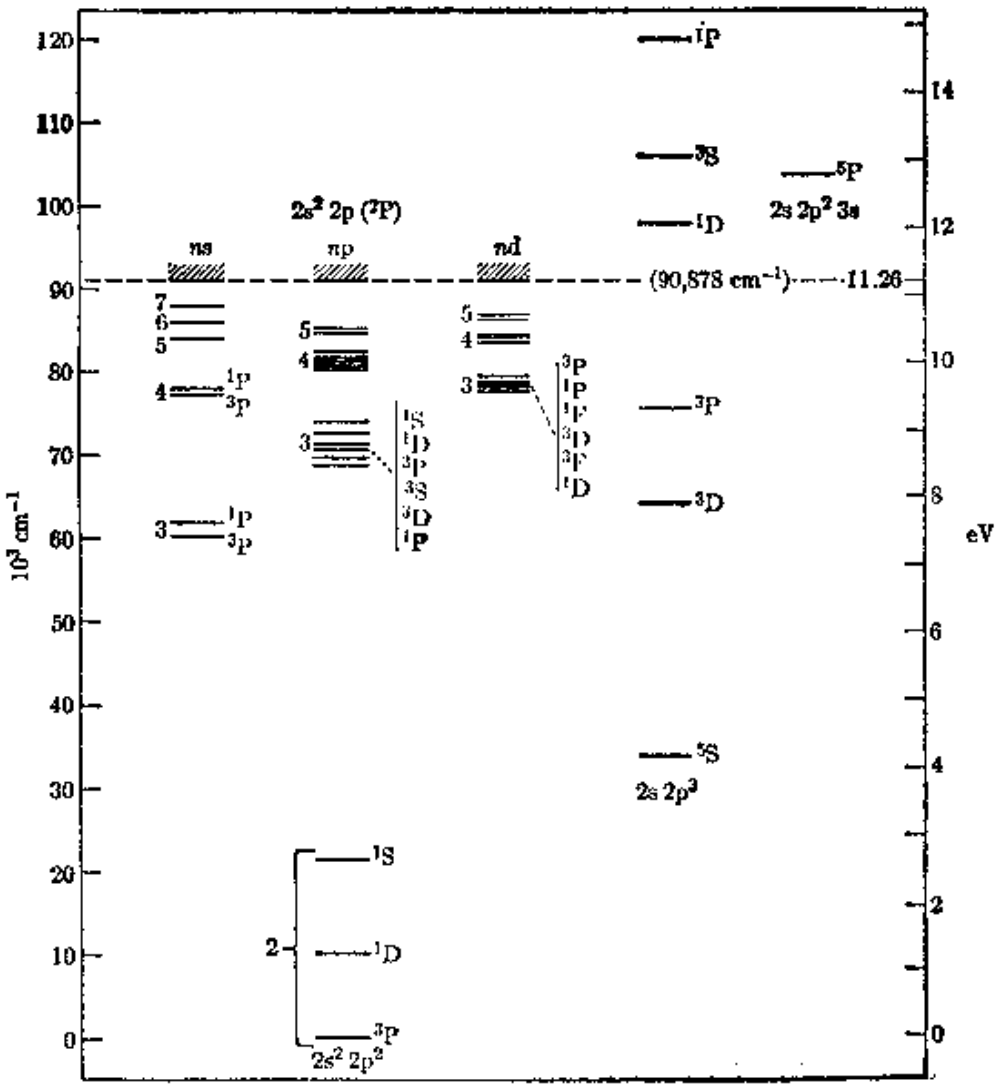


图 4-11　碳原子的能级图.

多电子原子的大量的资用能级表明，它们的光谱比单电子原子的要复杂得多．有几条选择定则限制了可能的跃迁的数目．对于电偶极跃迁有下列选择定则：

$$\Delta L=\pm 1,\ \Delta S=0,$$
$$\Delta J=0,\pm 1\ (\text{不包括}\ 0\to 0), \tag{4.20}$$
$$\Delta M=0,\pm 1.$$

角动量守恒定律禁止 $J=0\to J'=0$ 的跃迁，因为能够证明，光子具有一个单位的内禀角动量即自旋（见第 9.2 节）．因此，发射

(或吸收)一个光子(它带有一单位角动量)的、$J=0\to J'=0$ 的跃迁是不可能的，因为这种跃迁违背角动量守恒定律．此外，当 $\Delta J=0$ 时，$\Delta M=0$ 是不可能的，因为在这种情况下，角动量守恒定律要求 $\boldsymbol{J}$ 的方向改变，而这表示 J_z 改变，从而 M 也相应地改

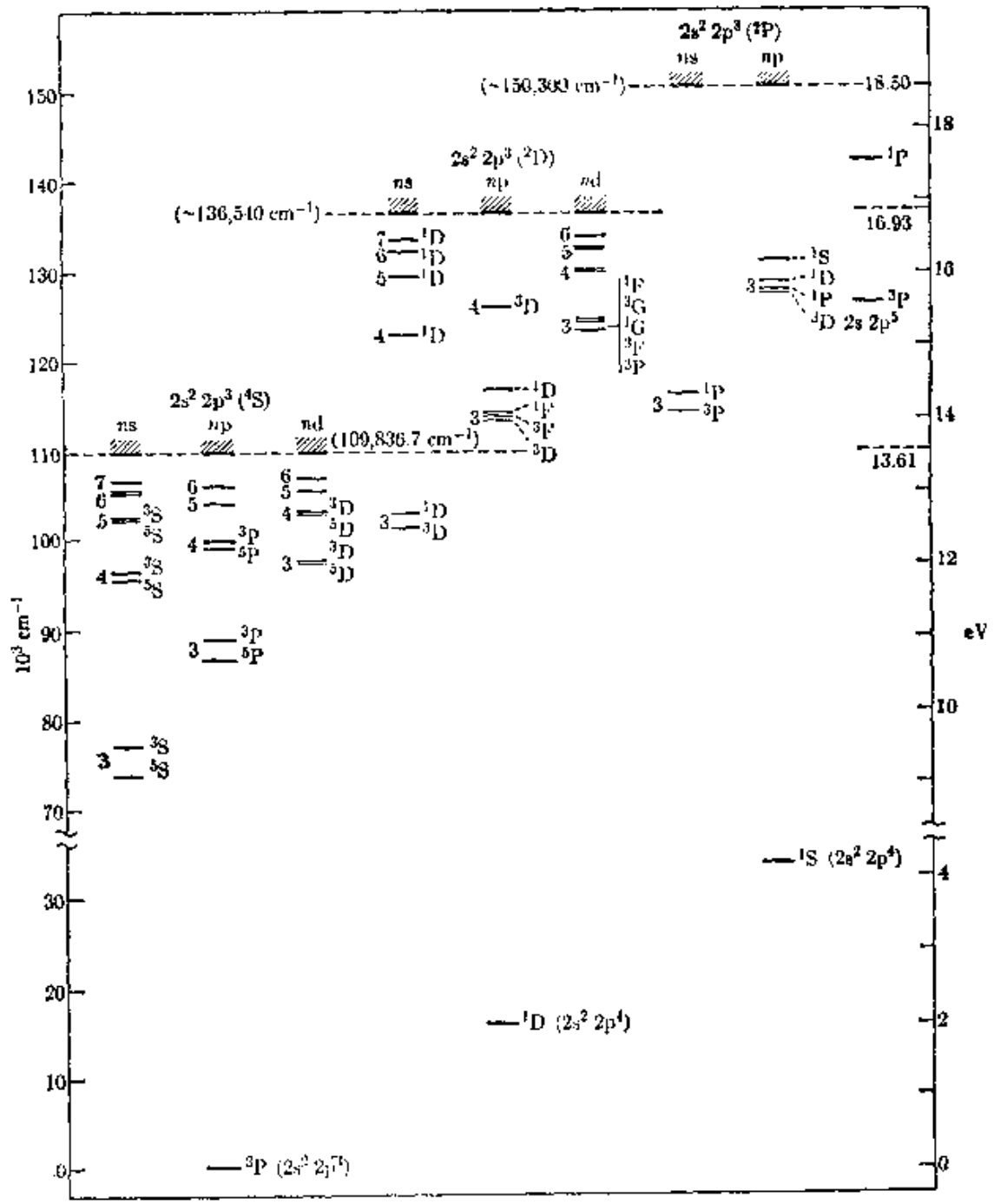


图 4-12　氧原子的能级．

变.

例题 4.3 组态 np^2 的分析.

解：在这组态中，$l=1$，电子的量子数为(n,l,m_l,m_s)和(n,l,m_l',m_s'). 为了遵守不相容原理，两组量子数必须不同，因而必须或者 m_l 不同，或者 m_s 不同，或者两者都不同. m_l 和 m_l' 的可能的值为 $+1,0,-1$，而m_s和m_s' 的可能的值为$+\frac{1}{2}$或$-\frac{1}{2}$. 为了简化记号，自旋的值记作正(+)或负(−)，而略去共同的量子数 n 和 $l(=1)$. 表 4-3 中列出不相容原理所允许的 15 种量子数组合. 表中每一项给出(m_l,m_s)和(m_l',m_s')的一个可能的组合. 这些组合是按 $M_L=m_l+m_l'$ 和 $M_S=m_s+m_s'$ 的共同值排列的. 每一组量子数对应于一个方程(4.13)那种型式的波函数.

表 4-3 组态 np^2 的可能的 m_l 和 m_s 值

M_L \ M_S	−1	0	+1
+2		(1,+)(1,−)	
+1	(1,−)(0,−)	(1,+)(0,−) (1,−)(0,+)	(1,+)(0,+)
0	(1,−)(−1,−)	(1,+)(−1,−) (0,+)(0,−) (1,−)(−1,+)	(1,+)(−1,+)
−1	(0,−)(−1,−)	(0,+)(−1,−) (0,−)(−1,+)	(0,+)(−1,+)
−2		(−1,+)(−1,−)	

图 4-13 中示出与 M_L 和 M_S 的每个值对应的不同波函数的数目. 这里利用了斯莱特 (J. C. Slater) 提出的分析组态的方法. 由表或图可以看出，M_L 的最大值为 2，这必定对应于 $L=2$，即一个 D 项. $M_L=2$ 只连属于 $M_S=0$，因而必定对应于 $S=0$，结果给出一个 ^{1}D 项. 这个态要求 5 个波函数，它们的 $M_L=2,1,0,-1,-2$，$M_S=0$. 图 4-13(b)中示出这些波函数. 剩下的 10 个波函数的适当排列，如图 4-13 (c)和(d)所示. 排列(c)包含 $M_L=+1,0,-1$ 同 $M_S=+1,0,-1$ 的全部 9 种组合，因此对应于 $L=1$ 和 $S=1$

的项，即 ^3P。最后，在(d)中，我们有最后一个波函数，其 $M_L=0$ 和 $M_S=0$，它必定对应于 $L=0$ 和 $S=0$ 的项，即 ^1S。由此可见，$n\,p^2$ 组态的可能的项，仅仅是 ^1S, ^1D 和 ^3P。

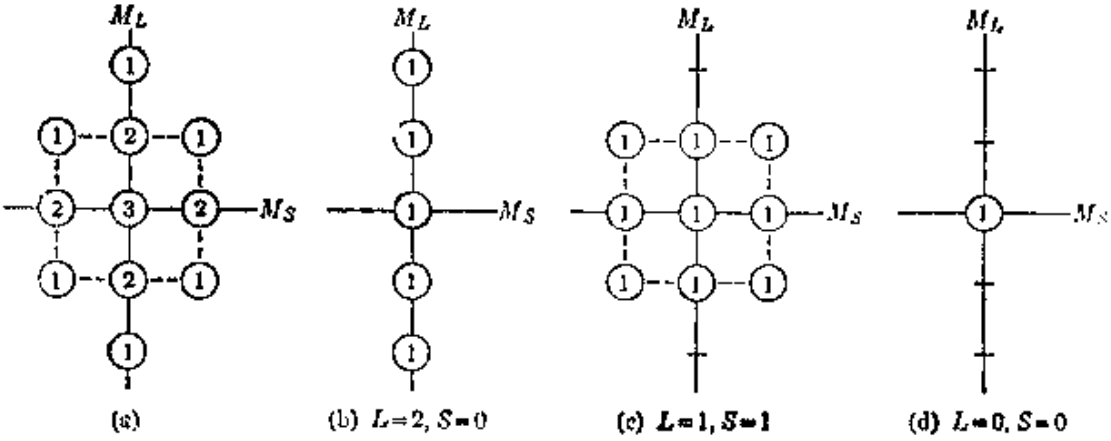


图 4-13　求 $n\,p^2$ 组态各项的斯莱特方法。

4.6　具有一个或两个价电子的原子

前几节中阐述的关于原子结构的普遍理论，在原子是由满壳层和一个或两个电子组成的情况下，可以非常简单地加以说明。满壳层中的电子构成实，其余的电子叫做价电子。实电子的结合能高于价电子的，并随着原子序数的增加而迅速增加，如图 4-14 所示。图中示出 1s，2s，2p 等等电子的结合能随着原子序数变化的情况，因而实电子被束缚得相当紧。在原子所参与的大多数过程中，实电子几乎不受扰动。决定原子的化学性质的，主要是价电子。参与化学反应和化学键联的，就是这些电子。

不难证明，满壳层既填满它的全部定额电子，它必然有 $L=0$ 和 $S=0$。换句话说，一个满壳层，因而原子实，对原子的轨道角动量和自旋都没有贡献。因此，原子的轨道角动量和自旋都完全是由于价电子的缘故。例如，在具有一个价电子的原子的情况下，原子的自旋是 $S=1/2$，当只有这个价电子被激发时，所有的能级都是双重的($2S+1=2$)。对于这些原子，$L=l$，这里 l 是这个价电

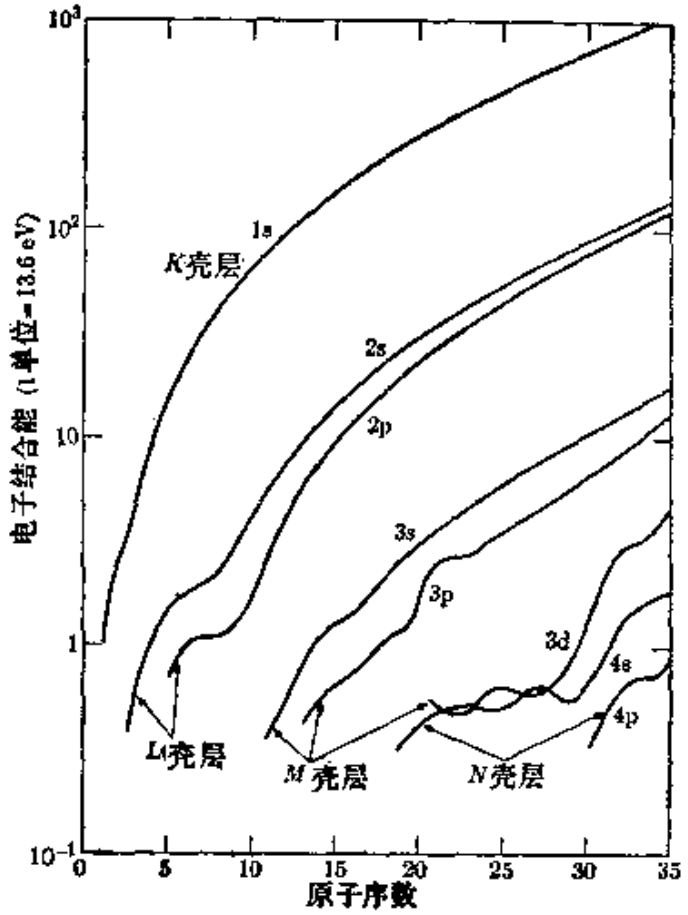


图 4-14　内层电子的结合能作为原子序数的函数.

子的轨道角动量.

最简单的、具有一个价电子的原子是锂($Z=3$). 锂原子有一个外电子(即价电子),在它的实中有$Z-1=2$个电子. 这两个实电子占有$n=1$的能级,其组态为$1s^2$. 如果价电子是在这样运动,以致它不贯穿原子实,则它所受到的场,就是核的$+3e$电荷与实的$-2e$电荷所产生的场,亦即一个有效电荷$+e$的场. 因此,价电子的运动和能级,将和氢原子的类似. 根据第 3.5 节中关于波函数的讨论,只有在角动量大时,才会近似地出现这种情况. 但对于小的角动量值,特别是对于 s 态($l=0$),价电子的轨道穿过原子实,甚至达到距离原子核很近的地方.

图 4-15 中示出锂原子实的径向电荷分布,以及 2 s 和 2 p 态

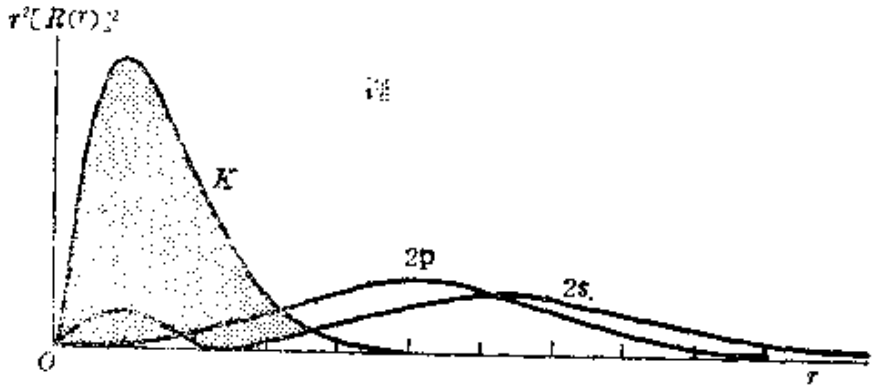


图 4-15　锂原子中原子实的径向电荷分布，以及 2 s 和 2 p 态中的价电子的径向电荷分布。

的价电子的径向电荷分布。（径向电荷分布正比于 $r^2[R(r)]^2$；见图 3-13。）这样，我们看到，价电子在它的运动中，在原子实内逗留一些时间，s 轨道的贯穿程度大于 p 轨道的。一个价电子在一贯穿轨道上运动，当它远在原子实外面时，它所感受到的有效电荷为 $+e$，而当它深入地穿进原子实内时，它所感受到的有效电荷可达 $+3e$。对应的能量介于氢（$Z=1$）和 Li^{2+}（$Z=3$）的能量之间。由于贯穿程度与角动量有关，所以价电子的能量也与角动量有关。角动量越小，能量就越低（越负）；亦即贯穿程度越大。因此，具有一个价电子的原子锂和钠的能级，如图 4-16 所示，而不是图 3-7 所示的能级图。在图 3-7 中，具有相同 n 值的所有各态，不论它们的角动量如何，都具有相同的能量。在图 4-16 中也示出氢的能级，以资比较。可以看出，n 和角动量 l 越大，锂和钠的能级就越接近氢的能级；这是因为轨道贯穿程度越来越小，因而有效库仑场对应于 $Z=1$。然而，贯穿程度较大的轨道，其能级显著不同于氢的能级。

价电子的可能的跃迁由选择定则(3.17)决定，我们得到下列光谱线系：

锐线系：　　$nS \rightarrow n'P$，

主线系：　　$nP \longrightarrow n'S$，

漫线系：　　$n\mathrm{d}\longrightarrow n'\mathrm{p}$，

伯格曼线系：　$n\mathrm{f}\longrightarrow n'\mathrm{d}$，

等等．由于自旋-轨道相互作用，图 4-16 中所有的能级(s 能级除外)都是双重的，其间距正比于 $\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}$．例如，当只有价电子被激发时，钠的实际能级如图 4-17 所示．

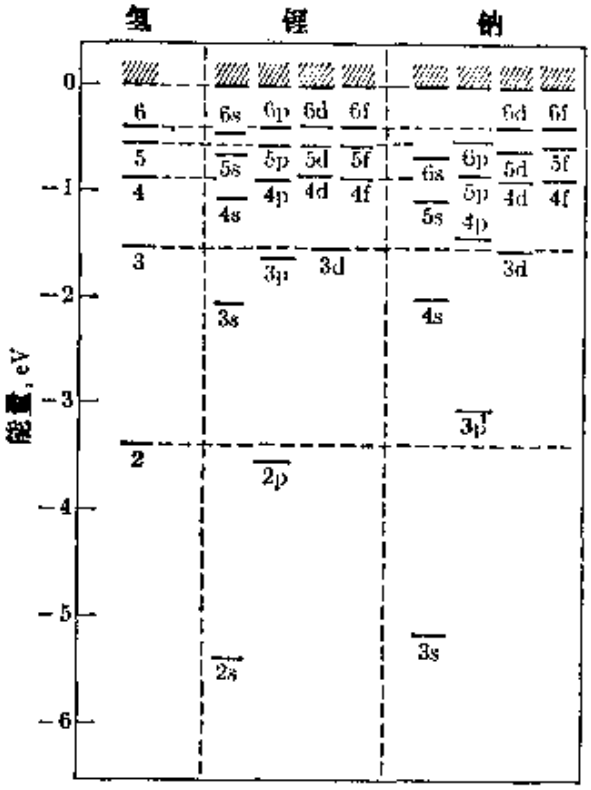


图 4-16　氢、锂和钠的能级．

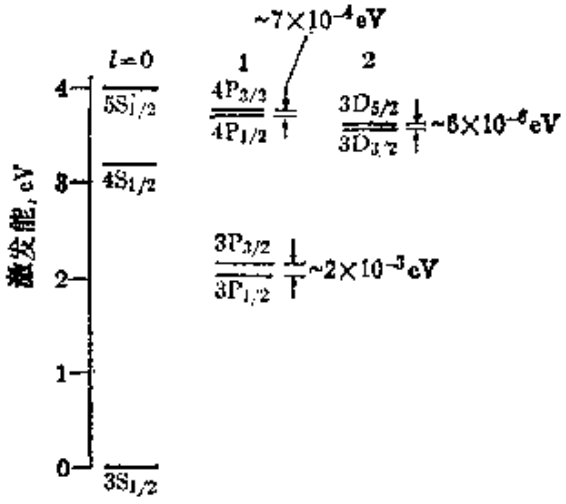


图 4-17　自旋-轨道相互作用引起的钠原子能级的精细结构．

有两个价电子的原子的情况，与氦原子的情况非常相似．两个电子的合自旋可以是 0 或者是 1，因而能级分成两组：单一的($S=0$)和三重的($S=1$)．单一能级对应于两个价电子的自旋反平行，三重能级对应于两个价电子的自旋平行．这就是铍、镁、钙等等原子的情况．图 4-18 中示出钙原子的能级．这些能级对应于只有一个价电子被激发的情况．由于在钙原子的基态中，价电子具有组态 $4\,s^2$，所以受激态对应于 $4\,snl$，式中 $n=4,5,6,\cdots$图

的顶部示出受激电子的 nl 值. 图中还示出某些可能的跃迁. 这些跃迁必须遵从选择定则(3.17). 两条虚线表示的是从三重态到单一态的跃迁; 这两个跃迁违背选择定则 $\Delta S = 0$, 因此非常弱.

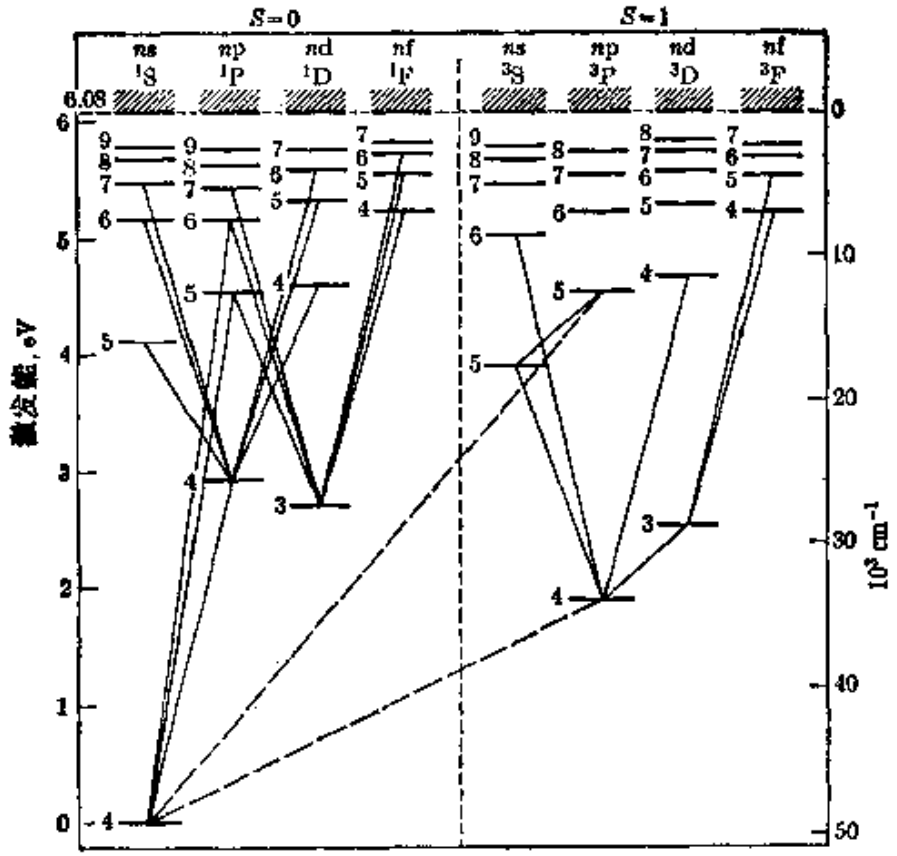


图 4-18 钙原子的能级图,示出某些跃迁.

当然,有可能两个价电子都被激发. 这产生新的能级,如图 4-19 所示铍的情况. 铍原子基态的组态为 $1s^2\,2s^2$. 图中前三列对应于只有一个电子被激发(如同图 4-18 中钙的情况),受激态的组态为 $1s^2\,2s\,nl$. 其余三列对应于一个价电子被激发到 2p 态,另一个电子到 nl 态,因而组态为 $1s^2\,2p\,nl$. 当然,还有许多受激态存在.

关于具有一个和两个价电子的原子的分析,足以说明在分析原子结构时所涉及的许多复杂情况.

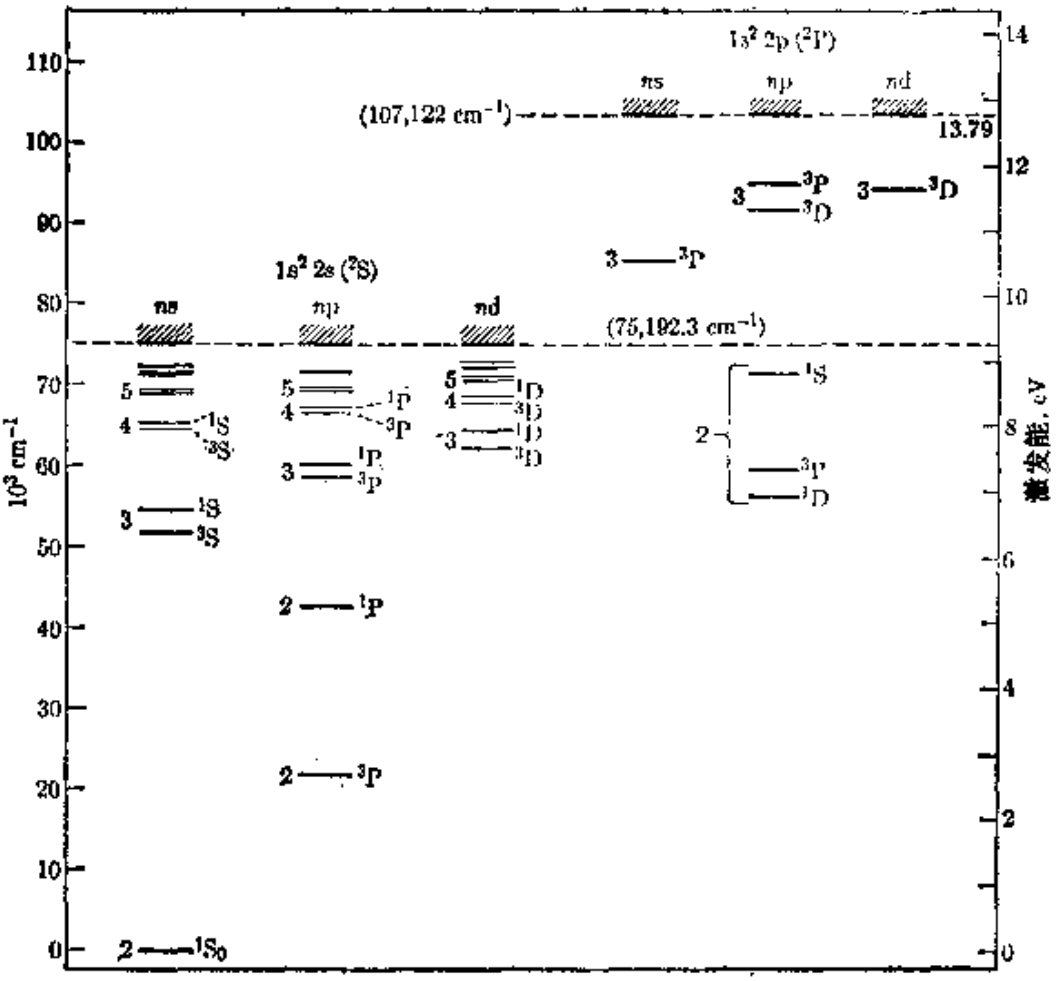


图 4-19　铍原子的能级图.

4.7　X 射线谱

迄今我们只考虑了价电子的激发，这导致通常所说的光谱. 但是，也能够激发原子实的满壳层中的电子. 这些激发导致原子发射或吸收特征X射线.

图 1-14 中示出，在不同的外加电压下，从X射线管的钼制对阴极上发出的韧致辐射的强度分布作为波长的函数. 当电压增加时，观察到X射线的强度分布中出现某些尖峰，这些峰对应于确定的波长. 在图 1-14 中，当外加电压为 25 kV 时，第一次出现尖峰. (实际激发电压是 20.1 kV.) 这些尖峰叫做特征X射线. 这些峰

的波长与外加电压无关，而取决于靶的材料.

特征X射线有一简单解释. 当X射线管中的电子撞击在靶上时，它们的能量可能足以从原子实中击出一个电子. 假定被击出的电子来自K壳层. 当一个K电子被移去时，就在K壳层中留下一个空态(即空穴). 原子实的较高能级上的另一个电子(或许是一个价电子，甚至是一个自由电子)，可能落入K壳层的空态中. 由于所涉及的能量相当大，所以落入空态的电子所发射的辐射处于波谱的X射线波段. 落入K壳层的空态中的电子可能来自L、M、N等壳层，因此我们有一系列的X射线，记作K_α、K_β、K_γ等等. 如果空态是在L壳层中，则落入的电子可能来自M、N等壳层，从而产生L_α、L_β等X射线，依此类推. 图 4-20 中概略地示出$Z\sim36$的原子中的X射线跃迁. 应注意，只有当在内壳层中产生一个空位时，才能发生X射线发射，因为不相容原理不允许从较高的能级跃迁到较低的、完全占有的壳层. 通过吸收辐射，使K、L、M等壳层的电子发生光电效应，也能在内壳层中产生空位.

实际上，X射线跃迁比我们根据图 4-20 所推知的要复杂得多，因为释放出的能量取决于初项和末项. 例如，当从K壳层中移去一个 1 s 电子时，所形成的离子的能量是唯一的. 但是，如果从一满L壳层移去一个电子，则它可以是一个 2 s 电子，或者是一个 2 p 电子. 在前一种情况下，留在壳层中的电子的组态是 $2\,s\,2\,p^6$，对应于态$^2S_{1/2}$. 但在后一种情况下，留在壳层中的电子的组态是 $2\,s^2\,2\,p^5$，对应于态 $^2P_{1/2}$ 或 $^2P_{3/2}$. 因此，L壳层去掉一个电子后，有三种可能的态，每一种具有不同的能量. 对于M壳层去掉一个电子，有五种可能的态，等等. 这些态和由此得到的一些X射线跃迁，在图 4-21 中示出. 因此，K_α和K_β线是双线，L_α线由八条相距很近的线组成，等等.

能级的这种精细结构，也在光电效应的线吸收系数上反映出来. 在图 4-22 中可以看出，通过移去一个K电子而使原子电离，

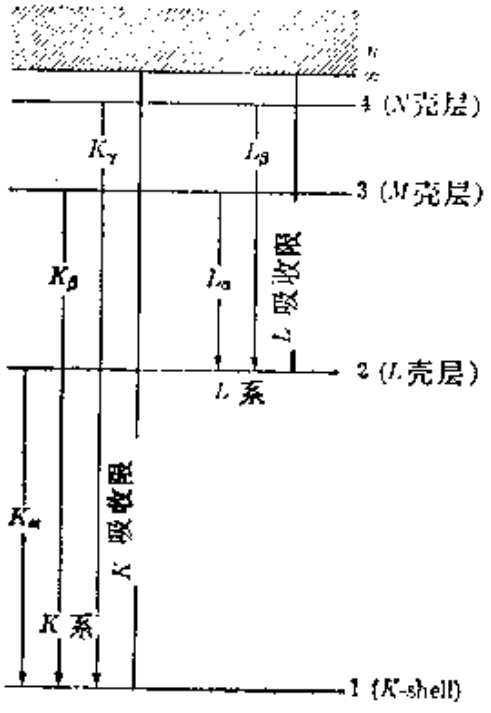


图 4-20 原子序数 Z～36 的原子中的X射线跃迁.

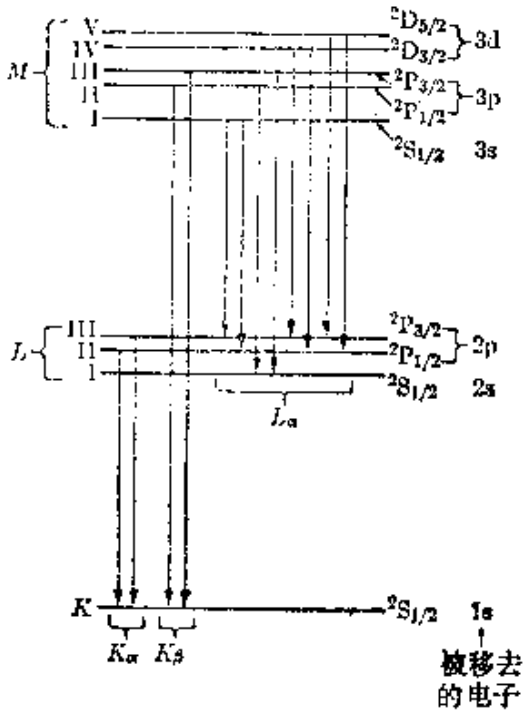


图 4-21 X射线跃迁的精细结构.

需要一定的最小能量 E_K. 但是,如果移去一个 L 电子,就会有三种可能的电离能 $E_{L\text{I}}$, $E_{L\text{II}}$, $E_{L\text{III}}$, 它们取决于这壳层留于其中的态. 同理,如果这个电子来自 M 壳层,就有五种电离能,等等. 这表示,当电磁辐射投射在一材料上时,光电效应的线吸收系数即宏观截面 Σ(参看第 1.9 节),随着辐射的能量而改变,如图 4-23 所示. 一般的趋势是,当光子能量增加,亦即波长减小时,Σ 减小. 当光子的能量超过释出一个 L 电子所需的最小值时,Σ 值就突然增加,这是因为现在光子能够同较多的电子相互作用;在这种情况下,出现三个彼此相距很近的峰,分别对应于 $E_{L\text{I}}$、$E_{L\text{II}}$ 和 $E_{L\text{III}}$. 当光子的能量超过 E_K 时,出现 Σ 值的又一次突然增加,因为这时光子的能量足以释出一个 K 电子. Σ 值的这种突然变化,叫做吸收限. 图 1-19 中也示出铅的 K 吸收限. 必须注意,一般地讲,在X射线的发射和吸收中所涉及的能量(或波长),并不精确地相同,

因为所涉及的能级并不相同。X射线吸收和X射线发射，都是我们了解原子的内壳层情况的非常有用的工具。

在某些情况下，在X射线跃迁中发射出的光子，被同一原子中的另一个电子所吸收，因而这个电子由于内光电效应而被释出。X射线在内部转换成光电子的过程，叫做俄歇效应。

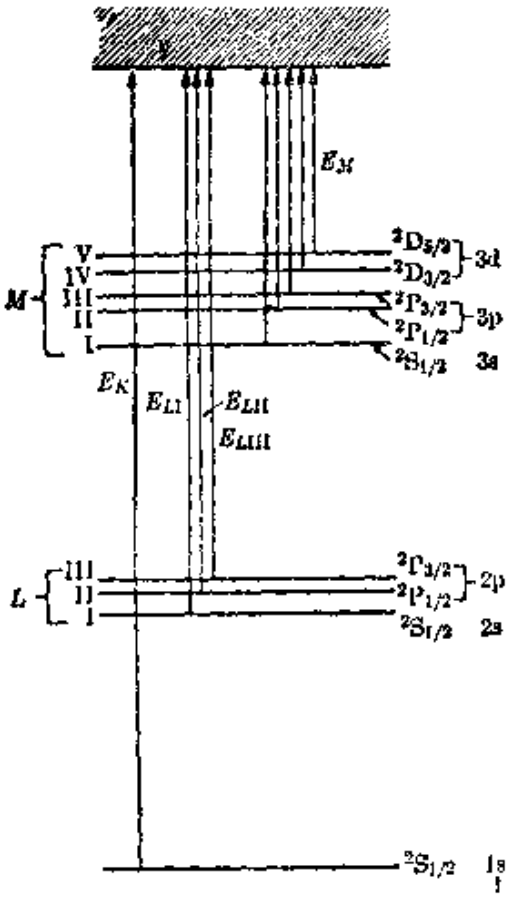


图 4-22　X射线吸收所引起的跃迁；这种吸收伴随着电子发射。

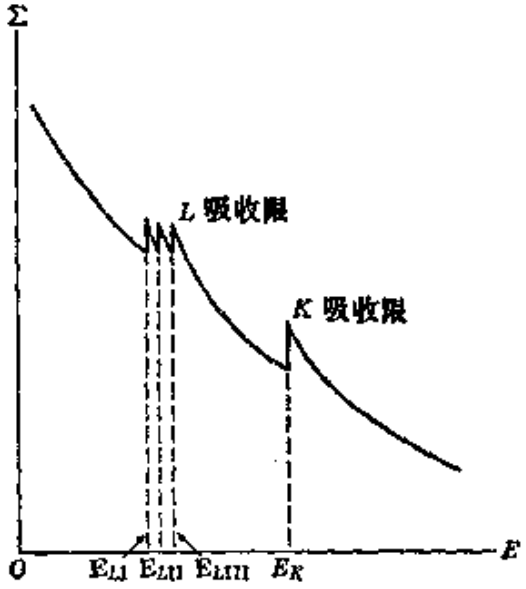


图 4-23　X射线和γ射线的线吸收系数随光子能量而变化的情况。

参 考 文 献

1. "Spectra Inform Us About Atoms," W. Meggers, *The Physics Teacher* 2, 303 (1964)
2. "Basic Concepts of Self-Consistent Field Theory," S. Blinder, *Am. J. Phys.* 33, 431 (1965)
3. "Terms Obtained from Configurations of Equivalent Electrons,"

E. Tuttle, *Am. J. Phys.* 35, 26 (1967)
4. "Physical Basis for Hund's Rule," N. Karayianis, *Am. J. Phys.* 32,216 (1964) and 33, 201 (1965)
5. "H. G. J. Moseley," L. Redman, *The Physics Teacher* 3, 151 (1965)
6. "The Scientific Career of Charles Barkla," R. Stephenson, *Am. J. Phys.* 35, 140 (1967)
7. *Atomic Spectra and Atomic Structure*, G. Herzberg. New York: Dover, 1955, Chapters 1 and 2
8. *Atomic Spectra*, R. Johnson. New York:John Wiley, 1950
9. *The Behavior of Electrons in Atoms*, R. Hochstrasser. New York: Benjamin, 1965
10. *Elements of Wave Mechanics*, N. Mott. Cambridge, England: Cambridge University Press, 1962, Chapter 5, Sections 2.2, 2.3, 4.5, and 4.6
11. *Structure of Matter*, W. Finkelnburg. New York:Academic Press, 1964, Chapter 3, Sections 8 and 11—17
12. *Quantum Theory of Matter*, J. Slater. New York: McGraw-Hill, 1951, Chapters 6 and 7
13. *A Source Book in Physics*, W. Magie. Cambridge, Mass.:Harvard University Press, 1963, page 600 (Roentgen)
14. *Atomic Spectra*, W. Hindmarsh. New York:Pergamon Press,1967
15. *Principles of Modern Physics*, R. Leighton. New York:McGraw-Hill, 1959, Chapters 7 and 8

习　题

4.1 当类氢原子的一个电子处在基态 ($n=1$)，而另一电子处在受激态 ($n>1$)时，其能级能够用下式表示：

$$E=-RhcZ^2-\frac{Rhc(Z-1)^2}{n^2}.$$

这个表达式假定基态中的那个电子完全屏蔽一个核电荷. 讨论这个表达式的合理性. 计算 $n=2,3,4$ 时氦的能级，并与实验结果相比较. 为什么当 n 增加时，上述 E 的表达式的准确度增大?

4.2 把方程(4.10)的三个波函数写成行列式的形式. 注意，$M_s=0$ 的波函数由两个行列式组成.

4.3 锂的基态的电子组态为 $1s^2\ 2s$. 用行列式的形式写出 $M_S=\frac{1}{2}$ 时态的波函数.

4.4 对于 p^2 组态 (见表 4-2), 写出对应于 $M_L=2$, $M_S=0$ 和 $M_L=1$, $M_S=1$ 的行列式形波函数.

4.5 在单电子近似中考虑处于 sp^2 组态中的三电子系统. 写出行列式形的总波函数,使得这波函数对应于 $M_L=1$ 和 $M_S=\frac{1}{2}$.

4.6 设一原子的电子组态为 4s 4p 3d,写出对应于 $M_L=1$ 和 $M_S=\frac{3}{2}$ 的所有可能的波函数. 利用行列式形式.

4.7 求下列原子的基态的组态: (a) Si; (b) Mn; (c) Rb; (d) Ni. 还要写出它们的基态项.

4.8 确定下列原子中基态的组态和不成对电子的数目: (a) S, (b) Ca, (c) Fe, (d) Br.

4.9 (a) 仿照图 4-7,示出 Si、Cl 和 As 原子处于基态组态时,它们的占有态. (b) 写出每一种原子的电子组态和基态项.

4.10 计算 $^4D_{3/2}$ 态的总角动量和轨道角动量之间的角.

4.11 求出下列组态的项,并指出每种情况下哪一个项具有最低的能量: (a) ns, (b) np^6, (c) $(np^2)(n's)$, (d) np^5, (e) $(nd^2)(n'p)$, (f) $(nd)(n'd)$.

4.12 当受激组态为 $2s^2\ 2p^3(^2D)\ 3d\ (^3G)$时,列出氧原子的所有可能的辐射跃迁(见图 4-12).

4.13 观察图 4-11 和 4-12. 画出选择定则所容许而又可能的跃迁. 确定这些跃迁的波数,并与实验值核对; 实验值可以从例如《化学和物理学手册》中查到.

4.14 计算组态 np^5 的项.

4.15 给出项 $^1S_0$, $^2S_{1/2}$, $^1P_1$, $^3P_2$, $^5F_4$, $^5D_1$, $^1D_2$ 和 $^6F_{9/2}$ 的 S 值、L 值和 J 值.

4.16 求出对应于 nd^2 组态的各项. 应用所得结果来确定钛原子的基态和第一受激态.

4.17 证明一个满 nl 壳层必定具有 $L=S=0$.

4.18 两个等效 p 电子具有强的自旋-轨道耦合. 把这问题看作是 jj 耦合，试求总角动量 J 的可能值. 把这问题视为 LS 耦合，重做此题. 两种情况下，相同的 J 值出现的次数相同？

4.19 在 LS 耦合中，能够求出原子的磁矩为 $\boldsymbol{M}_{平均}=-(e/2m_e)g\boldsymbol{J}$，式中 $\boldsymbol{J}$ 指的是总角动量，[g 由方程(3.40)给出，该式中的 l、s 和 j 分别代之以 L、S 和 J]. 试求钙和铝的 g. 讨论在弱磁场作用下，3 p 项的分裂. 求出强磁场作用下的裂距.

4.20 对于钙原子的 $^3F\rightarrow{}^3D$ 和 $^1F\rightarrow{}^1D$ 跃迁，讨论在弱磁场和强磁场作用下的塞曼效应.

4.21 钙原子中的 $4\,^1D_2\rightarrow4\,^1P_1$ 跃迁产生一条波长为 6439 Å 的单线. 如果把钙原子放在 1.40 T(特斯拉)的磁场中，能够观察到哪些波长？

4.22 自旋-轨道相互作用所引起的一个 LSJ 多重项的不同能级之间的相对间距，可以看作是正比于 $\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}$. 把这个关系应用于 ^3F 和 ^3D 多重项. 画出每一个多重项的能级，并用箭号表明容许的 $^3F\rightarrow{}^3D$ 跃迁.

4.23 对于 $^1D\rightarrow{}^1P$ 和 $^1P\rightarrow{}^1S$ 跃迁的情况，重做前题.

4.24 利用图 4-17 中给出的值，计算钠的D线的波长间距. 根据所得结果，对于 $3\,^2P$ 态，估算 $E_{SL}=a\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}$ 中常数 a 的值.

4.25 分析钠原子的 $3^2D\rightarrow3^2P$ 跃迁. 确定此跃迁的波长间隔(如果有的话).

4.26 用 eV 为单位，计算"红的"(6500 Å) 和"蓝的"(4000 Å)光子的能量. 利用图 4-18 中的能量标度，确定钙的单一态和三重态跃迁当中有哪些是在波谱的可见区，并将所得到的粗略估计值同波长表加以比较.

4.27 下式适合于具有一个价电子的原子的价电子的能级，

$$E_n=-Rhc(Z-\mathscr{S})^2/(n-\delta)^2,$$

式中 $\mathscr{S}$ 是屏蔽常数，δ 是量子亏损(它取决于特定价电子的 n 和 l 值). 锂和钠的 δ 值为：

	s	p	d
Li($Z=3$)	0.40	0.04	0.00
Na($Z=11$)	1.37	0.88	0.01

取 $\mathscr{S}$ 的值等于原子实中的电子数. 求锂和钠中价电子的基态和前两个受激

态的能量[提示：见图 4-16]。

4.28 从钠原子的 3p 能级到 3s 能级的跃迁，产生一条波长为 5890 Å 的谱线。（我们略去双线结构。）试利用上题的表达式所给出的能级的值，计算波长，并与实验值相比较。对于锂的 2p→2s 跃迁，重做此题。

4.29 试根据图 4-14 中包含的数据，估算铝和氧的 K 和 L 吸收限的能量。画出在此区域内这两种物质的X射线吸收曲线。

4.30 曾测得下列 K_α 线：

镁：9.87 Å，　硫：5.36 Å

钙：3.35 Å，　铬：2.29 Å

钴：1.79 Å，　铜：1.54 Å

铷：0.93 Å，　钨：0.21 Å

试画出 K_α 的频率的平方根对元素的原子序数的曲线。E. 卢瑟福的一个年轻的研究生，叫做 H. G. 莫塞莱，于 1912 年发现了一个经验关系式：$\sqrt{\nu}=A(Z-c)$。（这个关系足以说明原子序数的概念。）试根据你所画出的图，验证这个关系，并估算 A 和 c 的值。试对莫塞莱的这个关系式作出解释。

4.31 利用前题中的莫塞莱函数，计算铝、钾、铁、镍、锌、钼和银的 K_α X射线的波长和能量。将这些能量值与图 4-14 中示出的值加以比较。

4.32 钴的 K_α 线波长为 1.785 Å。试求钴原子中 1s 和 2p 轨道之间的能量差。将所得结果与氢原子中 1s 和 2p 轨道之间的能量差（即第一条赖曼线）加以比较。为什么钴的能量差比氢的大很多？

4.33 (a) 钨的 K 吸收边为 0.178 Å，K 系谱线的平均波长为 $K_\alpha=0.210$ Å，$K_\beta=0.184$ Å，$K_\gamma=0.179$ Å。画出钨的X射线能级图。（类似于图 4-20 中的能级图。）(b) 激发钨的 L 系所需的最小能量是多少？确定 L^α 线的波长。

4.34 钨中的 $L1$ 吸收限为 1.02 Å。假定在一俄歇过程中，一个 K_α 光子被一个 2s 电子所吸收。确定被抛出的光电子的速度。

第五章 分 子

5.1 引 论

分子结构是与物质结构有关的一个重要问题. 为什么碳原子同四个氢原子结合而形成甲烷，却从来也不同三个或五个氢原子结合？为什么 CO_2 分子是线性的，而 H_2O 分子是弯曲的，NH_3 分子是一棱锥体？为什么苯 (C_6H_6) 呈六角形，所有的氢原子都在同一平面上？氢原子如何能联结起来而形成 H_2 分子，却永远也不形成 H_3？为什么分子的光谱比原子的光谱要复杂得多，其波长从微波直到紫外？在量子论建立以前，这些问题以及许多其他问题，都没有满意的答案. 量子论的最惊人的成就之一，是回答了物理学家和化学家对分子结构所提出的许多问题. 然而还不能说，我们关于分子结构的看法是物理学中已经定论的一章.

在研究分子时，我们首先要问：分子是什么？第一种看法是，分子是一群原子被某种相互作用结合在一起. 但这立即引起新的问题. 这些原子是否保持它们的个性？当形成一个分子时，电子的运动受何影响？什么样的相互作用形成分子？第二种看法，说分子是一群原子核，被一些电子围绕着，而形成一种稳定排列. 这是原子概念（即一个核被电子围绕着）的自然延伸. 在这种情况下，我们不把 H_2 分子看作两个原子，而看作按量子力学规律排列着的两个质子和两个电子，它们被电磁力结合在一起. 从结构的观点来看，第二种看法比第一种更带根本性.

然而，实际上在许多情况下，取中间立场是最合适的. 当两个原子结合而形成分子时，每个原子的束缚得较紧的电子(即内层电子，它们构成原子实的满充壳层) 几乎不受扰动，仍然附属于原来

的核．只有未满壳层中最靠外面的电子(即价电子)受到影响；价电子在它们的相互推斥力，以及由核和原子实组成的离子的合力的作用下运动．这些价电子决定着分子的化学键和大多数物理性质．在本章中，我们将采用这种中间模型；对于分析分子结构来说，这是一个极好的近似．

5.2 氢分子离子

所有分子当中，最简单的是氢分子离子 H_2^+，它由两个质子和一个电子组成．化学家把这种分子的结构写成 $H+H^+\rightarrow H_2^+$，这里 H^+就是一个质子．换句话说，H_2^+ 分子是氢原子俘获一个质子而形成的．但是，H_2^+一旦形成之后，就不能再说哪一个是氢原子，哪一个是质子．这种分子的图象如图 5-1 所示：一个电子在相距为 r 的两个质子的电场中运动．

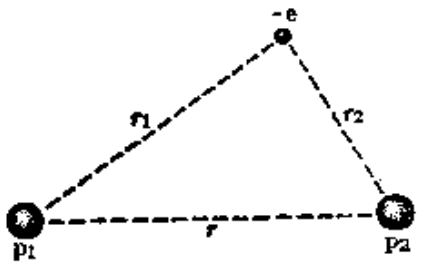


图 5-1 H_2^+ 分子离子．

我们可以说，电子并不记得它原来属于哪个质子．电荷交换碰撞清楚地表明电子缺少这种记忆．假定开始时电子连属于质子 p_1，而质子 p_2 从很大的距离处、从右边接近氢原子(图 5-2)．在最接近的区域内，H_2^+ 分子只持续很短的时间，然后分离开来．在这个过程中，入射质子有一定的几率把电子带走．因此，我们可以把这过程写作：

$$H^+ + H \rightarrow H_2^+ \begin{cases} \nearrow H^+ + H \text{ (弹性碰撞)}, \\ \searrow H + H^+ \text{ (电荷交换碰撞)}. \end{cases}$$

上面两个过程的相对几率，能够作为入射质子能量的函数而计算出来．所得结果与实验数据很好地符合．

为了讨论 H_2^+分子的定态，我们首先假定，两个质子是相对静止的，并建立具有下列势能的薛定谔方程：

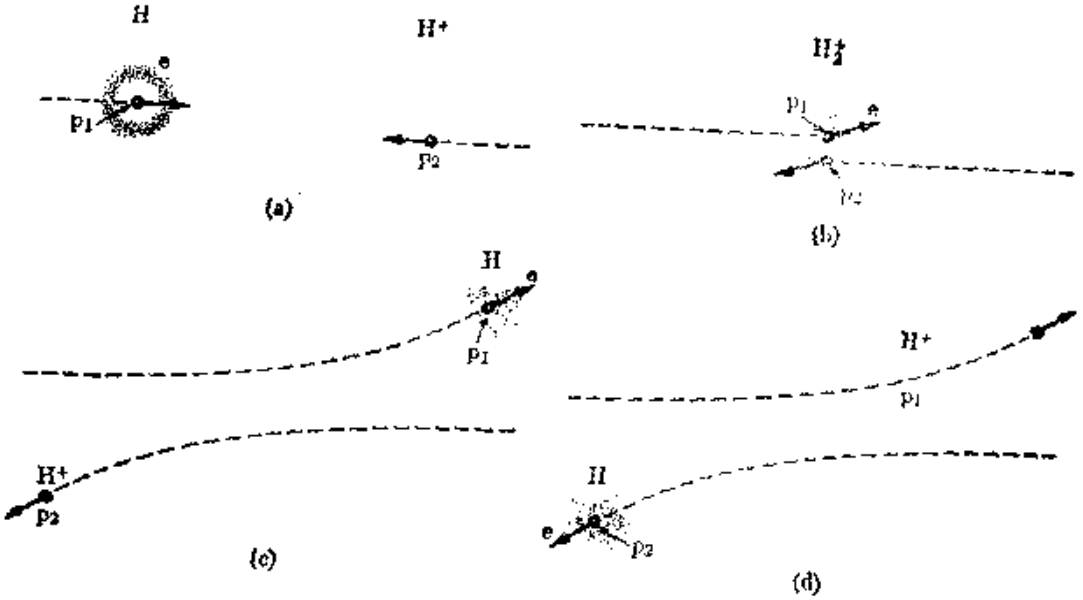


图 5-2　在质心参照系中看到的一个氢原子(H)和一个质子(H^+)的碰撞．(c) 弹性碰撞．(d) 电荷交换碰撞．

$$E_p=\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(-\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}+\frac{1}{r}\right). \tag{5.1}$$

上式中括号内的前两项给出电子与两个质子之间的吸引势能，第三项是两个质子之间的排斥势能．图 5-3 中示出在连结两个质子的直线上，电子势能的变化情况．这个图很象第 2.8 节中讨论过的、与 NH_3 分子有关的双势阱．

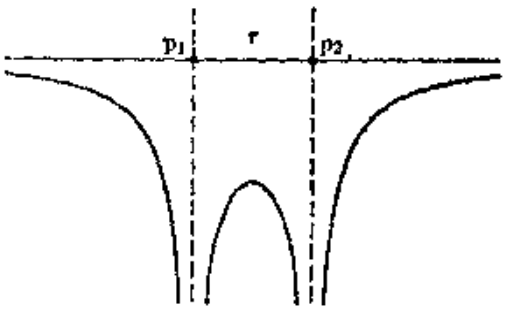


图 5-3　在 H_2^+ 和 H_2 中两个核的连结线上电子势能的变化情况．

H_2^+的薛定谔方程的解是相当复杂的，将在例题 5.2 中概述．而目前只作比较直观的推理．我们首先考虑下述情况：电子开始时绕质子 p_1 作轨道运动，形成一个处于其基态 1s 的氢原子，而质子 p_2(或H^+) 则在右边很远的地方．电子的波函数几乎不受质子 p_2 扰动，因而与图 3-9 所示氢的 1s 函数相同．因此，如果沿

连结两个质子的直线，画出波函数随着离开 p_1 的距离而变化的情况，我们就得到图 5-4(a)所示的曲线；这曲线表明，电子主要处在质子p_1附近．现在假定，电子开始时绕质子 p_2作轨道运动，形成一个处在 1s态的氢原子，而质子 p_1 在左边很远的地方．在这种情况下，电子的波函数如图 5-4(b)所示．

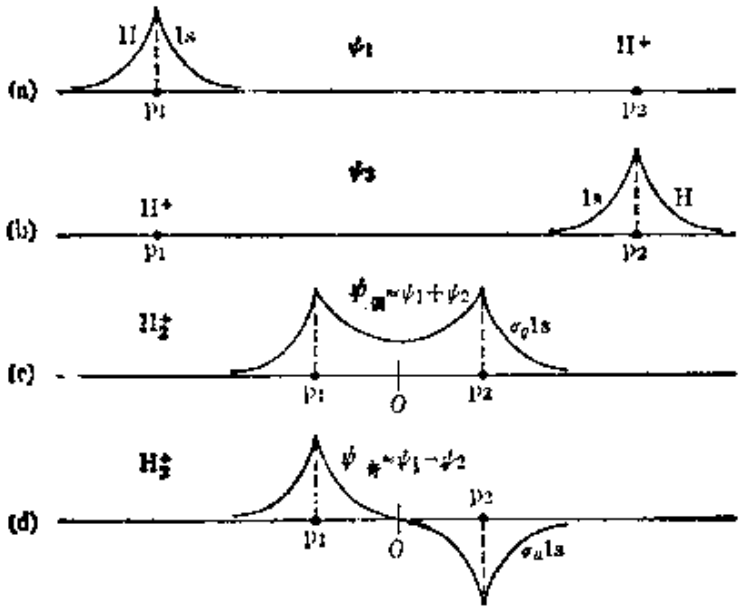


图 5-4　H_2^+中的偶和奇分子轨函数．

当两个质子之间的距离减小时，电子的波函数受到扰动，这是因为趋近的质子[即图 5-4(a)中的 p_2 和图 5-4(b)中的 p_1]力图把电子从另一个质子那里拉过来．图 5-3 中所示电子势能的对称性表明，电子的几率分布必定显示同样的对称性．因此，一旦形成 H_2^+ 分子，在每个质子附近(由图 5-3 可知，在该处电子的势能较小)，电子的波函数必定具有显著的峰值．图 5-4(c)和 5-4(d) 中示出 H_2^+ 的两个可能的波函数，这两个波函数具有它们的几率分布所要求的对称性．相对于分子的中心 O 来说，(c)中的波函数是偶的，(d)中的波函数是奇的．这些波函数分别记作 $\psi_{偶}$和 $\psi_{奇}$．我们能够用氢的波函数(或称原子轨函数)ψ_1 和 ψ_2[它们对应于一个电子绕着质子 1 或质子 2 转动]的线性组合来近似地表示 $\psi_{偶}$和

$\psi_{奇}$. 于是，

$$\psi_{偶}\approx\psi_1+\psi_2,\quad \psi_{奇}\approx\psi_1-\psi_2. \tag{5.2}$$

这些波函数叫做分子轨函数，缩写为 MO. 为了写出分子轨函数而发展的理论，叫做原子轨函数的线性组合，缩写为 LCAO.

与图 5-4 的分子轨函数 $\psi_{偶}$ 和 $\psi_{奇}$ 对应的态，可记作 $\sigma_g 1s$ 和 $\sigma_u 1s$，以后将讲这种记法的理由. 从下述说明中能够看出，这些态必定具有不同的能量. 这两个函数都表明：在两个质子之一的附近找到电子的几率为最大，但在两个质子之间的区域里，如图 5-5 所示，$\psi_{偶}$有相当可观的值，而 $\psi_{奇}$则很小(或为零). 图 5-5(a)示出电子的几率密度沿两个质子连线的变化情况. 图 5-5(b)示出在通过两个质子的平面上的等几率轮廓线. 图 5-5 (c)中的阴影表示在不同地方找到电子的相对几率.

5.2)

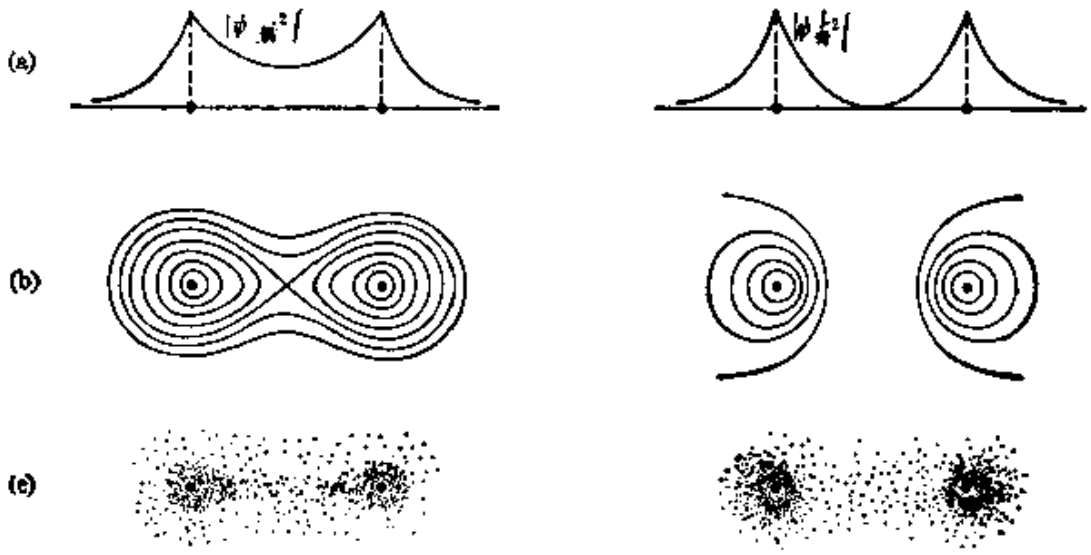


图 5.5 H_2^+ 分子中偶、奇分子轨函数的几率密度.
(a) 在两个质子连线上的分布；(b)和(c) 在包含两个质子的平面上的分布.

当电子处于两个质子之间的区域中时，电子把两个质子朝一起拉，从而抵消它们的电推斥力. 当电子在任一侧时，它将帮助把两个质子分开. 换句话说，当电子在两个质子之间的区域时，它起

着"粘合剂"的作用，把两个质子保持在一起，而形成一种稳定组态．按能量来说，我们可以说，与 $\psi_{偶}$ 对应的 $\sigma_g 1s$ 态，其能量低于与 $\psi_{奇}$ 对应的 $\sigma_u 1s$ 态的能量．注意我们关于 H_2^+ 波函数的讨论，与例题 2.7 中关于双势阱的讨论之间的相似性．

态 $\sigma_g 1s$ 和 $\sigma_u 1s$ 之间的能量差，取决于两个质子之间的距离．假定我们从一个氢原子和一个相距很远的质子 H^+ 出发．当它们之间的距离逐次减小时，对于每一距离我们得到两个不同的能量：一个能量对应于态 $\sigma_g 1s$ 或波函数 $\psi_{偶}$，另一个能量对应于态 $\sigma_u 1s$ 或波函数 $\psi_{奇}$．由于在态 $\sigma_g 1s$ 中，电子的负的吸引势能超过质子的正的推斥势能，所以，当 r 减小时，净能量减小．对于态 $\sigma_u 1s$，情况相反，当 r 减小时，净能量增加．但是，当距离小于某一值 r_0 时，两个质子如此靠近，以致在态 $\sigma_g 1s$ 中，它们的推斥势能开始超过电子的吸引势能．因此，当距离小于 r_0 时，与 $\psi_{偶}$ 对应的能量随 r 的减小而增加．得到的两条能量曲线，如图 5-6 所示．

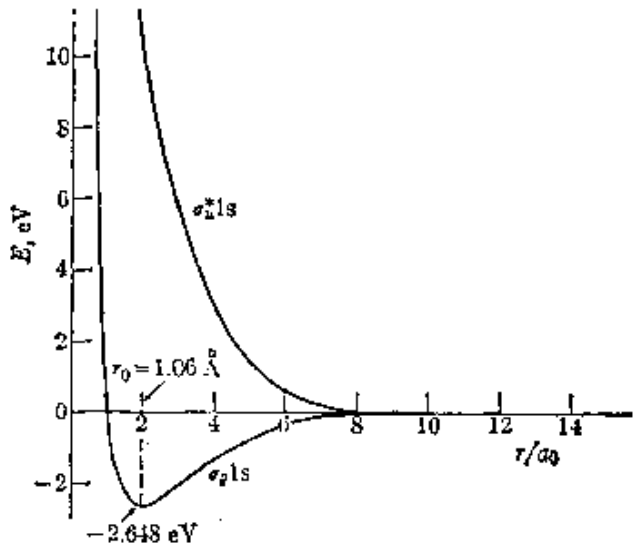


图 5-6　H_2^+ 中 $\sigma_g 1s$ 和 $\sigma_u^* 1s$ 态的电子势能作为核间距离的函数．

我们立即看出，$\sigma_g 1s$ 或 $\psi_{偶}$ 的能量曲线在 r_0 处有一极小值，对应于两个质子的平衡距离，这使得 H_2^+ 的稳定组态成为可能．但是，$\sigma_u 1s$ 或 $\psi_{奇}$ 的能量曲线没有极小值，因此，不能形成稳定组

态(或分子). 因此,我们可以说,$\psi_{偶}$ 是一成键波函数,而 $\psi_{奇}$ 是一反键波函数. 我们用星号表示反键波函数和态,写作 σ_u^*1s. 在成键态 $\sigma_g 1s$ 中,H_2^+ 离子的平衡质子距离为 1.06×10^{-10} m;相对于间距无限远的 H(基态)+H^+ 系统而言,这个态的能量极小值为 −2.648 eV. 相对于同样的参考态,在同样间距上,反键态 σ_u^*1s 的能量约为 + 10.2 eV.

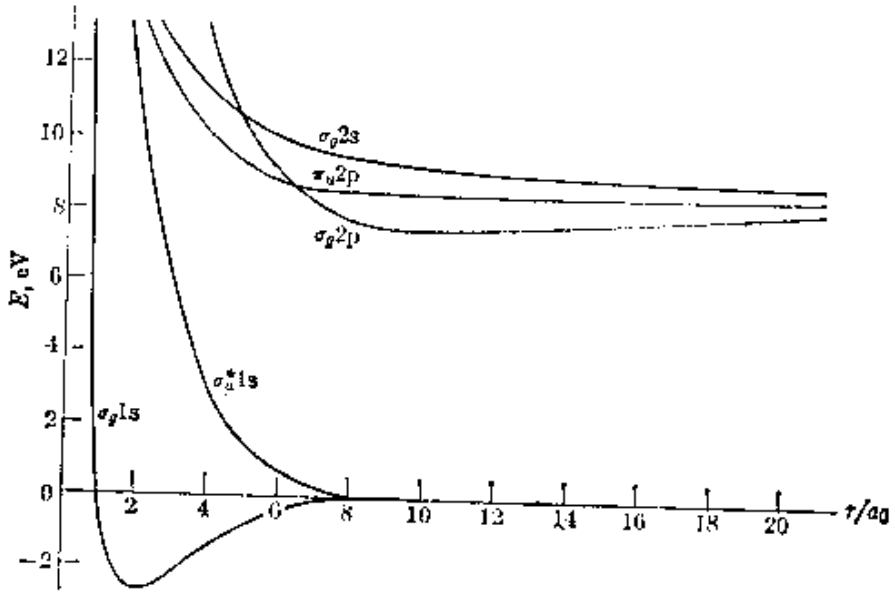


图 5-7 H_2^+中基态和某些受激态的电子势能.

上面讨论 H_2^+ 分子时,我们假设氢原子起初处于基态. 但是,有另外一些曲线类似于图 5-6 的曲线,这些曲线对应于分子的受激电子态,而且连属于起初处于受激态的一个氢原子. 图 5-7 示出几条与 H_2^+ 的受激电子态对应的、可能的势能曲线. 以后我们将说明这些态的记号.

例题 5.1 讨论电荷交换碰撞 $H+H^+\rightarrow H^++H$.

解:假定一束快速质子(即 H^+ 离子)通过原子态的氢气(为此,温度至少必须为 2400 K,压力为 10 mmHg 或更小). 在一固定的角度上观察散射质子. 在散射过程中,有一些入射质子从氢原子中俘获电子. 已经发现,入射质子俘获电子的几率,随着质子的能量而改变,当质子能量有某些值时,有

明显的极大值。图 5-8 中示出洛克伍德(Lockwood)和埃弗哈特 (Everhart) 所得到的结果；图中画出电子俘获几率对质子速度倒数的关系曲线。图中也示出电子俘获几率极大值出现的能量。由此图也可看出，一个重要特点是，作为 $1/v$ 的函数，这些极大值是等间距的。

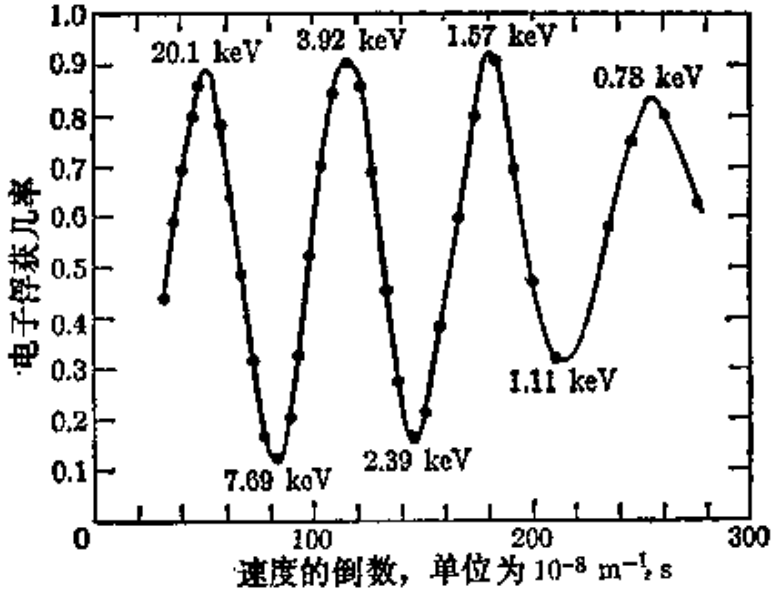


图 5-8　电荷交换碰撞中，电子俘获几率作为入射质子速度倒数的函数。

量子力学的解释是很简单的。开始时，当质子离氢原子很远时，电子的波函数与图 5-4 中的 ψ_1 很相似。即

$$\psi(t=0)=\psi_1\approx\frac{1}{2}(\psi_{偶}+\psi_{奇}).$$

当质子趋近氢原子时，这波函数变为含时的。根据方程 (2.29)，含时波函数可以写作：

$$\psi(t)=\frac{1}{2}(\psi_{偶}e^{-iE_1t/\hbar}+\psi_{奇}e^{-iE't/\hbar})$$

$$=\frac{1}{2}(\psi_{偶}+\psi_{奇}e^{-i\Delta Et/\hbar})e^{-iE_1t/\hbar},$$

上式中 $\Delta E=E'-E$ 是 (H^++H) 系统的 σ_u^* 1 s 态和 σ_g 1 s 态之间的能量差。在时刻 $t=\pi\hbar/\Delta E$，我们得到

$$\psi(t=\pi\hbar/\Delta E)=\frac{1}{2}(\psi_{偶}-\psi_{奇})e^{-iE_1t/\hbar}\approx\psi_2e^{-iE_1t/\hbar}.$$

因为这个系统对应于波函数 ψ_2，所以电子已跳到入射质子那里．在时刻 $t=2\pi\hbar/\Delta E$，电子又回到它原来的质子那里．因此，我们可以说，当入射质子 p_2 在靶质子 p_1 附近通过时，电子来回地从一个质子跳到另一个质子，其周期为

$$P=2\pi\hbar/\Delta E=h/\Delta E.$$

当入射质子 p_2 离开靶质子时，电子必须靠近 p_2，才能发生电子俘获．在图 5-8 所示的能量处，入射质子 p_2 必定在离靶质子 p_1 很近的地方（约为 10^{-12} m）通过．我们可以假定，只有当 p_2 在长度为 a 的一段路径之内，电子波函数才受到扰动．

如果质子的速度为 v，则发生相互作用的时间为 $\tau=a/v$．假定在速度 v_1 处出现一俘获几率极大值．相互作用时间为 $\tau_1=a/v_1$．下一个俘获几率极大值必定出现在时刻

$$\tau_2=\tau_1+P.$$

所以电子有足够的时间来完成一次额外的全振荡，结果又处于靠近入射质子的地方．因此，$P=\tau_2-\tau_1$，即

$$\frac{h}{\Delta E}=a\left(\frac{1}{v_2}-\frac{1}{v_1}\right).$$

因此，两个相继的极大值之间的间隔 $(1/v_2-1/v_1)$ 必定是一恒定值．由实验得到 $(1/v_2-1/v_1)$ 的平均值为 $6.6\times10^{-7}\mathrm{m^{-1}\cdot s}$．因而我们得到

$$a\Delta E\approx10^{-27}\mathrm{m\cdot J}\approx6.3\times10^{-9}\mathrm{m\cdot eV}$$

ΔE 这个量（即 σ_u^* 1s 和 σ_g 1s 曲线之间的能量差）不是固定的，因为它取决于质子之间的距离（见图 5-6）．同理，a 也不是准确一定的．由图 5-6 可知，取 ΔE 的平均值为 10 eV，是合理的．于是得到 $a\sim6\times10^{-10}$m，即约为分子直径的 6 倍，这个值也是合理的．

更详细的分析，要求对量 $a\Delta E$ 进行理论计算，以代替我们给出的估计值．所得结果与实验结果的符合是相当好的．

例题 5.2 利用方程（5.2）给出的波函数计算 H_2^+ 的基态能量．

解：运动着的电子和两个质子（假定它们是静止的）的哈密顿算符为

$$\mathsf{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(-\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}+\frac{1}{r}\right),\tag{5.3}$$

由表 2-4 可知，上式中第一项是电子的动能算符，最后三项给出离子的势

能，如方程(5.1)所示。当我们用 ψ 表示两个波函数 $\psi_{偶}=\psi_1+\psi_2$ 和 $\psi_{奇}=\psi_1-\psi_2$ 之中的任一个时，按方程(2.51)，H_2^+ 中电子的平均能量为

$$E=\frac{\int \psi^* H\psi d\tau}{\int \psi^*\psi d\tau}. \tag{5.4}$$

为了简单起见，我们假定两个原子波函数 ψ_1 和 ψ_2 对应于能量为 E_a 的同一个原子态。例如，在 H_2^+ 的基态中，这两个波函数就是 1 s 类氢波函数。当 ψ_1 和 ψ_2 为实函数(如同在 1 s 波函数的情况中那样)时，利用方程 (5.4) 进行直接的计算(此处省略)，可以求出电子的平均能量为

$$E=E_a+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}-\frac{A\pm B}{1\pm S}, \tag{5.5}$$

式中正号对应于 $\psi_{偶}$，负号对应于 $\psi_{奇}$。在这方程中，$S=\int \psi_1\psi_2 d\tau$ 叫做**重叠积分**；它的值取决于连属于两个质子的原子轨函数 ψ_1 和 ψ_2 在空间重叠的程度；即 ψ_1 和 ψ_2 在同一空间区域中具有可观值的程度。显然，S 是两个质子的间距 r 的函数，并随 r 的减小而增加。而且

$$A=\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int\frac{\psi_1^2}{r_2}d\tau=\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int\frac{\psi_2^2}{r_1}d\tau$$

$$B=\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int\frac{\psi_1\psi_2}{r_1}d\tau=\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int\frac{\psi_1\psi_2}{r_2}d\tau.$$

积分 A 和 B 是核间距 r 的函数。画出方程(5.5)所表示的 E 作为 r 的函数的曲线，所得结果与图 5-6 中的曲线相似。这样，如同根据直观所预计的那样，我们得到两个可能的能态，其中 $\psi_{偶}$ 对应于较低的能量。

在方程(5.5)中，第一项给出一个质子和电子所形成的原子的能量，第二项表示两个质子的推斥能。A 是电子和另一个质子的吸引能，B 和 S 是纯粹的量子项，没有经典的类似。注意，只有当 ψ_1 和 ψ_2 显著重叠时，B 才有可观的值。如果 ψ_1 和 ψ_2 的重叠可以忽略不计，则 B 和 S 都很小，因而 $E=E_a+e^2/4\pi\epsilon_0 r-A$，此式作为 r 的函数不具有极小值。由此可见，是重叠与波函数的对称性相结合，才使稳定的分子成为可能。

5.3 双原子分子的分子轨函数

在 H_2^+ 分子(它只有一个电子)之后,下一个最简单的分子是具有两个电子的分子,例如 H_2. 这个分子的分析与 H_2^+ 分子的分析非常相似,不过有一些重要的不同点. 一旦存在一个以上的电子,我们就必须考虑不相容原理. 由原子的情况(第 4.3 节)可以知道,不相容原理要求我们不仅要考虑电子的轨道运动,而且要考虑电子的自旋.

我们首先讨论电子的轨道运动. 在双原子分子(以及在任意的线性分子)中,电子不是在一辏力场中运动,因此,电子的角动量 L 在运动中并不保持恒定. 我们取通过两个核的直线为 Z 轴(图 5-9). 作用在电子上的合力总是通过 Z 轴. 换句话说,这力是过轴的. 在这种情况下,对 O 点而言,作用在电子上的转矩垂直于 Z 轴;因此,电子的角动量沿 Z 轴的分量 L_z 是恒定的. 我们知道,角动量的这个分量可以有值 $L_z=m_l\hbar$,式中 $m_l=0,\ \pm1,\ \pm2,\cdots$. m_l 取值的符号决定电子绕 Z 轴转动的向指;然而,电子的能量是和转动的向指无关的.因此,只需给出 m_l 的绝对值(即 $\lambda=|m_l|$),就能确定一个电子的态. 不同的角动量态按下列方案表示:

m_l:	0	±1	±2	±3···
λ:	0	1	2	3···
符号:	σ	π	δ	ϕ···

因此,除 σ 态之外,所有其他的角动量态都由于 m_l 有两种符号,而是双重简并的. 此外,在上述每一种态中,电子的自旋相对于分子的轴可以朝上,或者朝下$\left(\text{分别对应于 } m_s=+\frac{1}{2}\text{和}-\frac{1}{2}\right)$.因此,角动量态 σ 能够容纳两个电子,一个电子的自旋朝上,另一个的自旋朝下. 其余的态 $\pi,\delta,\phi,\cdots$ 每一个都最多能容纳四个电子,两个电子的自旋朝上,两个的自旋朝下. 对于电子的分子轨道态,我

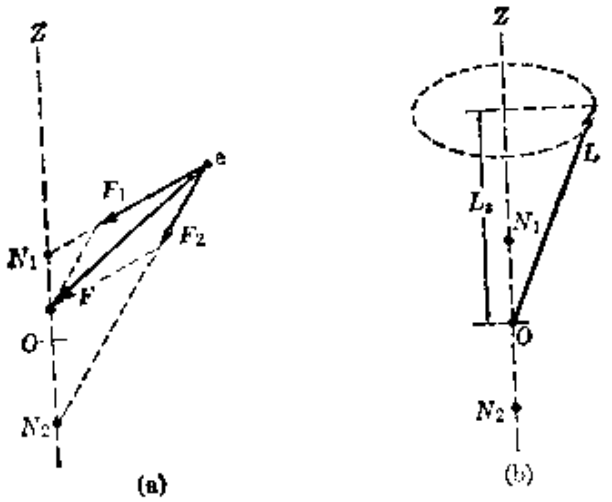
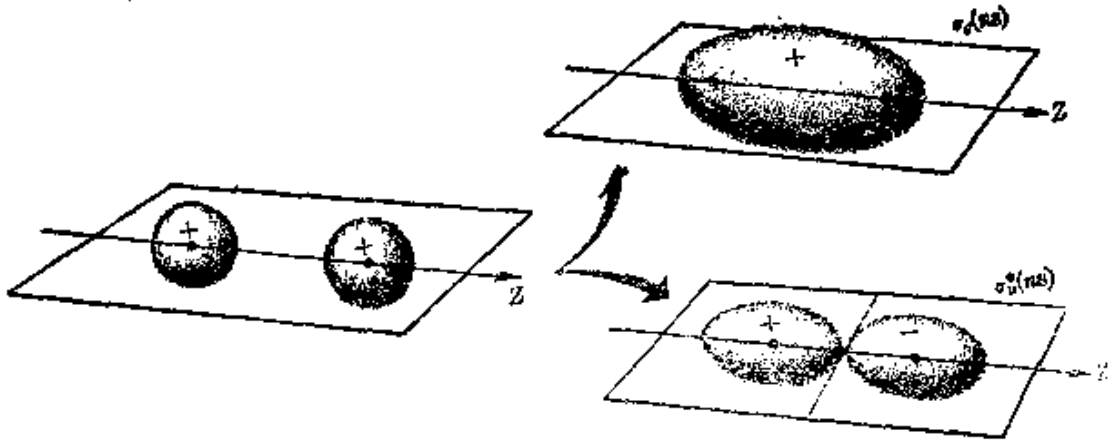


图 5-9 双原子分子中的电子轨道角动量.

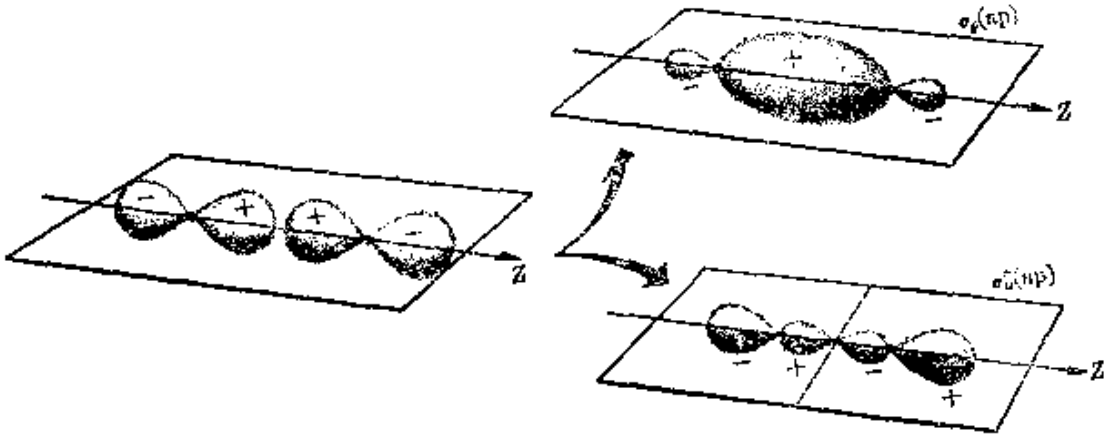
们将采用记号 λnl(即 $\sigma nl, \pi nl, \delta nl$, 等等), 这里的 nl 表示原子轨函数. 每一个分子轨函数都是用这些原子轨函数的线性组合构成的. 这些分子轨道态分别对应于不同的能量.

在分子是由两个全同核组成的情况下,例如 H_2^+和 H_2(叫做同核分子),有一种重要的对称性必须加以考虑. 这些分子有一个对称中心 O,相对于 O 处在对称位置上的两点,电子的几率分布必定相同. 因此,电子的波函数在对称点上必定相同,或者必须有相同的值,但有相反的符号. 例如,这就是我们在 H_2^+中看到的情况,它对应于图 5-4 所示的两个波函数 $\psi_{偶}$和 $\psi_{奇}$. $\psi_{偶}$型的波函数所描述的角动量态,叫做 g 态;而 $\psi_{奇}$型的波函数所描述的角动量态,叫做 u 态. [源出于德文 gerade(偶)和 ungerade(奇).] 因此,对于同核分子,我们有态 $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u$,等等. 这说明了我们在第 5.2 节中采用的记号.

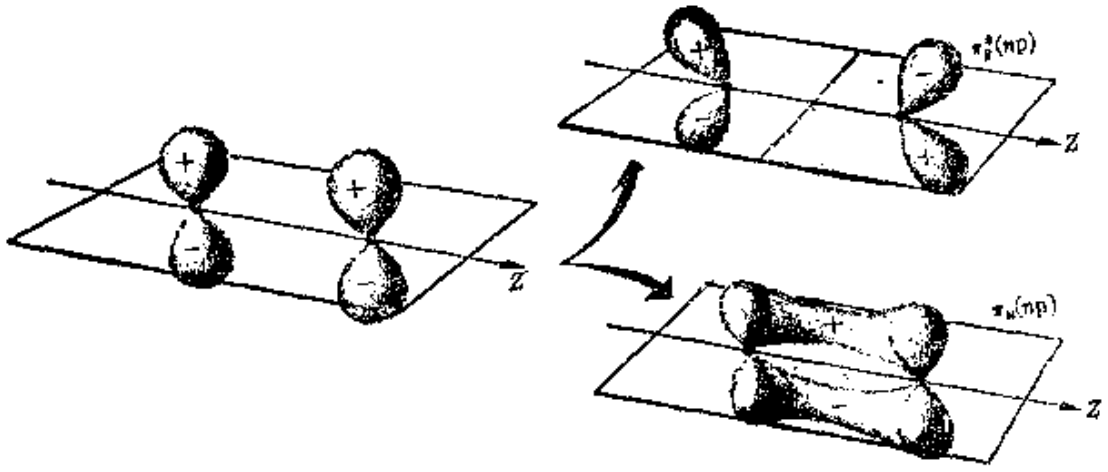
为了了解两个原子怎样结合而形成一个分子,必须知道与每个电子角动量态对应的电子几率分布的空间变化. 图 5-5(b) 中已示出 H_2^+的 σ_g 1s 和σ_u^* 1s 态的这种变化. 一般采取的方法,与在 H_2^+的情况下相同. 我们首先考虑两个相距很远的原子,并推



(a) 由 s 原子轨函数得到的分子轨函数



(b) 由 p_z 原子轨函数得到的分子轨函数



(c) 由 p_x 或 p_y 原子轨函数得到的分子轨函数

图 5-10　同核双原子分子中的分子轨函数。

测两个原子靠得很近时，原子波函数 ψ_1 和 ψ_2 怎样线性组合而形成分子波函数即轨函数 ψ.

图 5-10 示出，由一些特定的原子波函数(即原子轨函数)的线性组合而得到的几个分子波函数(即分子轨函数)．在这个图中只示出波函数的角分布．图 5-10(a) 中示出把球对称的两个 s 原子波函数组合起来的情况．把 ψ_1 和 ψ_2 组合成 $\psi_1 \pm \psi_2$ 的形式而得到的两个分子波函数，在图的右边示出；这些分子波函数对应于已讨论过的 H_2^+ 的 σ_g 和 σ_u 态．在图 5-10(b) 中示出把两个 p_z 原子波函数组合而得到的两个分子波函数，而在图 5-10(c) 中示出把 p_x 或 p_y 原子波函数组合而得到的两个分子波函数．所有这些波函数，都受波函数的径向部分调制．例如，由 1s，2s 等等原子波函数得到的 σ_g 函数，具有相同的角分布，但它们的径向变化不同．凡有节面(用一条虚线表示，垂直于两个核的连线)的那些分子轨函数，是反键的，而其他的则是成键的．图 5-11 中概略地示出一个分子的不同能级的次序．不同分子的能级的实际间距和次序，可能有所不同．每一种分子的能级的实际间距及次序取决于核间距离．

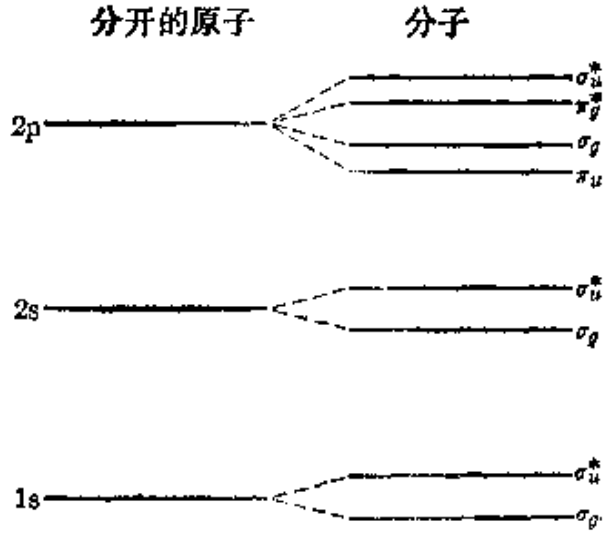


图 5-11　同核双原子分子中的电子能级。

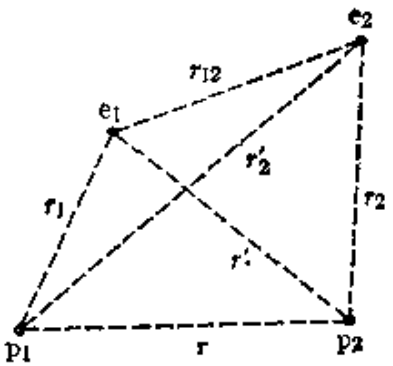


图 5-12　H_2 分子。

5.4 某些双原子分子的电子组态

我们现在分析几种简单的同核双原子分子．在第 5.2 节中我们已讨论过最简单的一种，即 H_2^+；我们知道，它的基态是由处于 $\sigma_g 1s$ 态的一个电子组成的．其次，我们要考虑 H_2 分子，它由两个电子和两个质子组成(图 5-12)．这种分子也足够简单，能够对它进行很详细的分析，而不必实际求解薛定谔方程．这个系统的总电势能为

$$E_p=\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(-\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_1'}-\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_2'}+\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{r}\right). \qquad (5.6)$$

上式中前两项对应于电子 e_1 同质子 p_1 和 p_2 的相互作用，第三、四两项对应于电子 e_2 同 p_1 和 p_2 的相互作用，第五项对应于两个电子之间的推斥，最末一项对应于两个质子之间的推斥．注意，由于两个电子是全同的，我们不再能够说，电子 e_1 属于 p_1，电子 e_2 属于 p_2．在某种意义上，原子已失去其个性，取而代之的是一个新的实体：分子．

下一步是建立对应于上述势能的薛定谔方程，就象我们在第 5.2 节中对 H_2^+ 分子所作的那样．但是，我们不拟采取这种方法，而是利用前一节中的讨论．这样，根据不相容原理，我们可以认为，两个自旋相反的电子能够容纳在成键能级 $\sigma_g 1s$ 中，而形成组态 $(\sigma_g 1s)^2$．两个电子都处在成键态，并形成一稳定分子．图 5-13 中示出这种组态的分子能量作为核间距离的函数．两个核的平衡距离为 0.74×10^{-10}m．离解成为两个处于基态的氢原子所需的离解能为 4.476 eV．如果两个电子有相同的自旋，则一个电子必定处在成键态 $\sigma_g 1s$，另一个电子处于反键态 $\sigma_u^* 1s$，结果形成组态 $(\sigma_g 1s)(\sigma_u^* 1s)$．由于反键效应超过成键效应，所以不能形成稳定组态，如图 5-13 中对应的曲线所示，此曲线没有极小值．

其次，我们可以考虑 He_2^+ 分子，它有三个电子．两个电子处于

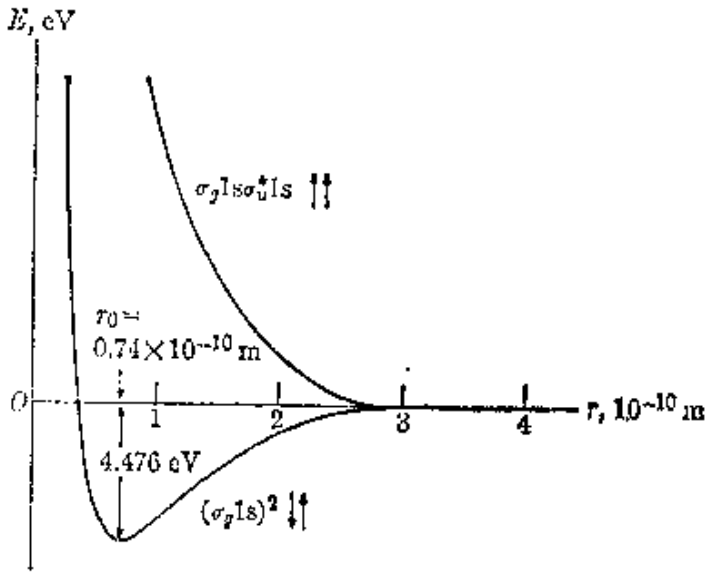


图 5-13 H_2中成键态和反键态的电子势能作为核间距离的函数.

成键态 $\sigma_g 1s$,第三个处于反键态 $\sigma_u^* 1s$,所以组态为 $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)$. 结果形成一稳定的分子,其离解能为 2.5 eV. H_2^- 分子也有三个电子,但由于核电荷较小,它的离解能也很小,它的寿命非常短. 但是,曾用光谱学方法观察到这种分子.

He_2分子有四个电子,两个处于成键态$\sigma_g 1s$,两个处于反键态 $\sigma_u^* 1s$;即$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2$. 结果不能形成稳定组态. 这说明为什么氦是单原子气体. 但是,如果两个 $\sigma_u^* 1s$ 电子之一被激发到成键态 $\sigma_g 2s$,从而产生 $(\sigma_g 1s)^2\sigma_u^* 1s\sigma_g 2s$,就能形成一个受激的 He_2 分子.

表 5-1 中列出直到 Ne_2 的同核双原子分子的电子组态. 表中也示出这些分子的结合能和处在基态的键长. 从这表中可以看出一些重要特点. 一般地讲,当具有相反自旋的两个电子集中在两个结合原子之间的区域中,即它们占有成键分子轨函数时,就产生分子结合;但这不是一条严格的定则,因为 He_2^+ 只有三个电子,在 B_2 和 O_2 中,最后一对电子处于 π 轨函数中,它们的自旋是平行的,而不是相反的. B_2 和 O_2 的这种特性,是由于 π 轨函数最多能容纳

表 5-1　同核双原子分子的电子组态

分子	组态								离解能 eV	键长 Å	基态
	$\sigma_g 1s$	$\sigma_u^* 1s$	$\sigma_g 2s$	$\sigma_u^* 2s$	$\pi_u 2p$	$\sigma_g 2p$	$\pi_g^* 2p$	$\sigma_u^* 2p$			
H_2^+	↑								2.65	1.06	$^2\Sigma_g$
H_2	↑↓								4.48	0.74	$^1\Sigma_g$
He_2^+	↑↓	↑							3.1	1.08	$^2\Sigma_u$
He_2	↑↓	↑↓							不稳定		$^1\Sigma_g$
Li_2	↑↓	↑↓	↑↓						1.03	2.67	$^1\Sigma_g$
Be_2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					不稳定		$^1\Sigma_g$
B_2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↑				3.6	1.59	$^3\Sigma_g$
C_2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↑↓↓				3.6	1.31	$^1\Sigma_g$
N_2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↑↓↓	↑↓			7.37	1.09	$^1\Sigma_g$
O_2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↑↓↓	↑↓	↑↑		5.08	1.21	$^3\Sigma_g$
F_2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↑↓↓	↑↓	↑↑↓↓		2.8	1.44	$^1\Sigma_g$
Ne_2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↑↓↓	↑↓	↑↑↓↓	↑↓	不稳定		$^1\Sigma_g$

四个电子，两个电子的自旋向上，两个向下，而这些分子在该能级上却只有两个电子．根据原子的情况(第 4.2 节)，我们知道，电子之间的相斥要求最反对称的空间波函数．根据不相容原理，这要求最对称的自旋波函数；在这种情况下，这表示两个电子具有平行的自旋．由于 O_2 的总自旋等于 1，所以氧分子具有永磁偶极矩，这说明为什么氧是顺磁气体，而大多数同核双原子气体则是抗磁

的．我们也可预期分子的稳定性取决于电子的成键对和反键对的相对数目．例如，我们已经指出，He_2 具有相同数目的成键和反键电子对，因而是不稳定的．Be_2 的情况也是这样；因此，这两种分子都是不稳定的．另一方面，N_2、O_2、F_2 和 Ne_2 的稳定性（用离解能来度量）减小，因为这些分子的成键对与反键对之差分别为 3、2、1 和 0．

电子的总轨道角动量在分子轴上的分量由 $M_L\hbar$ 给出，$M_L=\Sigma_i m_{li}$．一个给定态的能量取决于 $\Lambda=|M_L|$ 的值．用符号 Σ、Π、Δ、Φ，等等，表示与 $\Lambda=0,1,2,3,\cdots$ 对应的态．设 S 为分子中电子的合自旋，则一个态或项的符号为 $^{2S+1}\Lambda$．表 5-1 中最后一列给出分子的基态项．

如果组成一个分子的两个核不同，例如在 HCl、CO 和 NaCl 的情况下，则称之为异核分子．在这些分子中，每一个核与电子的库仑相互作用是不同的，分子不再具有对称中心．因此，虽然电子态仍叫做 $\sigma,\pi,\delta,\cdots$，等等，但不把它们分类为 g 和 u．一般地讲，如我们在本章开头所指出的，在讨论这些分子时，只考虑每个原子中最后的未满壳层中的电子．

我们取 NaCl 分子作为一个例子．这个问题在于描述钠原子的 11 个电子和氯原子的 17 个电子在 Na 核和 Cl 核所产生的电场中的运动，Na 核与 Cl 核的平衡间距（在气相情况下）约为 2.51×10^{-10}m．为了简化这个问题，我们假定，既然闭壳层中的电子是紧紧地束缚于它们各自的核，它们就不受第二个核存在的影响．而且，根据我们前面的讨论，可以预期，未满壳层中自旋已经耦合的那些电子，不会强烈地参与分子的结合．因此，我们只需考虑两个不成对的电子，即 Na 中的 3 s 电子和 Cl 中的 3 p 电子．

运用和同核分子情况下相同的推理，我们能够说，当两个电子集中在两个原子之间的空间中时，就形成一稳定结构．但是，由于核电荷不同，电子分布不是对称的．在 NaCl 分子的情况下，由于

Cl核产生较强的吸引场，电子电荷向 Cl 核靠近．这就产生一个具有不均匀电荷分布的分子，因而这分子是极化的．在气相中，NaCl 分子的电偶极矩约为 4.0×10^{-29} m·C．因此，我们得出结论：Na 中价电子的电子分布约 75%移至Cl原子，我们可以认为这个分子是由两个离子组成的，这两个离子靠它们的库仑吸引力而保持在一起．为了表示这种情况，我们把 NaCl 分子写作 Na^+Cl^-．这种分子结合，叫做离子键，而前面所描述的具有对称电子分布的同核分子的情况，叫做共价键．

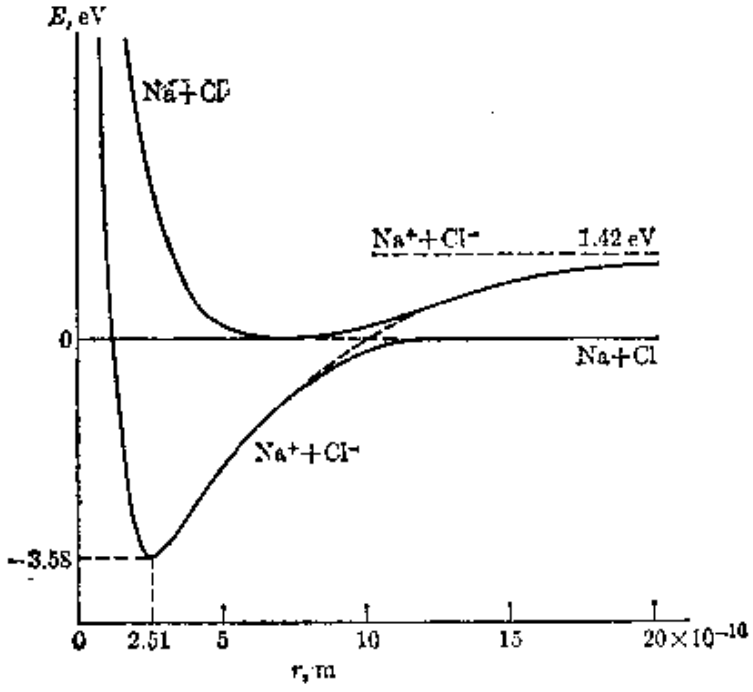


图 5-14　NaCl 和 Na^+Cl^- 的势能曲线．

图 5-14 中示出钠-氯系统(在气相中)的势能作为核间距离的函数．在很大的距离处，两个相互作用的系统是 Na 和 Cl 原子，它们之间的相互作用很小，所以势能几乎是恒定的．当间距约为 12.5×10^{-10} m时，从 Na 到 Cl 的电荷转移开始起作用．当间距进一步减小时，相互作用势能相似于 Na^+ 和 Cl^- 离子之间的吸引库仑势．但当核间距离非常小时，两个离子的核之间和闭壳层之间

的推斥增大，从而抵消 Na^+ 与 Cl^- 之间的离子吸引．势能的极小值(即平衡位置)对应的间距为 2.51×10^{-10} m．

异核双原子分子的分子轨函数或波函数，不会是方程(5.2)所表示的那种型式，因方程(5.2)是对称地处理两个核的．因此（如果 A 和 B 表示这两个核)，对于成键分子轨函数，我们必须写出下式代替方程(5-2)

$$\psi=\psi_A+\lambda\psi_B,$$

式中 ψ_A 和 ψ_B 是电子相对于每个核的原子波函数．选取参数 λ，使计算出的能量与实验值符合．电子分布是在两个核之间的区域内增强，还是朝两个核之一增强，依 λ 的值如何而定．在第一种情况下，共价键占主要地位，在第二种情况下，离子键占主要地位．大多数异核双原子分子的情况介于纯共价键与纯离子键之间．一般地讲，键越是离子性的，分子的电偶极矩就越大．例如，在 CO 分子中（这分子中两个核的电量相近)，键的离子性质不如共价性质显著．这一点可从这种分子的电偶极矩较小(0.40×10^{-30} m•c)，

表 5-2　某些双原子分子的离解能 D、键长 r_0 和电偶极矩 p*

共价				离子			
分　子	D, eV	r_0, Å	p, D	分　子	D, eV	r_0, Å	p, D
H_2	4.48	0.74	0	NaCl	3.58	2.51	8.5
Li_2	1.03	2.67	0	HCl	4.43	1.27	1.07
O_2	5.08	1.21	0	LiH	2.5	1.60	5.88
N_2	7.37	1.09	0	KBr	3.96	2.94	1.29
Cl_2	2.47	1.99	0	KF	5.9	2.55	8.60
HI	3.06	1.61	0.38	CsCl	3.76	3.06	9.97
CO	11.11	1.13	0.12	KCl	4.92	2.79	8.0
NO	5.3	1.15	0.15	KI	3.0	3.23	9.24

* 这些分子是按键的主要性质而分组的．电偶极矩的单位为德拜(D)，1D=3.3×10^{-30} m·C．

得到说明．表 5-2 中列出某些双原子分子的离解能、键长和电偶极矩，也指出键的主要性质．

例题 5.3 讨论莫尔斯势．

解：有一个经验表达式，它能以某种准确度给出对于给定的电子组态，一个双原子分子的束缚态的势能．这个表达式就是莫尔斯势：

$$E_p(r)=D[1-e^{-a(r-r_0)}]^2, \tag{5.7}$$

式中常数 D、a 和 r_0 是每个分子所特有的、可调节的参量．$E_p(r)$的图解如图 5-15 所示．求出 dE_p/dr，并令它等于零，就能求出 E_p 的极小值．这样得到

$$-2De^{-a(r-r_0)}[1-e^{-a(r-r_0)}]=0,$$

这要求 $e^{-a(r-r_0)}=1$，即 $r=r_0$，表明 r_0 是平衡间距．在极小值处，E_p 的值为零．对于很大的 r 值，指数项可以忽略不计，E_p 趋近于恒值 D．因此，如果分子开始时处于势能最小的态，我们就可以说 D 是分开或离解分子所需的能量．然而，由于所谓零点振动能（见第 5.8 节），这个问题必须更仔细地加以考虑．

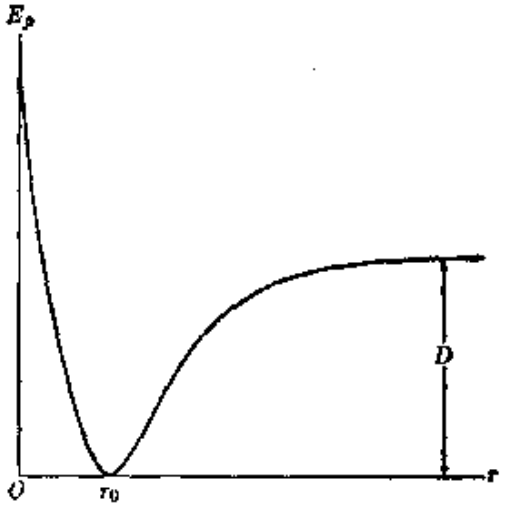


图 5-15 莫尔斯势

对于小的 r，E_p 趋于值 $D(1-e^{a r_0})^2$，而不是趋于无限大，这是莫尔斯势的一个不足之处．关于常数 a 的意义，必须等到讨论分子振动时（例题 5.7），才能有所了解．

例题 5.4 确定表 5-1 中某些分子的基态的可能的项．

解：当一个分子轨函数 λnl 具有它的全部份额电子时（符合不相容原理），唯一可能的态是 $M_L=0$ 和 $S=0$ 或态 $^1\Sigma$．表 5-1 中的分子 H_2、He_2、Li_2、B_2、C_2 和 F_2，其最高分子轨函数都已填满，它们的基态都是 $^1\Sigma$．如果最高的分子轨函数 λnl 中只存在一个电子，显然 $\Lambda=\lambda$，$S=\frac{1}{2}$．这是 H_2^+ 和 He^+_2 的情况，它们有 $\lambda=0$，因而基态项是 $^2\Sigma$．当一个分子轨函数未被完全填满，

但有多于一个的电子，如在 B_2 和 O_2 中[二者都有组态$(\pi 2p)^2$]，就会出现不同的、可能的项。分子轨函数 $\pi 2p$ 是由 $m_l=\pm 1$ 的原子波函数构成的。而且$m_s=\pm\frac{1}{2}$。这样，量子数(或原子轨函数)的可能的、符合不相容原理的排列，如下表所列；表中的符号对应于波函数$(m_l m_s)_1(m_l m_s)_2$。

M_L \ M_S	−1	0	+1
+2		(1,+)(1,−)	
+1			
0	(1,−)(−1,−)	(1,+)(−1,−) (1,−)(−1,+)	(1,+)(−1,+)
−1			
−2		(−1,+)(−1,−)	

由此表可以看出，我们有足够的波函数来构成下列分子态：

$M_L=\pm 2$，　$M_S=0$；　$^1\Delta$态

$M_L=0$，　$M_S=\pm 1,0$；　$^3\Sigma$态

$M_L=0$，　$M_S=0$；　$^1\Sigma$态

可见，有三个可能的项对应于组态$(\pi 2p)^2$，其中多重性较高的项，即 $^3\Sigma$，是基态。这是 B_2 和 O_2 的基态。

例题 5.5　对于离子键连的情况讨论双原子分子的势能。

解：离子键连的势能有一个相当准确的经验表达式：

$$E_p(r)=-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}+\frac{b}{r^9}. \tag{5.8}$$

第一项是离子之间的纯库仑吸引，第二项计及核之间和闭壳层之间的推斥。选取指数 9，因为它给出最符合实验数据的、与 r^n 成反比的函数。由于第二项取决于 r^{-9}，所以这一项随着核间距而非常迅速地减小，只有在小距离处它才是重要的。通过求 E_p 的极小值，可求得平衡间距 r_0。于是得到

$$\left(\frac{dE_p}{dr}\right)_{r=r_0}=\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2}-\frac{9b}{r_0^{10}}=0,$$

由上式得到 $b=e^2r_0^8/36\pi\epsilon_0$。用 D_i 表示能量 E_p 的极小值，则 $D_i=-(8/9)e^2/$

$4\pi\epsilon_0 r_0$. 这是这种分子的离解能. 它等于把起初处于基态的分子，离解为两个静止的、相距无限远的离子所需的能量. 在 NaCl 中，D_i 表示把这个分子分解为 Na^+ 和 Cl^- 离子所需的能量. Na^+ 和 Cl^- 相距无限远时所形成的系统的能量，对应于图 5-14 中的虚线. 令 $r_0=2.51\times10^{-10}$ m，我们求得 NaCl 的离解能为 5.12 eV. 然而，我们关心的是把 NaCl 离解为中性原子 Na 和 Cl 所需的能量. 电离 Na 原子需要的能量为 5.14 eV，而形成 Cl^- 离子时放出的能量为 3.72 eV. 由此可见，相距无限远的 Na^+ 和 Cl^- 所形成的系统的能量，超过相距无限远的 Na 和 Cl 原子所形成的系统的能量，其差值等于 5.14 eV−3.72 eV=1.42 eV. 这表示，NaCl 的离解能 D_n（当它离解为中性原子时）等于

$$D_n=5.12\text{ eV}-1.42\text{ eV}=3.70\text{ eV},$$

此值稍大于实验值 3.58 eV. 如果用形式为 $b\exp(-r/r_0)$ 的指数项来代替与 r 成反比的推斥项，则所得结果同实验值符合更好.

5.5 多原子分子

对于具有两个以上原子的分子，分析电子运动时必须考虑一个新的重要因素：电子和核的几何排列（换句话说，分子的对称性）. 我们一定会记得，在双原子的情况下，当键电子处于两个原子之间的区域时，有利于成键. 这要求组成分子轨函数的两个原子波函数（属于两个原子的），尽可能地沿着两个核的连线延伸或“重叠”，从而促成这对电子（每个原子出一个）集中在两个原子之间的情况. 我们可以把原子波函数的“最大重叠”这个要求叙述如下：

> 两个原子之间的键，出现在组成分子轨函数的各原子波函数集中或重叠的方向上；键的强度取决于原子波函数重叠的程度.

当我们要确定分子的几何形状时，最大重叠原理是非常有用的. 我们以水分子为例：它包含 10 个电子和 3 个核. 在氧原子中，除了 L 壳层中的两个不成对的 p 电子之外，我们可以不考虑

(在一级近似下)其他电子．这两个电子具有平行的自旋，如图 4-7 所示，它们的轨道运动必定不同．根据图 3-10 所示 p 电子的角分布，我们可以假定一个电子集中在 X 轴上，另一个集中在 Y 轴上；即不成对的 2 p 电子占有态 p_x 和 p_y．(O 的其余两个 2 p 电子沿 Z 轴，即为 p_z 态，其自旋成对．)两个H原子(各有一个 1 s 电子）取这样的位置，以使各自的电子按最佳可能方式(就是使它们的波函数具有最大重叠）同O的两个不成对的电子相耦合．于是我们得出结论：为了能够发生最大重叠，两个H原子必须分别位于 X 和 Y 轴上，与O原子的距离相等．这样就形成一个具有直角形状的分子，如图 5-16 所示．

注意，图 5-16 中所画出的O原子的 p 电子的分布，并不和图 3-10 中示出的完全一样．这是因为，H 原子的存在使 O 原子的 p 电子的运动发生一些形变，亦即极化．而且，由于两个H原子之间的推斥，两个O—H键之间的夹角稍大于 90°(实际为 104.5°)．详细的计算表明，氢的 1 s 电子被拉向 O 原子，所以水分子正负电荷的质量中心并不重合，因而形成一个极化分子，其合电偶极矩为 6.2×10^{-30} m•C，方向沿键角的平分线．显然，如果 H_2O 分子是线性的，则偶极矩为零．

其次，我们考虑氨即 NH_3 分子．N 原子中三个不成对电子(见图 4-7)沿 X、Y 和 Z 轴集中，占有 p_x、p_y 和 p_z 态，所以 NH_3 分子具有棱锥结构，N 原子在一个顶点上，H 原子在其他三个顶点上而形成棱锥底(图 5-17)．由于H原子之间的推斥，在棱锥的N顶点处的角为 107.3°，而不是 90°．这种棱锥结构产生一电偶极矩，其值为 5.0×10^{-30} m•C，方向沿棱锥的轴．如果这分子是平面的，则电偶矩为 0．

碳原子很引人注意．它在基态中只有两个 p 电子，这不能说明碳的许多种化合物．碳的前几个受激态之一，如图 4-8 和图4-11 所示，是由一个 2 s 电子和三个不成对的 2 p 电子组成的，它们的

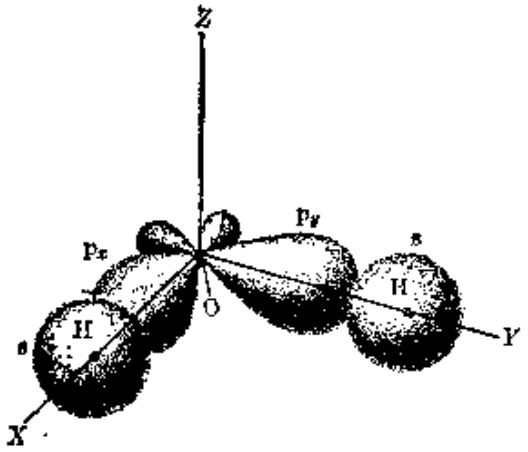


图 5-16 H_2O 分子中的电子分布。

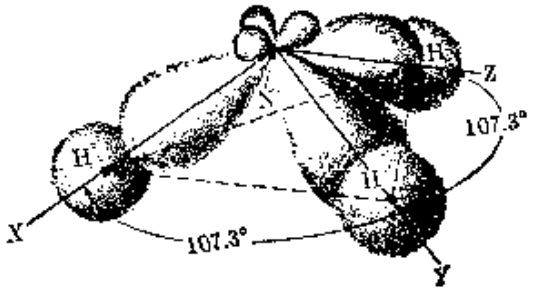
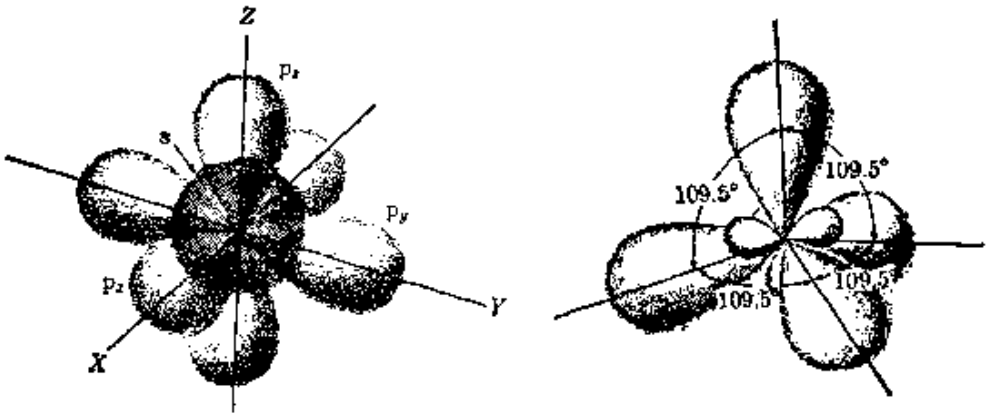


图 5-17 NH_3 分子中的电子分布。

轨函数的配置如图 5-18 (a) 所示。这些 2 p 电子的作用类似于 NH_3 的情况，但 2 s 电子（由于它没有方向性）不会产生同样强度的键，因而难于说明诸如甲烷 CH_4 这样的分子。但是，能够利用所谓波函数的杂化这种方法，来构成新的原子波函数，使其取向沿所需要的方向。碳的一个 2 s 波函数和三个 2 p 波函数并不具有完全相同的能量，不过其能量之差非常小。利用这四个波函数作适当的线性组合，我们可得到新的即杂化的波函数，这些杂化波函数都对应于相同的能量，并且可以在任何所希望的方向上具有显著的极大值。s、p_x、p_y 和 p_z 函数的线性组合中可能有一组给出四个新的杂化波函数，其极大值指向一个正四面体的顶点，如图 5-18(b)所示。新波函数有极大值的各方向之间的角为 109°28′。用 s 和 p 波函数表示时，这四个新波函数是：

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\
\psi_2 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\
\psi_3 &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \\
\psi_4 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)
\end{aligned} \tag{5.9}$$

这种类型的杂化用 sp^3 表示．注意，由于 s 和 p 波函数对应于不同的角动量值，所以杂化波函数并不描述具有确定的角动量的态。



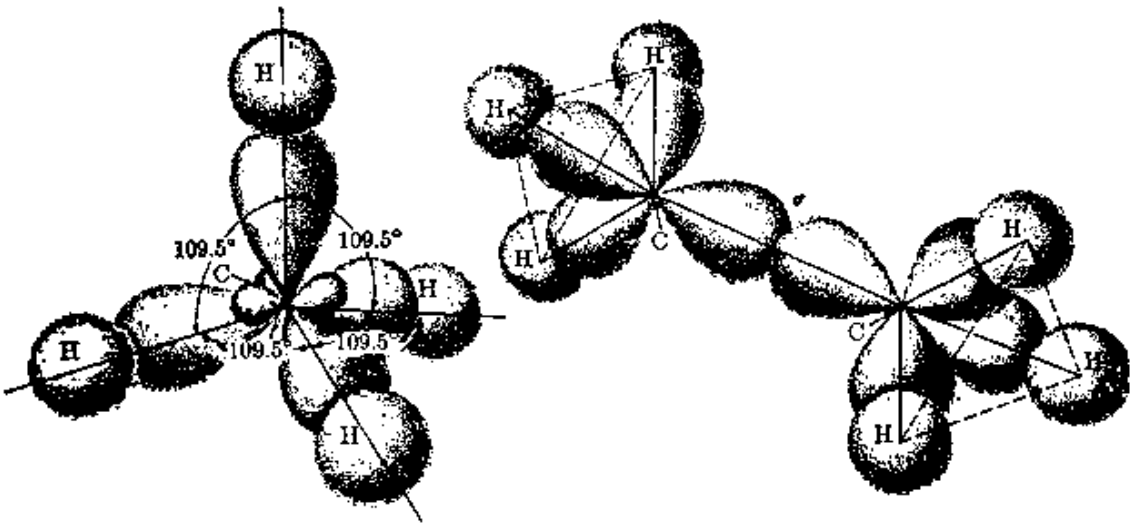
(a) s、p_x、p_y 和 p_z 波函数。　　(b) sp^3 杂化波函数。

图 5-18　由 sp^3 杂化得到的波函数。

现在我们来分析甲烷分子，CH_4．我们断定，当每一个氢原子的 1s 电子与碳的四个 sp^3 杂化波函数的每一个达到最大重叠时，得到最大的键强度．这就形成图 5-19（a）所示的四面体分子．与此类似，乙烷（即$H_3C—CH_3$）分子具有图 5-19（b）所示的结构，在这种分子中，两个杂化 sp^3 波函数的重叠使两个碳原子保持在一起．这叫做 σ 键，因为它和双原子分子中的 σ 轨函数的情况相似。

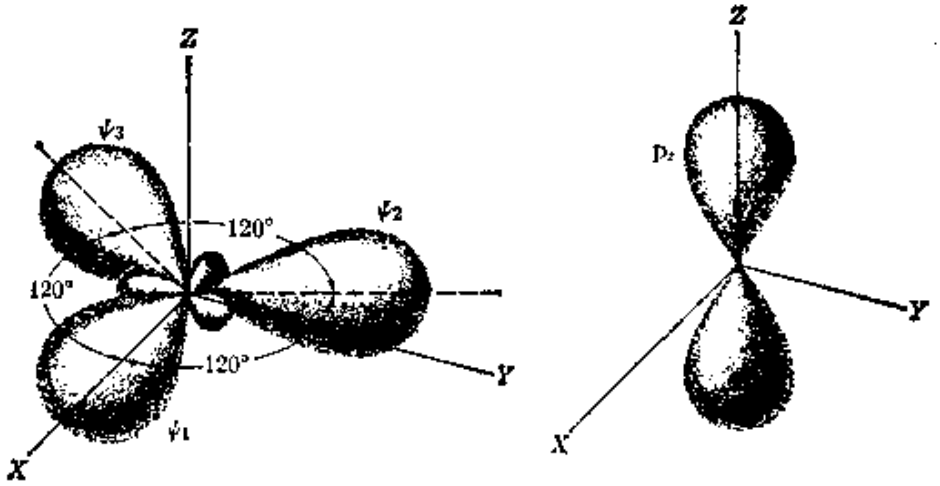
必须认识到，杂化不仅适用于碳，而且适用于任何具有相同电子组态的原子或离子．例如，N^+ 离子的电子排布与碳原子的相同，因而 N^+H_4 基的结构类似于 CH_4 的。

除了 sp^3 杂化之外，还有其他几种杂化可能性，包括角动量值大于 1 的波函数参与杂化．由于 sp^2 和 sp 杂化的重要性，我们将只讨论这两种杂化．在 sp^2 杂化中，s、p_x 和 p_y 波函数组合而在 XY 平面内产生三个波函数 ψ_1，ψ_2，ψ_3，其极大值方向相互构成 120° 角，如图 5-20 所示．用 s 和 p 波函数表示时，这些杂化波函数



(a) (b)

图 5-19 在(a)甲烷和(b)乙烷中，定域的 sp^3 分子轨道键。



(a) sp^2 杂化波函数。 (b) p_z 波函数。

图 5-20 由 sp^2 杂化得到的波函数。

是

$$\psi_1=\frac{1}{\sqrt{3}}(s+\sqrt{2}p_x),$$

$$\psi_2=\frac{1}{\sqrt{3}}\left(s-\frac{1}{\sqrt{2}}p_x+\sqrt{\frac{3}{2}}p_y\right), \qquad (5.10)$$

$$\psi_3=\frac{1}{\sqrt{3}}\left(s-\frac{1}{\sqrt{2}}p_x-\sqrt{\frac{3}{2}}p_y\right).$$

第四个电子占据 p_z 态. 这就是说明诸如图 5-21 所示的乙烯 $H_2C{=}CH_2$ 分子所需要的那种杂化. 碳原子之间的双键起因于每个碳原子有一个 sp^2 杂化波函数与另一个碳原子的沿直线 C—C 重叠(即一个 σ 键),以及 p_z 波函数的重叠(构成一个 π 键);之所以叫做 π 键,是因为它和双原子分子中的 π 轨函数的情况相似.

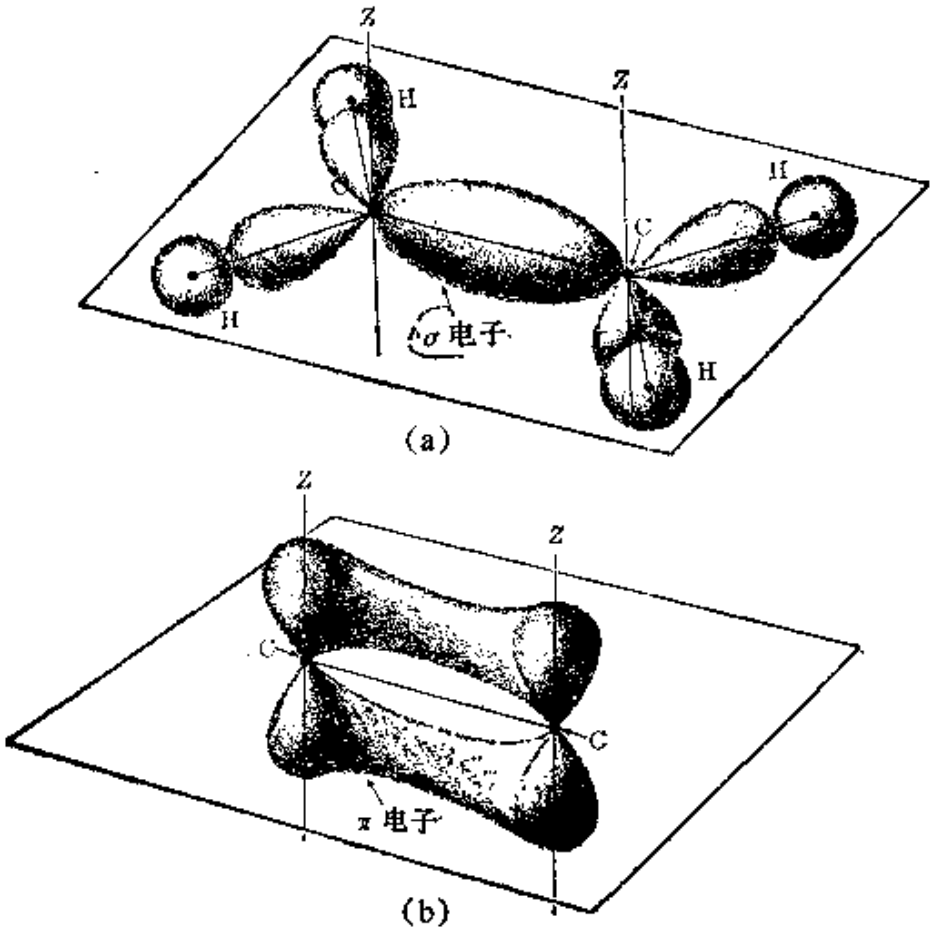


图 5-21 由 sp^2 杂化得到的乙烯中的电子分布:
(a) σ 键, (b) π 键.

氢原子连结在其余的 sp^2 杂化波函数上. 因此,乙烯分子是平面的. 双 $\sigma\pi$ 键有一定的刚性,因而难于使这种分子绕 C—C 轴扭转. 在单键的情况下,例如在乙烷中,不出现这种刚性,这对分子

的性质有些影响. 注意，π 键中重叠的程度比 σ 键中的小得多，因此，π 键对结合能的贡献比 σ 键小得多. 例如，破坏一个单 σ 键需要 6.33 eV 的能量，而把一个双 $\sigma\pi$ 键破裂为一个单 σ 键只需要 3.98 eV.

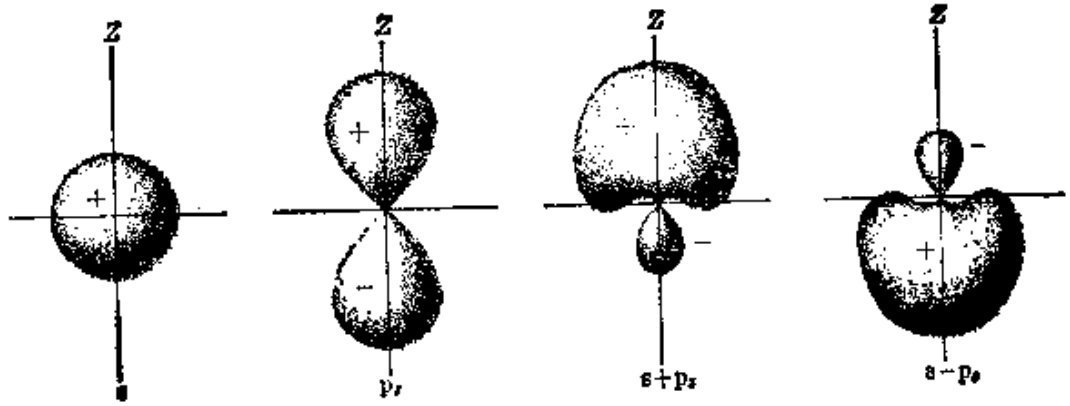


图 5-22　由 sp 杂化得到的波函数.

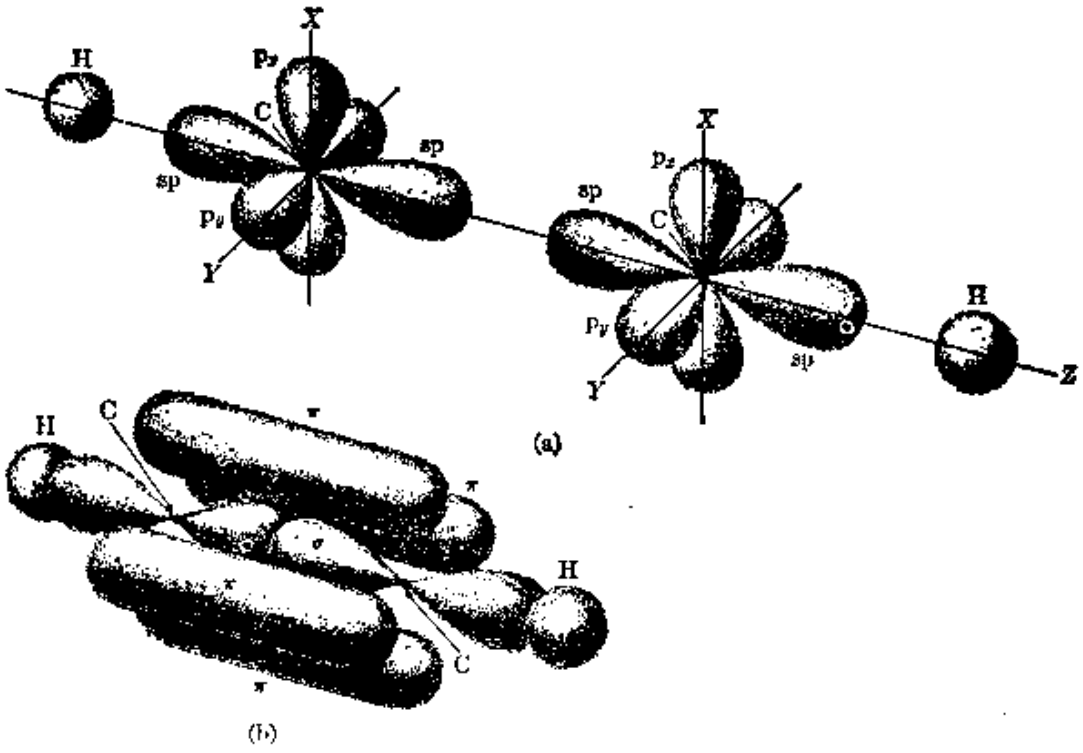


图 5-23　利用 sp 杂化得到的乙炔中的电子分布.
(a) 各原子分开时的波函数；(b) σ 键和 π 键.

用 s 和 p 原子轨函数得到的第三种杂化，叫做 sp 杂化，这种杂化对应于波函数 $s \pm p_z$，这些波函数在 $\pm Z$ 方向上有显著的极大值。这些杂化波函数如图 5-22所示。需要用杂化的 sp 波函数来说明象乙炔($HC{\equiv}CH$)这样一类的分子(图 5-23)。两个碳原子之间的三重键起因于每个碳原子有一个 sp 杂化波函数与另一个碳原子的重叠(即 σ 键)，以及 p_x 和 p_y 波函数的重叠(形成两个 π 键)。氢原子连结在其余的 sp 波函数上。因此，乙炔是一个线型分子。

5.6 共轭分子

我们现在考虑有机化学家称之为共轭的一类化合物，丁二烯(C_4H_6)即其一例。图 5-24 中示出丁二烯的电子结构。链上的碳原子利用 sp^2 杂化波函数通过 σ 键结合起来，氢原子利用其余的 sp^2 波函数与碳原子连结。此外，还有 4 个 p_z 电子，沿碳原子链形成 π 键。在共轭分子中，π 键的行为很特殊。π 成键电子(每个碳原子有一个)，不象 σ 键中的电子那样，被定域在分子的特定区域中，而能或多或少地沿着分子自由移动，如图 5-24(b) 中它们的几率分布所示。因此，π 电子起着很特殊的作用，需要进一步考虑。例如，共轭分子在碳链方向上的电极化率，比饱和烃(它只有定域的 σ 键和 sp^3 波函数)的极化率要大得多。此外，π 电子将一定的刚性引入分子结构中，因此所有的碳原子都在一个平面内。

现在讨论 4 个 π 电子的波函数或分子轨函数。在图 5-25 的底部，概略地示出当所有的碳原子彼此相距很远时，每个 π 成键电子的径向波函数。当这些原子靠得非常近时，如在分子中那样，则可把各原子波函数作适当的线性组合而得到可能的波函数。这种方法与 H_2^+ 和 H_2 情况下所用的相同，不过现在我们有 4 个原子，而不是 2 个。由于分子的对称性，分子轨函数必定相对于分子的中心为对称的或反对称的。在图 5-25 中用 ψ_1、ψ_2、ψ_3 和 ψ_4 表

示 π 电子的 4 个可能的分子波函数，每一个波函数对应于一个不同的能量，这能量随着波函数节点的数目而增加．因此，当碳原子彼此靠近时，这系统的能量分裂为 4 个相距很近的能级，而不象在

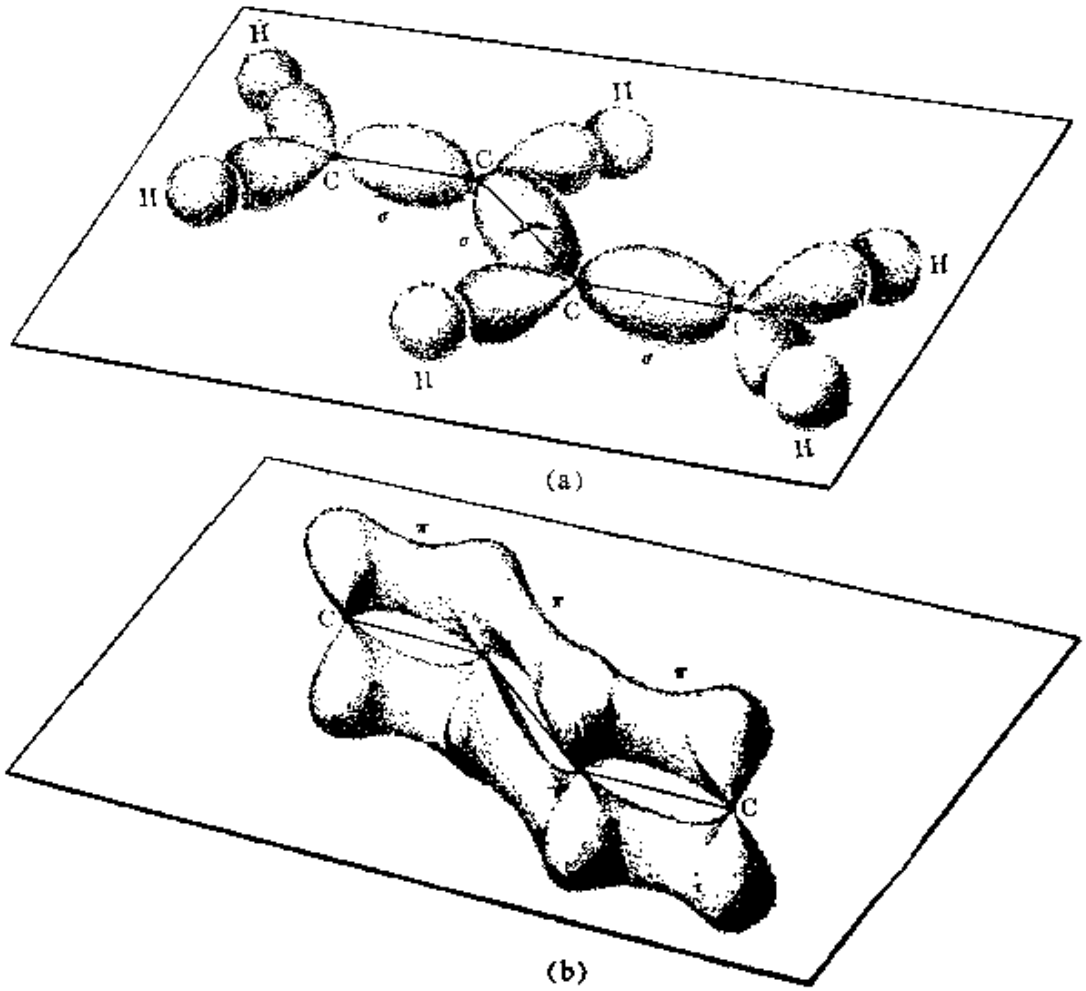


图 5-24　丁二烯中的电子分布．(a) 定域的 σ 键；
(b) 非定域的 π 键．

H_2^+和 H_2 中那样，分裂为 2 个．图 5-26 中定性地画出 4 条能量曲线(作为核间距离的函数)．每个能级能容纳两个自旋相反的电子．例如，在丁二烯的基态中，4 个 π 电子占有对应于 ψ_1 和 ψ_2 的态．与 ψ_3 和 ψ_4 对应的两个邻近态是空的．所得到的电子的几率

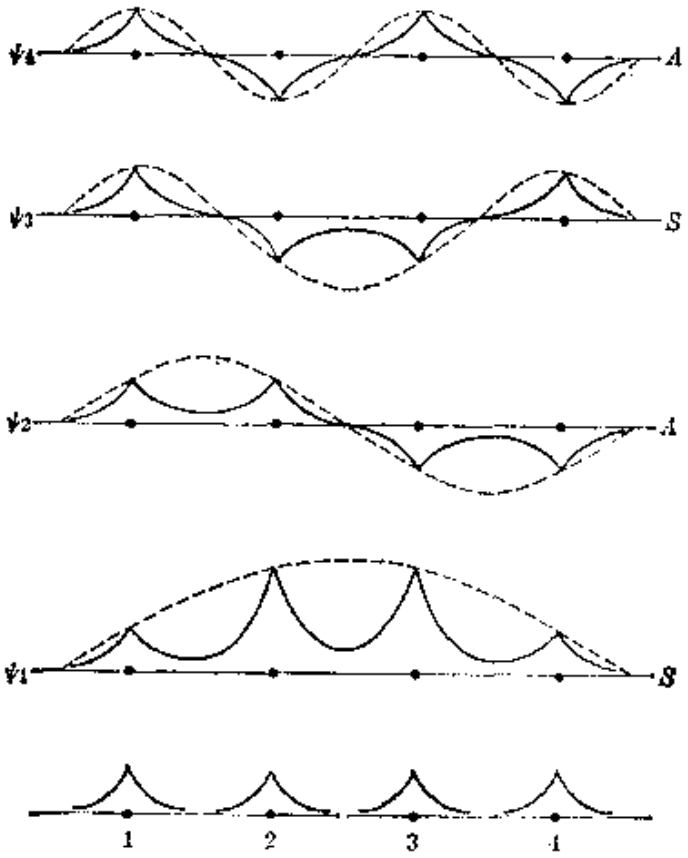


图 5-25　丁二烯中 π 电子的分子轨函数

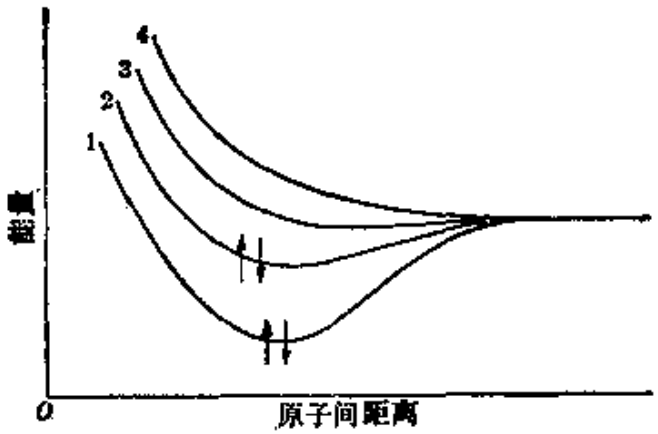


图 5-26　丁二烯中 π 电子的电子势能作为核间距离的函数。

分布，如图 5-27 所示。分子轨函数 ψ_1 对于每一对碳原子都是成键型的，而 ψ_2 只对于 1-2 和 3-4 碳原子对是成键的，对于 2-3 碳原子对则是反键的。因此，总几率分布在分子中心处有一凹陷。这表示碳原子对 2-3 之间键的强度必定小于碳原子对 1-2 和 3-4。实验得到的 2-3 键的长度为 1.46×10^{-10} m，而键 1-2 和 3-4 的长度为 1.35×10^{-10} m。

我们的讨论很容易推广，以包含由 $2n$ 个原子的碳链组成的多烯或共轭化合物；在经典价模型中，这被写作：$\cdots$—C═C—C═C—C═$\cdots$除相邻的碳原子对之间的 σ 键之外，还有 $2n$ 个 π 电子沿分子分布，如图 5-24 中丁二烯的情况。在此情况下，有 $2n$ 个相距很近的资用能级(可容纳 $4n$ 个电子)，但只有 $2n$ 个 π 电子来填充。因此，当这些分子处在基态时，只有下面的一半能级被填充。在这些分子中，由于附近有空的能级，所以用较小的能量就可激发电子的运动。如果有 $4n$ 个 π 电子，则所有的能级都被填充，这时要激发电子的运动，分子必须转变到另一个电子组态；这将需要大得多的能量。各种共轭分子中有许多都吸收可见区的光子，因而具有特征颜色，这个事实可用低能级的存在来说明。

作为最后一个例子，我们将考虑环状共轭分子苯，C_6H_6。碳

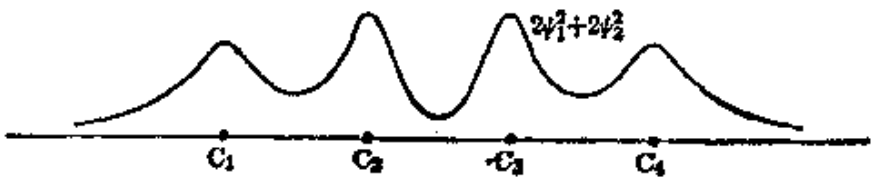


图 5-27　丁二烯中 π 电子的总几率分布。

原子位于正六角形的顶点上，由 σ 键(利用沿每一 C—C 连线的 sp^2 杂化波函数)连结起来，如图 5-28(a) 所示。氢原子连结在每个碳原子的余下的 sp^2 轨函数上。还有 6 个 π 电子(每个碳原子一个)在 p_z 轨函数上(取 Z 轴垂直于分子平面)。这些 π 电子能够

沿着六角形自由地移动，构成一种闭合电流，如图 5-28(b) 所示。这说明了苯和其他环状共轭分子的强抗磁性。π 电子的波函数的分析和能级，与丁二烯的类似，但是，与开碳链相比，闭碳链又引入一些新的特点，对此，我们不拟讨论(见习题 6.20)。

关于分子结构的问题，我们不准备进一步讨论。关于化学键的简要讨论，已足以说明一些比较基本的概念，并使读者预先知道，如果人们把经典的化学价的概念过分刻板地加以运用时，将会出现一些困难。分子的形成是一个涉及电磁相互作用的多粒子问

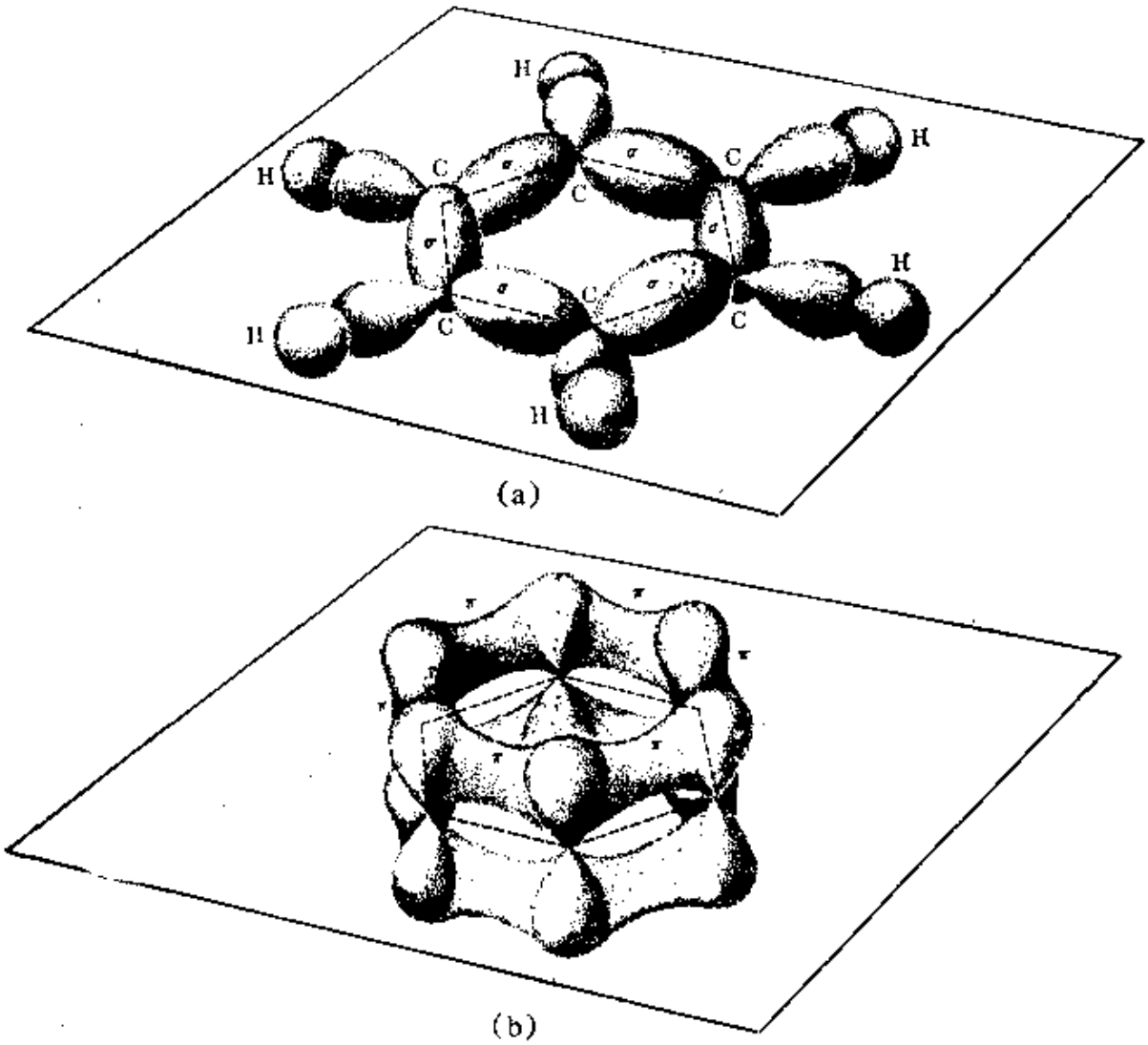


图 5-28　苯的分子轨函数。(a) 定域 σ 键；(b) 非定域的 π 键。

题，这个问题必须根据量子力学的法则来解决。

例题 5.6 估算共轭分子中一个 π 电子的第一激发能。

解：在估算一个 π 电子的激发能时，我们可以认为 π 电子是彼此独立地运动着，而且它们在分子中的运动类似于在一势箱中的运动（见第 2.5 节），此势箱的宽度约为碳链的长度。于是波函数就对应于图 5-25 中的虚线。如果碳链有 $2n$ 个原子，就有 $2n$ 个 π 电子，最后一个被占有的能级对应于方程(2.14)中第 n 个能级。第 n 个与第$(n+1)$个能级之间的能量差，等于第一激发能。于是

$$\Delta E=\frac{\pi^2\hbar^2(n+1)^2}{2ma^2}-\frac{\pi^2\hbar^2n^2}{2ma^2}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(2n+1), \qquad (5.11)$$

式中 a 是 π 电子在其中运动的区域的长度，取为分子的长度加上每一端延伸半个键长。例如，在丁二烯的情况下，a约等于 5.6×10^{-10} m，$n=2$，我们得到 $\Delta E=5.86$ eV，此值对应于一个波长为 2.12×10^{-7} m 的光子。曾观察到，丁二烯对于波长为 2.17×10^{-7} m 的辐射有强烈的吸收。可见，我们的粗略模型与实验相当符合。

5.7 分子转动

因为我们已经讨论了具有固定核的分子中电子的运动，所以，在分子结构的分析中，下一步将研究核的运动。最简单的核运动是，分子好象一个刚体那样，绕其质量中心转动。我们将首先讨论双原子分子的转动。

利用一个与刚体连结的、并由惯量主轴组成的参照系，很容易研究刚体的运动。在双原子分子的情况下(图 5-29)，主轴是连结两个核 N_1 和 N_2 的直线，即 Z_0 轴，和通过质量中心并垂直于它的任何直线。由于电子的质量很小，我们可以将电子所引起的转动惯量忽略不计，因而分子相对于 Z_0 轴的转动惯量等于零。因此，对于绕 Z_0 轴的转动来说，这种分子的角动量也等于零，因而分子的总角动量 $\boldsymbol{L}$ 垂直于分子的轴。设 r_0 为核的平衡间距，μ 是分

子的折合质量，则绕一垂直于 Z_0 并通过分子质量中心的轴的转动惯量为 $I=\mu r_0^2$。在这种情况下，我们可以把分子转动的动能写作 $E_r=L^2/2I$。由于角动量的量子化，我们可以根据方程 (3.15) 写出 $L^2=\hbar^2 l(l+1)$，式中 $l=0,1,2,3,\cdots$(即为正整数)。因而这种分子转动的动能变为

$$E_r=\frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)=Bhcl(l+1), \qquad (5.12)$$

在上式中通常令 $\hbar^2/2I=Bhc$。表 5-3 中列出几种分子的 $\hbar^2/2I$

表 5-3 某些双原子分子的转动和振动常数

分 子	$\hbar^2/2I$, eV	$B=\hbar/4\pi Ic$, cm^{-1}	$\hbar\omega_0$, eV	$\tilde{\nu}_0$, cm^{-1}
H_2	8.0×10^{-3}	60.809	0.543	4395
Cl_2	3.1×10^{-5}	0.244	0.0698	565
N_2	2.48×10^{-4}	2.010	0.292	2360
Li_2	8.3×10^{-4}	0.673	0.0434	351
O_2	1.78×10^{-4}	1.446	0.194	1580
CO	2.38×10^{-4}	1.931	0.268	2170
HF	2.48×10^{-3}	20.94	0.510	4138
HCl	1.31×10^{-3}	10.59	0.369	2990
HBr	1.05×10^{-3}	8.47	0.326	2650
BeF	1.84×10^{-4}	1.488	0.151	1266

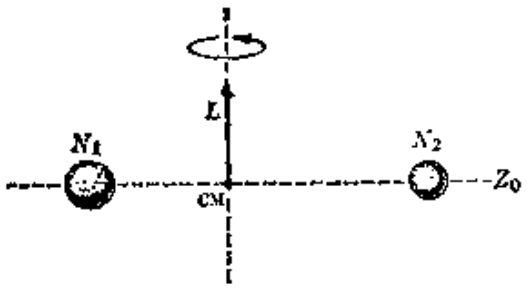


图 5-29 双原子分子绕其质量中心的转动.

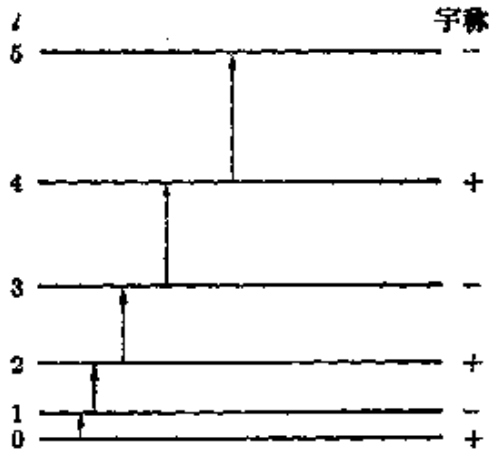


图 5-30 双原子分子的转动能态

和 B 的值，分别以 eV 和 cm^{-1} 的单位．给 l 以相继的值，就能得出这种分子的转动能级(图 5-30)．与 l 和 $l'=(l+1)$ 对应的相邻两能级的间距为

$$\Delta E_r=2\,Bhc(l+1)\,. \tag{5.13}$$

与平移动能（在室温下，它的量级为 $kT\sim\frac{1}{40}$ eV $=2.5\times10^{-2}$eV)

相比较，$\hbar^2/2\,I$ 的值($\sim10^{-4}$eV) 很小，因此，在室温下，有许多分子处于受激转动态．虽然不同的转动能级的相对平衡布居是一个重要问题，但它的分析需用统计方法，因此，我们把它推迟到第 12.5 节．与转动对应的波函数，是第 3.5 节中讨论过的 $Y_{lm_l}(\theta,\phi)$，角 (θ,ϕ) 规定分子轴 Z_0 相对于固定在实验室中的坐标轴 X、Y、Z 的方向．因此，每个能级的宇称为$(-1)^l$，相继的能级具有相反的宇称，因为它们类似于 s、p、d、··· 原子轨函数．对于电偶极辐射，容许跃迁的选择定则为

$$\Delta l=\pm1, \tag{5.14}$$

与原子情况下的选择定则类似．由此可见，可能的跃迁仅仅是相邻能级之间的跃迁．图 5-30 中示出某些对应于吸收的跃迁．当我们利用玻尔定则 $E_2-E_1=h\nu$ 时，转动跃迁中发射和吸收的辐射的频率为

$$\nu=\Delta E/h=2\,Bc(l+1)\text{或}\ \tilde{\nu}=2\,B(l+1), \tag{5.15}$$

式中 l 指这个跃迁中的最低能级的角动量，$\tilde{\nu}$ 是波数，以 cm^{-1} 为单位．因此，双原子分子的转动谱由一系列等间距的谱线组成，间距的大小为

$$\Delta\tilde{\nu}=2\,B\text{cm}^{-1}.$$

通过测量 $\Delta\tilde{\nu}$，能够算出 B，从而求出转动惯量，并由此而算出核间距 r_0．

纯转动谱处于光谱的微波或远红外区．此外，分子必须具有永电偶极矩，它才能显示出纯转动谱．在分子吸收辐射的过程中，

永电偶极矩与入射波的电场相互作用. 在发射辐射的过程中，辐射是偶极矩的转动所引起的. 因此，同核双原子分子(它们不具有永电偶极矩)不显示纯转动谱. 图 5-31 示出 HCl 气体的转动吸收谱. 每个下落对应于一个最大即共振吸收. 能够看出，这些频率是等间距的，与方程(5.15)所给出的理论结果一致.

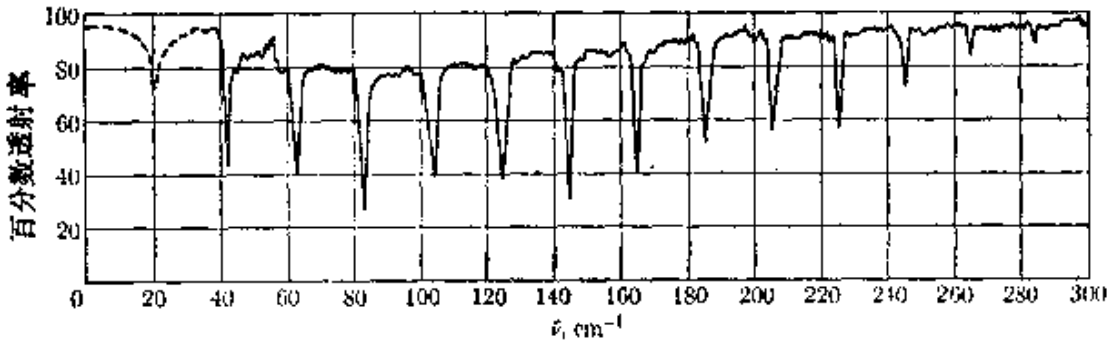


图 5-31 气相 HCl 的转动吸收谱.

方程(5.12)适用于刚性分子的情况. 但是，当转动能增加时，分子由于离心效应而伸长；这引起转动惯量增大，因此必须对方程(5.12)加以修正. 我们的讨论也适用于诸如 CO_2 或 HCN 之类的线性分子的转动谱. 这些分子一般具有较大的转动惯量，与大多数双原子分子相比，它们的转动能级的间距要小得多，因而其转动谱具有较低的频率.

5.8 分子振动

迄今，我们都把分子中的原子核看作相互间是固定的；然而，双原子分子势能曲线的形状(如图 5-6，5-13 和 5-14 所示)表示，分子中的核是在作相对的振荡运动.

我们考虑一个双原子分子，对于一个给定的电子组态，它的势能如图 5-32 所示，r_0 是核之间的平衡距离. 假定核的运动对应于一能量 E，则两个核发生振荡，从经典力学来看，它们之间的距离在 Oa 与 Ob 之间变化.

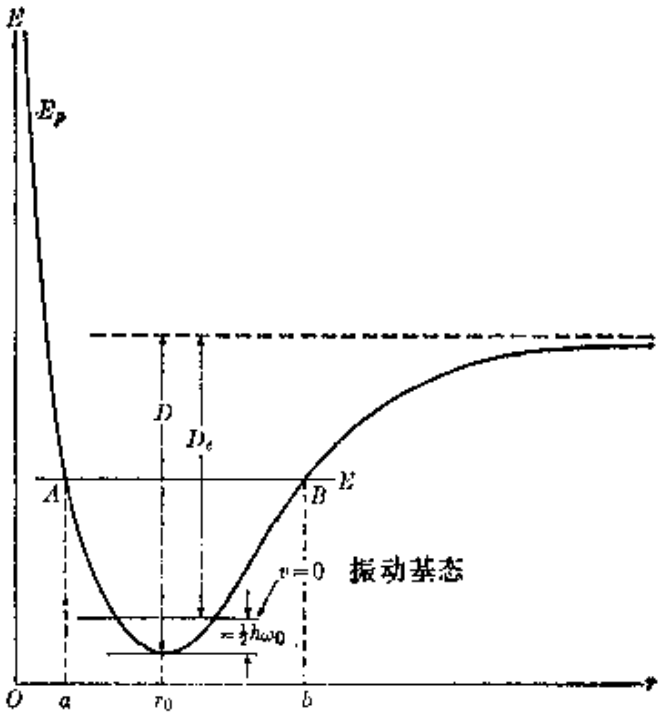


图 5-32　双原子分子中的电子势能.

但是，核的运动必须按照量子力学来描述.如果势能是抛物线$\frac{1}{2}k(r-r_0)^2$所表示的简谐振子的势能，则两个核的相对振荡运动就是简谐的，因而可以应用第2.6节的结果. 振荡的角频率$\omega_0=\sqrt{k/\mu}$，式中μ是分子的折合质量. 在第2.6节中已经证明，振荡运动的能量是量子化的，并由方程(2.21)给出. 因此，双原子分子的振动能级近似地由下式表示：

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0, \tag{5.16}$$

式中$v=0,1,2,3,\cdots$(正整数). 由此可见，分子的振动能级是等间距的(间距为$\hbar\omega_0$)，分子具有零点振动能$\frac{1}{2}\hbar\omega_0$.由于有零点能，双原子分子的离解能为$D_e=D-\frac{1}{2}\hbar\omega_0$，这可从图5-32中看出.

振动能级之间的电偶极跃迁的选择定则，与方程(2.34)相同；

即①

$$\Delta v = \pm 1. \tag{5.17}$$

由于 v 的唯一容许的变化是变到邻近的能级，所以在振动跃迁中吸收或发射的频率，等于固有的经典频率 $\nu_0 = \omega_0/2\pi$. 表 5-3 中列出几种双原子分子的 $\hbar\omega_0$ 和 $\tilde{\nu}_0 = \nu_0/c$ 的值. 大多数双原子分子的振动频率处在光谱的红外区. 双原子分子必须具有永电偶极矩，才能发生振动跃迁(或者发射，或者吸收). 因此，同核分子，例如 H_2 或 N_2，由于不具有永电偶极矩，所以它们不显示纯振动跃迁，因而它们不具有红外光谱. 但是，有极分子，例如 HCl，则显示出强的振动跃迁.

把方程(5.12)和(5.16)结合起来，就能够表示转动和振动两

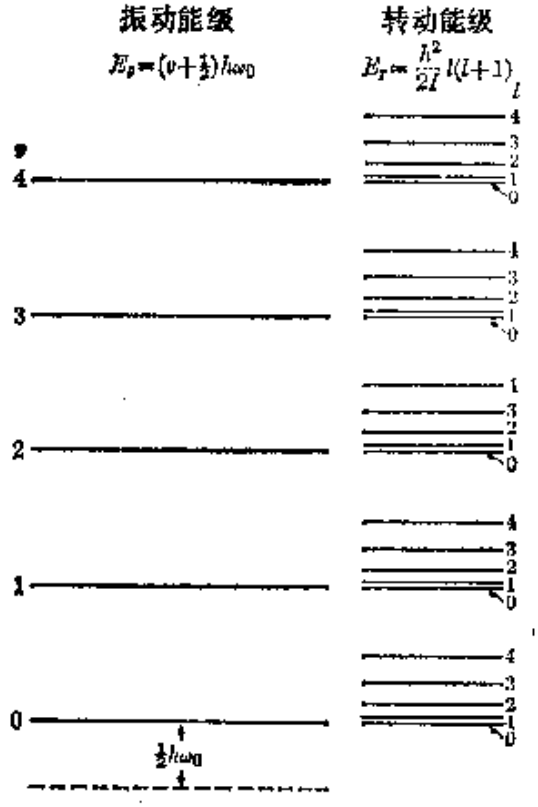


图 5-33 双原子分子的振动能级和转动能级.

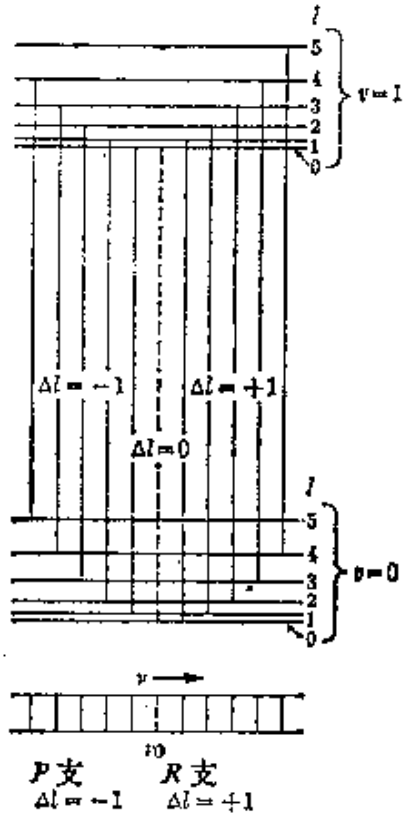


图 5-34 双原子分子中的振动-转动跃迁.

① 这个选择定则不是严格的，因为图 5-32 所示的势能，不是谐振子的势能，因而较高的 Δv 值也是可能的，不过几率较小.

者所引起的分子能量，于是我们有

$$E=E_v+E_r=\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0+\frac{\hbar^2}{2I}l(l+1). \qquad (5.18)$$

一般地讲，$\hbar^2/2I$（$\sim10^{-4}$eV）比 $\hbar\omega_0$（$\sim10^{-1}$eV）要小得多，因此我们可以说，每一个振动能级都和几个转动能对应着，如图 5-33 所示．当属于两个相邻振动能级的两个转动能级之间发生跃迁时，选择定则为 $\Delta v=\pm1$ 和 $\Delta l=\pm1$，我们得到转动-振动光谱．它包含一系列谱线，其频率由下式给出：

$$\nu_{v,r}=\nu_0\pm2\,Bc(l+1)$$

或

$$\tilde{\nu}_{v,r}=\tilde{\nu}_0\pm2\,B(l+1), \qquad l=0,1,2,\cdots \qquad (5.19)$$

式中 l 指下面的转动能级，B 的定义见第 5.7 节．这些频率是等间距地分布在中心频率 ν_0 的两侧，相邻频率的间距为 $2\,Bc$．在光谱中观察不到频率为 ν_0 的谱线，因为它要求发生 $\Delta l=0$ 的跃迁，而这种跃迁是禁戒的．图 5-34 中示出与 $v=1\to v=0$ 的振动跃迁相联系的、可能的转动跃迁．$\Delta l=+1$ 的那些谱线，叫做光谱的 R 支，$\Delta l=-1$ 的那些谱线，叫做 P 支．不同的发射和吸收跃迁的强度，取决于初能级的布居，而后者又取决于物质的温度．关于这个课题，将在第 12.5 节中讨论．

图 5-35 中示出 HCl 的振动-转动谱．因为 ν_0 和 I 都与分子的质量有关系，所以含有不同的同位素（例如 $H^{35}Cl$ 和 $H^{37}Cl$）的分子，其光谱稍有位移．这可从图上清楚地看出来．

我们的理论可以用下述方法使之更加精确．图 5-32 中的势能曲线，并不对应于简谐振子的势能曲线，因而振荡是非谐的．为了适当地描述振动能，方程(5.18)中必须再加上一些项．此外，由于势能曲线的这种形状，当振动能改变时，核的平衡间距也随之改变．这会引起转动惯量（从而转动能）发生变化．这是一种振动-转动相互作用效应．所有这些修正项，通常都是按经验的方法，通

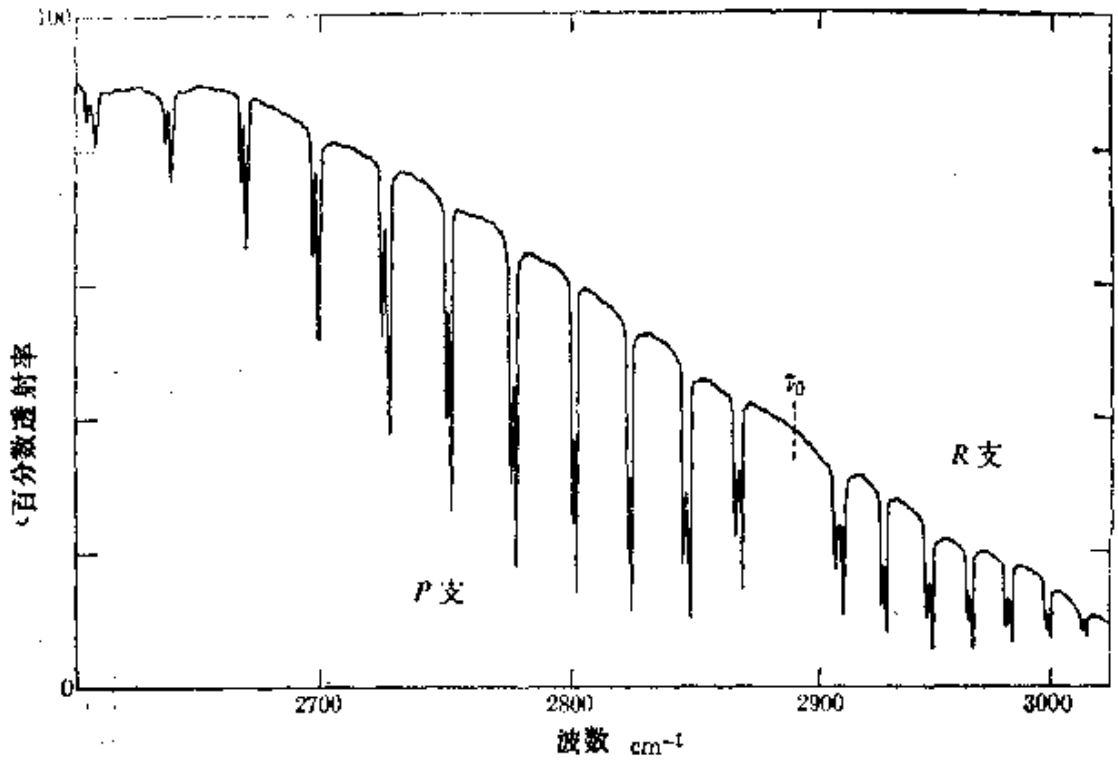


图 5-35 HCl 的振动-转动吸收谱. 主下降是 $H^{35}Cl$ 所引起的,较小的下降是 $H^{37}Cl$ 所引起的.

过分析分子的光谱而得到的.

多原子分子的光谱更复杂. 这些光谱是用分子的简正振动来分析的. 在简正振动中,所有的核都以恒定的周相关系而振动. 不同的简正振动模一般对应于不同的振动频率. 但是,对称性可能使某些频率相等,即简并. 图 5-36 中示出两种简单分子的简正振动,CO_2 是线性分子,H_2O 是平面分子. 为使一个频率能在振动(即红外)光谱中出现,相应的简正振动必须能够在分子中感生一振荡的电偶极子. 作为例子,我们考虑对称的 CO_2 分子,它不具有永电偶极矩. 振荡 ω_1 保持分子的对称性,并不感生电偶极矩;因此,这个振动模不出现在光谱中. 另一方面,ω_3 感生一个平行于分子轴的偶极矩,ω_2 感生一个垂直于分子轴的偶极矩;因此,这两个模出现于光谱中. 顺便提一下,ω_2 是双重简并的,因为它包含两个振动模:一个如图中所示,在另一个模中原子垂直于纸面的振动.

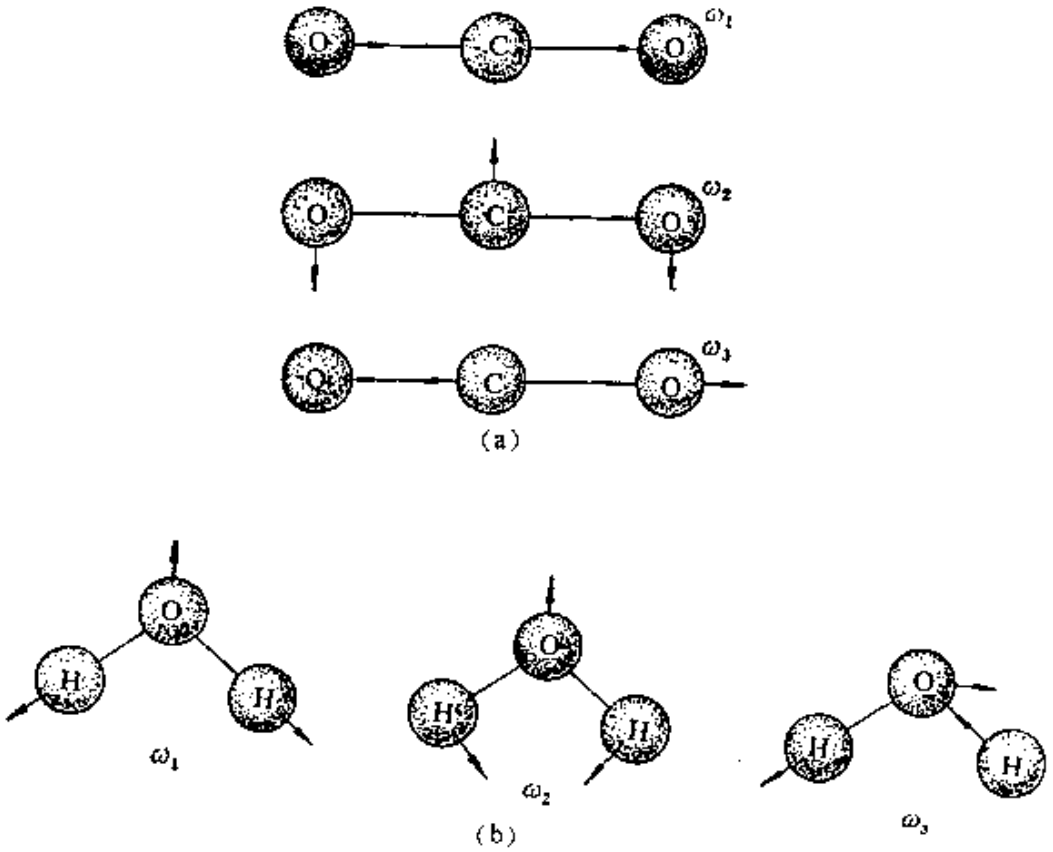


图 5-36　多原子分子的简正振动.(a)CO_2:$\omega_1=1337cm^{-1}$, $\omega_2=667cm^{-1}$, $\omega_3=2349cm^{-1}$;(b) H_2O, $\omega_1=3657cm^{-1}$, $\omega_2=1595cm^{-1}$, $\omega_3=3756\ cm^{-1}$.

由此可见,多原子分子具有若干组振动能级. 图 5-37 中示出 H_2O 分子的几个振动能级组. 其中每一个振动能级都和相应的转动能级联系着,从而使得光谱十分复杂. 转动-振动光谱的分析,能够提供有关分子的尺寸、形状、离解能等等的重要数据.

一个重要的过程,叫做喇曼效应[取自印度物理学家 C. V. Raman(1888-1970)的名字],是和分子的振动与转动相联系的,虽然它实质上是一种散射过程. 假定我们用频率为 ν 的单色辐射照射一气体样品. 如果我们在和入射方向成直角的方向上观察散射辐射,我们发现在这种辐射中,除了原来的亦即入射的辐射频率 ν(这是相干即瑞利散射)之外,还包含频率为 $\nu\pm\nu_n$ 的辐射(ν_n 是这种分子的振动光谱中的一个频率). 这叫做喇曼散射. 喇曼散射

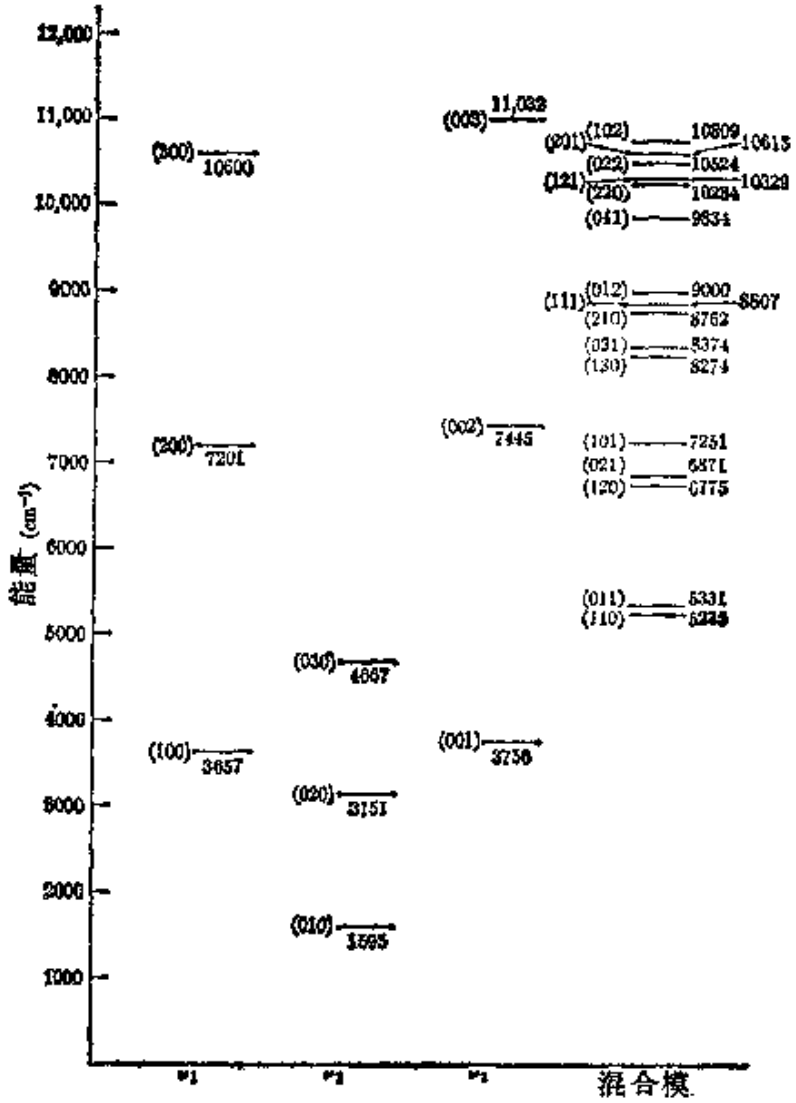


图 5-37　气相 H_2O 的振动能级. 能量单位为 cm^{-1}. 括号内的数字对应于振动模($n_1n_2n_3$).

可以说明如下：设一分子起初处于振动态 v(见图 5-38). 当这个分子吸收频率为 ν 的辐射时，它可能进入一受激态. 如果这受激态不是一个定态，则这被吸收的能量立即被再辐射出来. 这个分子可以回到初态，而发射出和入射光具有相同频率的辐射；这是瑞利散射. 这分子也可以回到另一个振动能级，根据选择定则 $\Delta v = \pm 1$，这个能级必须是初能级之上或之下最邻近的；这是喇曼散射. 因此，发射出的辐射含有频率 $\nu + \nu_v$ 和 $\nu - \nu_v$. 频率为 $\nu - \nu_v$ 的谱线，叫做斯托克斯线，频率为 $\nu + \nu_v$ 的谱线，叫做反斯托克斯线. 也

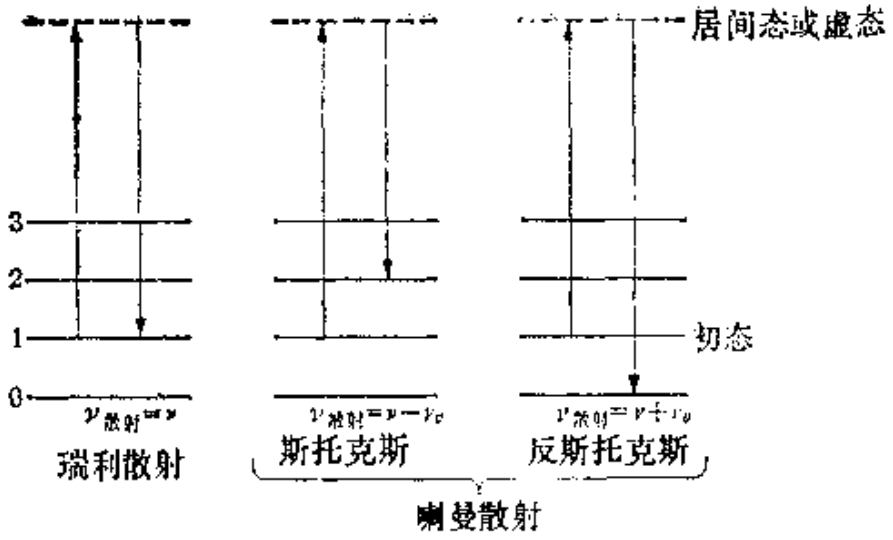


图 5-38 瑞利和喇曼散射.

曾在转动光谱中观察到喇曼效应.在这种情况下,选择定则为 $\Delta l=0,\pm 2$.

例题 5.7 双原子分子的莫尔斯势(例题 5.3)中的常数与振动频率之间的关系.

解:已知 $E_p=D[1-e^{-a(r-r_0)}]^2$,我们可以利用表达式

$$e^{-x}=1-x+\frac{1}{2}x^2-\frac{1}{6}x^3+\cdots$$

并且只保留前三项;当 x 很小时,这种近似是成立的. 令 $x=a(r-r_0)$,我们有

$$E_p=D[a(r-r_0)-\frac{1}{2}a^2(r-r_0)^2+\cdots]^2$$

$$=Da^2(r-r_0)^2-Da^3(r-r_0)^3+\cdots \qquad (5.20)$$

如果是谐振荡,则我们应该有 $E_p=\frac{1}{2}k(r-r_0)^2$. 可见,方程(5.20)中第一项是谐势能,因而我们可以写出 $\frac{1}{2}k=Da^2$. 由于 $\omega_0=\sqrt{k/\mu}$,所以我们有

$$a^2=\mu\omega_0^2/2\,D,$$

上式给出常数 a 与已知的分子常数之间的关系. 第二项是非谐势能,它对方

程(5.16)所给出的振动能提供附加的项。例如，能够证明，在一级近似下，振动能可以写作下列形式

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0-\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 x_e\hbar\omega_0$$

式中 $x_e=\hbar\omega_0/4D_e$。

5.9 分子中的电子跃迁

一个给定的分子可以有若干个电子组态或定态。为简单起见，我们考虑一个双原子分子；对于每一个电子态，对应着一个势能，类似于图 5-7 所示的 H_2^+ 的电子态。在受激电子态中，两个核的平衡距离一般不同于基态的平衡距离。图 5-39 中示出两条这样的势能曲线。这些势能曲线的间距约为 1 至 10 eV。因此，当一个分子经受一电子跃迁，从一个电子组态跳到另一个时，所涉及的辐射处于光谱的可见或紫外区。

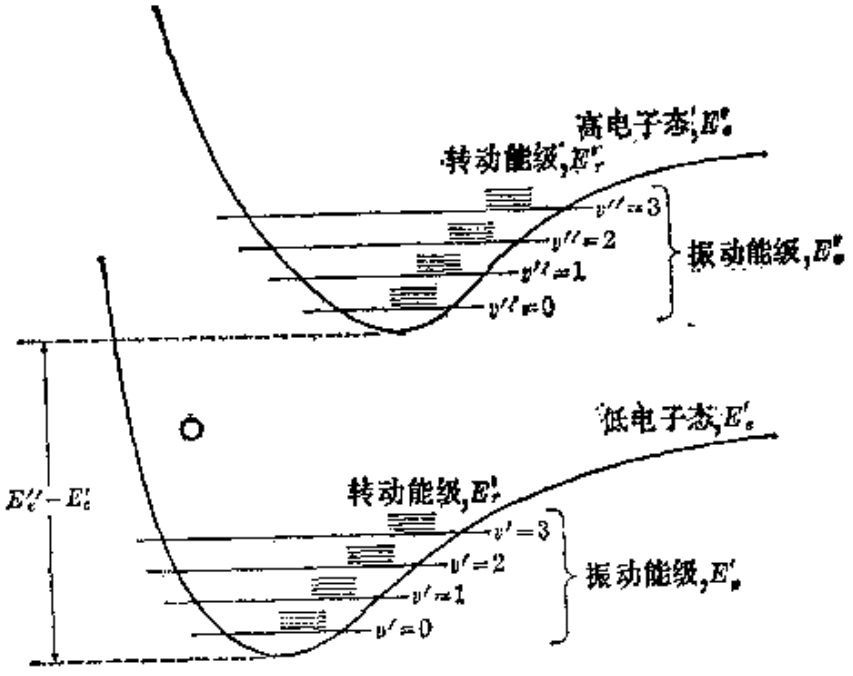


图 5-39 与两个电子态联系着的振动能级和转动能级。

对于一个给定的电子态，对应着许多个振动态；对于每一个振动态，对应着若干个转动态。作为一级近似，我们可以把分子

的能量写成下列形式：

$$E=E_e+E_v+E_r=E_e+\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0+\frac{\hbar^2}{2I}l(l+1),\quad(5.21)$$

式中 E_e 指的是在势能曲线的极小值处的电子能量(见图 5-39)。在一电子跃迁中，所有三种能量都可以改变。两个电子态的频率 ω_0 和转动惯量 I 一般是不同的。因此，我们必须把电子跃迁中的能量变化写作

$$\Delta E=E''-E'=\Delta E_e+\Delta E_v+\Delta E_r$$

式中 $\Delta E_e=E''_e-E'_e$ 是电子能量的变化，等于两个电子态的极小值的能量差，而

$$\Delta E_v=E''_v-E'_v=\left(v''+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega''_0-\left(v'+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega'_0$$

是振动能量的变化，

$$\Delta E_r=E_r''-E_r'=\frac{\hbar^2}{2I''}l''(l''+1)-\frac{\hbar^2}{2I'}l'(l'+1)$$

是转动能量的变化。加双撇的项对应于较高电子能量的态，加单撇的项对应于较低电子能量的态。因此，在电子跃迁中发射或吸收的辐射的频率等于三项之和：

$$\nu=\frac{\Delta E}{h}=\nu_e+\nu_v(v'',v')+\nu_r(l'',l'),$$

式中 $\nu_e=\Delta E_e/h$ 起因于电子能量的变化，$\nu_v(v'',v')$ 和 $\nu_r(l'',l')$ 分别对应于振动能量和转动能量的变化。频率 ν_e 最大。对于一个给定的电子跃迁，光谱包含一系列的带；每个带对应于 v'' 和 v' 的给定值，以及 l'' 和 l' 的所有可能的值。

为了确定 (v'',v') 和 (l'',l') 的可能的值，我们需要选择定则。当我们考虑电偶极跃迁时，转动选择定则是

$$\Delta l=0,\pm1,\qquad \text{不发生 } l''=0\leftrightarrow l'=0.$$

注意，现在 $\Delta l=0$ 是容许的，因为在这跃迁中分子的组态改变，不象在以前的情况下那样要考虑宇称。但是，跃迁 $l'=0\leftrightarrow l''=0$ 是

禁戒的，这是因为，如果这个跃迁是容许的，就不可能满足角动量守恒原理，因为发射或吸收的辐射带有一个单位的角动量。

另一选择定则是：在这个跃迁涉及的两个电子态中，分子的自旋必须相同，即 $\Delta S=0$。这个选择定则是由于下列事实：这个跃迁涉及的、与自旋有关的力，并不强到足以改变电子自旋的耦合；但是，这个选择定则不是严格遵守的。

振动选择定则就更复杂一些。注意，一个电子跃迁是在约 10^{-16} 秒的时间内发生，而核振荡运动的周期约为 10^{-13} 秒，即比电子跃迁的时间长一千倍。因此，在电子跃迁的过程中，核间距基本上保持不变。这表示，在跃迁时，在图 5-39 中连结核的初、末位置的直线，必定是竖直的。另一方面，最有利的跃迁，必定是最容易把核运动调整到新的电子条件的那些跃迁。按照经典力学，当跃迁时初、末两个态中的相对核速度相同时，发生最有利的振动跃迁。由于在经典振荡的端点，核速度等于零，所以，当核处于它们振荡的一端，而且初、末态的核间距相同时，发生最可几跃迁。按照量子力学的语言，我们可以说，最可几跃迁是这样一些跃迁，它们的振动波函数在跃迁的时候经受最小的畸变。由于振动波函数在经典振荡的端点处非常相似（见图 2-19），所以我们用量子力学模型得到的结论，和我们用经典模型得到的相同。

例如，我们参考图 5-40，并假定一个分子开始时处于电子态 C' 的振动态 $v'=5$，它经历一个吸收跃迁而达到电子态 C''。在经典振荡的端点处画竖直线 a 和 b，并延长它们使之与曲线 C'' 相交，就得到最可几的末振动态。直线 a 到达 $v''=1$ 附近，产生一个跃迁 $v'=5\rightarrow v''=1$。直线 b 到达离解能的上方，这将引起分子的离解。当这跃迁涉及最低的振动态时（v' 或 $v''=0$），应通过振荡的中心画竖直线，如 c 和 d；在我们这个例子中，这导致下列跃迁：

$$v'=0\rightarrow v''=4$$

和

$$v'=2\to v''=0.$$

这样作的理由是，一个振子的基态波函数的极大值，出现在中心（见图 2-19）。我们讨论了吸收跃迁，同样的推理也适用于发射跃迁。因此，与电子跃迁相联系的振动跃迁，并不遵守选择定则 $\Delta v=\pm 1$，v 可以改变几个单位。

我们已说明了确定一电子跃迁中振动跃迁的定则。这个定则叫做夫兰克-康登原理。J. 夫兰克首先按经典力学表述了这个原理；大约在 1926 年，E. U. 康登又根据量子力学重新表述了这一原理。

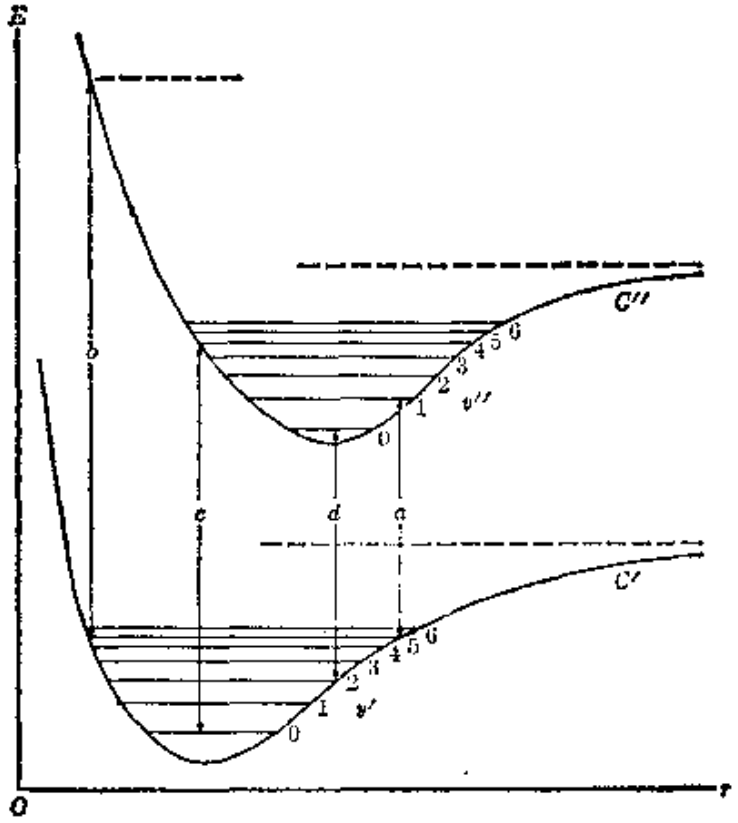


图 5-40　夫兰克-康登原理容许的电子跃迁。

5.10 结 束 语

在关于分子结构的讨论中，我们只考虑了最重要的一些方面。还有许多细节，我们没有提到。例如，核自旋对分子能级的影

响。在最简单的分子 H_2^+ 和 H_2 中，两个质子的自旋可以平行，也可以反平行，结果形成正氢和仲氢。

分子的对称性在确定可能的简正振动和容许跃迁方面起着很重要的作用，但是，分子对称性的讨论超出了本书的水平。

多原子分子的光谱可能十分复杂，以致不可能象我们在第5.9节中对双原子分子的光谱那样，对它们进行分类。但是，这种复杂性有一个很大的用途，因为它使我们能够通过观察某种化合物的光谱来鉴定它。另一方面，某些原子团显示出清晰的电子和振动光谱。观察相应的频率，就能确定分子中这种原子团的存在。

最后，我们可以说，确定分子结构的最有力的工具之一，是分子光谱的分析。

参 考 文 献

1. "The Force Between Molecules," B. Derjaguin, *Sci. Am.*, July 1960, page 47
2. "Some Aspects of Molecular Physics," J. Levelt, *Am. J. Phys.* 28, 192 (1960)
3. "Chemistry of the Noble Gases,"H. Selig, J. Malm,and H.Claassen, *Sci. Am.*, May 1964, page 66
4. "The Zeeman Effect in Molecules," C. Quade, *Am. J. Phys.* 32, 634 (1964)
5. *The Scientific Endeavor*. New York:Rockefeller Institute Press, 1965; "The Architecture of Molecules," by L. Pauling
6. *Symmetry in Chemistry*, P. Dorain. Reading, Mass.:Addison-Wesley, 1965
7. *The Structure of Molecules*, G. Barrow. New York:Benjamin, 1964
8. *Electrons and the Covalent Bond*, H. Gray. New York: Benjamin, 1965
9. *Elements of Wave Mechanics*, N. Mott. Cambridge, England: Cambridge University Press, 1962, Chapter 5, Sections 2.3, 3, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, and 4.6
10. *Structure of Matter*, W. Finkelnburg. New York:Academic Press, 1964, Chapter 4, Section 7; Chapter 6

11. *Quantum Theory of Matter*, J. Slater. New York: McGraw-Hill, 1951, Chapters 8 and 9
12. *Elementary Introduction to Molecular Spectra*, B. Bak. New York: Interscience, 1960
13. *Chemical Binding and Structure*, J. Spice. New York: Macmillan, 1964
14. *Wave Mechanics and Valency*, J. Linnett. London: Methuen, 1960
15. *The Chemical Bond*, third edition, L. Pauling. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press, 1967

习　题

5.1　相对于基态氢和无限远处的 H^+ 组成的系统而言，H_2^+ 的基态能量为 −2.65 eV. 试计算：(a) H_2^+ 相对于间距无限远的系统

$$H^+ + H^+ + e$$

的能量；(b) 间距无限远的系统 $H_2^+ + e$，相对于也是间距无限远的系统 H + H (两个氢原子都处于基态)的能量；(c) 设 H_2 分子离解为两个处于基态的氢原子的离解能为 4.48 eV，试计算 H_2 的电离能. 将(c)的结果同原子氢的电离能相比较.

5.2　计算两个核的库仑推斥对处于基态的 H_2^+ 的能量的贡献. 计算电子和核的相互作用所引起的能量. [提示：利用前题的数据并记得 H_2^+ 中核的平衡间距为 1.06 Å.]

5.3　离解能和电离能往往用 kcal·mol^{-1} 表示. 试证明：1 kcal·mol^{-1} 等于 4.338×10^{-2} eV. 用 kcal·mol^{-1} 表示 H_2 的离解能.

5.4　说明为什么 H_2^+ 的键长为 1.06 Å，而 H_2 的键长 (等于 0.74 Å) 较短. 也说明为什么 H_2 的离解能(103.2 kcal·mol^{-1})小于 H_2^+ 的离解能(61.06 kcal·mol^{-1})的两倍.

5.5　说明，为什么 H_2^- 离子不如 He_2^+ 离子稳定，设二者具有相同的电子组态. 哪一种离子应该有较大的核间距离？

5.6　求 Li_2 相对于系统 $2Li^+ + 2e$(4 个粒子都相距无限远)的能量. 锂的电离能为 5.39 eV. 计算在平衡间距 2.67 Å 处，Li^+ 离子的库仑推斥能. 然后计算两个价电子的能量.

5.7　讨论(a)Al_2，(b)S_2 和(c)Cl_2 的电子组态和键结构. 写出每一种情

况下基态项的符号.

5.8 讨论 NO 分子的电子组态和键结构. 与 N_2 分子比较, 确定哪一种分子比较稳定.

5.9 写出下列异核双原子分子的电子组态:(a) LiH,(b) CN,(c) SO,(d) ClF 和 (e) HI. 试确定这些分子是否极性的. 如果是极性分子,试鉴定分子的哪一端是正的,哪一端是负的.

5.10 试计算当 AlCl 和 AlBr 离解为中性原子时所放出的能量. 这些分子的平衡间距分别为 2.13 Å和 2.30 Å. 实验值分别为 71.5 kcal·mol^{-1}和 55.3 kcal·mol^{-1}. [提示:参看例题 5.5 中关于 NaCl 的类似计算.]

5.11 当一个氢原子俘获一个电子而变为 H^-时,放出的能量等于 0.749 eV. 锂的电离能是 5.39 eV. 计算 LiH 的离解能, 假定核的平衡间距为 1.60 Å.

5.12 离子键中势能的一个可接受的经验表达式是

$$E_p = -\nu^2 e^2/(4\pi\epsilon_0 r) + be^{-3.8\times10^{10}r}$$

式中 ν 是离子的电荷, b 是一个可根据离解能的实验值确定的常数. 试求 KCl 的 b 值,假定这种分子的平衡间距为 2.79×10^{-10}m. 画出势能曲线. 求出 KCl 离解为 K^+ 和 Cl^- 的离解能. 计算 KCl 离解为中性原子所需的能量.

5.13 计算离子键中两个离子的势能的一个相当精确的经验表达式是

$$E_p(r) = -\nu^2 e^2/(4\pi\epsilon_0 r) + be^{-ar} - d/r^6$$

式中 ν 是离子的电荷, a、b 和 d 是由实验求出的常数. 对于 LiF, 这些常数是:$a=3.25$ Å^{-1}, $b=895$ eV, $d=2.68$ eVÅ^6. 试求把一个 LiF 分子离解为两个离子所需的能量. (LiF 的键长为 1.54 Å.) 计算把它离解为两个中性原子所需的能量. Li 的电离势是 5.39 eV,氟的电子亲合势为 3.45 eV.

5.14 试证明波函数

$$\psi = N(s + \alpha p_x + \beta p_y + \gamma p_z)$$

的极大值是沿矢量 $\boldsymbol{a} = \boldsymbol{a}_x\alpha + \boldsymbol{a}_y\beta + \boldsymbol{a}_z\gamma$ 的方向,它的极小值沿相反的方向. 因此,与矢量 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{a}'$ 对应的两个杂化波函数的极大值的方向所成的角,与 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{a}'$ 所成的角相同. 写出第 5.5 节中讲过的每一个 sp^3 和 sp^2 杂化波函数的

矢量$\boldsymbol{a}$. 证明，在sp^3的情况下，这些矢量指向一个四面体的顶点，构成109°28′的角；在sp^2的情况下，这些矢量在XY平面内，构成120°的角。[提示：注意，矢量$a_x p_x + a_y p_y + a_z p_z$与$r$成正比.]

5.15 证明四个sp^3杂化波函数是正交的. 对于sp^2杂化波函数也证明这一点.

5.16 讨论(a) C_3H_8,(b) C_3H_6,(c) C_3H_4中的键结构.

5.17 分析下列分子的键结构：(a) CO_2,(b) CS_2, (c) CSTe, (d) C_3, (e) $CdCl_2$,(f) OCl_2,(g) ONCl,(h) $SnCl_2$,(i) S_3^{2-},(j) CN_2^{2-}. 指出哪些分子是线性的，哪些分子是弯曲的.

5.18 分析下列分子的键结构：(a) AsH_3, (b) SbF_3, (c) BO_3^{3-}, (d) OH_3^+,(e) PCl_3,(f) SeO_3^{2-},(g) BrO_3^-,(h) SiF_4,(i) PF_3. 指出哪些分子是平面的，哪些分子是棱锥形的.

5.19 分析BH_3和BH_4^-的键结构，指出这些分子是平面的还是棱锥形的.

5.20 分别利用氧和氮原子的sp^3杂化波函数来讨论H_2O和NH_3分子. 你认为本题对这些分子的描述，比课文中讲的更好吗？

5.21 分析CH_3^-和H_3O^+的键结构.

5.22 讨论H_2CO分子的键结构. 这分子是平面的？

5.23 H_2O的电偶极矩是6.2×10^{-30} m·C. 试求与每个键O—H对应的偶极矩. 假定O—H的键长是0.958 Å，试求氢的电子有几分之几转移到氧原子.

5.24 共轭分子CH_3—$(CH{=}CH)_4CH_3$的有效总长度为9.8 Å. 画出π电子占有的能级. 试求当最高的π电子之一被激发时，被吸收的光子的能量和波长.

5.25 β胡萝卜素分子是一个具有22个π电子的共轭分子. 已经观察到这种分子对4510 Å的辐射显示出强烈的吸收. 估算这种分子的总长度.

5.26 证明，双原子分子绕垂直于两个核所定的直线并通过质心的轴的转动惯量为$I=\mu r_0^2$，式中μ是分子的折合质量，r_0是核间距离.

5.27 $^{35}Cl^{19}F$的纯转动谱中相邻谱线的频率差为1.12×10^{10}Hz. 试求这种分子的原子间距离.

5.28 (a) 当一个$^{200}Hg^{35}Cl$分子($r_0=2.23$ Å)吸收光子而作转动跃迁

$l=0\to l=1$ 和 $l=1\to l=2$ 时，计算所吸收光子的能量和波长。(b) 这些谱线处在电磁波谱的哪个区域？

5.29 假定 $H^{35}Cl$ 和 $H^{37}Cl$ 分子中的平衡间距相同，并等于 1.27 Å。对于每一种分子，试计算(a) 转动能级的常数 B，(b) 前两个受激转动能级的能量，(c) 与跃迁 $l=0\to l=1$ 和 $l=1\to l=2$ 对应的频率和波长，(d) 相继谱线的频率差。将所得结果与图 5-31 比较。

5.30 计算 CO 和 CO_2 中前三个转动态的能量。确定在这些能级之间跃迁时所吸收光子的波长。

5.31 具有两个相等的主转动惯量的分子，其转动能级由下式给出：

$$E_{转动}=\frac{1}{2I_1}L^2+\frac{1}{2}\left(\frac{1}{I_2}-\frac{1}{I_1}\right)L_z^2$$

式中 I_1 对应于 X 和 Y 轴，I_2 对应于 Z 轴，并且

$$L^2=l(l+1)\hbar^2,\ L_z=m\hbar$$

利用这个方程，估计具有(a) $I_2=0.8\,I_1$，(b) $I_2=1.2\,I_1$ 的分子的转动能级的相对位置。以 $\hbar^2/2\,I_1$ 为单位，画出能级图。

5.32 双原子分子不是严格刚性的；由于离心效应，核间距离随着分子角动量的增加而增大。(a) 与方程(5.12)所给出的值相比较，这种分子伸长对能级有何影响？(b) 转动能的一个经验表达式是

$$E_{转动}=(\hbar^2/2\,I)\{l(l+1)-\delta[l(l+1)]^2\}$$

式中 δ 是伸长常数。求出这些转动能级之间的跃迁所引起的频率的表达式。与方程(5.15)加以比较，看看在图(5-31)中能否认出伸长效应。

5.33 质量分别为 m_1 和 m_2 的两个物体，用一根弹性常数为 k 的弹簧连

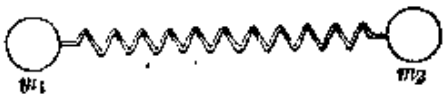


图 5-41

结起来（图 5-41）。证明，如果将弹簧拉伸并释放，则这两个质量将振荡，其频率为 $\nu=(1/2\pi)\sqrt{k/\mu}$，式中 μ 是这系统的折合质量。

5.34 计算 HF 中三个最低振动能级的能量，设力常数为 $9.7\times10^2\,N\cdot m^{-1}$。求在 $v=0\to v=1$ 的跃迁中吸收的辐射的波数。

5.35 在低分辨率情况下，CO 的红外光谱显示出一个中心在 2170 cm^{-1}

的吸收带．求 CO 中的力常数．按比例地画出势能曲线．

5.36　计算$^{1}H^{35}Cl$ 和 $^{2}H^{35}Cl$ 分子的振动频率之比，假定这两种分子的力常数相同．

5.37　假定振动频率为 9×10^{13}Hz，试求 HCl 分子的力常数．并求出零点能．

5.38　求 HD 和 D_2 的振动频率，已知 H_2 分子吸收波长为 2.3×10^{-6}m 的红外辐射．（对应于 $\Delta v=1$，而且转动能量和电子能量都不改变的振动跃迁．）假定这三种分子的力常数相同．将所得结果与实验加以比较．

5.39　CO_2的三个振动频率为 667.3 cm^{-1}，1388.1 cm^{-1}，2349.4 cm^{-1}．画出这种分子的前几个振动能级．

5.40　CO 有一个电子跃迁在可见区（6000 Å 附近）产生几个带．估算每个带中相邻转动谱线之间的距离．在低分辨率光谱仪中这种谱带看起来是否连续的？

第六章　固　　体

6.1　引　　论

大块物质，按它对我们感官的作用来说，是极大量分子的聚集体．大体而言，这种聚集体处于三种物理状态，即三种相：气体、液体和固体．气体中分子之间的平均距离，比分子的大小要大得多；分子之间的力，比把分子中的原子保持在一起的力，要弱得多．因此，在气体中，分子保持它们的个性．在另一个极端，在固体中，原子（或分子）是紧密堆积着的，并且被起源于电磁的力保持在近乎固定的位置上，这种力的数量级与分子键联中涉及的力相同．因此，只要物理条件（例如压力和温度）不发生显著的变化，固体的形状和体积就基本上保持不变．液体处于气体和固体之间．但是，液体的理论仍不完善，本书不予讨论．

在大多数固体中，原子（或分子）不再作为孤立的实体而存在着；它们的性质受邻近原子的影响．固体的最重要的特点之一，是原子或原子团呈有规则的排列；即固体的结构显示出规则性或周期性，构成所谓晶体点阵；因此，为了了解固体的结构，只需研究点阵的基本单元或晶胞，因为从一个晶胞到另一个晶胞时，一切性质都重复．分析晶体结构的最有效的方法之一，是利用X射线或中子衍射．

根据量子力学的观点，确定固体的结构，与确定分子的结构，基本上没有什么不同．这在于找出核和电子的稳定组态，而核和电子受电的相互作用支配，而且按量子力学的定律运动．固体结构与分子结构之间的两个主要区别是，固体包含大量的原子以及这些原子的规则性排列．由于每一种固体所涉及的主要因素不

同，研究固体结构所用的近似方法有若干种．在本章中，我们分析其中几种方法，并应用它们来说明固体的某些性质，而把某些统计性质的问题放在第十三章讨论．

6.2 固体的类型

固体可按照占优势的键联类型来分类．在本节中我们简要地讨论最有代表性的固体类型．

(1) 共价固体 共价固体中的原子是被定域有向键束缚在一起的，类似于我们在讨论 H_2 分子时遇到的情况．晶体点阵由有向键的取向和性质决定．典型的情况是金刚石；在金刚石中，每个碳原子的 4 个成键电子借助于 sp^3 杂化波函数而呈图 5-18 所示的取向，结果形成图 6-1 所示的晶体结构．每一个球表示一个碳原子核，每一根棒表示一对定域成键电子．两个碳原子之间的距离为 1.54×10^{-10} m．

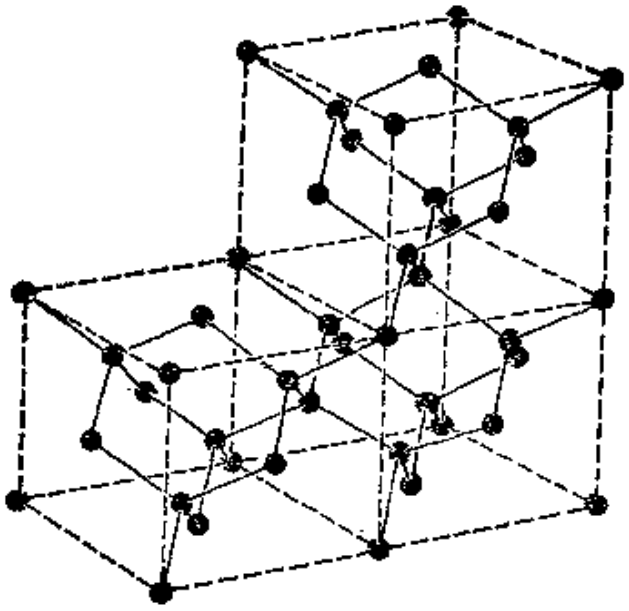
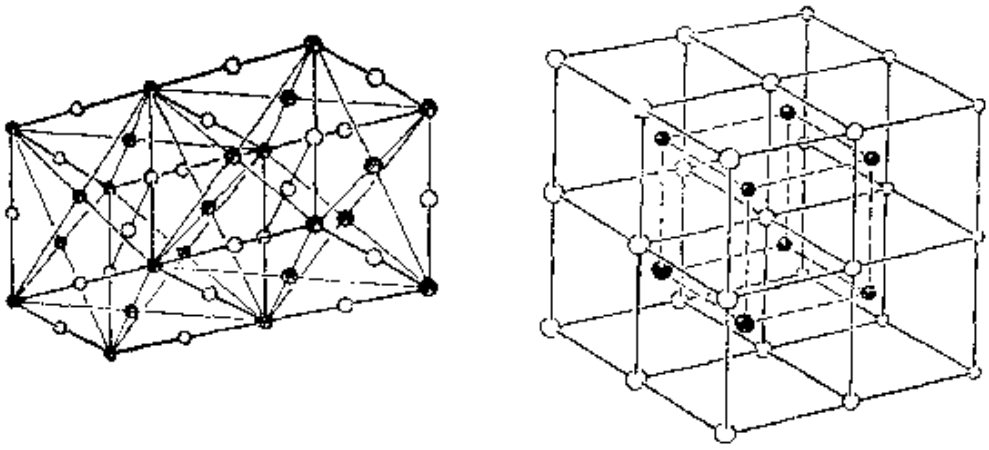


图 6-1 金刚石的点阵．

共价固体，由于它们的刚性电子结构，显示出几种共同的宏观特点．它们都非常硬而不易变形．它们都是热和电的不良导体，

因为没有自由电子把能量或电荷从一处携带到另一处．而且，在共价固体中，由于键的刚性，需要相当高的能量才能激发整个晶体的振动．因此，整个晶体的振动有很高的频率．类似地，共价晶体的电子激发能的数量级为几个电子伏（例如，金刚石的第一电子激发能约为 6 eV）．这个电子激发能，与平均热能［约等于 kT，在室温（298 K）下约为 2.4×10^{-2} eV］相比，是相当大的；所以，共价固体通常处于它们的电子基态．许多共价固体是透明的，特别是金刚石，因为它们的第一电子态高于可见光谱区中光子的能量（介于 1.8 至 3.1 eV 之间）．

（2）离子晶体　另一个极端是离子晶体，它是由正、负离子的阵列组成的，这些正、负离子是由于一个（或几个）电子从一种原子转移到另一种原子而形成的．例如，NaCl 和 CsCl 就是这样情况，它们的晶体结构如图 6-2 所示．Na 和 Cl 原子的间距约为 2.81×10^{-10} m，而同种原子之间的最短距离是 3.97×10^{-10} m．这些离子是这样排列的，以致在它们的相互的电子相互作用下，形成一稳定组态．



（a）　　（b）

图 6-2　（a）NaCl 点阵；（b）CsCl 点阵．

离子晶体，由于它们没有自由电子，所以也是热和电的不良导体．但是，在高温下离子可能获得一些迁移率，从而导致较好的导

电性．离子晶体，由于它们的离子之间的静电力比较强，通常是硬而脆的，并有高熔点．有一些离子晶体强烈吸收远红外光谱区中的电磁辐射．这个性质和激发点阵振动所需的能量相联系．离子晶体的这种能量，一般都比共价晶体的低，这是由于它们的结合力比较弱．图 6-3 示出红外辐射通过一薄的（1.7×10^{-7}m）氯化钠膜的透射率；最大吸收出现在 6.11×10^{-5} m 的波长处，或 4.91×10^{12} Hz 的频率处，对应的光子能量为 2.03×10^{-2} eV．

大多数离子晶体都是抗磁的，因为这些离子具有满壳层结构，所有的电子都成对，因而不具有净磁矩．例如，在 LiF 中，离子 Li^+ 和 F^- 具有图 6-4 所示的组态，这些组态分别相似于惰性气体 He 和 Ne 的组态（见图 4-7）．这种相似性也反映在另一个重要性质上．这些离子是球对称的，因而它们的键联不象共价固体中那样，显示出方向从尤．因此，这些离子在晶体中的排列，就好象它们是密堆积的球．堆积球的方法有无限多种，两种常见的如图 6-5 所示：立方密堆积(ccp)和六角密堆积(hcp)．

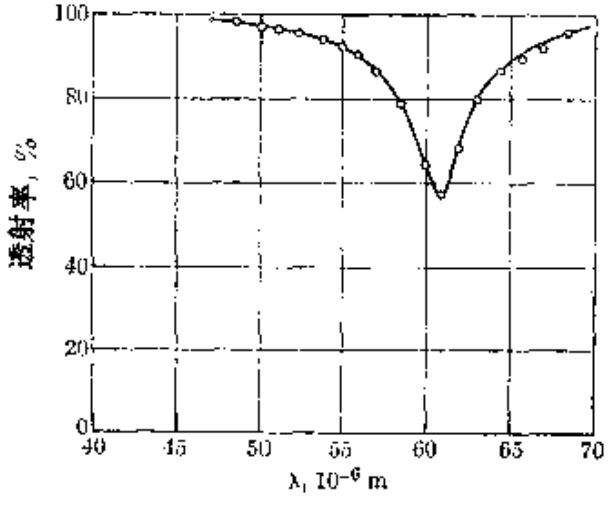


图 6-3　红外辐射通过 NaCl 膜的透射率．

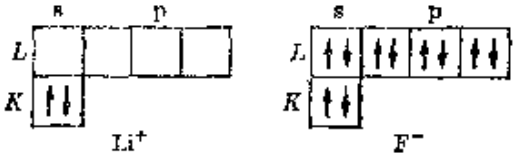


图 6-4　Li^+ 和 F^- 的电子组态．

(3) 氢键固体　与离子晶体性质很相近的是氢键固体，它们的特征是，它们的分子是具有一个或更多个氢原子的强极性分子，

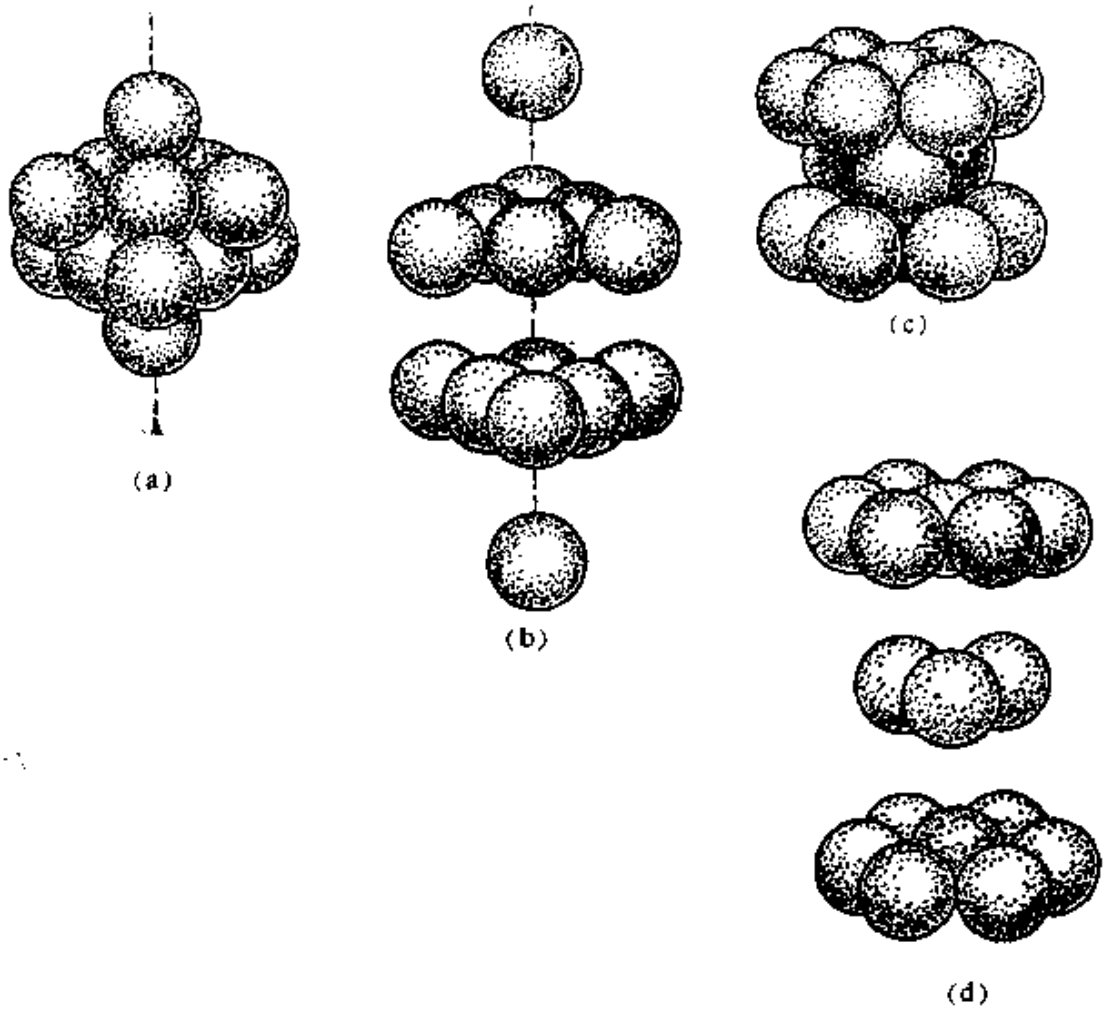


图 6-5 (a) 球的立方密堆积(ccp)；(b) ccp 的分解图；
(c) 球的六角密堆积(hcp)；(d) hcp 的分解图.

例如水(H_2O)和氢氟酸 (HF). 正的氢离子，由于它们比较小，能够吸引其他分子的负端，而形成例如下列的链：

$$(H^+F^-)\quad (H^+F^-)\quad (H^+F^-)\cdots$$

在冰的情况下，水分子呈图 6-6 所示的四面体排列，这一点特别引人注意. 冰的这种比较张开的结构，说明为什么冰比水有较大的体积.

(4) 分子固体 组成这些固体的分子是无极性的. 在这些分子中，所有的电子都是成对的，所以在两个不同分子的原子之间不可能形成共价键. 这种类型的固体中的分子保持着它们的个性.

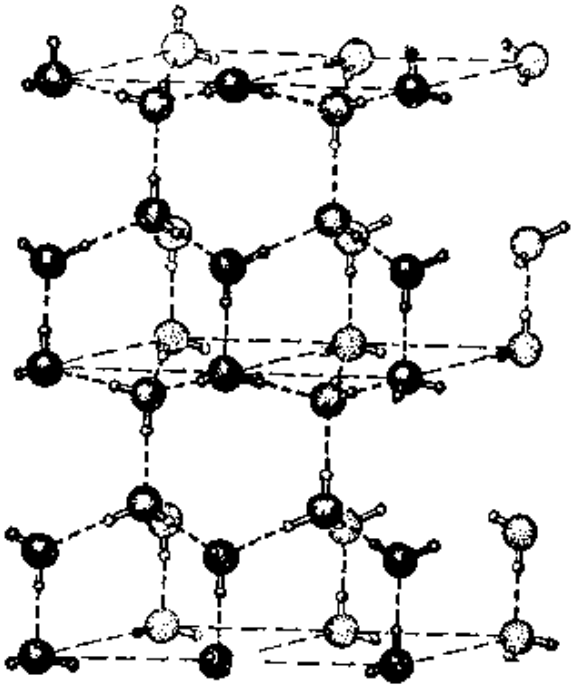


图 6-6　冰中水分子的排列.

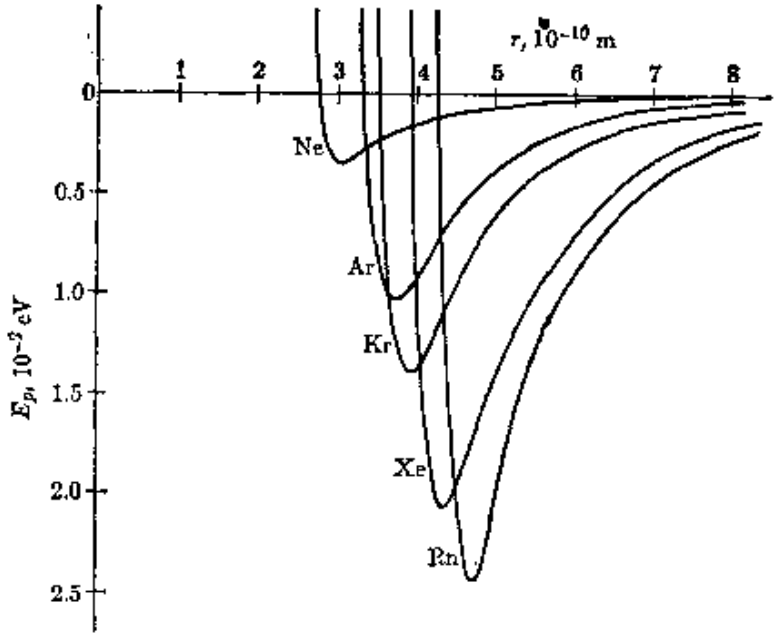


图 6-7　惰性气体的范德瓦耳斯原子间势能.

使它们结合起来的分子间的力，与气体或液体中分子间的力相同，范德瓦耳斯力；这种力很弱，大致相当于两个电偶极子之间的力. 这可说明如下：虽然平均地讲，这些分子不具有永电偶极矩，但在

每一时刻它们的电子组态能产生一瞬时电偶极子．范德瓦耳斯力起因于这些瞬时电偶极子的相互作用．由于上述原因，分子固体不是热和电的导体．它们的熔点很低，很易于压缩和变形．例如，CH_4、Cl_2、I_2、CO_2、C_6H_6，等等，处于固态时，都是分子固体．惰性气体的外壳层是填满的，它们凝固时成为分子固体．图 6-7 中的曲线表示处于固态的惰性气体的两个原子之间的相互作用势能．

(5) 金属 最后，金属是具有很大实用和理论重要性的固体．金属是这样一些元素，它们的电离能比较小，它们的原子的最外面的未满壳层中只有几个弱束缚的电子．这些最外面的、弱束缚的电子，很容易利用晶体形成时释出的能量而变成自由电子．因此，金属具有规则的、由球对称正离子构成的点阵．这些球对称正离子是当最外面的电子被释放而剩下来的．这些被释放的电子（它们引起成键）形成电子"气"，充满整个点阵．这些电子在某种程度上自由地通过晶体点阵，因此不是定域的．

金属固体显示出极好的导热性和导电性，这些性质主要是自由电子所引起的，因为自由电子很容易从电磁辐射或点阵振动（不论多么小）中吸收能量，从而增加它们的动能和迁移率．由于同样的原因，金属也是不透明的，因为自由电子能够吸收可见区的光子，而被激发到可以容纳它们的许多邻近的量子态之一．自由电子还主要地决定金属的另一特性：它们对电磁波，特别是在射频或红外波段，有很高的反射系数．把金属点阵保持在一起的力，是球对称的；因此，这些点阵类似于在离子晶体情况下讨论过的密堆积的球．

前面关于固体类型的分类，不应看得过分严格；有些固体是多种类型的混合物．一个重要的例子是石墨（图 6-8 中示出石墨的点阵），它是由呈六角形排列的碳原子层组成的．一层中的原子由定域的共价 σ 键（它们利用 sp^2 杂化波函数）和非定域的 π 键结合起来，如在苯中的情况（第 5.6 节）．非定域的 π 成键电子能

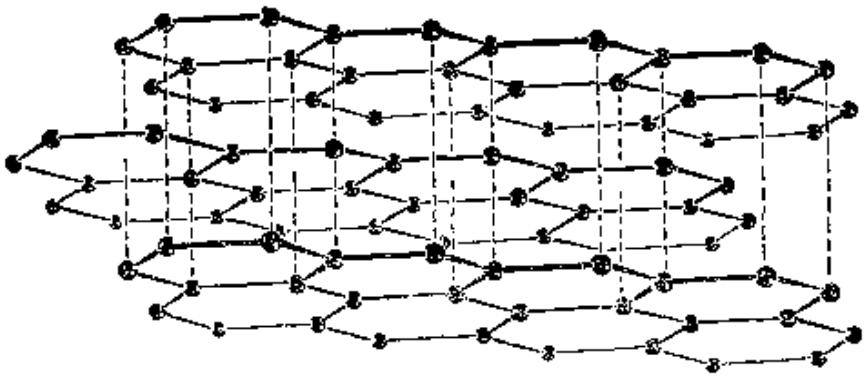


图 6-8　石墨的点阵.

够自由地平行于层而移动，这说明石墨在平行于层（而不是垂直于层）的方向上的导电性. 相继的碳原子层起着大分子的作用. 这些层，就象分子晶体那样，是由弱的范德瓦耳斯力保持在一起的，这说明石墨的薄片状和滑移性质. 事实上，石墨就是由于这种结构，而被用作滑润剂. 石墨中 sp^2 键的长度为 1.42×10^{-10}m，层之间的距离为 3.35×10^{-10}m.

我们描述过的每一种固体类型的结构，都由组分原子的电子结构决定；原子的电子结构指明可用于成键的电子的类型和数目，也指明把电子的运动调节到点阵中呈现的情况（这些情况不同于孤立原子中的情况）所需要的能量. 一般地讲，当形成固体时，需要一定的能量来改变电子的运动；然而，在形成点阵的过程中释放的能量比这要多得多.

晶体点阵不是完美的，晶体点阵的缺陷可能是几种原因引起的. 图 6-9 说明一些最典型的缺陷. 在(a)中，由于缺少一个原子而留下一个空位；而在(b)中，我们有一替代式杂质，它取代点阵的一个原子；(c)和(d)中示出填隙原子所引起的缺陷（或者是同类原子，或者是杂质原子）. 最后，(e)中示出刃型位错，这种位错可以看成好象是额外一层原子从点阵顶部被推到半途. 点阵缺陷对固体的电的、弹性的和光学的性质，有很大的影响.

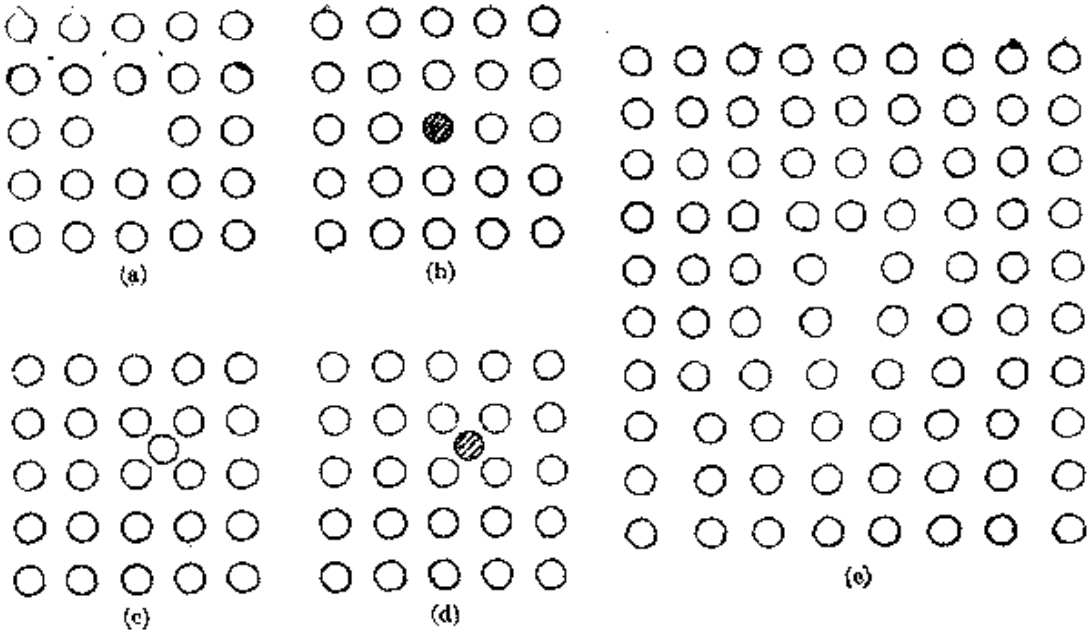


图 6-9 晶体点阵中的缺陷.

例题 6.1 离子晶体的内势能的计算.

解：在一级近似下可把离子晶体看作正负点电荷的规则阵列，所以我们可以认为，离子晶体的内势能基本上来自离子之间的电相互作用. 我们以 NaCl 为例，计算一个 Na^+ 离子同晶体中所有其他离子的电相互作用. 由图 6-2 可以看出，每一个 Na^+ 离子有 6 个 Cl^- 离子作为它的最近邻，而且 Na^+ 离子到这 6 个 Cl^- 离子的距离相同. 这样，由于 Na^+ 和 Cl^{-1} 的电荷的绝对值都等于 e，所以 6 个最近的 Cl^- 离子所引起的 Na^+ 的吸引电势能为

$$E_{p1}=6\left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}\right)=-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}(6),$$

式中 R 是最近邻间的距离. 其次一系列离子是12个 Na^+ 离子，距离为 $\sqrt{2}R$，产生一推斥势能

$$E_{p2}=12\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{2}R}\right)=-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}\left(-\frac{12}{\sqrt{2}}\right).$$

下一组是 8 个 Cl^- 离子，距离为 $\sqrt{3}R$，产生一吸引势能

$$E_{p3}=8\left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{3}R}\right)=-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}\left(\frac{8}{\sqrt{3}}\right).$$

再下一层含有 6 个 Na^+ 离子，距离为 $2R$，产生一推斥势能

$$E_{p_4}=6\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2R}\right)=-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}(-3).$$

这个过程继续进行下去，直到包括整个晶体．总的势能等于它们的和，即

$$E_p=-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}\left(6-\frac{12}{\sqrt{2}}+\frac{8}{\sqrt{3}}-3+\cdots\right)=-\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R}. \qquad (6.1)$$

式中 α 是括号内之和，叫做马德隆常数．在面心立方点阵的情况下，例如 NaCl，$\alpha=1.7476$．一般地讲，α 只取决于晶体的几何形状；对于体心点阵，例如 CsCl，$\alpha=1.7627$．

因为 α 为正，所以势能为负，因而离子间的力在一切距离上都是吸引力，没有极小值．因此，这晶体似应聚结成为密堆积的结构，而不会有稳定组态．但我们知道，实际情况并非如此．上述结论起因于把离子看成是点电荷．当两个离子相距很近时，核推斥（被电子壳层部分地屏蔽）和满充电子壳层之间的推斥开始起作用．因此，我们必须把一个短程推斥项加在势能上．在第 5.4 节中讨论离子键时，我们这样作过．为了求出这个推斥项，我们根据经验，假定一个合理的势能表达式．人们曾提出几种表达式，但我们将只讨论德国物理学家马克斯·玻恩（Max Born，1882—1970）所提出的一个简单表达式：

$$E_{p(\text{推斥})}=\frac{\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 R^n},$$

式中 β 和 n 是两个待定常数．当我们采用 R^n 且 $n>1$ 时，推斥力是短程的，在大距离处，与离子的库仑吸引相比较，推斥力可以忽略不计．把这势能加在方程(6.1)上，得到有效势能

$$E_p=-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{\alpha}{R}-\frac{\beta}{R^n}\right). \qquad (6.2)$$

这个势能的图解与图 5-14 所示的相似．令 R_0 表示平衡间距，则在此距离处，有 $dE_p/dR=0$．因此，

$$\left(\frac{dE_p}{dR}\right)_{R=R_0}=-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(-\frac{\alpha}{R_0^2}+\frac{n\beta}{R_0^{n+1}}\right)=0,$$

即 $\beta=\alpha R_0^{n-1}/n$．于是我们将方程(6.2)写作下列形式：

$$E_p=-\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0}\left[\frac{R_0}{R}-\frac{1}{n}\left(\frac{R_0}{R}\right)^n\right].$$

令 $R=R_0$，得到 Na^+ 离子的平衡势能为

$$E_p=-\frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 R_0}\left(1-\frac{1}{n}\right).$$

如果我们从 Cl^{-1} 离子出发，将得到同样的结果。为了求出晶体的总内能，我们必须对晶体中的所有离子，把上面的结果加起来。当我们这样作时，一定要注意，不要把每一对离子之间的相互作用计数两次。这样，假定 N 是晶体中离子对的数目(在我们的情况下，N 与分子的数目相同)，则晶体的内势能为

$$U=-\frac{Nae^2}{4\pi\epsilon_0 R_0}\left(1-\frac{1}{n}\right). \tag{6.3}$$

对于 NaCl，U 的实验值为 $-7.77\times10^5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$ 或 $-185.7\ \mathrm{kcal\cdot mol^{-1}}$。这个结果是通过测量晶体的形成热而得到的。把这个 U 值代入方程(6.3)，并取 $N=$阿伏伽德罗数$(6.02\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}})$，$R_0=2.81\times10^{-10}$ m，求得 $n=9.4$。其他立方晶体的 n 值有相同的数量级。这个 n 值与用其他方法算得的一致。

例题 6.2 点阵振动的讨论。

解：晶体振动的分析是非常重要的，因为它与晶体的许多物理性质有关系。为简单起见，我们考虑一个线性点阵，即一行间距为 a 的全同原子(图 6-10)。第 n 个原子的位置由 $x_n=na$ 给出。我们称 ξ_n 为第 n 个原子相对

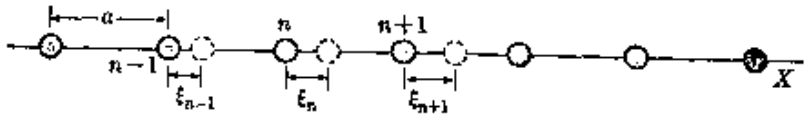


图 6-10 全同原子的线性点阵。

于平衡位置的位移。作为一级近似，我们假定，振动的时候每个原子只与它的两个邻近原子相互作用。第 n 个和第 $(n+1)$ 个原子之间的间距增加了 $(\xi_{n+1}-\xi_n)$，如果 β 是键的弹性常数，则第$(n+1)$个原子作用在第 n 个原子上的向右的力为

$$\beta(\xi_{n+1}-\xi_n).$$

类似地，第$(n-1)$个原子在第 n 个原子上产生一向左的力：

$$\beta(\xi_n-\xi_{n-1}).$$

因此，第 n 个原子的运动方程为

$$M\frac{d^2\xi_n}{dt^2}=\beta(\xi_{n+1}-\xi_n)-\beta(\xi_n-\xi_{n-1})$$

$$=\beta(\xi_{n+1}+\xi_{n-1}-2\xi_n). \tag{6.4}$$

我们不考虑所有的末端效应，因此试验下列形式的解：

$$\xi_n=\xi_0 e^{i(\omega t+kna)}. \tag{6.5}$$

kna 这一项给出每个原子的周相，类似于通过连续介质传播的波的周相项 kx。将方程(6.5)代入方程(6.4)中，并消去公因子，得到

$$-M\omega^2=\beta(e^{ika}+e^{-ika}-2)=-4\beta\sin^2\frac{1}{2}ka,$$

由上式得到

$$\omega=2\sqrt{\beta/M}\sin\frac{1}{2}ka. \tag{6.6}$$

这个方程给出点阵中容许的频率。注意，当 $k=\pi/a$ 时，ω 有最大值。图 6-11 中示出 ω 随 k 变化的情况。有一最大频率这一事实，表明在固体中弹性

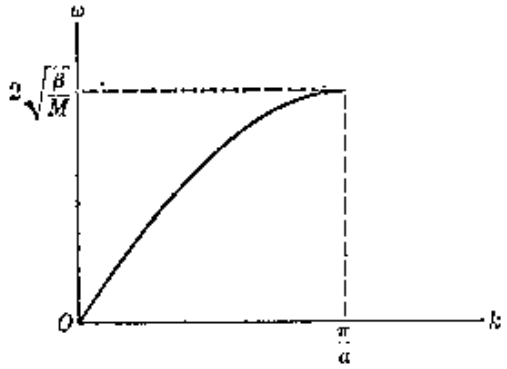


图 6-11　点阵振动的频率随 k 变化的情况。

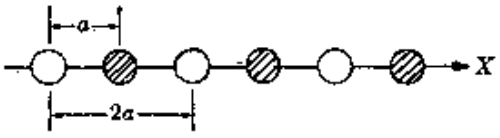


图 6-12　由两种原子组成的线性点阵。

波(亦即声波)有一上限或截止频率。然而，这一上限频率(对于大多数物质，约为 10^{13} Hz)远远超过迄今在实验室内达到的超声频率。

我们现在考虑由质量为 M_1 和 M_2 的两种原子组成的点阵，这两种原子交替地排列着，相邻原子的间距为 a，点阵的空间周期为 $2a$（见图 6-12）。这种类型的典型点阵是离子晶体。和前一段相似的计算表明，容许的频率由下式给出：

$$\omega^2=\beta\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)\pm\beta\left[\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)^2-\frac{4\sin^2 ka}{M_1M_2}\right]^{1/2}. \tag{6.7}$$

现在，对于每个 k 值，有两个 ω 值，如图 6-13 (a)所示。上面的 ω 值构成点阵频谱的光频支，下面的 ω 值构成声频支。实际情况比我们的分析所推断的要稍复杂一些，因为声频支和光频支都能够对应于纵的或横的（相对于传播方向）振动，两个横模对应于两个独立的振动方向。因此，对于每个 k 值，有 6 个可能的 $\omega(k)$ 值，如图 6-13 (b)所示。之所以叫做“声频支”和“光频

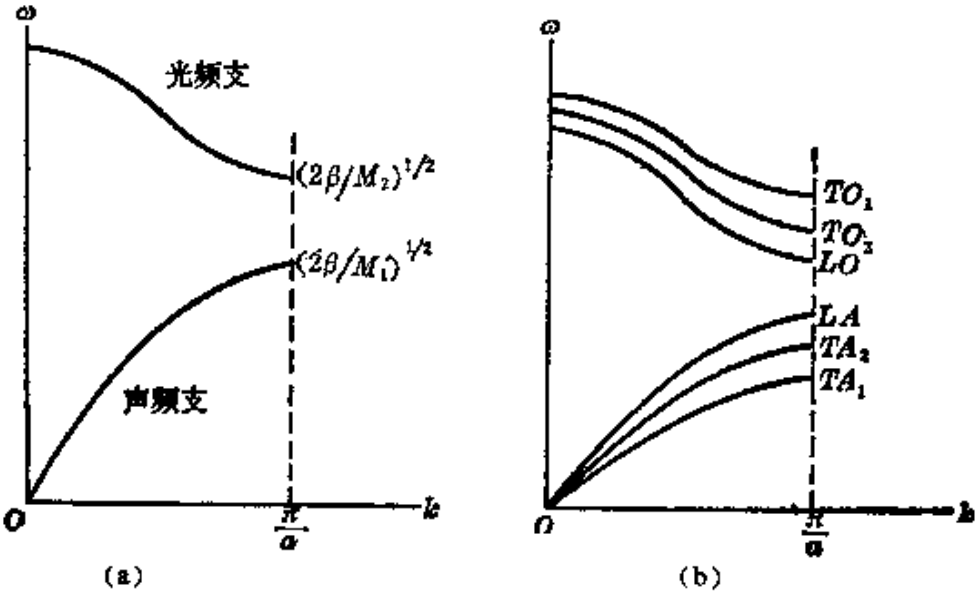


图 6-13　线性点阵的声频和光频振动。

支”，是由于在声频模中两类离子的振动同相，而在光频模中，两类离子具有等于 π 的周相差。当我们考虑横振动时，在振动的声频和光频模中，离子的位移给出图 6-14 所示的图形。由图可知，光频模中的感生偶极矩，比声频模中的大得多。因此，与声频模相比，光频模显示出较强的电磁辐射的发射和吸收。光频处于光谱的红外区，因而离子晶体对红外电磁辐射显示出强的响应。对于红外辐射(在这里，频率约为 10^{12} Hz，波长约为 10^{-4}m)，k 的值约为 10^4m^{-1}。另一方面，对于大多数离子固体，a 的值约为 10^{-10}m。因此，ka 约为 10^{-6}，这是一个很小的值。因此，在方程(6.7)中可令 $ka\approx 0$，来求出这种晶体对电磁辐射的共振频率；即

$$\omega_0^2 = 2\beta\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right). \tag{6.8}$$

例如，这是对应于图 6-3 所示 NaCl 的吸收曲线中的最大吸收的频率。

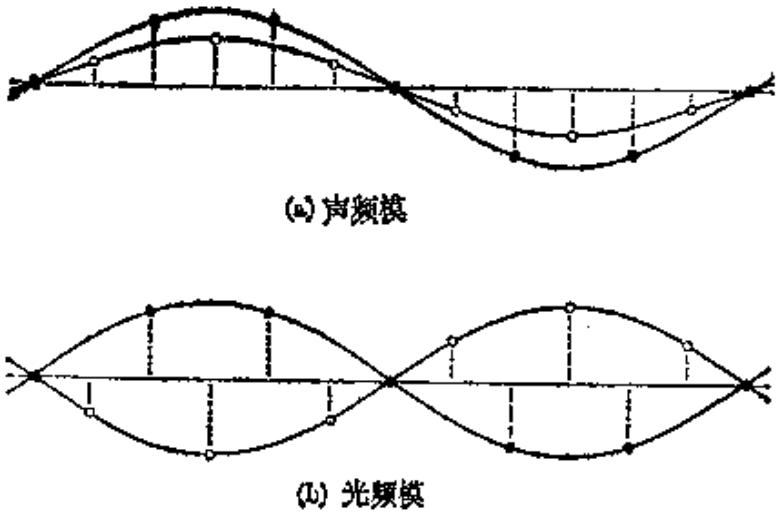


图 6-14　在声频和光频模中，原子之间的周相关系。

在更精细的分析中，必须将固体的简正振动模量子化。当我们不考虑固体的零点振动能时，每个模的振动能是 $\hbar\omega(k)$ 的倍数。一个振动模的激发和去激发，对应于吸收或发射能量 $\hbar\omega(k)$。与辐射的吸收和发射之间的相似性，使人联想到引入声子的概念。声子具有能量 $E=\hbar\omega(k)$，动量 $p=\hbar k$，它通过点阵而传播，其传播速度等于群速度 $v_g=dE/dp=d\omega/dk$。固体的许多热性质，例如热容量和热传导，能够用声子同点阵的相互作用，以及声子通过点阵的输运来描述。甚至可以说点阵原子引起声子的散射（类似于电子引起光子的康普顿散射）。可以利用这种声子散射来描述高频声波通过固体时的衰减，以及与这种衰减相联系的热效应。

6.3　固体的能带理论

当我们讨论固体中电子的排列时，可以遵循这样一种程序，这种程序非常类似于第五章中分析分子结构所用的分子轨道法。当一个电子越过一个离子而移动时，它所感受到的势能是库仑势能，与 $1/r$ 成正比，如图 6-15 (a)所示。如果有两个离子（而不是一个离子），如在 H_2^+ 和 H_2 分子中，则势能如图 6-15 (b)所示。规则地排成一行的、很大数目的离子（类似于一维晶体点阵），其势能如图 6-15 (c)所示。如果我们忽略末端效应，则势能显示出与晶体

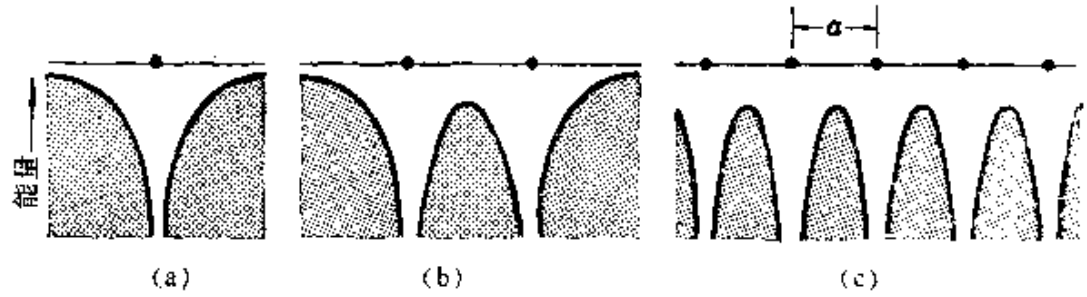


图 6-15 (a) 一个离子，(b) 两个离子，(c) 排成一行的若干个离子所产生的库仑势能.

点阵相同的周期性(或规则性). 实际晶体是三维点阵，通过点阵运动着的电子的势能，也具有三维周期性，从一个晶胞到另一晶胞时，这种周期性重复.

为了确定在这种周期性势能中运动的可能的定态，我们必须再回到薛定谔方程. 它的解取决于周期性势能的具体形式. 但是，根据势能是周期性的这一事实，我们能够得到一定数量的信息，而不必求解薛定谔方程. 我们考虑一个由N个间距为a的离子组成的线性晶体点阵(图 6-16). 一个具有能量E_1的电子，不能通过点阵自由运动，而主要局限于经典力学所容许的AB、CD等等区域之一. 的确，电子能够通过两个容许区域之间的势垒，而从AB渗漏到CD(如同在第 2.8 节中关于NH_3的反转所作的说明)，但是，这势垒相对而言是如此之高和宽，以致电子穿透它的几率非常之小. 这说明，晶体最内部的电子基本上是定域的，从实际上看，它们的能量和波函数可以看作和孤立原子中的一样. 一个

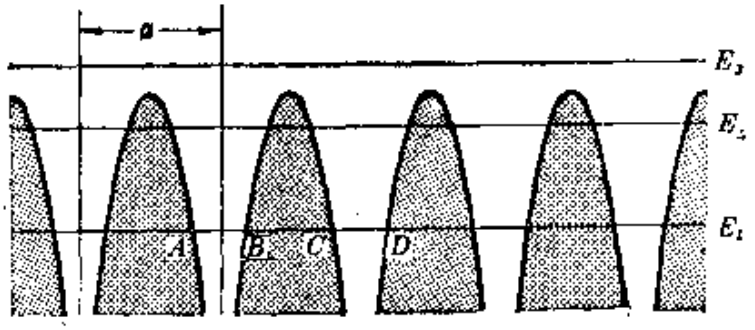


图 6-16 线性晶体点阵中能级的类型.

能量为E_2的电子，不是很强地被束缚于任何特定的离子，因而能够通过势垒渗漏而在点阵中移动。最后，一个能量为E_3的电子不被束缚于任何特定的原子；它能以很大的自由度在整个点阵中运动。这些准自由电子不仅决定点阵的大多数集体性质（例如电导率和热导率），而且为形成晶体结构的原子离子提供键联。

下一步工作是确定可能的能级。我们重温一下H_2^+和H_2分子中的情况。双原子分子的势能是两个离子所引起的，因此，当两个离子间的距离减小时，原子能级分裂成两个（图 5-4）。类似地，在具有π成键电子的线性共轭分子中——例如多烯（第 5.6 节）——电子在周期性势能中运动，每一原子能级分裂成若干能级，其数目等于原子的数目。图 5-26 中丁二烯的例子就说明这个情况。因此，在如图 6-16 那样一类的点阵中，每个原子能级产生N个相距很近的能级。它们的间隔和位置取决于离子的间距，定性地如图 6-17 所示。例如，对于离子间距a，可能的能级处于P和Q之间。当N非常大时，各能级相距非常近，以致可以说它们形成一连续的能带。

根据泡利不相容原理，每个能级能够容纳两个电子，一个电子的自旋朝上，另一个电子的自旋朝下；因此，与一给定原子态对应的一个能带，最多能容纳 2N个电子，即每个离子容纳两个电子。这些能带，按照和它们有关的原子态的角动量值，记作 s、p、d 等等。

在一给定的晶体点阵中，有许多个能带，每个能带对应于组成此点阵的原子的一个能级。图 6-18 示出当离子间距为a时，与几个能级对应的能带。由右边的能量曲线可以看出，原子能级越高，能带开始形成的离子间距越大。这是因为，电子的能量越大，电子在其中运动的区域就越大，因而它们就越容易受邻近离子的作用。另一个特点是，当离子间距减小时，能带开始重叠。例如，当离子间距为a'时，图 6-18 中第三和第四能带重叠。我们以后将

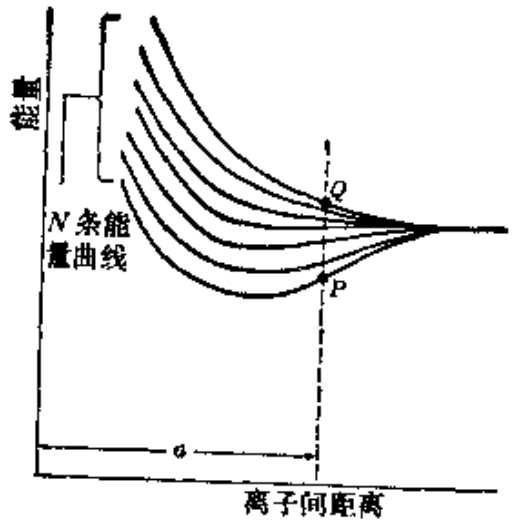


图 6-17　线性晶体点阵中的能级作为离子间距离的函数.

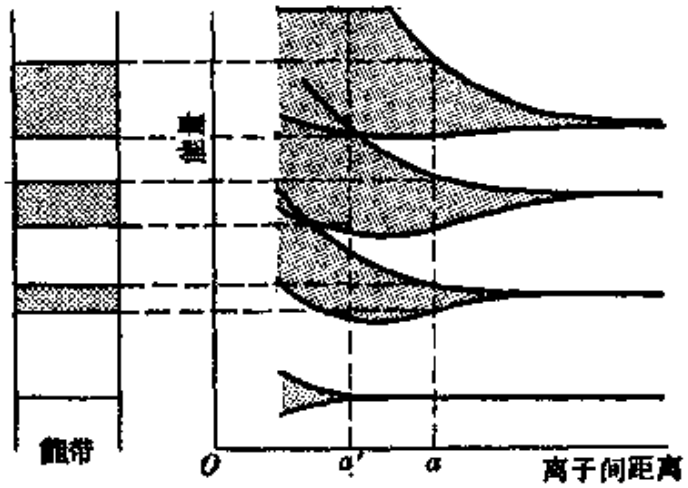


图 6-18　能带.

会看到，这对说明许多固体的性质，是非常重要的.

与母原子的满充内壳层相联系的能带，具有泡利原理所容许的满员电子. 这些能带中的电子，在一定程度上是定域的，这在讨论图 6-16 时已经说明. 因此，在以后的讨论中，我们就不考虑这些能带. 然而，价电子所占有的、与最高原子壳层对应的能带，对于固体的性质来说，是最重要的. 对于这个能带，我们将进行较详细的讨论. 如果这个最高能带未被完全填满，就称之为导带. 但

如果它是满充的，就称之为价带；在这种情况下，称恰在价带上方的空带为导带。

6.4 固体的自由电子模型

当我们分析导带中电子的运动时，作为一级近似，可以忽略势能的周期性起伏，并假定电子在一具有恒定平均势能的区域中运动。因此，我们可以把这些电子看作好象是自由的、独立地运动着的。而且，为简单起见，我们将讨论线性点阵。如果假定点阵充分大，我们的讨论就不会受点阵末端的边界条件的影响。因此，动量为 $p=\hbar k$ 的电子的近似波函数是

$$\psi=e^{ikx}。\tag{6.9}$$

我们认为 k 可以是正的，或者是负的，以反映正、负 X 方向上的运动。对于三维点阵，我们必然有下列形式的波函数：

$$\psi=e^{ik\cdot r}。\tag{6.10}$$

对于这两个波函数，都有 $|\psi|^2=1$，这表示，在这点阵中任何地方找到这个电子的几率都相同。这当然不符合我们关于点阵是一个周期性结构，其周期性应当反映在电子的几率分布上这样一种图象。（例如，下述看法看来是合理的：在点阵的正离子附近找到电子的几率，应比在点阵的其他区域找到电子的几率要大。）但是，自由电子模型，虽然粗糙，却使我们能够对许多固体的性质有所理解。

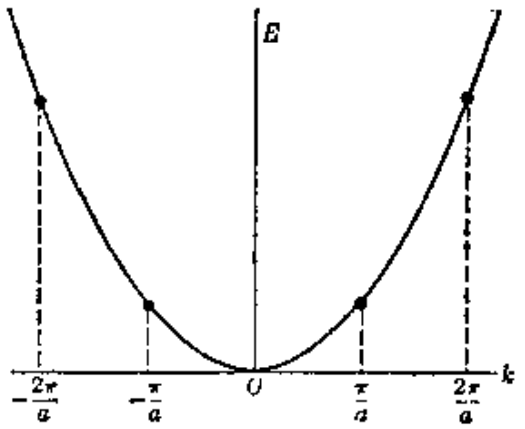


图 6-19 自由电子能量作为 k 的函数。

如果我们不考虑恒定的平均势能，则波函数(6.9)或(6.10)所描述的电子的能量为

$$E=p^2/2\,m_e=\hbar^2k^2/2\,m_e, \tag{6.11}$$

这是具有动量 $p=\hbar k$ 的电子的动能. 图 6-19 中示出自由电子的能量作为 k 的函数. 自由电子模型容许 k 取任意值,从而容许 E 取任意值;这表示这种模型不能提供关于能带宽度的知识;不过我们可以按下述方法估算能带宽度. 考虑一个长度为 L 的线性点阵,它由间距为 a 的 N 个离子组成,因此 $L=Na$. 为了维持驻波,电子的波长 λ 必须满足条件 $n(\lambda/2)=L$. 对于每个 n 值,有一个给定的定态. 但我们知道,在由 N 个离子组成的点阵中,一个能带只有 N 个态. 因此,可能的 n 值是 1, 2,3,$\cdots$,N. 注意到 $k=2\pi/\lambda$,于是我们有:

$$k=n\pi/L=n\pi/Na,\ n=1,2,3,\cdots,N. \tag{6.12}$$

相继的 k 值之差为 π/Na; 如果 N 非常大,则 π/Na 非常小;因此,我们可以不管量子化条件(6.12),而把 k 看作一个连续变数. 在方程(6.12)中,令 $n=N$,我们得到 k 的最大值为

$$k_{最大}=\pi/a. \tag{6.13}$$

因此,这能带内容许的 k 值的范围是在 $-\pi/a$ 和 π/a 之间,如图 6-19 所示. 于是,这能带中的最大能量,也就是能带的宽度,等于

$$E_{最大}=\frac{\hbar^2\pi^2}{2\,m_ea^2}. \tag{6.14}$$

由方程(6.14)可以看出,能带宽度与构成点阵的离子数目无关;这个结果是预料之中的,因为加上更多的离子,表示有更多的态;但是点阵的周期性[它按照方程(6.13)决定 $k_{最大}$]仍然相同(见例题 6.6).

最重要的是要确定在一个能带中电子在从零到 $E_{最大}$ 的能量之间如何分布. 在例题 2.4 中,我们曾证明,对于一个封闭在体积为 V 的箱子里的自由粒子,在能量范围 dE 中可供它使用的能级的数目,由下式给出:

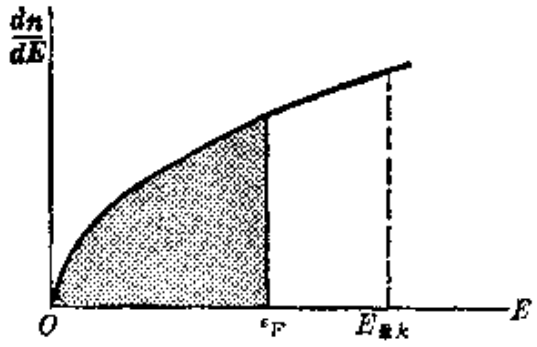


图 6-20 固体中自由电子的能态密度.

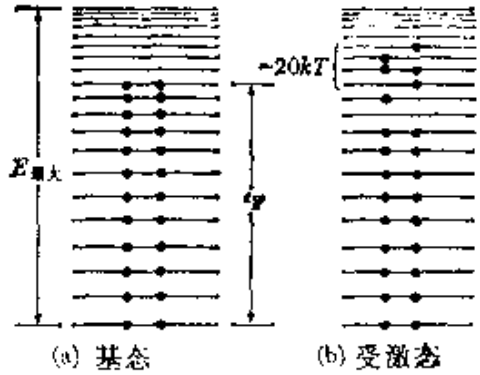


图 6-21 自由电子在导带能态中的分布.

$$dN(E)=\frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3}E^{1/2}dE$$

每一能级能够容纳两个电子(一个自旋朝上,一个自旋朝下). 因此,如果我们讨论的是单位体积,则在这能带中,能量在 E 和 $E+dE$ 之间的(每单位体积的)电子的总数为:

$$dn=\frac{8\pi(2m_e^3)^{1/2}}{h^3}E^{1/2}dE=g(E)dE. \qquad (6.15)$$

量 $g(E)=dn/dE$ 在图 6-20 中示出, 此图基本上和图 2-12 相同. 对于一个给定的能带, 这曲线应在 $E_{最大}$处停止. 直到能量 E,每单位体积能够容纳的电子的数目为

$$n=\int_0^E g(E)dE.$$

利用方程(6.15),我们得到

$$n=\frac{8\pi(2m_e^3)^{1/2}}{h^3}\int_0^E E^{1/2}dE=\frac{16\pi(2m_e^3)^{1/2}}{3h^3}E^{3/2}. \qquad (6.16)$$

如果金属处在它的基态(以后将会看到,这在绝对零度下出现),则所有的电子占有不相容原理所容许的、最低的可能的能级, 如图 6-21(a)所示. 如果每单位体积电子的总数 n_0, 小于能带中资用能级的总数, 则电子占有所有的能量低于某一最大能量 ϵ_F (叫做费密能)的能态. 如果在方程(6.16)中, 令 $E=\epsilon_F$, 则必然有 $n=$

n_0.因此，我们得到费密能的值为

$$\epsilon_F=\frac{h^2}{8m_e}\left(\frac{3n_0}{\pi}\right)^{2/3} \tag{6.17}$$

因此，在金属的基态中，电子的能量分布对应于图 6-20 中的荫影区域．当费密能等于能带宽度时，能带就被完全占有．表 6-1 中列出几种金属的费密能的计算值．

表 6-1 费 密 能

金 属	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au	Mg	Al
ϵ_F, eV	4.72	3.12	2.14	1.82	1.53	4.07	5.51	5.54	7.3	11.9

若一能带未被完全占有，则小量的能量就足以把最高的电子激发到邻近的能级，如图 6-21(b)所示．然而，只有最高的电子能被激发，因为在室温下，kT 约为 0.025 eV，这个值比 ϵ_F 小很多，而不相容原理又不允许低能量的电子被激发到邻近的已被占有的能级．在点阵的一个热激发态中，电子在能级中的分布，对应于图 6-22 中有荫影的区域．被热激发的电子，是那些能量大于 ϵ_F 的电子．受激电子所占有的态，处于 ϵ_F 之上约 20 kT 的能量范围内．

金属的功函数是从最高的占有能级上取出一个电子所需的能量．在绝对零度，费密能是最高的占有能级．与费密能相比，热能是非常小的，因此，即使在室温下，也只有很少的电子被激发到高于费密能．因此，功函数在一宽的温度范围内几乎是恒定的．

例题 6.3 讨论泡利自旋顺磁性．

解：我们刚讨论过的简单的自由电子理论，足以说明金属的许多性质，其中之一就是大多数金属所显示的微弱的顺磁性．泡利把这种顺磁性归因于：当加上一磁场时，具有朝上和朝下自旋的电子所占有的态发生变化，因为磁场有利于电子自旋采取与场相反的取向．

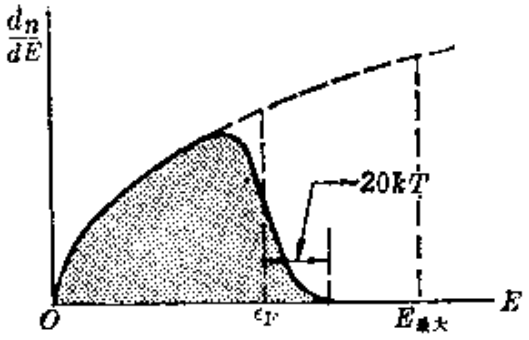


图 6-22　温度不等于绝对零度时，能态的占有情况。

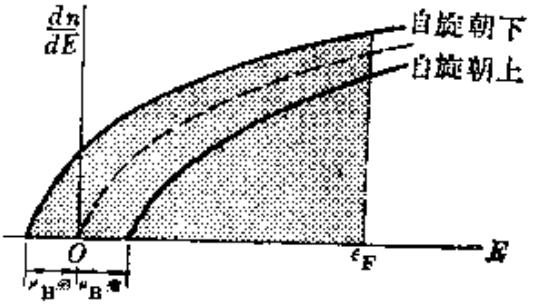


图 6-23　有外磁场存在时，能态的占有情况。

我们已看到(第 3.6 节)，电子具有自旋磁矩 μ_B；当有磁场 $\vec{\mathscr{B}}$ 存在时，它获得一能量 $\pm\mu_B\mathscr{B}$。这里＋号对应于自旋朝上，或平行于磁场；－号对应于自旋朝下，或反平行于磁场。假定 E 为电子的总能量，则电子的动能为 $E\mp\mu_B\mathscr{B}$，依自旋向上或向下而定。因此，自旋朝上和朝下的态的占有数为：

$$\left(\frac{dn}{dE}\right)_{\uparrow}=\frac{1}{2}g(E-\mu_B\mathscr{B}),\qquad \left(\frac{dn}{dE}\right)_{\downarrow}=\frac{1}{2}g(E+\mu_B\mathscr{B}),$$

上式中含有因子 1/2，因为在每一种情况下，我们只考虑自旋在给定方向上的电子。图 6-23 中示出 $(dn/dE)\uparrow$ 和 $(dn/dE)\downarrow$ 的图线（这里我们假定温度接近于绝对零度）。我们看到，自旋朝下的电子的数目，大于自旋朝上的电子的数目。注意，我们在这里保持最大能量等于 ϵ_F。即使在实验室所用最强的磁场中(约为 0.1 T)，能量 $\mu_B\mathscr{B}$ 约为 6×10^{-6}eV，这个能量与表 6-1 中的费密能相比，也是很小的。因此，两条曲线只是稍微分开。自旋向上的电子贡献一个沿磁场方向的磁矩 $-\mu_B$，自旋向下的电子贡献一个磁矩 $+\mu_B$。因此，金属每单位体积中的净磁矩为

$$\begin{aligned}\mathscr{M}&=\int_0^{\epsilon_F}\left[\mu_B\left(\frac{dn}{dE}\right)_{\downarrow}-\mu_B\left(\frac{dn}{dE}\right)_{\uparrow}\right]dE\\&=\frac{1}{2}\mu_B\int_0^{\epsilon_F}[g(E+\mu_B\mathscr{B})-g(E-\mu_B\mathscr{B})]dE\\&=\mu_B^2\mathscr{B}\int_0^{\epsilon_F}\frac{dg}{dE}dE=\mu_B^2\mathscr{B}g(\epsilon_F).\end{aligned}$$

在这个计算中，我们利用了从泰勒展开式得到的关系式 $g(E\pm\mu_B\mathscr{B})=g(E)\pm\mu_B\mathscr{B}(dg/dE)$。由方程(6.15)和(6.17)，我们得到 $g(\epsilon_F)=3n_0/$

$2\epsilon_F$，因而自旋重新取向所引起的磁化为

$$\mathcal{M}=\frac{3n_0\mu_B^2}{2\epsilon_F}\mathcal{B},$$

它的方向与$\mathcal{B}$的相同，因此是一顺磁效应．因此，金属的自旋顺磁磁化率为

$$\chi_m=\frac{3n_0\mu_B^2\mu_0}{2\epsilon_F}.$$

代入数值，并取$\epsilon_F\sim 2\,\mathrm{eV}$，我们得到$\chi_m\sim 5\times10^{-6}$．就数量级而言，这个值是和实验结果一致的．虽然我们在计算时假定温度接近绝对零度，但这结果对于相当大的温度范围也成立．

由上面的表达式可以看出，由于d电子的n_0一般都比s和p电子的大，而d电子的ϵ_F一般都比s和p电子的小，所以具有未满d壳层的原子的电子顺磁性较大．

6.5 周期结构中电子的运动

为了改进固体的自由电子模型，我们将把点阵的周期结构的效应，也考虑进去．我们首先看一下可能的波函数．显然，点阵的效应是改变自由粒子的波函数$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$，以使这波函数具有随点阵周期而改变的振幅，而不是具有恒定的振幅．因此，我们把波函数写作：

$$\psi(\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u(\boldsymbol{r}) \tag{6.18}$$

式中$u(\boldsymbol{r})$是一调制振幅；从点阵的一格到另一格时，$u(\boldsymbol{r})$重复．在间距为a的线性点阵的情况下，代替方程(6.18)，我们必须把$\psi(x)$写作

$$\psi(x)=e^{ikx}u(x), \tag{6.19}$$

式中$u(x)$满足条件

$$u(x+a)=u(x). \tag{6.20}$$

式(6.19)和(6.20)合起来构成布洛赫定理．关于它的详细证明，参看例题6.5．

把 $u(x)$ 看作类似于孤立原子的波函数，并用势箱中自由粒子的波函数代替 e^{ikx}，我们就可得到波函数（6.19）的图象。图 6-24 中示出由一行中八个离子组成的点阵的一些波函数。这个能带由八个能级组成，图中只画出四个波函数。注意，虽然方程(6.19)所描述的电子的动量不是恒定的，我们仍然可以说 $\hbar k$ 是电子的一种平均动量(参看例题 6.4)。然而，连属于 $\psi(x)$ 的波长仍为 $\lambda=2\pi/k$，因此 k 是电子的波数。

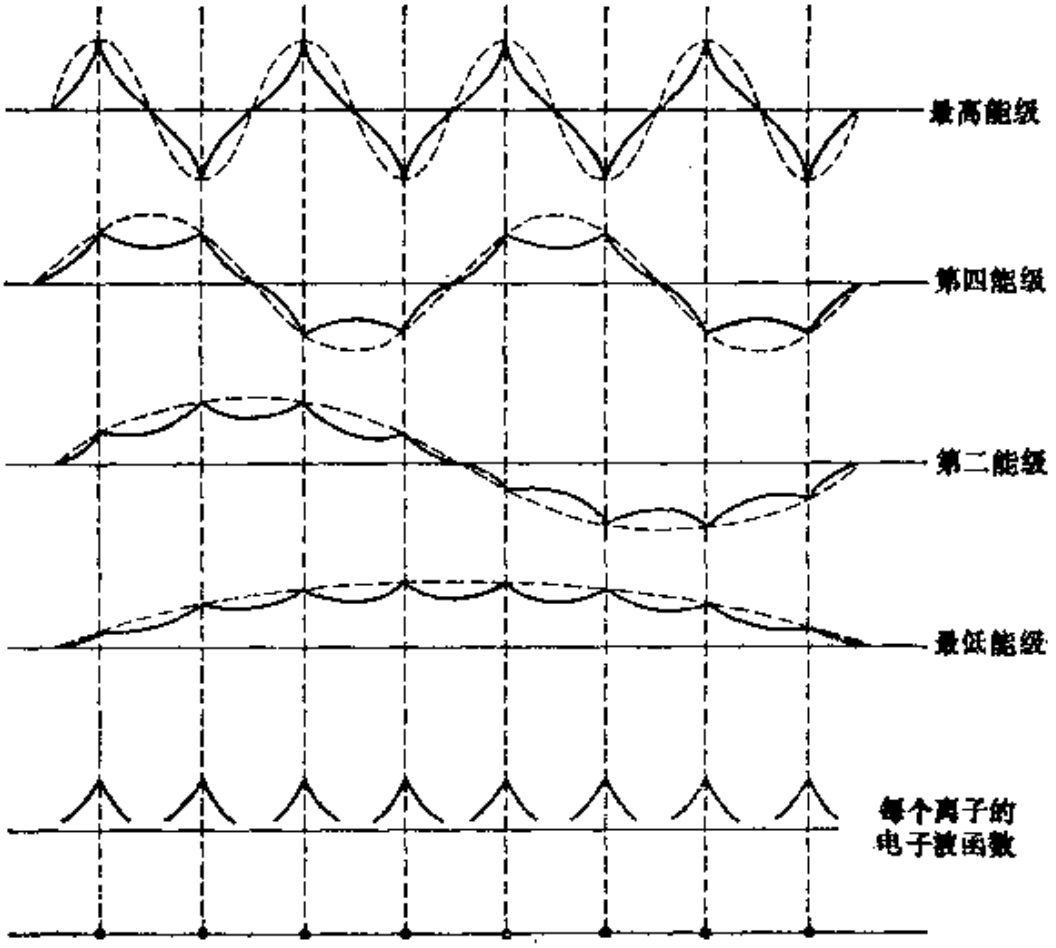


图 6-24　八个离子组成的点阵中的波函数。

由于点阵离子引起势能，电子的能量不象方程(6.11)所表示的自由电子的情况那样全部是动能。用 k 表示的能量的表达式是复杂的，与点阵的几何形状有关系。一个重要结果是，在某些 k 值

处能量有不连续性，即能隙；对于间隔为 a 的线性点阵，不连续点的 k 值由下式表示：

$$k=n\pi/a,\quad n=\pm1,\pm2,\cdots \tag{6.21}$$

在这种情况下，$E(k)$的图线如图 6-25 所示。由这图线可知，当 k 值不靠近方程(6.21)所表示的那些值时，能量密切类似于自由粒子的能量(虚线所示)。因此，只有当 k 接近于 $n\pi/a$ 时，点阵才影响电子的运动，这种影响就是产生能隙。在居间的 k 值，电子通过点阵自由运动。容许的能带是那些对应于实线的能带；这些能带在图的右边示出。

除 k 值接近于 $n\pi/a$，和点阵扰动强的情况之外，电子能够通过点阵自由运动，而不会遇到任何阻力；这个结果并不令人感到意外。电子在点阵中的运动，可以看成与电磁波在晶体中的传播类似。电磁波在点阵原子上的散射，如果满足布喇格条件，即当

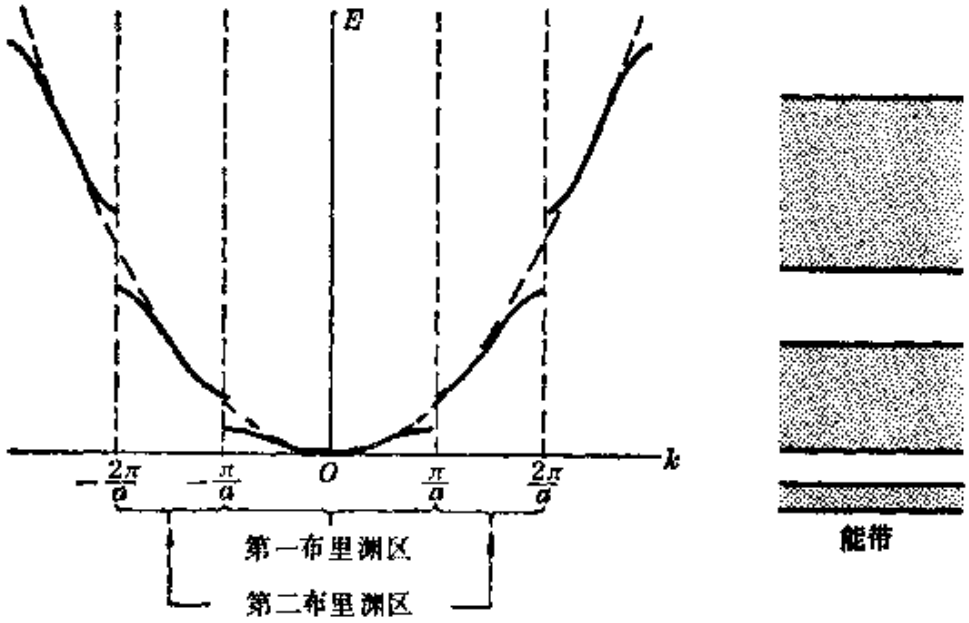


图 6-25　线性点阵中的布里渊区。

$$2a\sin\theta=n\lambda$$

时，就会产生加强的散射波，上式中 a 是点阵平面之间的间隔，θ 是传播方向与点阵平面所成的角（图 6-26）。在正入射的情况下

($\theta=\pi/2$)，布喇格条件变为 $2a=n\lambda$。这个条件适用于波沿线性点阵传播的情况。例如，如果波 1 和波 2(图 6-27) 在相继的两个离子 A 和 A' 上反射，则反射的射线 $1'$ 和 $2'$ 就有一程差 $2a$ 和相差 $2\pi(2a)/\lambda$。为使 $1'$ 和 $2'$ 能产生最大的加强，这个相差必须等于 $2n\pi$，结果得到 $2a=n\lambda$。将 $\lambda=2\pi/a$ 代入，得到 $k=n\pi/a$。这结果与方程(6.21)一致。因此，在这些 k 值处，线性点阵阻挡电子沿一给定方向的运动，而迫使它们沿相反的方向运动。在 $-\pi/a$ 和 $+\pi/a$ 之间的 k 值范围，叫做第一布里渊区。在 $-2\pi/a$ 和 $-\pi/a$ 之间，以及在 π/a 和 $2\pi/a$ 之间的 k 值，构成第二布里渊区，等等。

我们知道，群速度的定义是 $v_g=d\omega/dk$(见附录 III)，而且，按方程(1.45)，$E=\hbar\omega$，因此，一个以能量 E 和波数 k 为中心的波包所表示的电子，其速度被定义为

$$v=\frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk}. \tag{6.22}$$

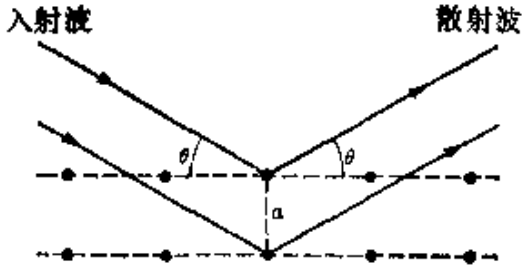


图 6-26　布喇格散射。

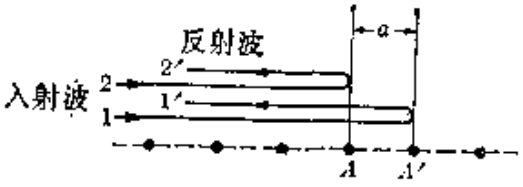
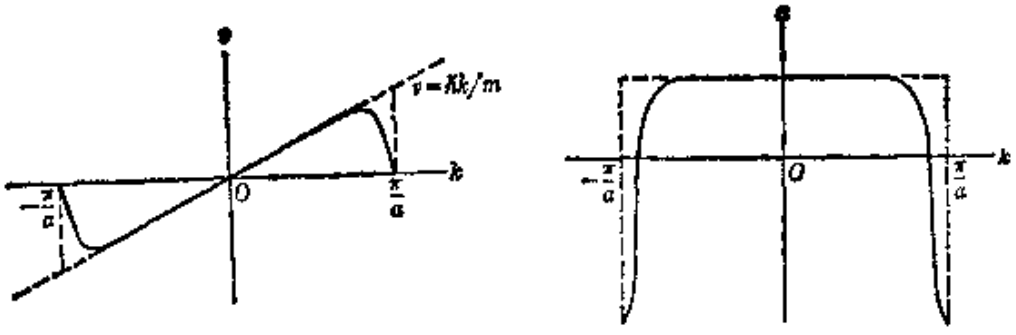


图 6-27　线性点阵中的布喇格散射。

将此方程与图 6-25 中曲线的斜率相比较，我们可以得出如下结论：在第一布里渊区内，电子的速度是变化的，如图 6-28(a) 所示；对于其他布里渊区，有类似的结果。在能带底和能带顶，电子的速度都等于零。在能带的中间区域，电子的速度很接近于自由电子的速度，$\hbar k/m$.

设 F 是作用在电子上的外力，则在时间 dt 内 F 所作的功为



(a) (b)

图 6-28 在一线性点阵的第一布里渊区中，电子的速度和加速度作为 k 的函数。

$Fvdt$。这使电子的能量产生一个变化 dE。因此，我们可以写出 $Fvdt=dE=(dE/dk)dk$。把方程 (6.22)中 v 的表达式代入，得到

$$F=\hbar dk/dt, \tag{6.23}$$

上式可以看作点阵中电子的运动方程。将此方程与经典运动方程 $F=dp/dt$ 相比较，我们得出结论：当电子在一外力作用下通过点阵运动时，$\hbar k$ 所起的作用，与电子在相同的外力作用下在自由空间中运动时，p 所起的作用相同。因此，有时称 $\hbar k$ 为电子的点阵动量。

为了描述一个电子(当它由一波包代表时)在外力作用下通过点阵的运动，我们必须利用方程 (6.22) 和方程 (6.23)。方程 (6.23)表示外力对电子的波数 k 的影响，方程(6.22)表示外力加上电子与点阵的相互作用所引起的电子速度。我们首先考虑在第一布里渊区中的一个电子，并且假定，比如说，电子开始时有 $k=0$；因此它的速度也等于零。当施加力 F 时，k 按方程(6.23)增加，由图 6-28 可以看出，v 也增加；即电子加速。但当 k 达到某个靠近 π/a 的值时，速度开始减小（就是说，即使力保持不变，电子也减速）。当然，这种效应是由于电子与点阵之间的相互作用。当 $k=\pi/a$ 时，速度变为 0，但代表电子的波包在点阵中发生布喇格反射，

k 变为 $-\pi/a$，波包沿相反的方向传播．显然，现在速度变为负的．如果外加力保持相同，则由方程(6.23)可知，k 继续沿同样的方向变化；由于 k 是负的，所以它的绝对值减小．图 6-28(a) 表明，速度首先沿与外力相反的方向增加．但由于力与速度的方向相反，所以速度的大小很快就开始减小；就是说，电子减速，直到最后当 $k=0$ 时速度又变为零．此后这个循环重复下去．图 6-28 (b) 中示出在整个循环中电子的加速度．用 E-k 曲线 (图 6-29)中一个圆点代表电子的态，我们能够借助于移动这个圆点来说明这个过程，如图中箭头所示．如果电子从 O 点开始，则它的代表点从 O 移动到 A，然后跳到 B，再回到 O．

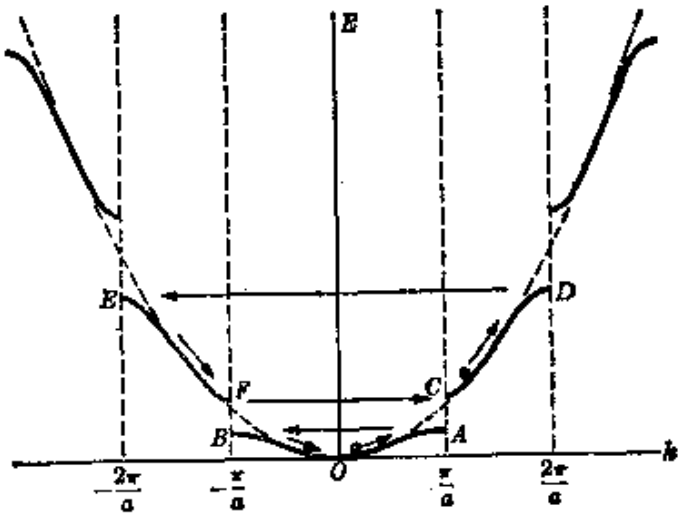


图 6-29　线性点阵中第一和第二布里渊区中电子的运动．在一外力作用下，电子的波数和能量在一布里渊区内变化，如图中箭头所示．

现在我们考虑一个在第二布里渊区中的电子．第二布里渊区包括的范围：$-2\pi/a \leqslant k \leqslant -\pi/a$ 和 $\pi/a \leqslant k \leqslant 2\pi/a$，如果开始时电子的 k 值稍微高于 π/a，则外加力使 k 的值增加，直至 $k=2\pi/a$．布喇格反射突然使动量反向，k 值跳到 $-2\pi/a$．如果力继续作用在电子上，则 k 继续增加（实际上是绝对值减小），直至达到值 $-\pi/a$，这时发生另一次布喇格反射，动量又反向，k 值变到 π/a．

此后这个过程循环地继续下去。因此，电子描绘循环$C \to D \to E \to F \to C$(图 6-29)。图 6-30 中示出第二布里渊区中电子的速度和加速度的变化情况。类似的推理适用于其他布里渊区。

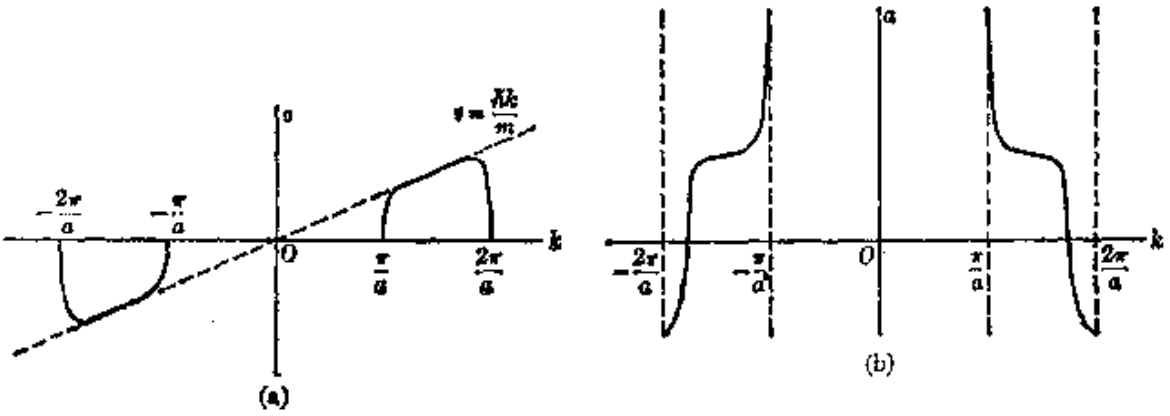


图 6-30　线性点阵的第二布里渊区中速度和加速度作为 k 的函数。

从上述运动学的描述得出一个重要结论：外力不能从一布里渊区把一个电子移去；因此，电子停留在同一能带中，除非在一单个过程中(例如，吸收一个光子)获得足够的能量，越过能隙而到达第二布里渊区。(然而，电子在外力作用下有若干几率越过 $k=\pm n\pi/a$ 处的能隙。这叫做**曾纳效应**。但在这里我们不拟讨论它。)

按关系式 $m^*=F/a$ 定义一个**有效质量** m^*，是很方便的。这里 F 是作用在电子上的外力，a 是 F 和点阵的相互作用两者所引起的实际加速度。因此，我们不能期望 m^* 会和电子的质量 m_e 相同，也不应期望它是一个常量。考虑到

$$a=dv/dt=(dv/dk)dk/dt,$$

并利用方程(6.22)和(6.23)，得到

$$m^*=\frac{\hbar^2}{d^2E/dk^2}. \tag{6.24}$$

注意，在电子是自由的，而且它的能量由方程 (6.11) 表示的情况下，$m^*=m_e$。显然，m^* 是点阵参量和电子的点阵动量 $\hbar k$ 的函数。

由 E-k 曲线（图 6-25）可知，在能带底，m^* 为正，在能带顶，m^* 为负。在能量曲线的拐点处，即在图 6-28 中 v 的极大值处，m^* 变得非常大，实际上是无限大；图 6-31 中概略地示出在第一布里渊区中 m^* 随 k 变化的情况。表 6-2 中列出某些金属的 m^* 在能带底（在 $k=0$）的值。

表 6-2 有效质量

金　属	Li	Na	K	Rb	Cs
m^*/m_e	1.40	0.98	0.94	0.87	0.83

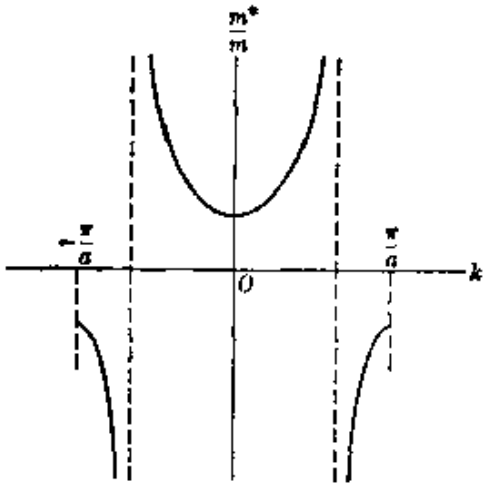


图 6-31 有效质量作为 k 的函数。

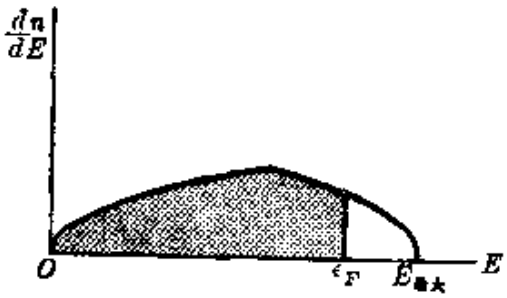


图 6-32 能带中能态的密度。

在结束周期性点阵中电子运动的描述之前，我们讨论一下态密度 $g(E)=dn/dE$。我们已经讨论过自由电子模型的态密度［方程(6.15)和图 6-20］。在能带底，态密度曲线酷似自由电子模型的抛物线。但这曲线在能带顶几乎按抛物线减小，而非稳步地增加，如图6-32所示。此图必须看作仅仅是定性的。dn/dE 的实际形状取决于点阵的结构和能带的位置。dn/dE 的这种近于对称的形状是易于理解的。假定一个能带是满充的。如果一个电子被移去（可能是移至导带），可以说产生了一个空穴，因为现在在这能

带中出现一个空态．当加上一个外力(例如一电场)时，某个电子可能被移入这个空态，从而填充这个空穴．但是这样做时，这个电子在能带中留下一个新的空穴，对应于它以前所占有的态．我们可以说，空穴的运动方式与电子在外力作用下的运动方式恰好相反，因此，空穴的行为如同带正电的粒子．空穴能量的零值是在能带顶，其能量是向下度量的；即 $E_{最大}-E$．因此，在能带顶，dn/dE 非常类似于方程(6.15)，不过要以 $E_{最大}-E$ 代替 E．

读者可能意识到，在对周期性点阵中电子运动进行描述性分析时，我们曾把电子的量子图象和经典图象混合起来．我们这样做，是为了得到所需要的基本结果，而不需进行复杂的量子力学的计算，而这种计算超出本书的范围．

例题 6.4 计算波函数 $\psi=e^{ikx}u(x)$所描述的电子动量的平均值．

解：设波函数 $\psi(x)$是归一化的，则有

$$\int \psi^*\psi dx=\int u^*u dx=1.$$

应用方程(2.50)，我们可以把电子的平均动量写作

$$p_{平均}=\int \psi^*\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\psi dx.$$

但是

$$\frac{d\psi}{dx}=ike^{ikx}u(x)+e^{ikx}\frac{du}{dx}$$

而且，由于 $\psi^*=e^{-ikx}u^*(x)$，我们得到

$$p_{平均}=\hbar k\int u^*u dx+\int u^*\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)u dx.$$

因为归一化条件使右边第一个积分等于 1，我们可把上式写作：

$$p_{平均}=\hbar k+p_{u,平均}$$

上式中 $p_{u,平均}$对应于第二项，可以看作电子由于和形成点阵的离子相互作用而产生的平均动量，因为这是我们赋与 $u(x)$ 的物理意义．于是可以推断电子的平均动量由两部分组成：点阵或准自由粒子的动量 $\hbar k$；以及点阵与电子相互作用所引起的动量．

例题 6.5 证明布洛赫定理．这定理说：方程(6.19)中的 $u(x)$ 是一周

期函数，其周期与点阵间隔相同。

解：我们考虑间隔为 a 的线性点阵，它具有 $E_p(x)=E_p(x+a)$。在这种情况下，由于电子的几率分布必然显示和势能相同的周期性，我们可以写出：

$$|\psi(x)|^2=|\psi(x+a)|^2. \tag{6.25}$$

方程(6.25)表示 $\psi(x+a)=C\psi(x)$，式中 C 这个量满足条件 $|C|^2=1$。因此，我们可以写出 $C=e^{ika}$，式中 k 是一个任意参量。于是我们有

$$\psi(x)=e^{-ika}\psi(x+a).$$

用 e^{-ikx} 乘上式两边，得到

$$e^{-ikx}\psi(x)=e^{-ik(x+a)}\psi(x+a),$$

这表明 $u(x)=e^{-ikx}\psi(x)$ 是 x 的周期函数，其周期为 a。把此式写作 $\psi(x)=e^{ikx}u(x)$，就得到布洛赫定理。

例题 6.6 利用所谓紧束缚近似，计算能带的宽度。

解：对于在一间隔为 a 的线性点阵中运动的一个电子来说，一个方便的近似波函数(叫做紧束缚近似)是

$$\psi=\sum_n e^{ikna}\phi(x-na), \tag{6.26}$$

式中 ϕ 是一个孤立原子的定态中一个电子的原子波函数，$n=1,2,\cdots$，N 是点阵中各个原子的编号。因此，$\phi(x-na)$ 是对应于第 n 个原子的波函数，ψ 是具有适当的相因子的原子波函数的线性组合。这个波函数对应于图 6-24 中给出的描述。在着手计算能带宽度之前，我们必须证明方程 (6.26) 满足布洛赫定理。波函数 ψ 可以写作如下形式：

$$\psi=e^{ikx}\sum_n e^{-ik(x-na)}\phi(x-na)\cdot$$

把上式同方程(6.19)加以比较，得出

$$u(x)=\sum_n e^{-ik(x-na)}\phi(x-na).$$

于是

$$u(x+a)=\sum_n e^{ik[x-(n-1)a]}\phi[x-(n-1)a].$$

如果构成点阵的原子的数目非常大，以致可以忽略末端效应，则 u 的两个表达式中的求和是等同的，因而 $u(x)=u(x+a)$，这正是布洛赫定理所要求

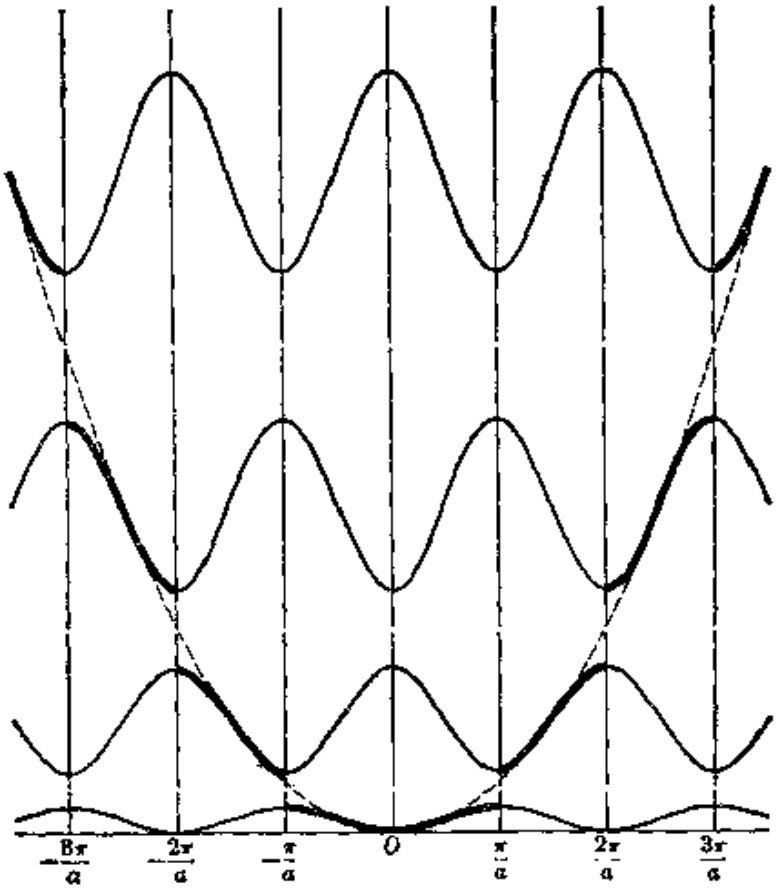


图 6-33　在紧束缚近似中容许的能量值.

的.

我们利用方程(2.51)来求出波函数 (6.26) 所描述的电子的平均能量; 即

$$E_{平均}=\frac{\int \psi^* \mathrm{H} \psi dx}{\int \psi^* \psi dx}, \tag{6.27}$$

上式中 H 是电子的哈密顿算符，由下式给出:

$$\mathrm{H}=-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2}{dx^2}+E_p(x),$$

而 $E_p(x)$是点阵中电子的周期性势能. 简易的计算(这里从略)给出

$$E_{平均}=E_{原子}-\alpha-2\beta\cos ka, \tag{6.28}$$

式中 $E_{原子}$ 实质上是和波函数 $\phi(x-na)$相联系的原子态 的能量，α 和 β 是

适当的常数。方程(6.28)表明，$E_{平均}$ 介于 $E_{原子}-\alpha-2\beta$ 和 $E_{原子}-\alpha+2\beta$ 之间，取决于 k 的值。换句话说，能带的宽度为 4β。$E_{原子}$、α 和 β 的值通过波函数 ϕ 取决于原子态；因此，有一系列的能带，每一能带与一原子态相关联。图 6-33 中示出式(6.28)对于几个能带的标绘图。图中用较粗的线标明与每一布里渊区对应的部分。自由粒子的能量也用虚线画出的抛物线表示。注意此图与图 6-25 之间的相似性。我们也可以对于所有的能带把 k 值限制在范围 $-\pi/a\leqslant k\leqslant\pi/a$ 之内，只利用各个布里渊区的曲线的中央部分，而不是选择 k 的几个范围来表示布里渊区。

6.6 导体、绝缘体和半导体

导电性是固体的一个重要性质。有一些材料，传统上叫做绝缘体，是电的极端不良导体(例如金刚石和石英，以及一般而言，大多数共价固体和离子固体)。另外一些固体是电的非常好的导体；金属(例如铜和银)就属于这一类。(为了有个定量的概念，我们考虑铜，在室温下铜的电导率比石英的大 10^{20} 倍。)介于这两类材料之间的是第三类固体，叫做半导体。虽然半导体是比金属差得多的导电体，但半导体的电导率随温度而增加，而金属的电导率则随温度的升高而减小。典型的半导体是锗和硅。

固体能带论初步成功的重要理由之一，是它对固体的显著不同的电学性质提供了简单的解释。我们先用自由电子模型进行初步分析，然后考虑点阵的周期性结构，将这种分析加以改进。

我们考虑一种具有图 6-34 所示能带结构的金属，这种能带结构可能对应于例如钠($Z=11$)的能级。与1 s、2 s 和 2 p 原子能级对应的能带，是完全填满了的，因为它们各自的原子壳层也是满的。但 3 s 能带(它能容纳最多两个电子/原子)仅有一半被填充，因为每个钠原子中的 3 s 能级只有一个电子。由于热激发，3 s 能带中的某些电子，其能量约为这个能带的费密能，得到约为 kT 的能量(在室温下约为 0.025 eV)，它们在这能带的能态上的分布，

类似于图 6-22 所示的分布. 在外电场的作用下，这些电子能获得附加的小量的能量，并过渡到这能带内的许多邻近空能态中的任何一个，而不违背不相容原理. 与无序热激发显著不同，受电场激发的电子在与场相反的方向上获得动量；这就引起通过晶体的集体运动，从而构成一电流. 因此，我们得出结论：具有如图 6-34 所示那样能带结构的物质，应为电的良导体，由于同样的原因，它也应是热的良导体. 在这类物质中，处在部分占有的最高能带中的电子引起这两种过程. 换句话说，电的良导体（也叫做金属），是这样一些固体，它们的最高的占有能带未被完全填充.

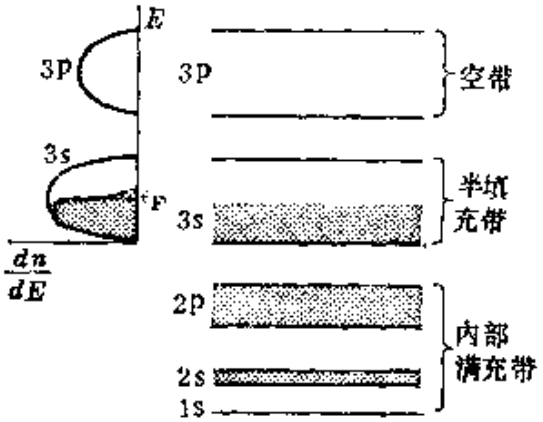


图 6-34 导体中的能带.

实际上，由于最高能带可能发生重叠，所以情况稍复杂一些. 图 6-35 中示出钠的实际能带结构. 在金属中，在平衡距离 r_0 处（约为 3.67×10^{-10} m），2 p 能级几乎不受扰动，但与 3 s 和 3 p 原子能级对应的能带重叠. 因此，传导电子的资用态，比仅与 3 s 能带对应的态要多得多. 事实上，最外面的能带的重叠，是大多数金属或导体所共有的情况. 例如，考虑镁（$Z=12$）的情况. 镁原子具有组态 $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$，因此，所有的原子壳层都是满充的. 但是，第一受激能级 3 p 很接近 3 s. 在固态情况下，镁的能带结构类似于图 6-35 所示钠的能带结构. 在图 6-36 中概略地示出 3 s 和 3 p 能带. 在正常情况下，没有重叠时，3 s 能带应该是满充的，而 3 p 能带是空的，因而镁应为绝缘体，如下面所说明的. 但是，由于重叠，3 p 能带的最低的一些能态成为 3 s 能带的最高电子的资用能态. 这样，一些 3 s 电子就移动而占有一些低 3 p 能级，直至两个能带的平衡能级建立起来为止. 因为由 3 s 和 3 p 能

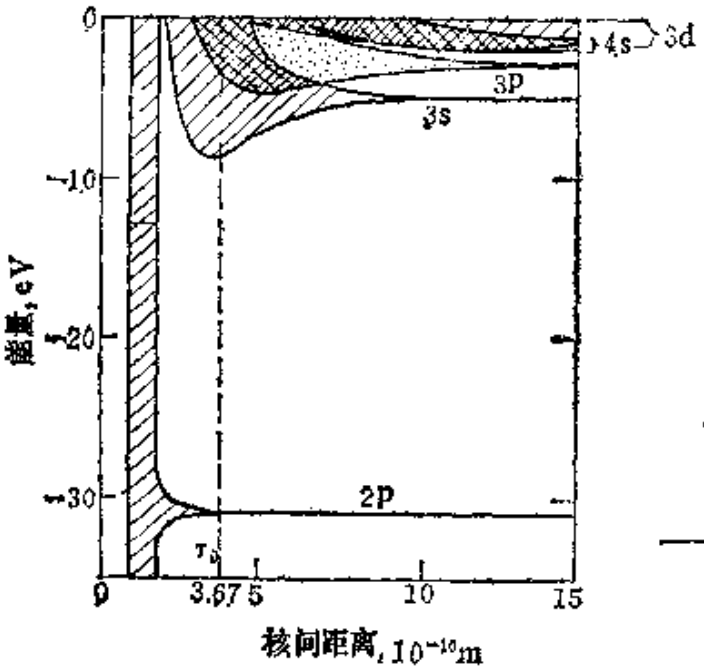


图 6-35 钠的能带.

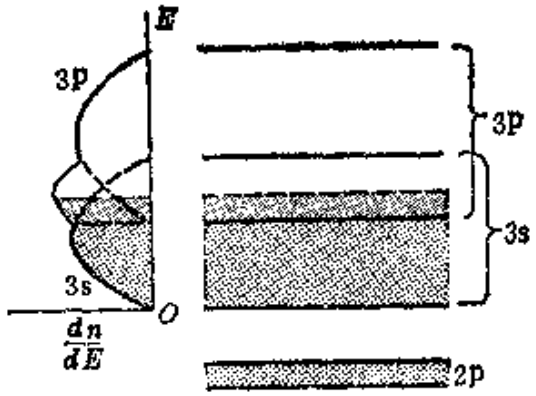


图 6-36 导体中能带的重叠.

带可能得到的能级总数为 $2N+6N=8N$，而我们只有 $2N$ 个电子，所以有 $6N$ 个可进入的空态. 因此，镁应为良导体；这与实验事实符合. 有一些物质，它们的原子具有满充壳层，但在固态时，由于一个满带和一个空带重叠，它们成为导体；人们常称这些物质为半金属.

在过渡金属族中，例如铁，重叠的能带是 3 d、4 s 和 4 p，电子的数目不足以满充这些能带. 类似地，在稀土族中，重叠的能带是 4 f、5 d、6 s 和 6 p. 因此，在固态下，这些元素为导体.

现在考虑这样一种物质，这物质中的最高能带即价带是满充的，而且不与下一个全空的能带重叠(图 6-37). 由于价带的所有的态都被占有，电子的能量被"冻结"，即电子不可能改变它们在能带中的态而不违背不相容原理. 激发一个电子的唯一可能性，是把它转移到空的导带中；但这可能需要几电子伏的能量. 因此，一外加电场不能加速价带中的电子，因而不能产生净电流. 因此，这种物质是绝缘体. (当然，在足够高的温度，或者在非常强的电场

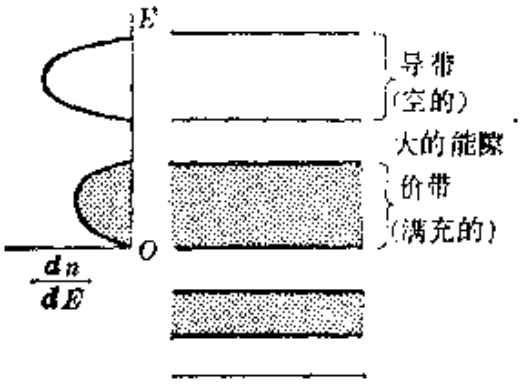


图 6-37 绝缘体的能带.

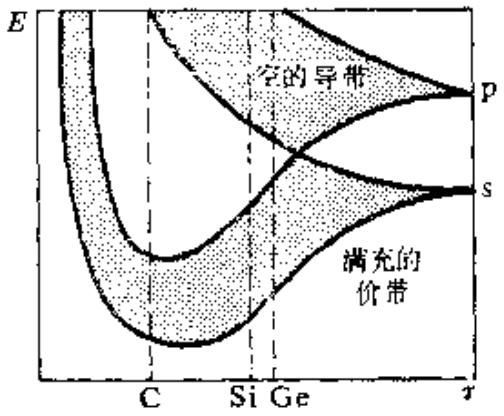


图 6-38 金刚石(C)、硅(Si)和锗(Ge)的能带结构.

作用下,一些电子可能被激发到导带,这时可能产生电流.)由具有偶数个价电子的原子组成的大多数共价固体,都是绝缘体. 图 6-38 中示出金刚石(C)的简化的能带图. 这些能带对应于金刚石中原子的 2s 和 2p 能级,它们最多能容纳8个电子. 但是,碳原子只有 4 个电子可供这些能级使用(参看 图 4-7 和图 4-10). 当原子靠近时,2s 和 2p 能带开始重叠. 当原子间距离更小时,它们又分裂成两个能带,每一个最多能容纳 4 个电子/原子. (这个结论是通过详细的计算得出的.) 因此,每个原子的 4 个电子通常是在下面的能带即价带中,而上面的能带是空的. 在金刚石中的平衡距离处(约 1.5×10^{-10}m,在图 6-38 中用C指示),最低的能带即价带与上面的空带之间的能隙约为 5 eV.

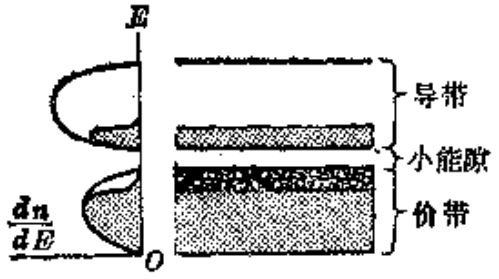


图 6-39 半导体中的能带和电子分布.

这可以看作是一相当大的能隙;它说明为什么金刚石是这么好的绝缘体.

同样的能带图也适用于硅和锗(只是这些能带现在对应的原

子能级和能量不同)；在固态中，它们的原子的平衡间距，也在图6-38中示出。然而，现在在原子的平衡间距处，价带与导带之间的能隙要小得多（在硅中为1.1 eV，在锗中为0.7 eV），这就使得把价带中最上面的电子激发到导带中去，要容易得多。图6-39中示出这种情况。当温度升高时，有更多的电子能够跳到下一个能带中。这有两个结果：在上面的导带中，少数电子所起的作用，和它们在金属中所起的作用相同；价带中留下的空态即空穴起着类似的作用，不过它们好象是正的电子（而且，由于它们处在另外的能带中，它们的有效质量可能不同）。因此，我们有来自导带中的受激电子和来自价带中的空穴的导电性；温度升高时，由于有更多的电子被激发到导带，所以电导率随温度而迅速增加；例如，在硅中，当温度从250 K增加到450 K时，受激电子的数目增加到10^6倍。因此，半导体是这样一些绝缘体，它们的价带和导带之间的能隙约为1 eV或更小，因而比较容易用加热的方法把电子从价带中激发到导带中。表6-3中列出某些绝缘体及半导体的能隙。

表6-3 能 隙 (eV)

绝 缘 体	eV	半 导 体	eV
金刚石	5.33	硅	1.14
氧化锌	3.2	锗	0.67
氯化银	3.2	碲	0.33
硫化钙	2.42	锑化铟	0.23

上述半导体中的导电性，叫做内禀导电性。半导体的导电性还可以通过加进某些杂质而提高。假定我们用另一种物质的原子（在这情况下，这些原子构成杂质），取代半导体的一些原子，并假定这些杂质原子比半导体的原子具有较多的电子。例如，每个硅或锗原子贡献4个电子给价带，而每个磷或砷原子贡献5个电子

给价带；因此，如果我们把若干磷或砷原子加进硅或锗中，则每有一个杂质原子，就有一个额外电子．这些额外的电子(它们不能被容纳在原来点阵的价带中)占有恰在导带下方的某些分立的能级；其距离可为十分之几电子伏 (eV) (图 6-40 a)．这额外的电子容易被杂质原子释放出来，并被激发至导带．于是，受激电子对半导体的电导率有贡献．这种杂质原子，叫做施主；这种半导体，叫做 n 型(负性)半导体．

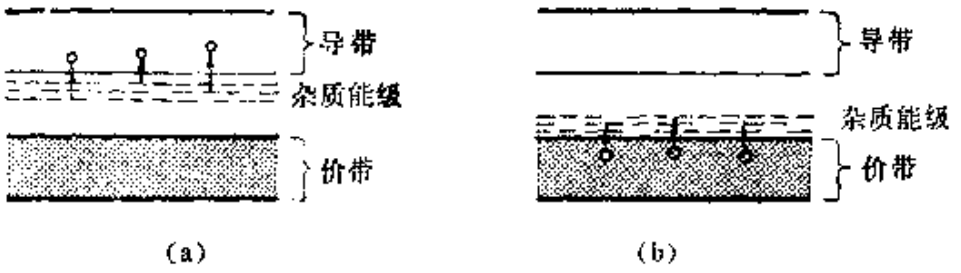


图 6-40　半导体中的杂质：(a) 施主，或 n 型，(b) 受主，或 p 型．

相反地，杂质原子可以比半导体原子具有较少的电子．在基质物质为硅和锗的情况下，杂质原子可以是硼或铝，这两种原子都只贡献 3 个电子．在这种情况下，杂质引进空的分立能级，这些能级的位置很靠近价带顶 (图 6-40 b)．因此，容易把价带中一些具有较高能量的电子，激发到杂质能级上．这个过程在价带中产生空态，即空穴．如前面所述，这些电子起着正电子的作用．这种杂质原子，叫做受主；这种半导体叫做 p 型(或正性)半导体．

为了使半导体的电导率产生大的变化，对于每一百万个半导体原子，大约有一个杂质原子就足够了．半导体在工业上广泛地用于制作整流器、调制器、探测器、光电管、晶体管，等等．

例题 6.7　p-n 结的讨论．

解：半导体在近代电路系统上的一个重要应用是制作 p-n 结．假定我们有同一种半导体(例如锗)的两个样品，一个样品是 p 型的，另一个是 n 型

的(图 6-41a)。如果使这两种样品接触(图 6-41b)，则空穴从左向右、电子从右向左扩散或流动。这种双向流动在结的两侧产生一正、负电荷的双层，在结上建立起一电势差(如图 6-41b 右方所示)；当达到平衡时，这电势差阻挡空穴和电子继续越过结而流动。在下面的讨论中，我们将着重讲空穴的情况；电子的情况相同，不过方向相反。

由于空穴和电子的复合，n 型半导体中空穴的数目趋向于减少，这就容许一个小的空穴电流 I_1 连续地从 p 侧流到 n 侧。与此同时，由于热激发，在 n 型半导体中产生空穴-电子对，这些额外的空穴很容易越过结而流到 p 侧，从而产生一电流 I_2。平衡时，两个空穴电流相等，即 $I_1=I_2$(同样的推理适用

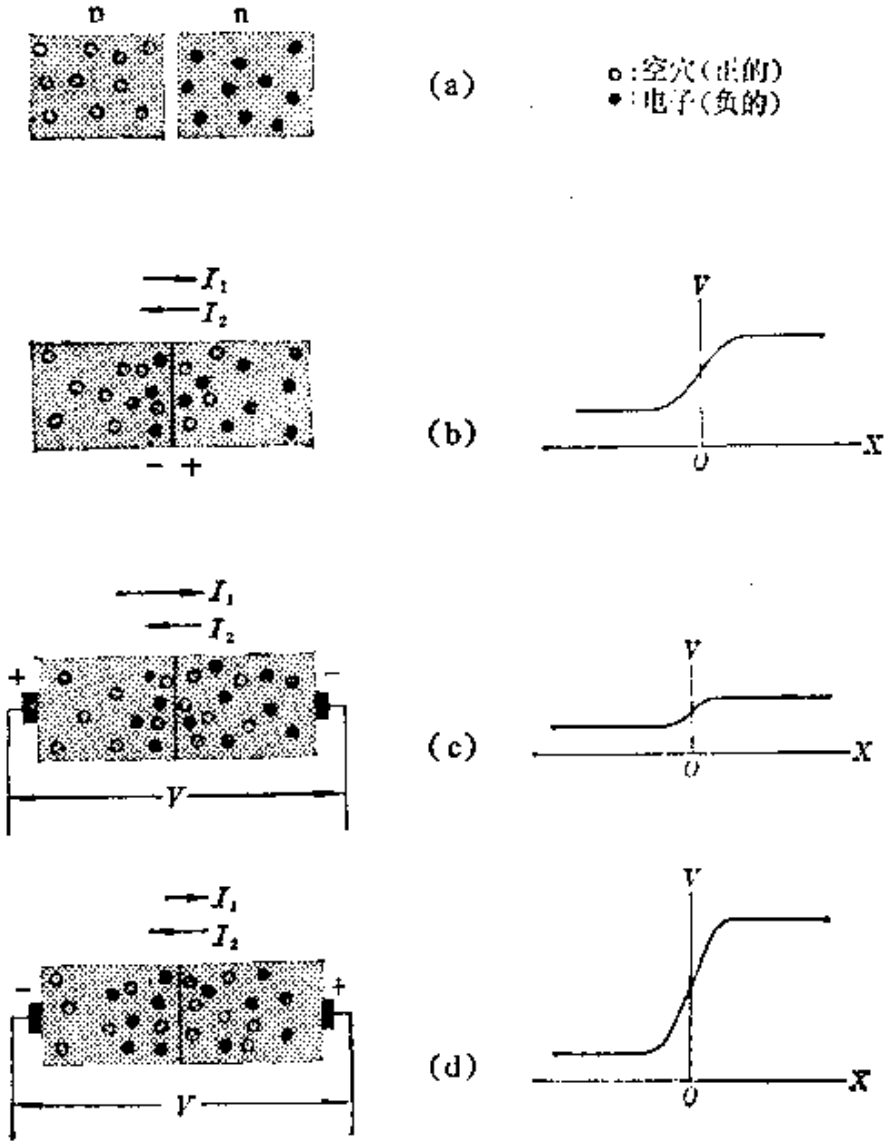


图 6-41　p-n 结。

子电子)。如果在结上施加一电势差 V，如图 6-41(c)所示，使 p 侧连到电源的正端，n 侧连到电源的负端，则结上的电势差的高度减小。这就使得有一个较大的向右的电流 I_1，而不会实际上改变热激发所产生的向左的电流 I_2。因此，产生一个穿过结向右的净空穴电流 I_1-I_2；由于从 p 侧供给大量的空穴，这个电流随着 V 而非常迅速地增加。另一方面，如果电势差 V 反向，如图 6-41(d) 所示，则结上的电势差增加。这使 I_1 的值减小，而对 I_2 仍然没有多大影响，因为从 n 侧供给空穴是受温度限制的。因此，存在一个向左的、穿过结的净电流，当 V 增加时，这个电流接近于恒定值 I_2。

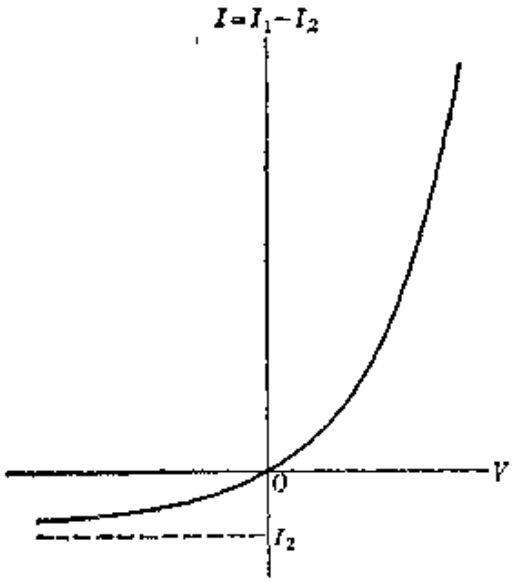


图 6-42　电流作为 p-n 结上电压的函数。当电压 V 沿 p-n 的方向施加时，我们把它看作正的，而沿相反的方向施加时，则看作负的。

图 6-42 中示出通过结的净电流随电压 V 而变化的曲线。当 V 如图 6-41(c)那样施加时，就认为它是正的，否则就看作是负的。这净电流可以相当准确地用下列表达式来表示：

$$I=I_1-I_2\doteq I_2(e^{V/kT}-1).$$

我们得出结论：一个 p-n 结起着一个整流器或一个检波器件的作用，它使电流易于沿 p→n 的方向通过。这种功能与二极或三极电子管相同，不过 p-n 结能够以低得多的功耗来完成这种功能。

6.7　电导率的量子理论

在前一节中，我们根据自由电子模型的观点讨论了电传导。然而，固体的周期性结构必须加以考虑，因而必须利用第 6.5 节的结果，以便获得定量的结论。为简单起见，我们根据一维模型进行讨论。我们设想这固体处于基态，而且没有外加电场，并假定电子

是在第一布里渊区（然而，同样的推理适用于其他的布里渊区）。这些电子对称地占有能带中的最低的态，所以不存在净电流[图6-43(a)]。如果加上一电场，则所有的电子都在与电场相反的方向上受到一力；根据方程(6.23)，它们的 k 值沿力的方向增加。结果金属中的电子呈不对称分布，如图 6-43(b)所示。由于沿一个方向运动的电子，比沿相反方向运动的电子多，所以金属中产生一净电流。

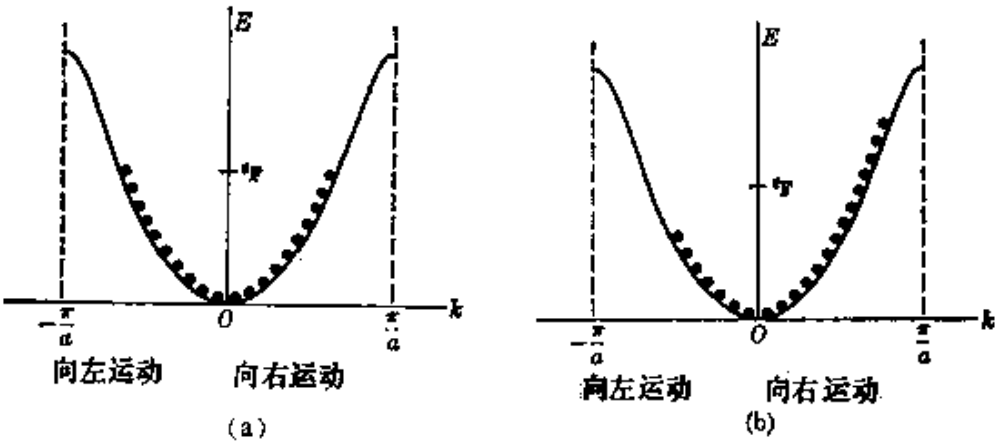


图 6-43　第一布里渊区中能级的占有情况：(a) 无外加电场，(b)施加从右向左的外电场。

只要有电场加在结上，k 平行于这力的态的占有率就随时间而增加，而 k 与这力相反的那些态的占有率则随时间而减少。换句话说，即使电场是恒定的，但由于电子的不断加速，电流随时间而不断增大。[一些电子最终到达布里渊区的边界（在 $k=\pi/a$ 处）时，所产生的复杂效应可以忽略不计；这个问题在第 6.5 节中讨论过。]上述结果与经验矛盾。大多数导体都服从欧姆定律，这个定律可以写作熟悉的形式 $V=RI$，或者写作较方便的形式

$$j=\sigma\mathscr{E}, \tag{6.29}$$

式中 j 是电流密度，单位是 $\mathrm{A\cdot m^{-2}}$，$\mathscr{E}$ 是外加电场，单位是 $\mathrm{N\cdot C^{-1}}$，σ 是这种物质的电导率，单位是 $\Omega^{-1}\cdot\mathrm{m}^{-1}$。电导率的倒数

$$\rho=1/\sigma \tag{6.30}$$

叫做电阻率，单位是 $\Omega\cdot m$.

不论写成哪一种形式，欧姆定律都说：一个恒定的电场产生一个恒定的电流；就是说，当加上一个电场时，金属中的传导电子获得一平均的恒定的漂移速度. 因此，我们得出结论：必定有某种机制使得在电场作用下的电子不致无限制地加速而达到导带顶.

量子论出现之前，在德鲁德 (Drude) 和洛仑兹所表述的经典理论中，电子的这个恒定的平均速度，起因于电子与构成金属点阵的正离子之间的频繁碰撞. 在这种碰撞中，假定每个电子把它在前一次碰撞之后从电场得到的动量，转移给离子，这就使得电子在沿与外加电场相反的方向漂移时，不致被连续地加速. 这个机制还说明了焦耳效应，这种效应是由于离子从电子碰撞中获得的能量所引起的. 在德鲁德-洛仑兹的理论中，电导率由下式表示：

$$\sigma = ne^2\tau/m_e, \tag{6.31}$$

式中 n 是单位体积中的电子数目，τ 是一个参量，叫做弛豫时间. 这个表达式可推导如下：外加电场所引起的电子的加速度为 $a = -e\mathscr{E}/m_e$. 如果 t 是电子同点阵离子两次相继碰撞之间的时间，则电子的平均漂移速度为 $v_{平均} = \frac{1}{2}at = -e(\mathscr{E})t/2m_e$. 电流密度为 $j = -env_{平均} = (ne^2t/2m_e)\mathscr{E}$，由此得到 $\sigma = ne^2t/2m_e$. 与方程 (6.31) 相比较，可见 $\tau = \frac{1}{2}t$. 由此可见，在德鲁德-洛仑兹的理论中，假定弛豫时间 τ 与电子同点阵离子两次相继碰撞之间的时间，有相同的数量级. 对于室温下的大多数金属，从测得的 σ 值计算出的 τ 值，约为 10^{-14}s. 设 l 为离子的平均间距，v_t 是在无电场时电子的平均热速度，我们能够假定弛豫时间的数量级为 l/v_t. 对于大多数固体，l 约为 10^{-9}m. 把对于气体分子导出的关系式用于电子，$v_t = \sqrt{3\,kT/m_e}$ (见第 10.6 节)，得出室温下的 v_t 约为 10^5

$m \cdot s^{-1}$. 于是 $l/v_i \sim 10^{-14}s$,这与 τ 的实验值一致. 然而,在低的温度下(但不太接近绝对零度),金属的电导率近似地与绝对温度的倒数成正比地变化 (即 $\sigma \sim 1/T$ 或 $\rho \sim T$),如图 6-44 所示关于钠的情况. 这表示弛豫时间也与温度的倒数成正比地变化.

当我们将低温下 τ 的实验值与 l/v_i 的值相比较时,可以看出,为了获得定量的符合,我们必须假定 l 的值比离子间的距离大许多倍. 这是表明德鲁德-洛仑兹理论不正确的最初线索之一.

因此,我们首先利用量子论来设法说明为什么电子保持一恒定的平均速度,然后求出一个类似于方程 (6.31) 的电导率的定量表达式.

在量子论中,用一个波包表示一个电子. 有一个以能量 E 为中心的能量扩展,和一个与此相联系的、以波数 k 为中心的波数扩展. 散射可阻碍波包的运动. 开始时,波包沿一特定的方向运动,具有波数 k; 散射后,它沿不同的方向运动,而且具有不同的波数 k'. 换句话说,散射引起一跃迁 $k \to k'$. 在这跃迁中,若干动量和能量被转移给散射体. 外加电场的作用,是沿一定方向加速电子;而散射的作用是弄乱电子的运动,阻碍电场的加速作用.

当这两种作用彼此平衡时,就形成一稳恒态,在统计意义上,就是导致传导电子有一恒定的平均速度. 为了使这种情况能够存在,必须在导带内在任意 k 值处都发生散射. 例如,考虑图 6-45 所示的一维情况,此图与图 6-43(b)类似. 因为散射不能违背不相容原理,所以电子必然被散射到空态中. 因此,被散射的电子是能量最大的那些电子. 这些电子被散射到空态中,在线性点阵的情况下,这些空态具有相反的动量和(一般地)较小的能量;图中概略示出这种情况. 电子损失的能量为散射体所吸收. 结果,能量最大的电子频繁地反转它们的运动方向,从而抑制电场的加速作用. 向右和向左运动的电子的数目保持一统计上恒定的差值,因而产生一稳态电流. 虽然我们利用了一维模型,但对于三维模型也

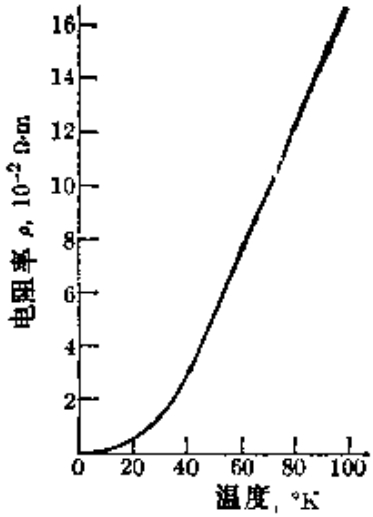


图 6-44 电阻率随温度的变化。

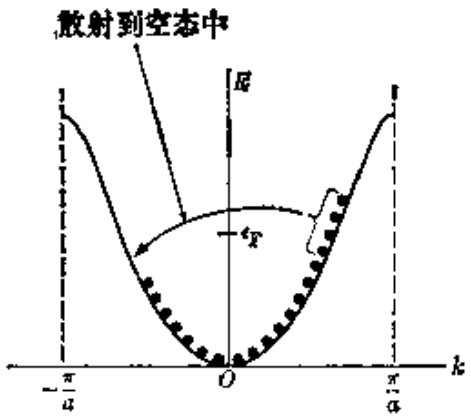


图 6-45 第一布里渊区中电子被杂质散射。

有类似的情况。于是我们看到，电子波包的散射既能说明欧姆定律，又能说明焦耳效应。后者的产生是由于能量和动量被转移给散射体。

我们在前面已经讲过(第 6.5 节)，一个电子能通过晶体点阵自由运动（$k=\pm\pi/a$ 时除外），所以我们下一步的工作是要确定这种假设的散射的起源。一般的回答如下：点阵周期性的任何不规则性，都会干扰电子的自由运动，这种干扰可以看作散射。点阵不规则性起因于两个因素：(1) 固体中的缺陷，例如空位、填隙原子和移位原子、位错和杂质；例如，如果加进小量杂质原子，而且使这些杂质原子均匀分布在整个固体中，则电导率改变。点阵缺陷上的散射所引起的对电导率的贡献，基本上与温度无关。(2) 构成点阵的离子的热振荡运动。由于这些离子并不都作同相的振动，所以它们的振动引起点阵间距发生小的涨落。这种涨落虽然不大，但遍布整个点阵。此外，由于振荡使离子对于电子运动的有效截面增大，所以散射几率成比例地增大。显然，点阵振动的效应与温度有关，因为振动的振幅取决于振动能量，而后者又取决于温

度.

为了更定量一些，我们还可以利用方程(6.31)来表示电导率，并用电子的有效质量 m^* 代替电子质量 m_e，即

$$\sigma = ne^2\tau/m^*. \tag{6.32}$$

由于传导电子的能量与费密能 ϵ_F 相差不很多，所以我们一般能够在费密能 ϵ_F 处计算 m^*. 而且，n 不是导带中单位体积的电子总数，而是参与导电的电子的有效数目. 由于不相容原理所加的限制，这个数目小于导带中电子的总数.

设 P_s 为每单位时间电子的散射几率(因此其单位为 s^{-1})，则弛豫时间由下式给出：

$$\tau = 1/P_s \tag{6.33}$$

换句话说，散射几率越大，弛豫时间就越小，因而电导率也越小，这正是我们的物理模型所要求的. 我们用 $\sum_s$ 表示每单位长度的散射几率(因而其单位为 m^{-1}). 这个量也叫做宏观散射截面. 传导电子的运动速度很接近于和费密能 ϵ_F 对应的速度. 用 v_F 表示这个速度，则有 $P_s = v_F\sum_s$，因而方程(6.33)变为

$$\tau = 1/v_F\sum_s \tag{6.34}$$

这样，这个问题就变成计算 $\sum_s$ 的问题. 这是一个超出本书范围的困难问题. 但是，我们能够做出某些估计. 自然可以设想 $\sum_s$ 与每单位体积的散射中心的数目 n_s 成正比(n_s 的单位为 m^{-3})，因而可以写出 $\sum_s = n_s\sigma_s$，式中 σ_s(不要与电导率混淆起来)叫做每个中心的散射截面(单位为 m^3).

如果我们知道电子与散射体之间的相互作用，就能利用量子力学的方法计算 σ_s. 根据定义，费密速度 v_F 与温度无关. 而且，在有点阵缺陷的情况下，$\sum_s$ 中包含的项数基本上与温度无关. 这样，我们就证明了点阵缺陷所引起的电导率与温度无关. 另一方面，对于点阵振动，假定(理论上也能证明)σ_s 正比于离子振动振幅的平方，是合理的；即 $\sigma_s \sim A^2$. 但是振子的能量正比于振幅

的平方，所以我们可以写出

$$\sigma_s \sim \text{振动能}.$$

在温度不太接近绝对零度时，固体的平均振动能正比于绝对温度 T，因此，我们得出结论：$\sigma_s \sim T$；按照方程(6.34)，这表示 $\tau \sim 1/T$，因而，按照方程(6.32)，我们有 $\sigma \sim 1/T$。这样，我们就证明了点阵振动对电导率的贡献具有正确的温度关系。

如果 $\sum_{s,i}$ 是起因于杂质的宏观截面，$\sum_{s,t}$ 是起因于点阵热振动的宏观截面，那么，只要假定这两种散射几率是相加性的，我们就有 $\sum_s = \sum_{s,i} + \sum_{s,t}$。因此，$1/\tau = v_F \sum_s = v_F (\sum_{s,i} + \sum_{s,t})$，因而我们可以把金属的电阻率写作：

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m^* v_F}{ne^2}(\sum_{s,i} + \sum_{s,t}) = \rho_i + \rho_t, \qquad (6.35)$$

上式中 ρ_i 是起因于杂质的金属电阻率，因此基本上和温度无关(但各个样品的 ρ_i 不同)，ρ_t 是起因于热振动的电阻率；ρ_t 随温度而增加，而且同一种金属的所有样品的 ρ_t 相同。方程(6.35)表示一个熟知的实验结果，叫做马提生定则。ρ_i 叫做剩余电阻率。图 6-46 中示出，在 20 K以下的温度范围内，三种具有不同杂质的钠样品的电阻率。图中的曲线表明方程(6.35)的正确性。

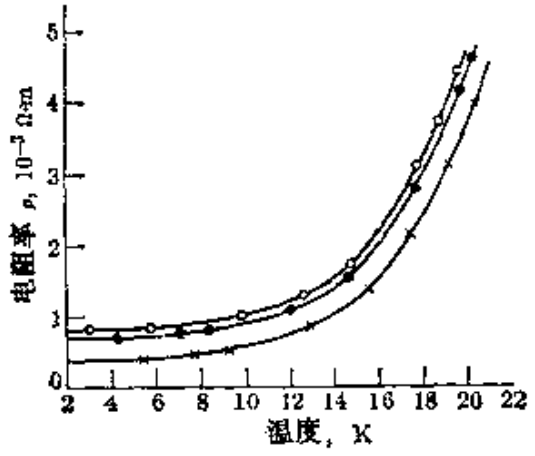


图 6-46 钠的三种不同样品的电阻率。

6.8 固体中的辐射跃迁

至此，我们阐述了固体的一种模型，即能带论，它能够一致地说明固体的大多数性质；当然，物理学家从一个模型所能期望的，莫过于此。但是，关于能带和能隙的存在，有什么直接证据？能够

测定费密能？对于这些问题的回答是肯定的。也许，最直接的证据来自固体中的辐射跃迁。我们将首先讨论X射线发射，然后讨论一些吸收过程。

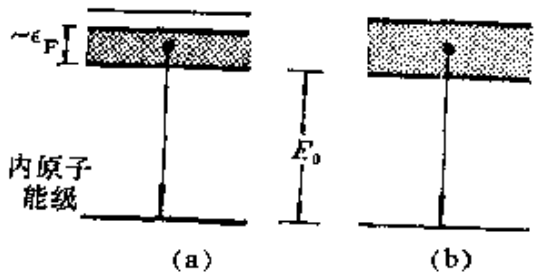


图 6-47 从最高的能带至一空的内原子态的X射线电子跃迁；(a) 导体，(b) 绝缘体。

当外壳层的一个电子，跃迁到内壳层或深处的内壳层中的一个空态时，就在原子内发生X射线发射(第4.7节)。根据能带论，当最高能带中的一个电子，跃迁到下面的能带(其中存在一个空态，如图6-47所示)时，我们可以说，在固体中发生X射线发射。这些空态是由于电子轰击或由于吸收辐射而产生的。这跃迁的最低能级即末态能级实际上与原子能级相同，因为如前所述，当形成固体时，这些能级不受影响。

在原子的情况下，一个给定的跃迁，其初能级和末能级具有明确的能量，结果产生一个具有一定能量的光子，亦即产生一条具有给定波长的锐谱线。但在固体的情况下，能带论表明一种不同的情况。发生跃迁的电子，能够从最高能带中任一可能的能级出发，因而发射的光子的能量具有一个扩展，其宽度约为ϵ_F(就是说，光子的能量在E_0与$E_0+\epsilon_F$之间)。在绝缘体的情况下，能量扩展等于这个能带的宽度。因此，X射线谱由一波长带组成，而不是一条单一的线。实验中实际观察到的正是这样。图6-48中示出，跃迁到钠、镁、铝的2p能级时产生的X射线的强度分布的实验结果。这些强度分布是理论上算出的$\frac{dn}{dE}$(即每单位体积和在能量E附近每单位能量范围中的电子数)与$T(E)$(即从这能带中的能量E跃迁到下能级的跃迁几率)的乘积，即

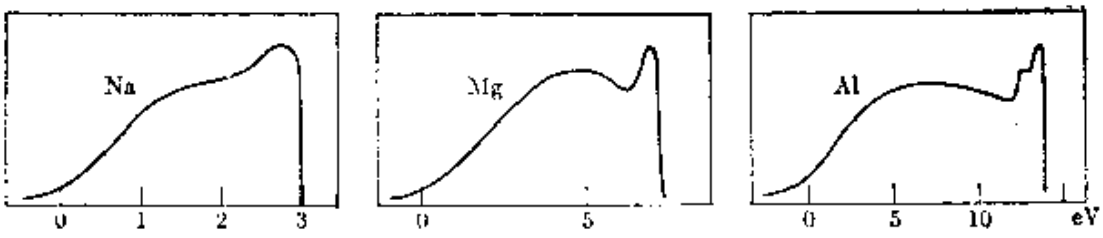


图 6-48　钠、镁、铝的X射线跃迁的强度分布.

$$I(E)\sim(dn/dE)\times T(E).$$

我们在第 6.4 节中讨论过量 dn/dE，而且能够按量子力学的方法计算 $T(E)$(见第 2.11 节). 在 $E\sim\epsilon_F$处，明显地出现一强度锐降. 事实上，图 6-48 的曲线中示出的能量扩展，与表 6-1 中列出的ϵ_F值有相同的数量级. 镁和铝的强度分布中出现的峰值，是由于 3 p 能带中电子的贡献，而在钠中所有的电子都在 3 s 能带之内.

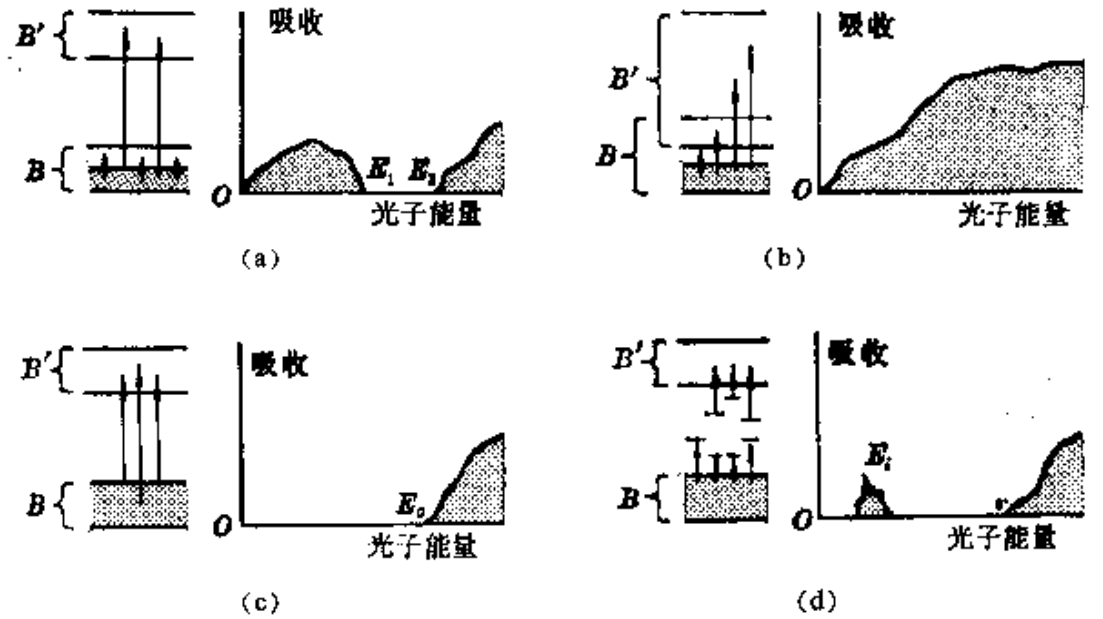


图 6-49　固体中的X射线吸收跃迁.

现在我们来考虑吸收的情况. 图 6-49 中示出一些典型的情况. (a)中示出的是一导体的情况，它的最高能带 B 部分被填充，它与空带 B'之间有一能隙. 当 B 中的电子吸收光子(其能量从零直至达到能带顶所需的能量)时，它们能被激发到同一能带中邻近

的空态中．其他可被吸收的光子，是那些能使一个电子从能带 B 跃迁到 B' 中的光子．因此，吸收谱具有图 6-49(a) 所示的形状，其中有一能量范围，即一能隙，能量在这能隙中的光子不能被吸收．如果能带 B 和 B' 有重叠，如图 6-49(b)所示，则不存在能隙，而得到一连续的吸收谱．在绝缘体的情况下[图6-49(c)]，只有从价带 B 至导带 B' 的跃迁才是可能的．因此，为了引起跃迁，光子的最小能量必须为几个 eV．所得到的吸收谱如图 6-49(c) 所示．半导体的情况也是这样，不过，由于半导体的能隙小，有一些电子占有能带 B'；因此，吸收谱类似于情况(b)．点阵缺陷，主要是杂质，有重要的影响．它们引进新的能级，这些能级可能处于能隙中[图6-49(d)]．电子能够跃迁到这些能级，因而能够吸收其能量比从 B 至 B' 所需的能量要低得多的光子，其吸收谱如图中所示．

电磁波谱可见区的光子，其能量在 1.6 eV～3.2 eV 的能量范围内．一固体是透明或不透明的，取决于它在那个能量范围内的性质．例如，导体和半导体都是不透明的，因为它们的吸收曲线类似于图 6-49(b)．如果图 6-49(c)中的 E_0 大于约 3.2 eV，则纯绝缘体是透明的．但是，如果由于杂质的存在，图 6-49(d) 中的峰值处于可见区，则这绝缘体是有色的(或者甚至是不透明的)．因此，这些杂质也叫做色心或 F 心[起源于德文 farben(颜色)]．例如，纯刚玉(Al_2O_3)应是透明的，但红宝石（它是 Al_2O_3 掺有小量的铬杂质）显示出强的红色．这是因为铬原子在光谱的绿色区域引起强吸收，因此，当用白光照射时，红宝石呈现红色．

固体的另一个重要的辐射性质是发光．一般地讲，当用某种方法(例如，吸收辐射或者电子轰击)激发原子、分子或固体中的电子时，有几种过程竞争引起去激发(例如辐射跃迁和非弹性碰撞)．在某些情况下，占优势的过程是辐射跃迁，当用适当波长的辐射来照射，或用其他方法来激发这种物质时，它将发光．具有这种性质的物质，叫做发光物质．固体中的发光，与杂质和点阵缺陷有密切

关系．图 6-50 说明发光物体中发生的某些过程．当一个电子从价带中移至导带中时，在价带中就留下一个空穴[图 6-50 (a)]．在一完全纯的而且规则的点阵中，电子通常回到价带，虽然这样做可能花一些时间，因为电子和空穴都有很大的迁移率，因而它们能够沿不同方向漂游．然而，如果点阵有某种杂质，它在禁带中引起能级，则在低杂质能级上的电子，可能填充价带中的空穴，而导带中的电子可能进入高杂质能级（通常是空的）之一，如图 6-50(b) 所示．这些跃迁一般都涉及不在可见区的、小能量的光子．最后，电子可能从高能量的杂质能级跃迁到空的、低能量的杂质能级上，而发出能量比入射辐射小（即波长较大）的辐射；这表示发光[图6-50 (c)]．在某些情况下，导带中的电子能够进入一个叫做陷阱的能级[而不是通过图6-50(b)所示的过程]，从这个陷阱至基态杂质能级的辐射跃迁是禁戒的[图 6-50(d)]．在这种情况下，电子所处的

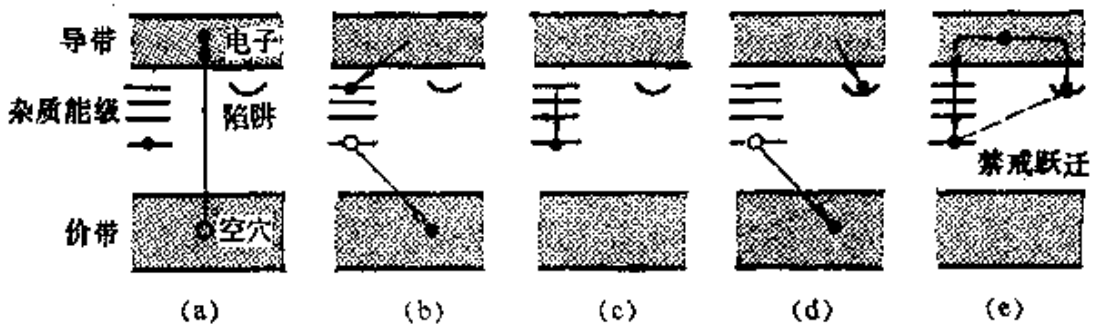


图 6-50　发光的机制．

态，类似于原子或分子处在亚稳态；被陷获的电子必须等待着，直到通过某种机制，再返回导带；然后再按步骤(b)和(c) 进行，如图 6-50(e)所示．由于时间延迟可达许多秒，所以这个过程叫做磷光．因此，这些物质叫做磷光体，其中一种就是硫化锌．磷光体用于阴极射线管和电视显象管的屏上，以及探测 γ 射线的闪烁探测器中．闪烁探测器中广泛使用的一种磷光体是铊激活的 NaI．

参 考 文 献

1. "Materials," *Sci. Am.*, September 1967, the entire issue
2. "Modern Study of Solids," J. Patterson, *Am. J. Phys.* 32, 269 (1964)
3. "Quantum Physics in America Between the Wars," J. Slater, *Physics Today*, January 1968, page 43
4. "The Structure of Crystal Surfaces," L. Germer, *Sci. Am.*, March 1965, page 32
5. "Resource Letter *SCR*-1 on Semiconductors," P. Handler, *Am. J. Phys.* 32, 329 (1964)
6. "Energy Propagation in a Finite Lattice," W. Band and A. Bhatti, *Am. J. Phys.* 33, 930 (1965)
7. *Introduction to Semiconductor Physics*, R. Adler and R. Longini. New York: John Wiley, 1963
8. *Elementary Solid State Physics*, C. Kittel. New York: John Wiley, 1962
9. *Structure of Matter*, W. Finkelnburg. New York: Academic Press, 1964, Chapter 7
10. *Quantum Theory of Matter*, J. Slater. New York: McGraw-Hill, 1951, Chapters 10, 12, 13 and 14
11. *The Feynman Lectures on Physics*, Volume II, R. Feynman, R Leghton, and M. Sands. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1963, Chapter 30; Volume III, Chapters 13 and 14

习 题

6.1 证明金刚石中碳-碳键的数目等于碳原子数目的两倍(见图6-1)。使1 mol金刚石离解所需的能量为170 kcal。试确定每个键的能量,以eV为单位。将这能量与sp^3化合物中每个键的能量加以比较。

6.2 立方ZnS结构的马德隆常数为1.638。计算ZnS(它的$r_0=2.35$ Å)和CuCl(它有同样的结构,其$r_0=2.34$ Å)的结合能。ZnS的实验值为37.9 eV/分子,CuCl的实验值为9.81 eV/分子。

6.3 计算CsCl(它的$r_0=3.56$ Å)的结合能。并与它的实验值6.72 eV/分子相比较。

6.4 固体的体积弹性模量被定义为$\kappa=-(1/V)(\partial V/\partial p)$。当能量只

是体积的函数时，上述定义等效于 $\kappa = V(d^2U/dV^2)$。证明，对于离子晶体，

$$\kappa = \frac{(n-1)\alpha^2 e^2}{18\pi\epsilon_0 R_0^4}$$

计算 NaCl 的体积弹性模量，假定 $n=9$。与实验值 $4.2\times10^{11}\mathrm{N\cdot m^{-2}}$ 相比较。

6.5 固体中声速的数量级为 $3\times10^3\mathrm{m\cdot s^{-1}}$。固体中原子间距离约为 $3\times10^{-10}\mathrm{m}$。试估算在线性点阵的情况下截止频率的数量级。

6.6 试证：ka 值小时，方程(6.7)所给出的两个 ω 值能够近似地表示如下：

$$\omega^2 = 2\beta\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)$$

和

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{M_1+M_2}(ka)^2$$

6.7 试证：$k=\pi/2a$ 时，方程(6.7)所给出的两个 ω 值为

$$\omega^2 = 2\beta/M_1 \quad 和 \quad \omega^2 = 2\beta/M_2$$

6.8 在大多数双原子离子晶体中，电磁辐射的共振吸收处于红外区（波长约为 $10^{-4}\mathrm{m}$）。原子间的距离约为 $2\times10^{-10}\mathrm{m}$。当用方程(6.8)来求红外辐射被晶体点阵共振吸收的频率时，试估算误差多大。假定 M_1 和 M_2 分别为钠和氯原子的质量。

6.9 利用从图 6.3 中 NaCl 的吸收曲线得到的最大吸收的频率，计算方程(6.8)的弹性常数 β。计算振动的声学支和光学支的截止频率。

6.10 大多数金属中原子间的距离约为 $4\times10^{-10}\mathrm{m}$。试估计导带的宽度。与表 6-1 中给出的费密能的值相比较。

6.11 利用表6-1中给出的费密能的值，计算锂、铜和铝的导带中每单位体积的电子数 n_0。将所得的值与这些原子每单位体积的价电子数相比较。

6.12 利用方程 (6.14) 和离子间的平衡距离 $3.67\times10^{-10}\mathrm{m}$，估算金属钠中一个能带的宽度。将所得结果与图 6-35 加以比较。

6.13 钠的密度为 $9.7\times10^2\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$。假定每个原子贡献一个电子给导带，试确定钠的费密能。再对于钙重做这种计算，假定每个钙原子贡献两个电子给导带。

6.14 估算钠的泡利顺磁磁化率，并与钠的磁化率的实验值加以比较。

6.15 能够证明，在点阵间隔为 a 的二维正方点阵中，布里渊区的边界由满足下列方程的 k_x 和 k_y 给出：

$$n_1k_x+n_2k_y=\pi(n_1^2+n_2^2)/a,$$

式中 n_1 和 n_2 是正或负的整数。试以 k_x 和 k_y 为坐标，画出布里渊区的边界。如果能量是标绘在垂直于 k_x-k_y 平面的轴上，试想象能量表面的形状。顺便指出，对于一个线性点阵，上述方程化为方程(6.21)。[提示：作出 n_1 和 n_2 的所有可能的组合，使之等于 0，±1，±2，…，并画出所得到的方程。]

6.16 利用类似于例题 6.4 的方法，证明一个由波函数 $\psi=e^{ikx}u(x)$ 描述的电子的平均能量为

$$E_{平均}=\hbar^2k^2/2m+(\hbar k/m)p_{u,平均}+E_{u,平均},$$

式中 $p_{u,平均}$ 的定义见例题 6.4，而

$$E_{u,平均}=\int u^*\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+E_p(x)\right)udx.$$

分析上式每一项的意义。[提示：关于对应于能量的算符，见表 2-4。]

6.17 在一各向异性的晶体中，电子的能量可以用 $E=\alpha_1k_x^2+\alpha_2k_y^2+\alpha_3k_z^2$ 表示，式中 k_x，k_y 和 k_z 是波数矢量 k 沿主轴的分量。试求沿每一坐标轴的有效质量和运动方程。

6.18 把方程(6.26)所描述的波函数代入平均能量的方程中，证明方程(6.28)是所求的结果。[提示：忽略包含两个 ϕ 函数的项，如果它们的自变量相距超过一个晶胞。]

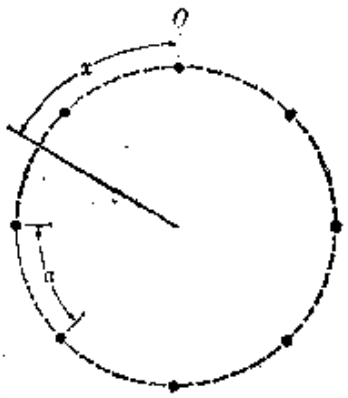


图 6-51

6.19 假定一个电子沿一圆轨道运动。有 N 个离子在这圆轨道上等距离地分布，其间隔为 a（图 6-51）。(a) 利用方程 (6.26) 给出的布洛赫波函数，证明可能的 k 值由 $k=2\pi s/Na$ 给出，式中 $s=0,1,2,\cdots,N-1$。(b) 将这结果以及方程(6.28)应用于苯中的 π 电子(图 5-28)，证明可能的能级是

$$E_{原子}-\alpha-2\beta,\qquad E_{原子}-\alpha-\beta$$

$$E_{原子}-\alpha+\beta,\quad 和\quad E_{原子}-\alpha+2\beta$$

这里第二和第三能级是双重简并的(关于常数 $E_{原子}$、α 和 β,见例题 6.6).

6.20 利用习题 6.19 的结果,(a) 证明苯中 π 电子的能量对于基态为 $6(E_{原子}-\alpha)-8\beta$,并证明前几个受激态比基态高出 β、2β 和 3β. (b) 苯的前两个受激态对应于 3.8 eV 和 4.9 eV. 根据对苯能级观察结果的分析,证明 β 约为 2 eV. 根据这个数据,说明苯是否有颜色的物质.

6.21 假定一能带中一个电子的能量由方程(6.28)给出,(a) 求出这样一个 k 值,在此值处电子速度为最大,(b) 求出 m^* 的表达式(作为 k 的函数).

6.22 第三布里渊区中一个电子,其能量由方程(6.28)表示,试画出它的速度和加速度(作为 k 的函数)的曲线.

6.23 试估算钠($Z=11$)中 1 s 电子轨道的半径. 将此值与钠离子间的平衡距离加以比较,并判定这种电子在金属中是否受到影响.

6.24 把杂质原子置入半导体中时,我们可以假定杂质原子的能级改变. 如果 $E_{i,原子}$ 是孤立杂质原子的电离能,试证明,当它被置入半导体中时,它的电离能为 $E_{i,半导体}=(\epsilon_0/\epsilon)^2E_{i,原子}$,式中 ϵ 是半导体的电容率. 当施主杂质磷(P)、砷(As)和锑(Sb)被置入硅(Si)($\epsilon/\epsilon_0=11.7$)和锗(Ge)($\epsilon/\epsilon_0=15.8$)中时,试计算它们的电离能,并与实验结果相比较. [提示:利用方程(3.4)和(3.5),并注意,当原子被置入一材料中时,在里德堡常数中应以 ϵ 代替 ϵ_0.]

6.25 参考习题 6.24,试分析杂质原子被置入半导体中时,电子轨道的尺寸将发生什么变化. 当锑被置入锗中时,试问:锑的浓度为多大时,两个相邻锑原子的外面的电子的轨道才会发生显著的重叠?

6.26 一根铜线的截面为 $10^{-5}m^2$,载有 1.5A 电流. 假定每立方米中有 5×10^{28} 个传导电子,试确定电流密度和电子的漂移速度.

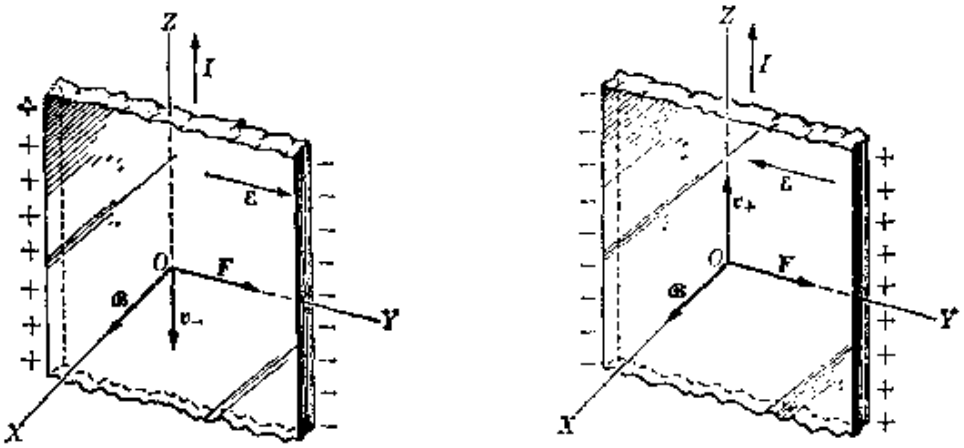
6.27 在室温下,银的电导率为 $6.14\times10^7\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$. 传导电子的数目约为 $6\times10^{28}m^{-3}$. 试估算弛豫时间 τ、费密速度和宏观散射截面 Σ_s. 还要求出电子的平均自由程 l_s,其定义为 $l_s=1/\Sigma_s$.

6.28 试估算含有 1 ppm(1 ppm=百万分之一)的二价阳离子杂质的 NaCl 在室温下的电导率.

6.29 一立方晶体含有一替代式杂质,其浓度为 0.1%(对于"化学纯的"材料,这被认为是正常的). 试计算杂质原子之间的平均距离(以原子间

距离为单位)。

6.30 用于制造半导体器件的非常纯的锗，只含有 10^{-9} 的影响电导率的杂质，试求杂质原子之间的平均距离。



(a) 负载流子($q=-e$)。　　(b) 正载流子($q=+e$)。

图 6-52

6.31 当一载电流的金属带放在垂直于它的磁场中时，在带的边缘上相对的两点之间出现一电势差(图 6-52)。这叫做霍耳效应，参考此图，证明金属带上电势降的方向取决于载电流粒子的电荷的符号。如果 $\mathscr{E}$ 是当达到平衡时，沿带的边缘积累的电荷所产生的电场，而 $\mathscr{B}$ 是磁场，试证明 $R_H=\mathscr{E}/j\mathscr{B}=1/nq$，式中 j 是电流密度，n 是每单位体积载流子的数目，q 是载流子的电荷。R_H 叫做霍耳系数。[注，在这图中 F 是磁场作用在载荷子上的力。]

6.32 参考习题 6.31，证明连结金属带相对两侧处于相同电势的两点的直线，与电流方向所成的角，由 $\tan\theta=nq/\sigma\mathscr{B}$ 给出，式中 σ 是金属带的电导率。

6.33 如果金(其密度为 $19.3\times10^3\,kg\cdot m^{-3}$)中每个原子对电流贡献一个电子，求金的霍耳系数。一薄金带在 $-10^{-2}T$ 的横向磁场中载一电流密度 $10^7A\cdot m^{-2}$。求等势线的角位移，假定金的电导率为 $5\times10^7\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$。[提示：见习题 6.31 和 6.32。]

6.34 在 NaCl 中，F 心能级在导带之下 2.65 eV 处。它吸收怎样的波长？含 F 心的 NaCl 是什么颜色？

6.35 锗中的能隙约为 0.75 eV。锗在多大的波长开始吸收光？

第七章 核 结 构

7.1 引 论

为了完成我们关于原子结构的讨论，现在必须考察一下原子的核．原子核是一团质子和中子，它们在原子中心占有很小的区域，其直径约为10^{-14}m；即约为原子直径的万分之一．质子和中子又统称核子．这两种粒子都具有自旋$\frac{1}{2}$，并服从不相容原理．

当我们把核的结构与原子的结构加以比较时，发现几个新的特点．首先，组成核的所有粒子几乎具有相同的质量，而原子中的电子与核相比是非常轻的．由于这个缘故，在第三章中我们曾假定电子绕着一个在惯性系中固定不动的核而运动．现在，我们不能说，作用在组成核的粒子上的力，主要是核中心的一个物体所产生的有心力．相反地，我们必须设想各个粒子在它们彼此之间的相互作用之下运动．作为一个适宜的简化，我们至多可以设想一种平均力场；即设想每个粒子是在这样一个力的作用下运动，这个力是其他粒子在它们运动中所产生的力加以平均而得到的．在一级近似下，我们可以把这个力看作有心力．在二级近似下，可能需要附加的非有心力．这个简化的方法，对于分析核结构来说，已证明是非常有用的．

其次，在原子中，电子具有负电荷，而核具有正电荷；因此，能够用电子和核之间的电磁相互作用来说明电子的运动．但核是由带正电荷的质子和不带任何电荷的中子组成的．因此，我们不能把核的稳定性归之于电吸引力．相反地，质子之间的电推斥力看来倒可能使核飞散．由质子和中子组成的原子核存在，这个事实

就清楚地表明，除电磁相互作用之外，还存在着另一种相互作用，这种相互作用并不直接同电荷有关系，它远比电磁相互作用强得多．这种相互作用叫做核或强相互作用．我们关于核相互作用的知识仍不完善，但至少已经知道它的一些比较重要的特性．

7.2 同位素、同中子异荷素、同量异位素

我们用核的质子数，即它的原子序数 Z，和核所具有的粒子即核子的总数，即所谓质量数 A，来标明原子核．因此，中子数为 $N=A-Z$．曾引入核素这个术语来一般地表示具有相同的 Z 和 N，因而也具有相同 A 的所有的核．换句话说，就象具有相同 Z 的所有原子属于同一种元素一样，具有相同组成(即相同的 Z 和 N)的所有的核属于同一种核素．一种核素是用它所属的化学元素的符号(根据 Z 的值)来表示，它的左上角标表示质量数的值，例如 ^{12}C, ^{23}Na, ^{107}Ag, ^{238}U．有时用一个左下角标来表示原子序数 Z，例如，$^{12}_{6}C$, $^{23}_{11}Na$, $^{107}_{47}Ag$, $^{238}_{92}U$.

核力并不那么严格地要求在核中共存的质子和中子的数目有固定的比值．它们能够以相当大的灵活性来组合．虽然天然的化学元素只有 92 种(另有 11 种是用人工方法制造的)，但是已知约有 1440 种不同的核素，其中约 340 种存在于自然界中，约 1100 种是在实验室制造的．有些核素(约 280 种)是稳定的，但大量的核素是不稳定的，或放射性的．图 7-1 中示出大多数已知的核素．用黑正方形表示稳定核素，用其他符号表示不稳定的或放射性的核．

由此图可以看出，在轻核中，中子和质子的数目趋向于相同($N\approx Z$)．这表示核相互作用与电荷无关．但是，在重核中，中子数超过质子数($N>Z$)．必然是超额的中子产生一稳定作用（通过核相互作用)；这些超额的中子抵消了质子之间库仑推斥的破坏作用．

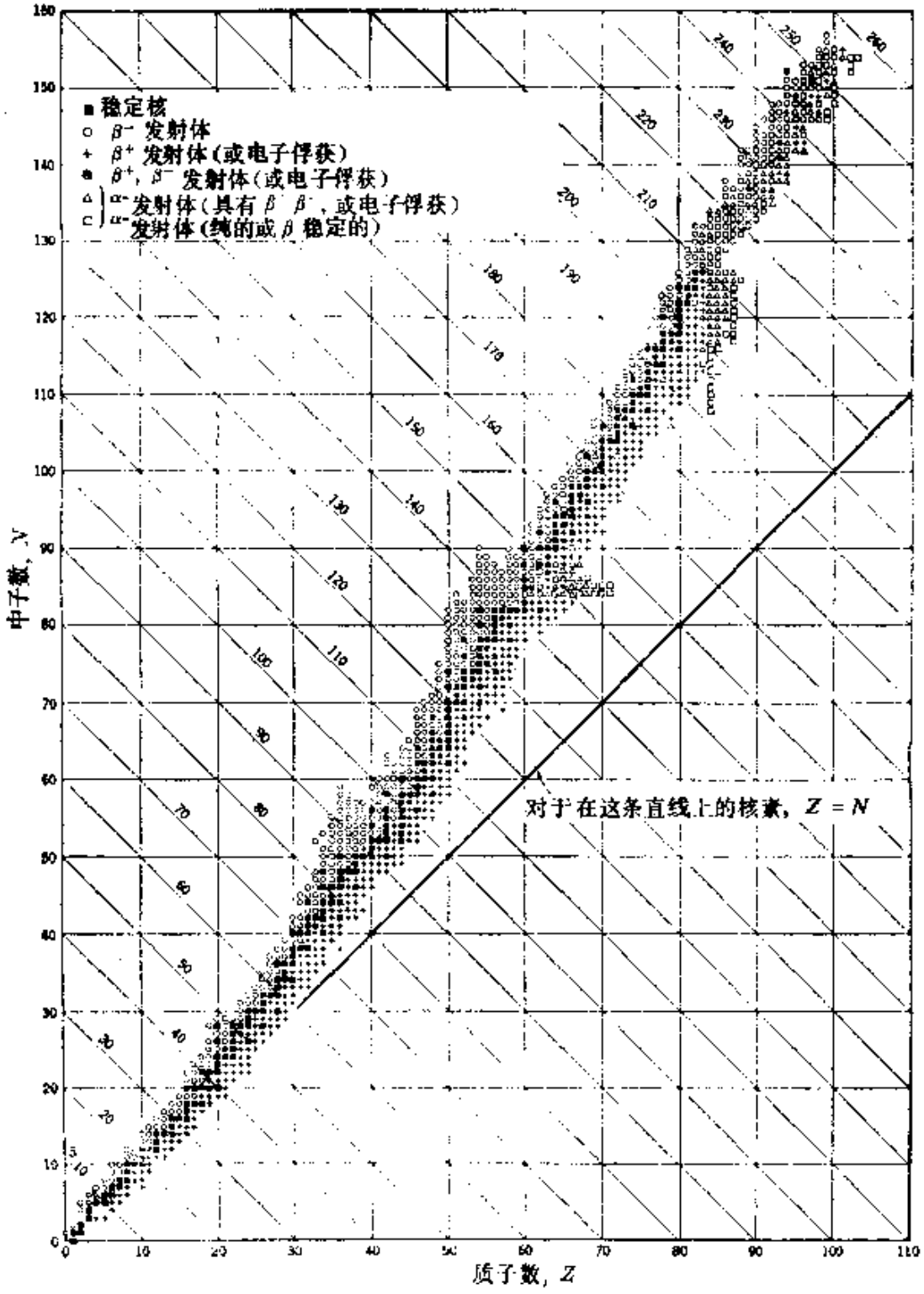


图 7-1　稳定的和放射性的核素. 与 Z 轴成 45° 角的直线是质量数 A 相同的直线.

由于核素的种类繁多，我们把它们分为三大类：同位素、同中子异荷素、同量异位素.

同位素是具有相同质子数，但具有不同中子数的核素；因此，它们具有相同的原子序数Z，但有不同的中子数N和不同的质量数A. 由于一种化学元素是根据它的原子序数Z来确定的，所以对应于给定Z值的所有核素都属于同一种元素. 例如，${}_1^1\mathrm{H}$和${}_1^2\mathrm{H}$是氢的同位素. 这两个核的Z都等于1，但${}_1^1\mathrm{H}$具有$N=0$，${}_1^2\mathrm{H}$具有$N=1$. 同位素都处在图7-1中的竖直线上.

同中子异荷素是具有相同的中子数N，但具有不同的原子序数Z（即不同的质子数），因而也具有不同的质量数A的核素. 具有给定的N值的同中子异荷素，显然都不对应于同一种元素. 例如，${}_6^{13}\mathrm{C}$和${}_7^{14}\mathrm{N}$就是同中子异荷素. 这两个核都具有$N=7$，但碳具有$Z=6$，氮具有$Z=7$. 同中子异荷素都处在图7-1中的水平直线上.

最后，同量异位素是总核子数（即质量数A）相同，但原子序数Z和中子数N不同的核素. 例如，${}_6^{14}\mathrm{C}$和${}_7^{14}\mathrm{N}$是同量异位素，因为它们的A都等于14. 同量异位素处在图7-1中与Z轴成45°角的直线上.

自然界中有一些化学元素只有一种核，即一种同位素. ${}_9^{19}\mathrm{F}$就是一个例子. 另外一些元素有几种天然同位素，例如锡有10种，碳有3种：${}_6^{12}\mathrm{C}$、${}_6^{13}\mathrm{C}$和${}_6^{14}\mathrm{C}$. 此外，还用人工方法制造出另外4种碳同位素. 在自然界中存在的全部碳之中，98.89%是${}_6^{12}\mathrm{C}$. 任一化学元素的天然同位素组成，在整个世界上是相当一致的.

同位素、同中子异荷素和同量异位素的性质的分析，是很重要的，因为这种分析揭示出核结构的一些特性. 例如，这种研究能帮助我们预计，当加进一个额外的中子或质子时，对于核的稳定性会有什么影响，也能帮助我们判断，中子和质子的哪些组态会是最稳定的.

7.3 原子质量单位

当我们讨论原子核的某些性质时，我们不需用 kg 表示核的质量．在许多情况下，采用一种特殊的单位表示核的质量是比较方便的．这种单位叫做原子质量单位(amu)，它等于^{12}C 原子质量的 1/12．(注意，我们说的是原子而非原子核，因此这个质量单位包括轨道电子．)即

$$1\ \text{amu}=\frac{1}{12}\times 1\ \text{个}^{12}\text{C 原子的质量}.$$

用 kg 为单位时，1 amu 的值为

$$1\ \text{amu}=1.6604\times10^{-27}\text{kg}. \tag{7.1}$$

按定义，1 mol 任何物质的质量等于 $10^{-3}M$ kg(或Mg)，这里 M 在数值上等于以 amu表示的该物质的原子质量(或分子质量)．阿伏伽德罗数 N_A 是 1 mol 任何物质中原子(或分子)的数目．由于 1 个原子(或分子)的质量等于 $1.6604\times10^{-27}M$kg，我们得出

$$N_A=\frac{10^{-3}M}{1.6604\times10^{-27}M}=6.0225\times10^{23}\text{mol}^{-1}$$

由于 N_A 与 M 无关，所以 1 mol 中的原子数(或分子数)对于一切物质都相同．

核素图表中给出的质量是以amu为单位的．一种元素的原子质量是根据天然同位素组合得出的平均质量．例如，由于在自然界中存在着不同的碳同位素，碳的原子质量不是 12.00000 amu，而是 12.01115 amu．

利用关系式$E=mc^2$，我们能用焦耳(J)或电子伏(eV)为单位表示 1 amu 的能量当量．学生自己证明

$$1\ \text{amu}=9.31478\times10^{8}\text{eV}=931.478\ \text{MeV}$$

即约为 10 亿 eV(1 GeV)．

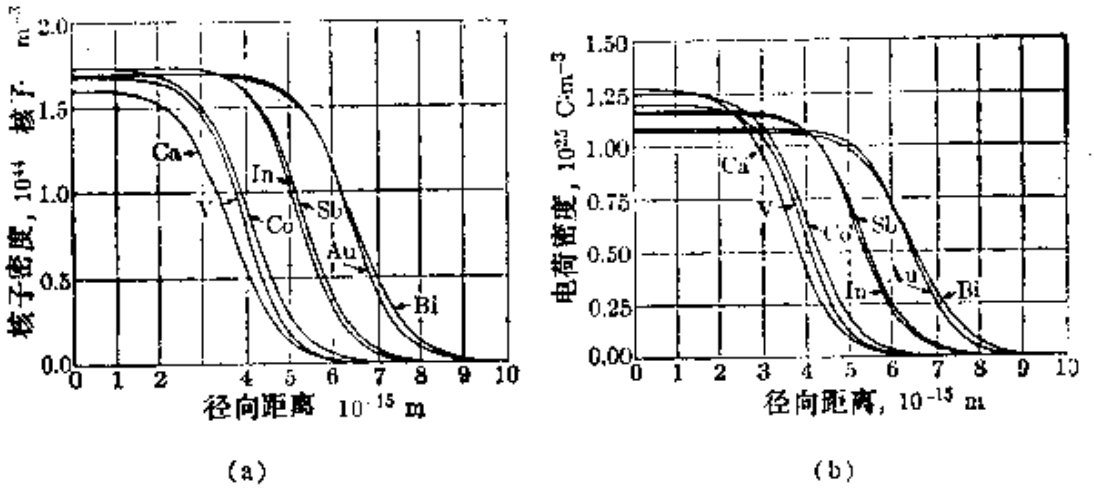
7.4 原子核的性质

为了获得关于核力(即把核中的质子和中子保持在一起的力)性质的线索，除电荷与质量之外，科学家们还分析了核的几种物理性质。我们现在就来回顾一下其中某些性质。

(1) **大小** 如果假定核是球形的，我们就可以用核的半径R来表示核的大小。但是必须谨慎地使用核半径这个概念，不要把核想象成具有明确表面的台球。这个半径的值取决于我们要用哪种核性质来确定这个半径。核物质的密度随离核中心的距离而改变，如图 7-2(a)所示。这个密度，在离中心一相当大的距离上，近似恒定，然后逐渐减小，在核表面减小到零。在这种情况下，核半径R可以定义为从核密度减小到一半的地方至核中心的距离。例如，我们能够通过测定相邻同量异位素(即Z相差一个单位的同量异位素核)之间的库仑相互作用所引起的能量差，或者通过分析不同类型的核过程，例如快中子被核散射的过程，来求出这个半径R。实验结果，核半径正比于$A^{1/3}$，这里A是核的质量数。即

$$R=r_0A^{1/3} \tag{7.2}$$

式中r_0是一个对于所有的核都相同的常数。它的公认值是



(a) (b)

图 7-2 (a)核物质密度和(b)核电荷密度作为径向距离的函数。

$$r_0 = 1.4 \times 10^{-15}\ \mathrm{m}$$

也能够确定核内的电荷分布，并由此估算核的半径．用很快的中子和 μ 子进行的实验表示核电荷的分布如图 7-2(b)所示．电荷分布的半径，小于质量分布的半径，对应的 r_0 值为

$$r_0 \approx 1.2 \times 10^{-15}\ \mathrm{m},$$

有些核的形状与球形相差甚远，必须假定为椭球形，或者甚至必须假定为梨形．

由于球的体积等于 $4\pi R^3/3$，我们由方程 (7.2) 得出核体积为

$$V = 4\pi r_0^3 A/3 = 1.12 \times 10^{-45} A\ \mathrm{m}^{-3}.$$

就是说，原子核的体积正比于核子数 A．这表示，核子之间保持固定的平均距离，与粒子的数目无关，所以每个核子的体积是一恒量，对于所有的核都相同．对于液体或固体中的分子，存在类似的情况．

另一结论是：核物质具有恒定的密度．这可从下面的计算看出．质量数为 A 的核的质量近似地等于

$$M = 1.66 \times 10^{-27} A\ \mathrm{kg}.$$

因此，核物质的平均密度等于

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{1.66 \times 10^{-27} A\ \mathrm{kg}}{1.22 \times 10^{-45} A\ \mathrm{m}^3} = 1.49 \times 10^{18}\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}.$$

可见，ρ 与 A 无关．这个密度约比大块物质的密度大 10^{15} 倍．这使我们能对原子核内核子的紧密程度有一个概念．它也表明，大块物质基本上是空的，因为大部分质量集中在核内．

(2) **角动量**　原子核的合角动量(由于历史上的原因)叫做核自旋，用 I 表示．质子和中子，和电子一样，也具有自旋 1/2．此外，质子和中子还具有与它们在核中的运动相联系的轨道角动量．核的合角动量(即自旋)是把组成原子核的核子的轨道角动量和自

旋适当地结合起来而得到的．核自旋由一量子数 I 表示，它使得核自旋的量值等于 $\hbar\sqrt{I(I+1)}$．核自旋在一给定方向上的分量由 $m_I\hbar$ 表示，这里 $m_I=\pm I,\pm(I-1),\cdots,\pm\frac{1}{2}$ 或 0，依 I 为半整数或整数而定．由此可见，核自旋有 $2I+1$ 个可能的取向．在第 3.4 节中已说明，这些定则，对于量子力学中所有的角动量都成立．从实测结果看，I 值为整数(如果 A 为偶数)或半整数(如果 A 为奇数)，其范围从 0(如在 ^{4}He 和 ^{12}C 中)直到 7（如在 ^{176}Lu 中)．表 7-1 中列出某些核的自旋．人们曾注意到，实际上所有的偶-偶核(即具有偶数个中子和偶数个质子的核)具有 $I=0$，这表示全同的核子趋向于使它们的角动量沿相反的方向成对．这叫做成对效应．偶-奇核（即质子数和中子数两者一奇一偶的核）都具有半整数的角动量，因此，假定核自旋与最后的即未成对的核子的角动量一致是合理的．这个结果看来在许多情况下都成立．奇-奇核有两个未成对的核子(一个中子，一个质子)，实验结果有些难于估计，但如所预料，它们的角动量是整数，因为粒子的总数是偶数．关于核力的任何满意的理论，都必须能够说明 I 的实验值．

(3) **磁偶极矩**　我们记得(见第 3.6 节)，一个运动电荷具有轨道磁偶极矩 $\boldsymbol{M}_L$，它正比于轨道角动量 $\boldsymbol{L}$，并由下式表示：

$$\boldsymbol{M}_L=(q/2\,m)\boldsymbol{L}.$$

在质子的情况下，电荷 $q=e$，因此

$$\boldsymbol{M}_L=(e/2\,m_p)\boldsymbol{L}. \tag{7.3}$$

显然，中子不具有电荷，因此不具有轨道磁偶极矩．质子轨道磁矩沿 Z 轴的分量为

$$M_{L,z}=(e/2m_p)L_z=(e\hbar/2\,m_p)m_l=\mu_N m_l.$$

上式中常数

$$\mu_N=e\hbar/2\,m_p=5.0504\times10^{-27}\mathrm{J\cdot T^{-1}} \tag{7.4}$$

叫做核磁子．

如果一粒子具有自旋 $\boldsymbol{S}$，则它可能有一附加的自旋磁偶极矩，由下式表示：

$$\boldsymbol{M}_S = g_s(e/2m_p)\boldsymbol{S} \text{ 或 } M_{s,z} = g_s\mu_N m_s \qquad (7.5)$$

式中 g_S 是该粒子所特有的一个常数，叫做自旋回磁比①。对于质子，$g_{s,p} = +5.5855$，这表示 $\boldsymbol{M}_s$ 平行于 $\boldsymbol{S}$（这对应于一正电荷）。已观察到，中子虽不具有电荷，但它具有一自旋磁矩，对应于 $g_{s,n} = -3.8263$。负号表示 $\boldsymbol{M}_s$ 反平行于 $\boldsymbol{S}$，这对应于一负电荷。这些结果表示，质子和中子具有复杂的结构，我们还未能精确地确定这种结构。

把所有核子的磁偶极矩适当地结合起来，就能够得到原子核的合磁偶极矩。显然，合磁偶极矩必然与核自旋 I 有关系。这个关系是方程(7.5)的延伸，即

$$\boldsymbol{M} = g_I(e/2m_p)\boldsymbol{I},$$

式中 g_I 是核回磁比。原子核的合磁偶极矩沿一给定方向的分量，可以用 $M_z = g_I(e/2m_p)I_z$ 表示，或者由于 $I_z = m_I\hbar$，

$$M_z = \mu_N g_I m_I. \qquad (7.6)$$

列出的核磁矩是 μ_N 的倍数，而且是关于 $m_I = I$ 的。即 $\mu = M_z/\mu_N = g_I I$。因此，质子和中子($I = 1/2$)的磁矩为 $\mu_p = +2.7927$ nm（注：nm 表示核磁子）和 $\mu_N = -1.9131$ nm。表 7-1 中列出一些 μ 值。一个满意的关于核相互作用的理论，必须能够说明观察到的 μ 和 g_I 的值。

(4) **电四极矩** 相对于给定方向(指定为 Z 轴)的电荷分布的电四极矩，被定义为 $Q' = \sum_i q_i(3z^2 - r_i^2)$。在核的情况下，只有质子对电四极子有贡献，因为 $q_i = e$，所以我们得到 $Q' = e\sum_p(3z_p^2 - r_p^2)$。通常核四极子被定义为 $Q = Q'/e$。显然，Q 的值取决于

① 我们知道，对于电子，$g_s = -2.0$(见第 3.7 节)。

Z 轴的方向．按惯例，都取 Z 轴尽可能平行于核自旋 I，所以 $m_I = I$．因此，核的电四极矩由下式定义：

$$Q = \sum_p (3z_p^2 - r_p^2)_{m_I = I}. \tag{7.7}$$

在 MKSC 单位制中，Q 的单位为 m^2．有时也用靶作单位；1靶 $= 10^{-28}\,m^2$．如果质子的分布具有球对称性，则 $Q=0$；因此，Q 能很好地表示核偏离球形的程度．如果 $Q>0$，则核必定象一个长椭球；如果 $Q<0$，则核必定象一个扁椭球（图 7-3）．在理论上能够证明，$I=0$ 或 1/2 的核具有 $Q=0$，这个结果已由实验证实．表 7-1 中列出某些核的 Q 值．图 7-4 中示出观察到的几种核的电四极矩．注意，有些核的电四极矩反常地大，这表示核的形变很大．我们再一次说，一个满意的核相互作用理论，必须能够说明所观察到的 Q 值．

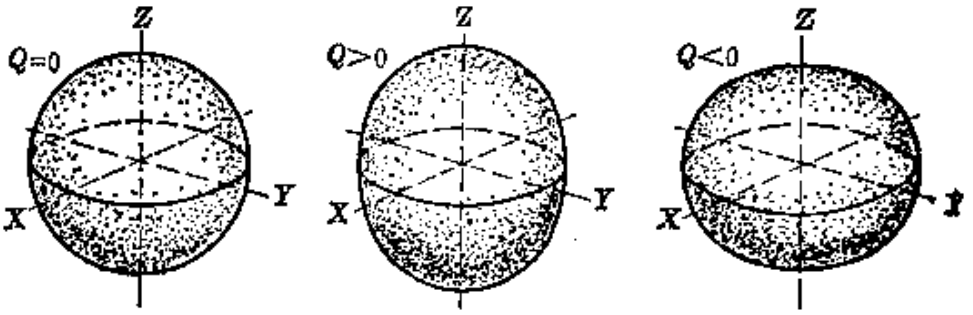


图 7-3　相对于 Z 轴为对称的电荷分布：(a) 球，(b) 长椭球，(c) 扁椭球．

(5) **宇称**　核态有一定的宇称，偶的或奇的，取决于描述态的波函数的结构．每一个核波函数取决于与每个核子对应的波函数．因此，核态的宇称是和核子的运动非常密切地联系着的．然而，这个问题很复杂，现在我们不拟详细说明．

例题 7.1　计算核内质子之间库仑相互作用所引起的推斥势能．

解　一个具有总电荷 Q 和半径 R 的均匀带电球体的电能为

表 7-1 一些核素的性质

核素	原子质量 amu	自旋	磁偶极距, nm	电四极矩 $10^{-28}\ m^2$
$^{1}_{0}n$	1.008665	$\frac{1}{2}$	−1.9131	0
$^{1}_{1}H$	1.007825	$\frac{1}{2}$	2.7927	0
$^{2}_{1}H$	2.014102	1	0.8574	0.00282
$^{3}_{2}He$	3.016989	$\frac{1}{2}$	−2.1275	0
$^{3}_{1}H$	3.016050	$\frac{1}{2}$	2.9789	0
$^{4}_{2}He$	4.002603	0	0	0
$^{7}_{3}Li$	7.016004	$\frac{3}{2}$	3.2563	−0.045
$^{12}_{6}C$	12.00000	0	0	0
$^{13}_{6}C$	13.00335	$\frac{1}{2}$	0.7024	0
$^{14}_{7}N$	14.00307	1	0.4036	0.007
$^{15}_{7}N$	15.00011	$\frac{1}{2}$	−0.2831	
$^{16}_{8}O$	15.99492	0	0	0
$^{17}_{8}O$	16.99913	$\frac{5}{2}$	−1.8937	−0.026
$^{21}_{10}Na$	20.99395	$\frac{3}{2}$	−0.6618	0.093
$^{27}_{13}Al$	26.98153	$\frac{5}{2}$	3.6414	0.15
$^{35}_{17}Cl$	34.96885	$\frac{3}{2}$	0.8218	−0.080
$^{40}_{20}Ca$	39.96260	0	0	0
$^{43}_{20}Ca$	42.95878	$\frac{7}{2}$	−1.3172	
$^{56}_{26}Fe$	55.9349	0	1.06	
$^{57}_{26}Fe$	56.9354	$\frac{1}{2}$	0.0905	
$^{60}_{27}Co$	59.9338	5	3.8100	
$^{63}_{29}Cu$	62.9296	$\frac{3}{2}$	2.2260	−0.180
$^{79}_{35}Br$	78.9183	$\frac{3}{2}$	2.1060	0.310
$^{88}_{38}Sr$	87.0564	0	0	
$^{93}_{41}Nb$	92.9064	$\frac{9}{2}$	6.1670	−0.220
$^{103}_{45}Rh$	102.9048	$\frac{1}{2}$	0	0
$^{114}_{48}Cd$	113.9034	0	0	0
$^{127}_{53}I$	126.9045	$\frac{5}{2}$	2.8080	−0.790
$^{155}_{64}Gd$	154.9277	$\frac{3}{2}$	−0.2700	1.300
$^{175}_{71}Lu$	174.9409	$\frac{7}{2}$	2.2300	5.600
$^{176}_{71}Lu$	175.9427	7	3.1800	8.000
$^{177}_{71}Lu$	176.9439	$\frac{7}{2}$	2.2400	5.400
$^{180}_{72}Hf$	179.9468	0	0	
$^{185}_{75}Re$	184.9501	$\frac{5}{2}$	3.1716	2.8
$^{208}_{82}Pb$	205.9892	0	0	0
$^{209}_{83}Bi$	208.9804	$\frac{9}{2}$	4.0802	−0.340
$^{227}_{89}Ac$	227.0278	$\frac{3}{2}$	1.1	1.7
$^{233}_{92}U$	233.0395	$\frac{5}{2}$	0.54	3.5
$^{235}_{92}U$	235.0439	$\frac{7}{2}$	0.35	4.1
$^{238}_{92}U$	238.0508	0	0	0
$^{241}_{94}Pu$	240.4236	$\frac{5}{2}$	−0.730	5.600

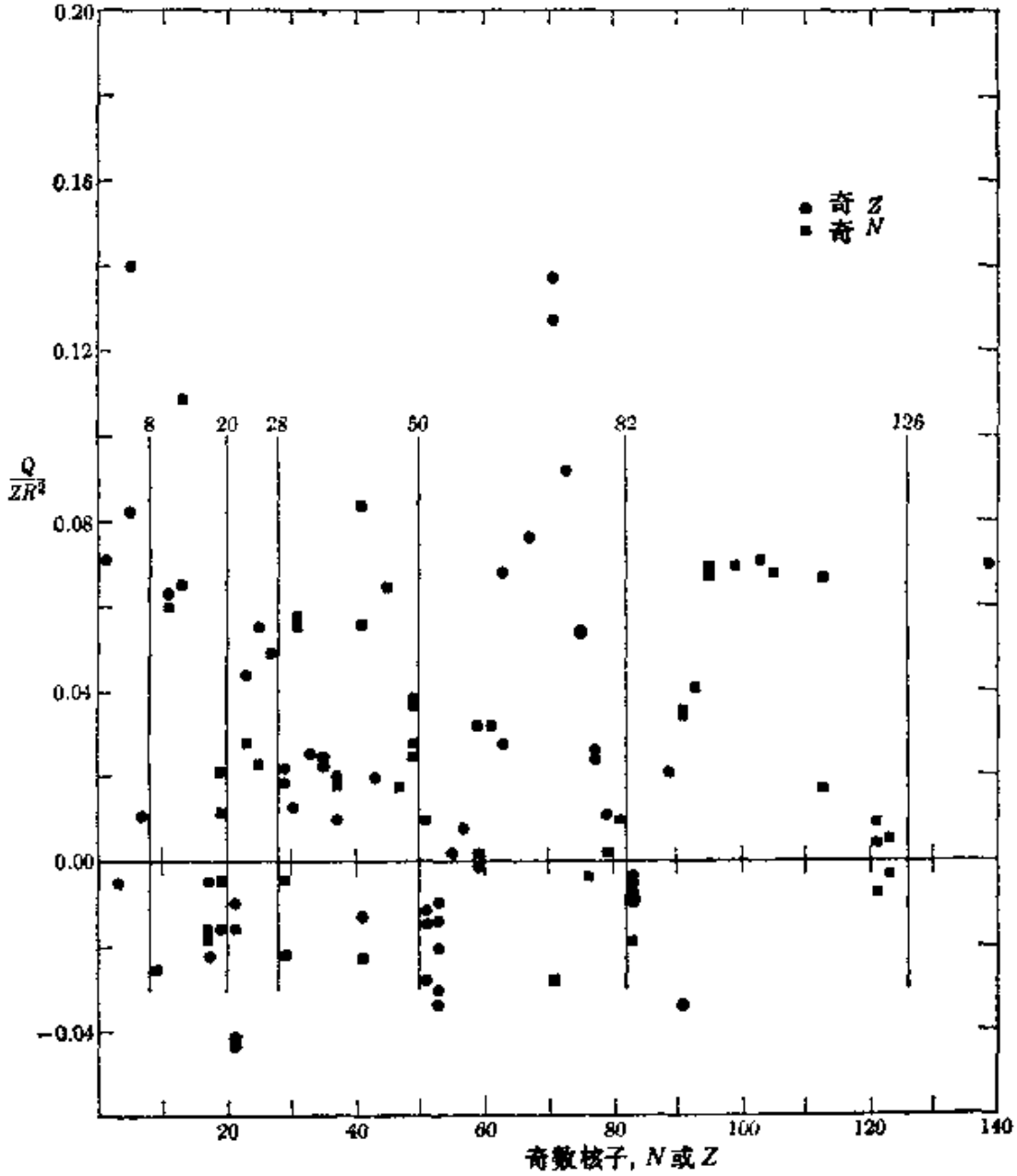


图 7-4　奇 A 核的电四极矩。纵坐标是无单位的量 Q/ZR^2，这个量能够较好地指示核偏离球形的程度。

$$E_{p(\text{库})}=\frac{3}{5}\frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0 R}.$$

假定核中 Z 个质子是均匀分布的，我们就可以利用上式的结果，但以 Ze 代替 Q，以方程(7.2)中给出的值代替 R. 因此，核的库仑势能为

$$E_{p(\text{库})}=\frac{3}{5}\frac{Z^2e^2}{4\pi\epsilon_0 R}=\frac{3}{5}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}\right)\frac{Z^2}{A^{1/3}}.$$

将数值代入上式，得到

$$E_{p(\text{库})}=9.87\times10^{-14}Z^2A^{-1/3}\text{J}=0.617\,Z^2A^{-1/3}\text{MeV}. \qquad (7.8)$$

由于电荷在核体积中不是均匀分布的，而是集中在质子处，所以我们应以$Z(Z-1)$代替Z^2. 这是因为Z个质子之中每一个都只和其余$Z-1$个质子相互作用。对于具有小Z值的核，例如氦，这个改正特别重要。例如，对于^4_2He，$Z=2$，$A=4$，我们有$E_{p(\text{库})}=0.776$ MeV(利用改正的公式)，而对于$^{238}_{92}\text{U}$，$Z=92$，$A=238$，我们有$E_{p(\text{库})}=879$ MeV。我们看到，由于式中有Z^2，库仑推斥势能随质子数而很快增长。如果核相互作用不够强，不是吸引性的，原子核就不会是稳定的. 我们必须把这些电的能量，同原子和分子的能量（约为几电子伏特）加以比较。两种情况下，能量有巨大差别的原因在于，原子核内的质子，比原子内的电子堆积得要紧密得多，原子核内质子之间的距离，约为原子或分子中电子之间的平均距离的10万分之一，因而能量约大10万倍。

7.5 核结合能

通过研究原子核的结合能，我们能够对核相互作用的强度获得一个概念。结合能就是把组成原子核的核子分开所需的能量。原子核的质量明显地小于组成它的核子的质量之和。例如，在氘核的情况下，$m_d=2.014102$ amu。质子和中子的质量为

$$m_p=1.007825\text{ amu} \quad \text{和} \quad m_n=1.008665\text{ amu}.$$

它们的和为$m_p+m_n=2.016490$ amu，此值比m_d大0.002388 amu。这个质量损失的解释在于这系统的结合能。

设有一个中子及一个质子，它们是静止的，并且相距很远，以致彼此间没有相互作用。它们的总能量就是二者的静质量之和。即

$$E=m_pc^2+m_nc^2=(m_p+m_n)c^2$$

现在假定这两个粒子靠得足够近，由于它们的核相互作用而

形成一个氘核．我们称 E_p 为它们的核势能．它们绕着它们的质量中心而运动，因此也有一些动能 E_k．因此，它们的总能量为

$$E'=(m_p+m_n)c^2+E_k+E_p.$$

但是，如果核力是吸引的，而且取无限远处的势能为零，则 E_p 为负的．此外，由于氘核是一稳定系统，所以 E_p 的绝对值必然大于 E_k，因而 E_k+E_p 为负的[应记住，在氢原子的情况下，以及在所有束缚系统中，总能量（不包括质能）都是负的]．因此，$E'<E$，换句话说，当形成两个束缚核子的系统时，有能量释放出来．放出的能量为

$$E_b=E-E'. \tag{7.9}$$

E_b 叫做这系统的结合能．必须再给予氘核这么多能量，才能把中子和质子分开．如果我们考察一下图 7-5，我们就更容易了解这些关系．氘核情况下的核结合能，相当于氢原子情况下的电离能．

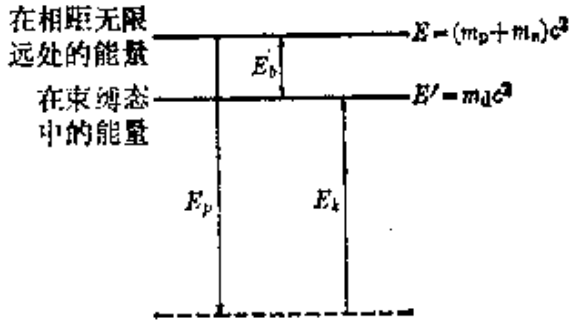


图 7-5　氘核的结合能．

能够由关系式 $E'=m_dc^2$ 来定义 n·p 系统的“有效”质量．由此得到的 m_d 的值小于 m_p+m_n．于是氘核的结合能为

$$E_b=(m_p+m_n)c^2-m_dc^2=(m_p+m_n-m_d)c^2$$
$$=931.48(m_p+m_n-m_d)\text{MeV}.$$

在最后这个表达式中，质量必须以 amu 为单位．因为

$$m_p+m_n-m_d=0.002388\ \text{amu},$$

所以氘核的结合能为 $E_b=2.224$ MeV．因此，这是把氘核中的质

子和中子分开所需的能量，亦即一个静止的质子和一个静止的中子结合而形成氘核时，所释出的能量．将这个能量与氢的相当结果［氢的电离能(即结合能)只有 13.6 eV］加以比较，我们得出结论：核相互作用比电磁相互作用约强 10^6 倍．顺便提一下，在化学反应中，没有观察到可测量的质量变化，因为大多数电磁过程中所涉及的能量都比较小，约为几个 eV．和这相当的质量变化对每个原子为十亿分之几原子质量单位．

一个质量为 M，由 A 个核子［其中 Z 个是质子，$(A-Z)$ 个是中子］组成的原子核，其结合能(即把所有的核子分开所需的能量)为

$$E_b=[Zm_p+(A-Z)m_n-M]c^2$$
$$=931.48[Zm_p+(A-Z)m_n-M]\text{MeV}. \qquad (7.10)$$

在第二个表达式中，所有的质量都必须以 amu 为单位．

原子核的稳定性有一个良好的指标，就是每个核子的平均结合能，即 E_b/A．图 7-6 中示出各种核的 E_b/A 的值．由图中可以看出，在质量数 $A=60$ 附近的区域中，核的平均结合能达到最大．因此，如果两个轻核结合成一个中等质量的核(这过程叫做聚变)，就有能量释出，如果一个重核分裂成两个中等质量的碎片（这个过程叫做裂变)，也有能量释出．

每个核子的平均结合能几乎恒定(在 $A=10$ 以上，变化只有 10%)，这个事实表示，每个核子只与它的紧邻相互作用，而与核子的总数无关．这种性质叫做饱和．在分子中也有饱和效应，分子中两个原子的结合能，几乎与分子中其它原子无关．在液体和固体中有同样的情况．

1935 年左右，德国物理学家外策克(C. V. Weiszäcker)提出了关于原子核的结合能的一个经验表达式．我们前已指出，每个核子的结合能近似于恒定，因此，原子核的总结合能应与总核子数(即质量数 A)成正比；即 $E_b=a_1A$，式中 a_1 为一比例常数．但是，靠近核表面的核子，不象核内的核子束缚得那末紧，因为同它们相

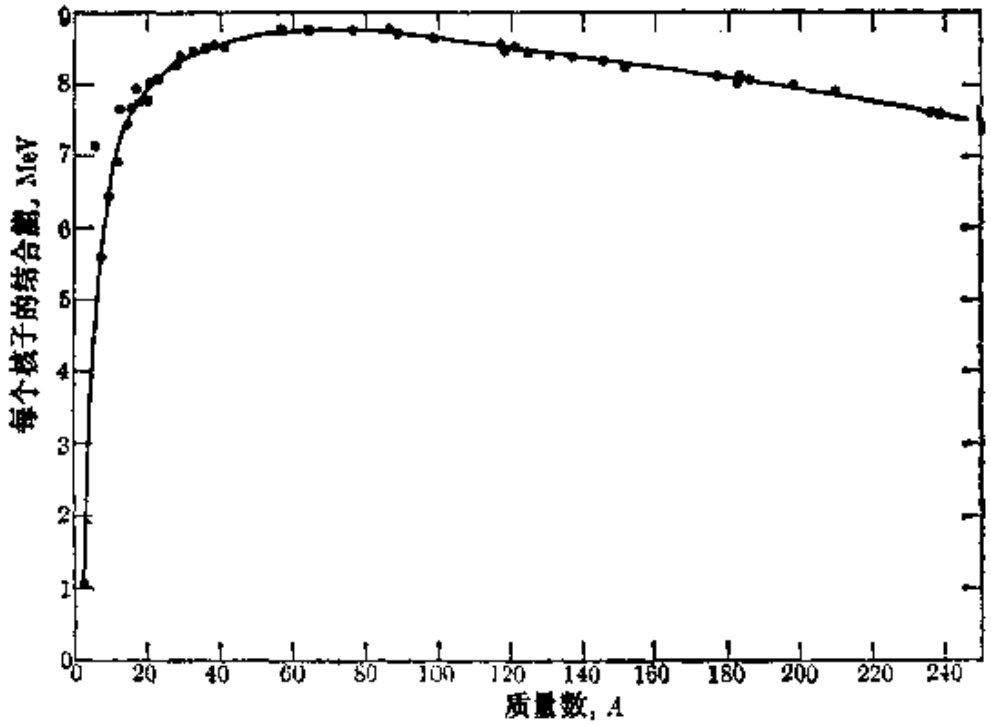


图 7-6　每个核子的结合能作为质量数的函数.

互作用的紧邻核子较少. 这样,我们就必须加上一个负的项,以改正我们关于 E_b 的估算. 由于这是一个表面效应, 所以这个新的项必定正比于核半径的平方,或者鉴于方程(7.2), 正比于 $A^{2/3}$. 因此,我们可以写出

$$E_b = a_1 A - a_2 A^{2/3}.$$

其次,我们必须考虑质子的推斥库仑能,它也趋向于使结合能减少. 根据例题 7.1,我们得出结论:库仑改正必定正比于 $Z^2 A^{-1/3}$. 因而我们可以写出

$$E_b = a_1 A - a_2 A^{2/3} - a_3 Z^2 A^{-1/3}.$$

使结合能减少的还有一项,就是核子的动能. 在例题 13.3 中我们将会看到,核子的动能正比于 $A + \frac{5}{9}(N-Z)^2 A^{-1}$. 此式中第一部分正比于 A,可包括在 $a_1 A$ 这一项中. 因此,动能改正相当于加上一个形如 $-a_4(N-Z)^2 A^{-1}$ 的项,于是得到

$$E_b = a_1 A - a_2 A^{2/3} - a_3 Z^2 A^{-1/3} - a_4 (N-Z)^2 A^{-1}. \quad (7.11)$$

在这个方程中代入我们利用方程(7.10)所得到的 E_b 的实验值，能够求出上式中的四个常数. 如果选取这些常数以适合奇 A（即 Z 为奇和 N 为偶，或者相反）核的结合能，我们发现偶 A 核的结合能系统地处在方程(7.11)所给出的值的两侧. 偶-偶核的结合能较大，奇-奇核的结合能较小. 因此，对于所有 $A>10$ 的核，为了获得与方程(7.11)的最好符合，我们加上一个改正项 δ：

$$\delta = \begin{cases} +a_5 A^{-3/4} & Z\text{偶}\ N\text{偶}\ A\text{偶} \\ 0 & \begin{cases} Z\text{偶}\ N\text{奇} \\ Z\text{奇}\ N\text{偶} \end{cases} A\text{奇} \\ -a_5 A^{-3/4} & Z\text{奇}\ N\text{奇}\ A\text{偶} \end{cases}$$

这个项的起源与核的成对能量有关系. 就是说，由于第 7.4 节中提到的成对效应，核相互作用似乎取决于核子角动量的相对取向. 因此，结合能取决于有多少对核子具有相反方向的角动量，亦即有多少对核子是成对的. 在奇-奇核中，这个数目比较小，而在偶-偶核中，这个数目比较大，因而偶-偶核有较大的结合能.

以 MeV 为单位时，这些常数的值为

$$a_1 = 15.760,\ a_2 = 17.810,\ a_3 = 0.711,$$
$$a_4 = 23.702,\ a_5 = 34.$$

建议学生把方程(7.11)应用于几个核，以检验它的正确性.

注意，根据方程(7.10)，我们可以把原子核的质量表示为下列形式：

$$\begin{aligned} M &= Z m_p + (A-Z) m_n - E_b/c^2 \\ &= Z m_p + (A-Z) m_n - a_1' A + a_2' A^{2/3} + a_3' Z^2 A^{-1/3} \\ &\quad + a_4' (N-Z)^2 A^{-1} - \delta'. \end{aligned} \quad (7.12)$$

用 amu 为单位时，方程(7.12)中的常数的值为

$$a_1' = 1.69 \times 10^{-2},\quad a_2' = 1.91 \times 10^{-2},\quad a_3' = 7.63 \times 10^{-4},$$

$$a_4'=2.54\times10^{-2},\quad a_5'=3.6\times10^{-2}.$$

例题 7.2 "镜象"核的质量差。镜象核就是具有相同的奇 A，但 N 与 Z 互换的原子核。${}^{3}_{1}\mathrm{H}$ 和 ${}^{3}_{2}\mathrm{He}$ 是一对镜象核。${}^{23}_{11}\mathrm{Na}$ 和 ${}^{23}_{12}\mathrm{Mg}$ 也是一对镜象核。

解 我们考虑具有奇 A 的镜象核，它们的 N 和 Z 都相差 1 个单位。其中一个具有 (N,Z)，另一个具有 $(N-1,Z+1)$。略去方程(7.12)中的成对能量项(因为两个核的 A 都是奇的)，并注意 $N-Z=\pm1$，因而动能项消掉，则我们得到

$$\begin{aligned}M_{Z+1}-M_Z&=m_p-m_n+a_3'[(Z+1)^2-Z^2]A^{-1/3}\\&=m_p-m_n+a_3'(2Z+1)A^{-1/3}.\end{aligned}$$

实际上，因为镜象核是具有低 Z 值的轻核，所以在库仑项中必须用 $Z(Z-1)$ 代替 Z^2，如例题 7.1 中所指出的。这样，

$$\begin{aligned}M_{Z+1}-M_Z&=m_p-m_n+2a_3'ZA^{-1/3}\\&=(-1.390+1.526\,ZA^{-1/3})\times10^{-3}\mathrm{amu}\end{aligned}$$

我们能够利用这个方程，根据观察到的镜象核的质量值求出 a_3'；根据测得的 a_3' 的值，我们能够求出核半径的常数 r_0。建议学生把这个公式应用于上述两种情况。

例题 7.3 对于给定的质量数 A，计算原子序数为何值时核最稳定。

解 具有给定的质量数 A 的最稳定原子核，是结合能具有极大值的核。这样，我们就必须计算 $\partial E_b/\partial Z$(A 恒定)，并令它等于零。由于 $N-Z=A-2Z$，我们从方程(7.11)中给出的 E_b 的表达式，得到

$$\partial E_b/\partial Z=-2a_3ZA^{-1/3}+4a_4(A-2Z)A^{-1}=0,$$

或者，把 a_3 和 a_4 的数值代入，得到

$$Z=\frac{A}{2+0.0157A^{2/3}}.\tag{7.13}$$

对于具有小 A 值的轻核，我们可以忽略分母中的第二项，因而近似地有 $Z\approx\frac{1}{2}A$，这个结果已由实验证实。建议学生画出 Z 随 A 而变化的曲线，直至 $A=240$(每 20 为一步)，并与图 7-1 相比较。

7.6 核　力

现在我们把核力的一些主要性质（其中有一些我们已经提到过）概括如下：

（1）**核力是短程的**　短程表示，只有当相互作用的粒子非常靠近，相距约 10^{-15} m 或更近时，核力才是明显的。在较大距离处，核力可忽略。我们可以推断核力是短程的，因为在大于 10^{-14}m（相当于核的尺寸）的距离处，控制核子散射和原子组成分子的是电磁相互作用。如果核力是长程的，则在讨论分子的形成时，原子核之间的核相互作用就会是基本的，就会压倒较弱的电磁力，就象在原子和分子的形成过程中电磁力压倒更弱的引力相互作用一样。

核力的作用距离可直接通过散射实验来确定。例如，假定我们朝着一个原子核射出一个质子。这个质子在接近原子核时，既受到电推斥力，又受到核力。如果核力的作用距离与电力差不多，则质子的运动，无论当它通过原子核时离核多么近或多么远，都会受到这两种力的影响，散射质子的角分布都会显著不同于纯粹电的（即库仑）散射。另一方面，如果核力的作用距离小，则在离开核的距离大于核力的作用范围的地方通过的质子，基本上只受纯电力的作用。只有那些具有足够的动能来克服库仑推斥力，并在离核很近的地方通过的质子，才受核力的影响，因而它们的散射不同于纯库仑散射。这后一种情况是实验观察到的情况，它证实核力是短程的。

（2）**核力似乎与电荷无关**　这就是说两个质子之间，两个中子之间，或者一个质子和一个中子之间的核相互作用，基本上相同。例如，根据质子-质子和中子-质子散射的分布，科学家们已得出结论：在这两种情况下，核部分基本相同。此外，下列事实也表明核相互作用和电荷无关：（a）轻核是由相同数目的质子和中子组成的，（b）每个核子的结合能近似恒定，（c）镜象核的质量差

(例题 7.2) 仅仅用库仑能之差就能够加以说明. 由于这个性质，就核力而论，质子和中子被认为是相等的. 由于这个原因，如前面所指出的，统称它们为核子.

(3) **核力与相互作用的核子的自旋的相对取向有关** 这个事实已被散射实验和核能级分析所证实. 已发现，自旋平行的二核子系统的能量，不同于自旋反平行的二核子系统的能量. 事实上，中子-质子系统具有束缚态即氘核；在氘核中，两个核子的自旋平行($S=1$)，但是似乎不存在自旋反平行($S=0$)的束缚态.

(4) **核力不完全是有心力** 它与自旋相对于两个核子的连线的取向有关. 科学家们得出这个结论，是由于注意到下列事实：与作用力是有心力的情况相反，甚至在最简单的原子核(氘核)中，两个核子相对于它们的质心的轨道角动量也不是恒定的. 因此，为了说明氘核基态的性质，例如磁偶极矩和电四极矩，我们必须利用 s(即 $l=0$)和 d(即 $l=2$) 波函数的线性组合. 核力有一部分似乎是由于较强的自旋-轨道相互作用. 另一部分，叫做张量力，与两个偶极子之间的相互作用非常相似.

(5) **核力有一推斥核心** 这就是说，在远小于核力的作用距离的范围内，核力变为推斥的. 引入这个假定，是为了说明核子之间恒定的平均距离 (这导致核体积与核子的总数成正比)，也是为了说明核子-核子散射的某些特点.

尽管对于核力已经有了这么多的知识，然而对于两个核子之间的相互作用势能的正确表达式，仍然知道得不很清楚. 已经提出了几个表达式. 其中一个叫做汤川势，是 1935 年左右日本物理学家汤川秀树提出的，具有如下的形式：

$$E_p(r)=-E_0 r_0\frac{e^{-r/r_0}}{r},$$

式中 E_0 和 r_0 是两个经验常数. 常数 r_0 是核力的作用范围，E_0 表示相互作用的强度. 渐减的指数因子 e^{-r/r_0} 使汤川势能朝零减小

的速率，比电势能(随 $1/r$ 而变化)要快。然而，我们是否能够象说明引力相互作用和电磁相互作用那样，用一个势能函数来描述核相互作用，仍然有些疑问。

无论如何，对于大多数低能问题，核相互作用都可以用图 7-7 (a) 所示的势能概略地表示。超过一定的距离，势能几乎恒定，这相当于力为零。在很短的距离处，可以加上一个推斥核心[图 7-7(b)]。这就是我们讨论 n-n和 n-p 相互作用时，要代入薛定谔方程的那种类型的势能。然而，对于 p-p 相互作用，我们还必须考虑库仑推斥势能 $e^2/4\pi\epsilon_0 r$，这一项只有在核力的作用范围之外，才是重要的[图 7-7 (c)]。这样薛定谔方程的解给出二核子系统的定态。有时，为了获得半定量的知识，我们可以用一个方势阱来代替核势能。

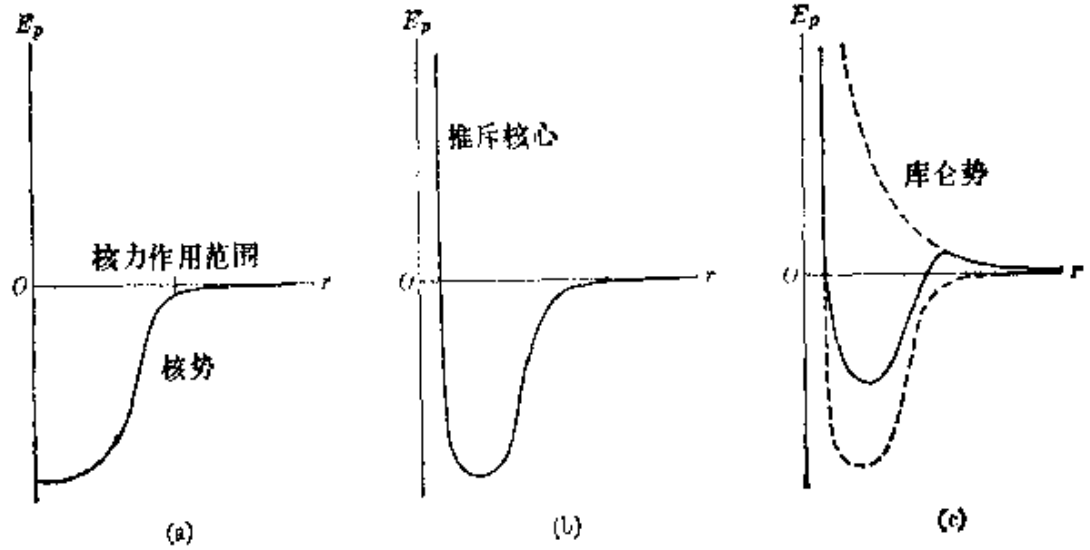


图 7-7　核势能的经验形状。

由于我们不知道薛定谔方程所需要的核势能的精确表达式，所以不可能象讨论原子和分子那样彻底地讨论核结构。但是，我们所掌握的有关核力的知识，对讨论核结构提供了可靠的基础。

7.7 氘核的基态

由一个质子和一个中子组成的氘核，是所有原子核当中最简单的［如果我们不考虑氢核（它就是一个质子）这一平凡情况］. 从基本上讲，在把一个中子和一个质子结合起来的过程中，只有核相互作用起作用（我们可以不考虑它们的磁矩所引起的小的磁相互作用）. 因此，根据氘核性质的详细分析，我们能够获得有关核力本性的重要知识. 氘核只有一个定态(显然，就是它的基态)，其能量为 $E=-E_b=-2.224\ \mathrm{MeV}$. 而且氘核的自旋为 $I=1$. 于是我们可以假定质子和中子的自旋平行(即 $S=1$)，并假定它们绕质心的相对运动的轨道角动量等于零（即 $L=0$），这导致一个态 $^3S_1$. 在态 $^3S_1$ 中，没有轨道磁矩，因而氘核的磁矩应等于 $\mu_p+\mu_n=2.7927-1.9131=0.8796$ 核磁子，这个值很接近于实验值 $\mu_d=0.8574$ 核磁子. 因此，我们关于基态的假定看来是很有根据的. 如果把核力看成有心的，我们就可以把氘核的波函数表示为与方程(3.18)中电子的波函数相同的形式. 在一 s 态中，角部分是恒量（见表 3-5），我们只需要考虑径向部分 $R(r)=u(r)/r$，式中 $u(r)$是从方程(3.24)得到的. 在方程(3.24)中，如果令 $l=0$（这对应于一 $^3S_1$ 态），并且注意到 m 是中子-质子系统的折合质量（即 $m\approx\frac{1}{2}m_p$），我们就得到

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2}+E_p(r)u=Eu\,. \tag{7.14}$$

其次，为简单起见，我们用图 7-8(a) 所示的方势阱来表示核势能，这势阱的深度为 E_0，半径为 a①. 于是这个问题就和例题 2.6 中讨论的问题相同，因为 $u(r)$满足的薛定谔方程 (7.14)，与该例题

① 把一推斥核心包括进去，并不会使本节所得结果有多大改变，因此，我们不考虑这个推斥核心.

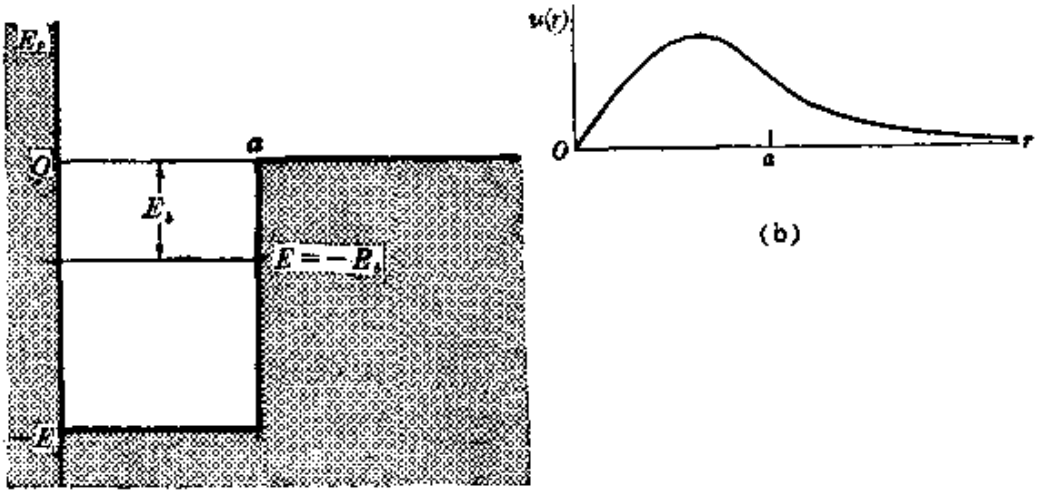


图 7-8 (a) 氘核的矩形势阱. (b) 基态波函数.

中 $\psi(x)$满足的方程相同. 我们推断 $u(r)$具有下列形式:

$$u(r)=\begin{cases}A\sin k_i r, & r<a\\ Ce^{-\alpha r}, & r>a\end{cases}$$

式中

$$k_i^2=2m(E_0-E_b)/\hbar^2$$
$$\alpha^2=2mE_0/\hbar^2.$$

这个波函数如图 7-8(b)所示. 本征函数在 $r=a$ 处的连续性要求方程(2.23)成立,即

$$k_i\cot k_i a=-\alpha \tag{7.15}$$

或

$$[2m(E_0-E_b)/\hbar^2]^{1/2}\cot[2m(E_0-E_b)/\hbar^2]^{1/2}a$$
$$=-[2mE_0/\hbar^2]^{1/2}.$$

在我们这个情况下,已经知道 E_b,因而能够利用这个方程来得到有关 E_0 和 a 的知识. 由于只有一个定态,所以我们根据例题 2.6 可以得出结论: $\pi^2\hbar^2/8m<E_0a^2<9\pi^2\hbar^2/8m$. 氘核的基态只确定 E_0a^2 的值,它约等于 $1.48\times10^{-28}\,\mathrm{MeV\cdot m^2}$. 为了分别求出$E_0$ 和 a 的值,还必须有另一个关系式. 我们能够根据散射实验来估

计作用范围 a（见第 7.8 节）. 如果 a 约等于 2×10^{-15} m，则我们得到 E_0 约为 37 MeV. 必须注意，如果我们使用的不是方势阱，而是另一种型式的短程势能，则所得到的 E_0 和 a 有不同的值.

在本节的开头我们就已指出，在 μ_d 与 $\mu_p+\mu_n$ 的值之间，有一小的差异，必须加以说明. 此外，氘核还具有电四极矩 $Q_d=2.82\times10^{-31}\ \mathrm{m^2\cdot C}$. 但是，$^3S_1$ 态是球对称的，并不具有电四极矩. 因此可以怀疑，我们关于氘核具有基态 $^3S_1$ 的假定，不是完全正确的.

$^3S_1$ 态并不是与 $I=1$ 相容的唯一的态. 我们还可以有态 $^1P_1$ $(L=1, S=0)$，$^3P_1(L=1, S=1)$ 和 $^3D_1(L=2, S=1)$. 计算这些态的 μ_d 和 Q_d 的值，所得结果都和实验值很不相同. 为了解决这个困难，我们可以假定氘核基态的波函数是上述四个可能的波函数的线性组合. 但是，$^3S_1$ 和 $^3D_1$ 态具有偶宇称，而 $^1P_1$ 和 $^3P_1$ 态具有奇宇称. 因此，如果氘核的基态具有确定的宇称（在两个相互作用的粒子中力是对称的情况下，这是人们所预期的），我们只需把 $^3S_1$ 和 $^3D_1$ 态组合起来. 详细的计算（这里从略）表明，为了再现 μ_d 和 Q_d 的实验值，我们必须有：

$$\psi_{\text{氘核}}=0.98\,\psi(^3S_1)+0.20(^3D_1).$$

我们必须将 $L=0$ 和 $L=2$ 的态加以混合这个事实表明，氘核的角动量并不具有确定的值，因而核力不是严格有心的. 在氘核中，非有心力部分被认为是张量力所引起的.

7.8 低能中子-质子散射

关于两个核子之间的核力的知识的另一个重要来源，是散射实验. 为了进行质子-质子散射实验，可使来自一台加速器的一束质子撞击在一个含有氢原子的靶上，并分析被散射的质子. 偏离纯库仑散射的程度，给出关于核力的知识. 类似地，在中子-质子散射中，用核反应堆或其他中子源射出的一束中子，射到一氢靶

上，并观察被散射的中子．中子-中子散射实验比较困难，因为不可能得到一个仅由中子组成的靶；因此，必须利用一些间接的方法．

我们考虑一下 n-p 实验．假定一束动量为 $p=\hbar k$ 的中子沿 Z 轴运动，如图 7-9 所示．因此，入射粒子可以用波函数 $\psi_{入射}=e^{ikz}$ 来表示．和这对应的粒子流密度为 $j_{入射}=v|\psi_{入射}|^2=v$．当中子在靠近靶的地方通过时，它们受核力作用(即它们同质子之间的相互作用)，而偏离它们的初始方向．在离靶很大的距离处，被散射的中子由一个类似于球面波的波函数所表示．就是说，它们的波函数具有 e^{ikr}/r 的形式(见习题 3.30)．散射的强度，不一定在所有的方向上都相同，一般取决于散射方向与 Z 轴所成的角 θ．因此，我们可以写出 $\psi_{散射}=f(\theta)e^{ikr}/r$，式中 $f(\theta)$ 叫做散射幅．总波函数为

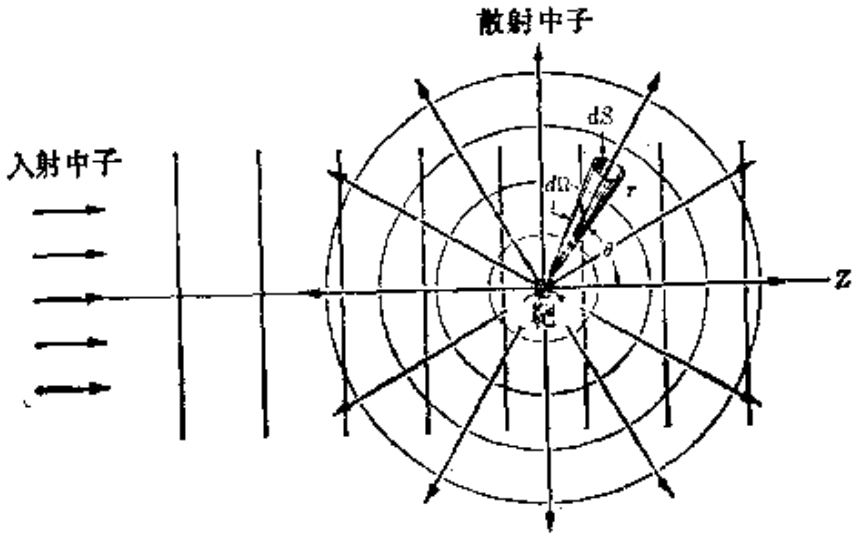


图 7-9　粒子的散射．

$$\psi=\psi_{入射}+\psi_{散射}=e^{ikz}+f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}. \tag{7.16}$$

每单位时间通过面 dS 的被散射粒子的通量(图 7-9)为

$$v|\psi_{散射}|^2=v|f(\theta)|^2dS/r^2.$$

但 dS/r^2 等于 dS 所张的立体角 $d\Omega$．因此，

每单位时间通过 dS 的被散射粒子的通量 $=v|f(\theta)|^2d\Omega$.

微分截面 $\sigma(\theta)$ 被定义为

$$\sigma(\theta)=\frac{\text{每单位时间在 } d\Omega \text{ 内被散射粒子的通量}}{\text{入射粒子流密度}\times d\Omega}$$

$$=|f(\theta)|^2. \tag{7.17}$$

如果用实验来观察 $\sigma(\theta)$，我们就可以应用方程(7.17)来得到 $f(\theta)$. 于是我们可以寻找能够给出所观察到的函数 $f(\theta)$ 的核力. 这提供一种推测核相互作用的性质的方法.

在入射中子的能量很低的情况下，我们能够得到 $f(\theta)$ 的一个简单的表达式. 我们首先注意到，入射粒子是由具有动量 $\hbar k$ 的粒子组成的. 这些粒子平行于 Z 轴运动，但它们离 Z 轴的距离不同，因而它们相对于散射体的角动量也不同. 这就是说，波函数 e^{ikz} 不能给出关于粒子位置的知识，我们只能说，一个给定的粒子会具有某一角动量的几率. 因此，我们可以说，波函数 e^{ikz} 描写一束具有相同能量和动量，但具有不同角动量值的粒子. 换句话说，我们可以把 e^{ikz} 表示为角动量波函数之和，如下式所示：

$$\psi_{\text{入射}}=e^{ikz}=\sum_l \psi_l, \tag{7.18}$$

上式中每个 ψ_l（叫做分波）对应于一给定的角动量，它的角关系与表 3-5 中函数 Y_{l0} 的角关系相同.（我们必须有 $m_l=0$，这是因为，如果粒子平行于 Z 轴运动，则它们相对于坐标原点的角动量必定垂直于 Z 轴；即 $L_z=0$.）

利用经典图象，我们可以把粒子在左边很远地方时，粒子到 Z 轴的距离定义为碰撞参量 b，因而 $L=bp=b\hbar k$. 但 $L=\hbar\sqrt{l(l+1)}\approx\hbar l$. 所以 $bk\sim l$. 这样，粒子就按它们的角动量而落在不同的区域中，如图 7-10 所示. 核力既为短程力，只有当 b 跟核力作用范围差不多或较小时，才有明显的散射. 就是说，入射束中被散射的仅仅是这样一些粒子，它们的 $l\leqslant k\times$(作用范围). 对

于很低的能量，k 非常小，只有 $l=0$ 的粒子被散射．在这种情况下，我们说存在 s 散射．用量子力学的语言来讲，我们可以说，在有短作用范围的散射体存在的情况下，一束很低能量的中子的波函数 $\psi_{入射}$(方程 7.18) 只有 $l=0$ 的部分（即分波 ψ_0）被改变，并变为 ψ_0'，而 $l>0$ 的 ψ_l 则和方程 (7.18) 中的相同．因此，被散射所改变的波函数必须表示为

$$\psi=\psi_0'+\sum_{l>0}\psi_l .$$

能够证明，与自由粒子波函数 $\psi_{入射}=e^{ikz}$ 对应的，具有零角动量的部分波 ψ_0 为

$$\psi_0=\frac{\sin kr}{kr}.$$

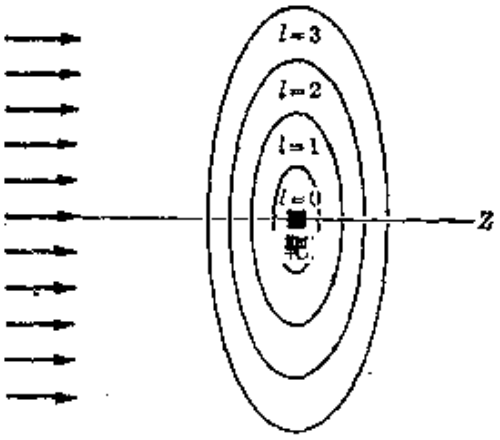


图 7-10　角动量环域．

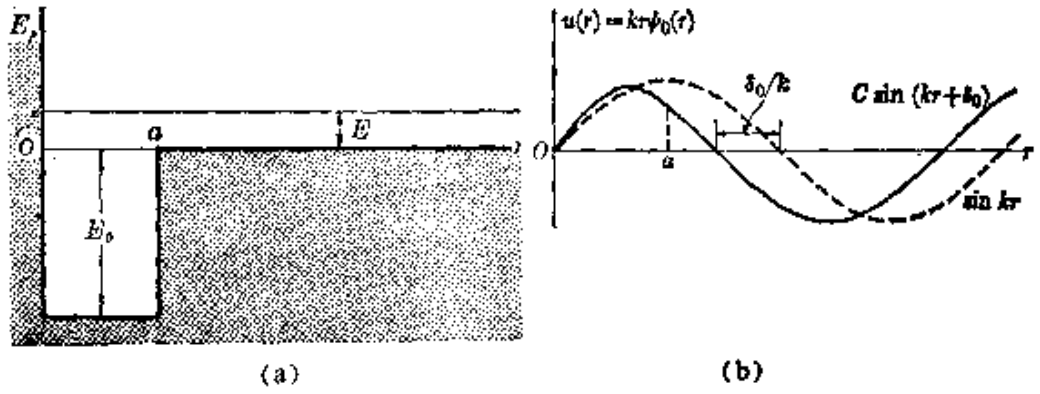


图 7-11　(a) 氘核的矩形势阱．(b) 正能波函数．

图 7-11(b) 中的虚线表示函数 $kr\psi_0=\sin kr$．为了求出经改变的零角动量波函数 ψ_0'，我们注意到，在图 7-11(a)所示的矩形势阱的情况下，$r>a$ 时，粒子是自由的，但当 $r<a$ 时，它的波函数与核势能有关．因此，$r>a$ 时的波函数还是一自由粒子的波函数，不过沿径向有一移动，以使它和 $r<a$ 时的解滑顺地连接起来（见例题 2.6）．因此，我们必须写出

$$\psi_0' = C\frac{\sin(kr+\delta_0)}{kr}.$$

δ_0 为相移. 图 7-11 (b) 中的实线表示波函数 $kr\psi_0' = C\sin(kr+\delta_0)$. 注意，$\psi_0'$ 的振幅也和 ψ_0 的不同. 能够证明(见例题 7.4)，微分散射截面由下式表示：

$$\sigma(\theta) = \frac{\sin^2\delta_0}{k^2}. \tag{7.19}$$

由于 $\sigma(\theta)$ 与角 θ 无关，所以散射是球对称的. 总散射截面为

$$\sigma = \int\sigma(\theta)d\Omega = \frac{4\pi\sin^2\delta_0}{k^2} \tag{7.20}$$

因为围绕靶子的总立体角为 4π. 根据 σ 的观测值，我们能够通过实验求出相移 δ_0. 另一方面，如果利用方程 (7.15)，则能够证明，在很低的能量下，

$$\sin^2\delta_0 = \frac{\hbar^2k^2/2m}{E_0+E}.$$

因此，方程(7.20)可变换为：

$$\sigma = \frac{4\pi(\hbar^2/2m)}{E_0+E}. \tag{7.21}$$

在散射实验中，中子和质子的自旋可以平行(三重态)或反平行(单态)，因此，我们能够通过分析每一种情况下的截面来确定这力是否与自旋有关. 实验结果表明，这两个截面是不同的，从而证实这种力与自旋有关系. 当我们假定一个矩形势阱时，对于三重态求出势阱的深度为 $E_0 = 26.2$ MeV，宽度为 $a = 2.25\times10^{-15}$ m，而对于单态，我们必须使用 $E_0 = 17.8$ MeV，$a = 2.51\times10^{-15}$ m.

当入射中子的能量增加时，散射对角动量大于零的分波有影响. 对每个分波 ψ_l 的影响由对应的相移 δ_l 描述，所以总截面由下式表示：

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2}\sum_l \sin^2\delta_l. \tag{7.22}$$

显然，方程(7.20)是(7.22)中只有相移 δ_0 不为零的情况. 相移 δ_l

是能量的函数。通过测量不同能量下的 σ，并分析被散射粒子的角分布，我们能够从实验求出各 δ_l 的值。另一方面，如果对于入射粒子和散射体之间的相互作用假定一个合理的势能函数，我们就能够从理论上计算出各 δ_l 的值。可见，散射实验对于探求核相互作用的形式来说，是非常有用的。

例题 7.4 计算 s 散射的截面。

解 把方程(7.16)和(7.18)结合起来，可以写出

$$\psi=\sum_l \psi_l+f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r},$$

将上式与方程(7.19)加以比较，得出

$$\psi_0'=\psi_0+f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}.$$

由习题 3.18 的结果，我们知道 $\psi_0=A(\sin kr)/r$。根据波函数归一化所作的更详细的分析(这里从略)表明，我们必须令 $A=1/k$。因此，

$$\psi_0=\frac{\sin kr}{kr}.$$

此外，如在前面的正文中指出的，

$$\psi_0'=C\frac{\sin(kr+\delta_0)}{kr}.$$

因而我们得到

$$C\frac{\sin(kr+\delta_0)}{kr}=\frac{\sin kr}{kr}+f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}.$$

利用 $\sin\alpha=(e^{i\alpha}-e^{-i\alpha})/2i$，经过简单的代数运算后，我们得到散射幅如下：

$$f(\theta)=\frac{e^{i\delta_0}\sin\delta_0}{k^2}.$$

利用方程(7.17)，我们可把微分截面写作

$$\sigma(\theta)=|f(\theta)|^2=\frac{\sin^2\delta_0}{k^2},$$

这就是方程(7.19)所表示的关于 $l=0$ 即 s 散射的表达式。

例题 7.5 计算一个原子核对一个带电粒子的库仑散射截面。

解 当一个带电粒子，比如说一个电子，一个质子或者一个 α 粒子(即

He 核),在一个原子核近旁通过时,它受到一电力,此力或为推斥的,或为吸引的,取决于入射粒子的电荷. 结果,入射粒子被散射或被偏转而离开它原来的路径. 令 O 为原子核的位置,A 为入射粒子的初位置,离 O 很远(图 7-12). 在 A 处,粒子的初速度为 v_0. 碰撞参量 b 是从 A 到直线 OZ 的垂直距离,OZ 通过 O 并且平行于 v_0. 因此,当粒子位于 A 时,它相对于 O 点的角动量为 $L=mv_0b$. 如果这力是有心力,则在此过程中角动量保持恒定.

设 ve 为这粒子的电荷(对于电子,$v=-1$;对于质子和氘核,$v=+1$;对于氦核,$v=+2$),Ze 是靶原子核的电荷,则作用在这个粒子上的推斥力为

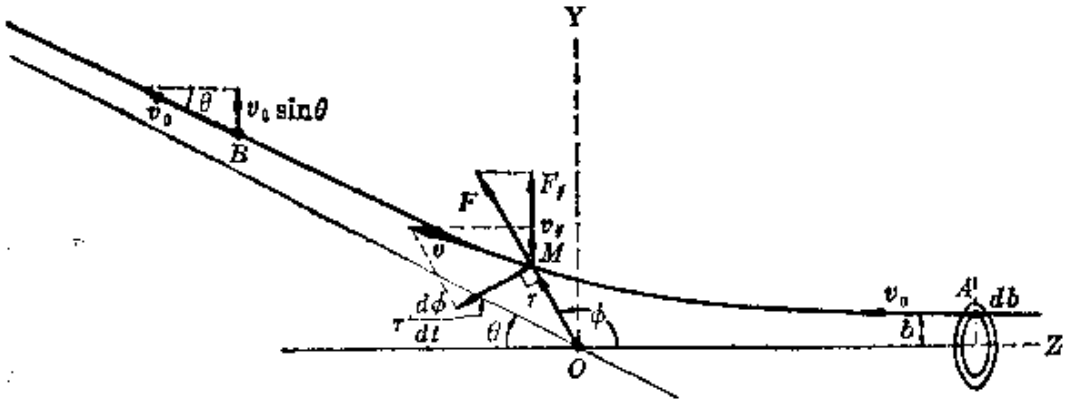


图 7-12 带电粒子的库仑散射.

$$F=\frac{vZe^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}. \tag{7.23}$$

在这力的作用下,入射粒子描出一条双曲线路径,它所经受的偏转(即散射)由角 θ 表示,θ 是 v_0 和 b 的函数,亦即(结果完全一样)入射粒子的能量和角动量的函数.

当粒子在任意位置,例如在 M 处时,它的角动量为 $mr^2\,(d\phi/dt)$,因为 $r\,(d\phi/dt)$ 是垂直于 r 的速度分量. 由于力是有心的,所以角动量必然保持恒定,因而有

$$mr^2\frac{d\phi}{dt}=mv_0b\ . \tag{7.24}$$

Y 方向上的运动方程为

$$m\frac{dv_y}{dt}=F_y=F\sin\phi=\frac{vZe^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}\sin\phi.$$

利用方程(7.24)消去 r^2，我们得到

$$\frac{dv_y}{dt}=\frac{vZe^2}{4\pi\epsilon_0 mv_0 b}\sin\phi\frac{d\phi}{dt}.$$

为了求出这粒子的偏转，我们必须把这个方程从路径的一端到另一端积分。在 A 处，v_y 的值为零，因为初始运动平行于 Z 轴，而且 $\phi=0$。在 B 处，我们有 $v_y=v_0\sin\theta$，$\phi=\pi-\theta$。注意，在 B 处，速度又等于 v_0；这是因为，根据对称性（或能量守恒），粒子在接近 O 时所失去的速度，必然在它离 O 而远去时又重新获得。于是有

$$\int_0^{v_0\sin\theta} dv_y=\frac{vZe^2}{4\pi\epsilon_0 mv_0 b}\int_0^{\pi-\theta}\sin\phi d\phi$$

或

$$v_0\sin\theta=\frac{vZe^2}{4\pi\epsilon_0 mv_0 b}(1+\cos\theta).$$

利用 $\cot\frac{1}{2}\theta=(1+\cos\theta)/\sin\theta$，我们最后得到

$$\cot\frac{\theta}{2}=\frac{4\pi\epsilon_0 mv_0^2}{vZe^2}b. \tag{7.25}$$

这个关系式给出散射角作为碰撞参量 b 或角动量 $L=mv_0b$ 的函数。

其次，我们计算方程(7.17)所定义的一般情况下的散射截面。假定来自一加速器的一束粒子被投射在一靶核 O 上。这些粒子并不都具有相同的角动量或相同的碰撞参量，因而它们并不都经受同样的偏转。那些被偏转到角 θ 与 $\theta+d\theta$ 之间的粒子，是碰撞参量在 b 与 $b+db$ 之间的粒子；也就是落在图 7-12 中有阴影的环带中的粒子，这个环带的面积为 $2\pi b\ db$。设 N 为入射束中每单位横截面的粒子数，则每单位时间通过这个环带的粒子数为 $v_0N(2\pi b\ db)$。这个数目与每单位时间在立体角 $d\Omega$（由 θ 和 $\theta+d\theta$ 确定的）内被散射粒子的通量相同。入射流密度显然为 v_0N。因此，当我们应用方程(7.17)时，散射截面为

$$\sigma_C(\theta)=\frac{v_0N(2\pi b\ db)}{v_0N d\Omega}=2\pi b\frac{db}{d\Omega}, \tag{7.26}$$

式中下角标C表示库仑散射。由方程(7.25)，我们有

$$b=(vZe^2/4\pi\epsilon_0 mv_0^2)\cot\frac{1}{2}\theta$$

因此有

$$db=-\frac{1}{2}(vZe^2/4\pi\epsilon_0 mv_0^2)\csc^2\frac{1}{2}\theta d\theta.$$

而且

$$d\Omega=2\pi\sin\theta d\theta=4\pi\sin\frac{1}{2}\theta\cos\frac{1}{2}\theta d\theta.$$

把这些值代入方程(7.26)中，而且只利用绝对值（因为负号只表示当 b 增加时 θ 减小），我们得到

$$\sigma_C(\theta)=\frac{v^2Z^2e^4}{4(4\pi\epsilon_0)^2m^2v_0^4}(\csc^4\frac{1}{2}\theta). \tag{7.27}$$

这个结果表明，按力的平方反比律被散射的粒子，是按照 $\csc^4\frac{1}{2}\theta$ 律而统计分布的。方程(7.27)是英国物理学家卢瑟福 (1871—1937)得出的，他和他的合作者在 1911—1913 年期间完成的实验中，利用这个方程来分析 α 粒子穿过薄金属箔时发生的散射。$\csc^4\frac{1}{2}\theta$ 律的实验证实，为原子的核模型提供了证据，这个模型自那以后即被认为是正确的原子模型。

如果靶核作用在入射粒子上的力，只是库仑推斥力，则方程 (7.27)对于所有的能量都能成立。但当入射粒子的角动量(或碰撞参量)足够小，而其能量又足够高，以致入射粒子在离核很近的地方通过时，如果除库仑力外，还存在短程核力，则可能出现偏离 $\sigma_C(\theta)$的情况。根据对这些偏离所作的分析，我们可以算出这些核效应的相移。这些计算结果为我们提供了，比如说，关于两个质子之间的核力的知识。

当入射粒子为高能电子时，它们可能穿过原子核。这也会引起对 $\sigma_C(\theta)$ 的偏离，在这种情况下，这种偏离是原子核内的电荷分布所引起的。根据对这些偏离的分析，霍夫史塔特(R. Hofstadter)和他的合作者求出了图 7-2所示的曲线。

注意，在上述讨论中，我们采用了库仑散射的经典描述，这似乎是不必要地偏离了前一节中描述核散射的方法。然而，利用量子力学方法对库仑散射进行数学计算，是颇为复杂的，超出本书的范围。这个困难的一个原因是，方程(7.23)所给出的库仑力是长程的，因此，即使能量很低，也会影响方程 (7.18) 中所有的分波。另一方面，库仑散射是经典力学的和量子力学的描述二者结果一致的情况之一。能够证明，库仑散射的散射幅由下式给出：

$$f_c(\theta)=\frac{\nu Ze^2}{2(4\pi\epsilon_0)mv_0^2}\csc^2\frac{1}{2}\theta e^{-i\nu\ln(\sin^2\theta/2)+2i\eta_0}, \qquad (7.28)$$

将上式代入方程(7.17),得出的 σ_c 的值与方程(7.27)相同. 在上面的方程中,$\gamma=\nu Ze^2/4\pi\epsilon_0\hbar v_0$,$\eta_0$是一个与 γ 有关的常数.

7.9 壳层模型

核物理学的基本目标是确定原子核内核子的运动,而根据这种运动推导出核在基态和受激态的性质. 这个问题比在原子的情况下更为复杂. 这是因为,在核的情况下,不存在占支配地位的有心力,而存在着两类粒子——中子和质子,它们分别服从不相容原理. 然而,有明显的证据表明,每个核子是在一平均力场中运动,这个力场是其他核子产生的;在一级近似下,可以认为这个力场是有心的. 这样,就象我们对原子中的电子所做的那样,利用独立粒子模型,我们应该能够用量子数 n 和 l 表征核子的能态,n 和 l 分别表示能级和轨道角动量. 选取量子数 n 来标记能量增加的顺序. 具有相同 l 值的相继能级按这个顺序出现. 例如,1s,2s,3s,···,等等,就是按能量增加的顺序表示 l 都等于零的第一,第二,第三,等等能级.

原子显示出壳层结构,而且,当所有的占有能级具有它们的满额电子时,原子具有满壳层;和这种情况相同,核能级也显示出类似壳层的结构. 由于在原子核中有两类粒子,所以存在着双壳层排布,一个壳层是质子的,另一个是中子的. 在对应于满壳层的那些 Z 或 N 值处,得到特别稳定的核;这种情况就象惰性气体是由具有某些满电子壳层的原子组成的一样. Z 或 N 的这些值(通常叫做"幻数")为 2,8,20,28,50,82和126. 例如,图 7-13 中示出几种偶-偶核的第一受激态的能量. 幻数核的第一激发态的能量反常地高,这表明,在幻数处,最后一个满能级或壳层与下一个空态之间的能隙很大. 这也是惰气原子的情况(参看图 4-5). 类似

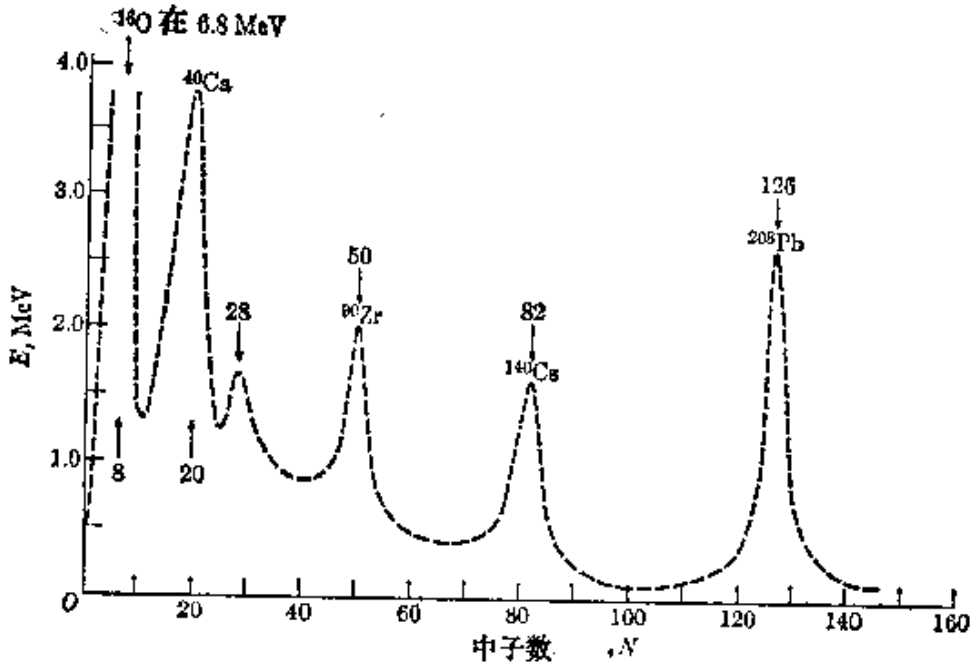


图 7-13 偶-偶核的第一受激态的能量.

地，Z等于幻数的稳定同位素的数目和N等于幻数的稳定同中子异荷素的数目，都相对地大(图 7-14)。此外，中子数 N等于幻数的核对中子的俘获截面极低(图 7-15)，这表示这个额外核子的结合很弱.

为了说明幻数的值，M. G. Mayer 和 J. H. D. Jensen 于 1949 年各自独立地提出，除平均有心力之外，核中还存在强的自旋-轨道相互作用(这种相互作用，不一定象第 3.9 节中讨论的原子内电子的情况下那样起源于电磁)。这种相互作用，作用在每一个核子上，并与 $\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ 成正比.实验证据充分证实自旋-轨道相互作用的存在(见本节末的注)。因为 $\boldsymbol{S}$ 能够平行或反平行于 $\boldsymbol{L}$，从而给出总角动量 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$ 的不同的值，所以每一个(n,l) 能级被自旋-轨道相互作用分成两个能级，较低的能量对应于 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 平行。这样，一个核子能态就由量子数 n,l,j 来表征，这里 $j=l\pm\frac{1}{2}$。对于给定的 l 值，$j=l+\frac{1}{2}$的态的能量，比 $j=l-\frac{1}{2}$的态

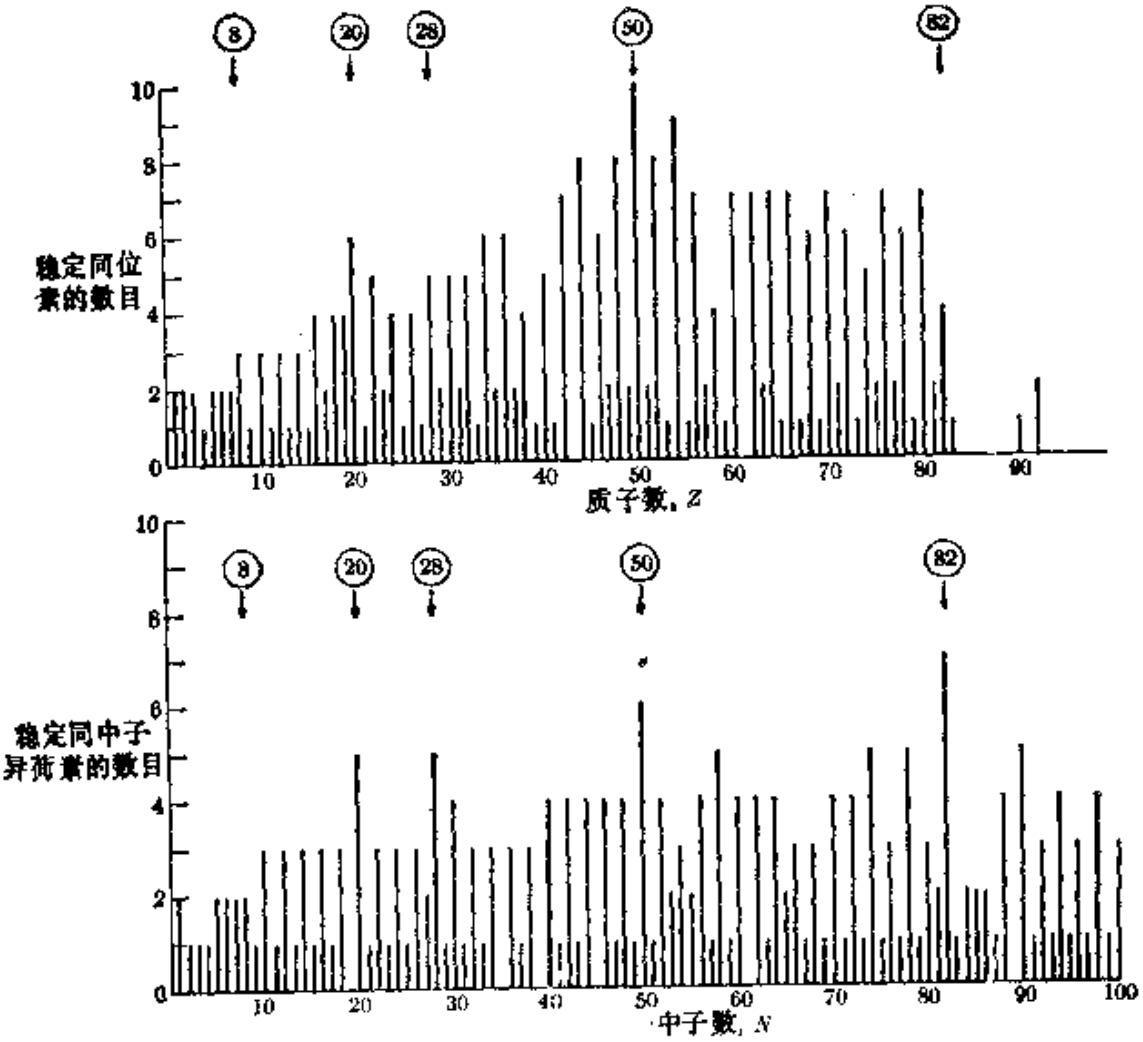


图 7-14　稳定核素的数目作为原子序数或中子数的函数.

的能量低. 这和原子中电子的情况相反,表明核的自旋-轨道相互作用不会是电磁起源的. 由于

$$\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{J}^2-\boldsymbol{L}^2-\boldsymbol{S}^2)$$

$$=\frac{1}{2}\left\{j(j+1)-l(l+1)-\frac{3}{4}\right\}\hbar^2$$

$$=\begin{cases}\dfrac{1}{2}l\hbar^2, & j=l+\dfrac{1}{2}\\[2ex] -\dfrac{1}{2}(l+1)\hbar^2, & j=l-\dfrac{1}{2}\end{cases}$$

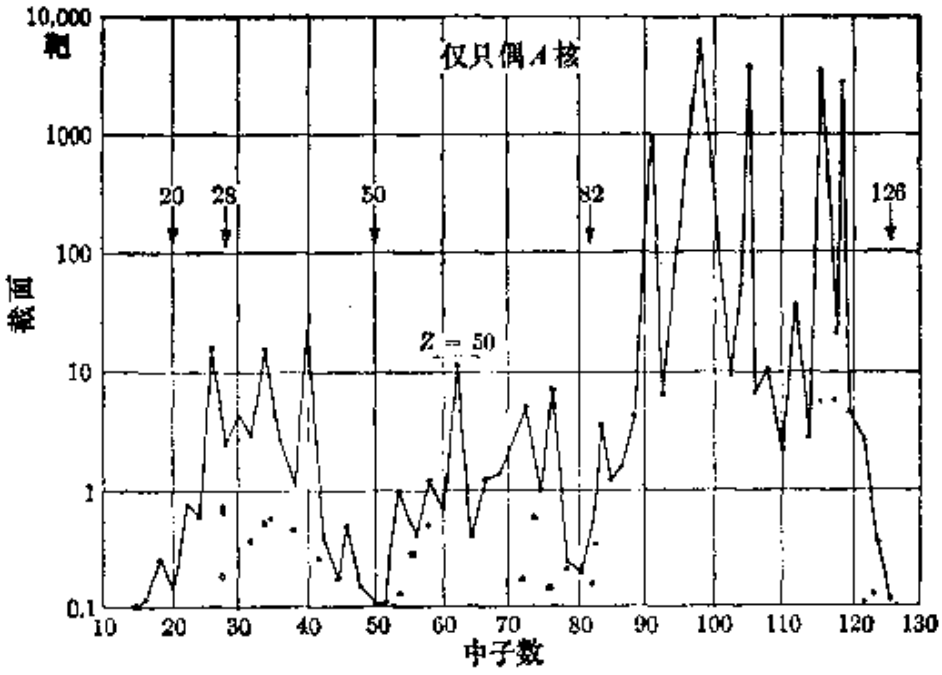


图 7-15　中子俘获截面作为中子数的函数.

所以具有相同 l 但有不同 j 的两个态的间隔，正比于 $2l+1$，因此随 l 而增加. 每个 n,l,j 态的简并度为 $2j+1$，相应于 J 对一给定轴有 $2j+1$ 个可能的取向. 这样，根据不相容原理，在一给定的 n,l,j 能级或壳层上，中子或质子的最大数目为 $2j+1$；即

j	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$	$\frac{13}{2}$	…
质子或中子的最大数目	2	4	6	8	10	12	14	…

就象对于原子中的电子那样，每个核子的态，也是用对应于 l 值的字母 s，p，d，等等和右下角标 j 来表示. 例如，对于 $l=0$，我们有一 $s_{1/2}$ 态；对于 $l=1$，我们有态 $p_{1/2}$ 和 $p_{3/2}$；对于 $l=2$，则有态 $d_{3/2}$ 和 $d_{5/2}$，等等.

图 7-16 中概略地示出质子和中子的单粒子能级的排布. 图中表明，起因于平均有心力的每一个 (n,l) 能级被自旋-轨道相互

作用所分裂的情况．每个能级的宇称由$(-1)^l$给出．能级的顺序遵从实验数据的要求．图中清楚地示出在幻数处的能隙．每当出现一个新的较高的l值，从而产生大的自旋-轨道分裂时，就出现能隙．质子能级与中子能级之间有小的差别，这是由于质子之间的库仑推斥．曾经提出几个关于有心力势的经验表达式，以便复现实验得出的能级顺序，但是，没有一个具有充分的理论的和实验的根据．

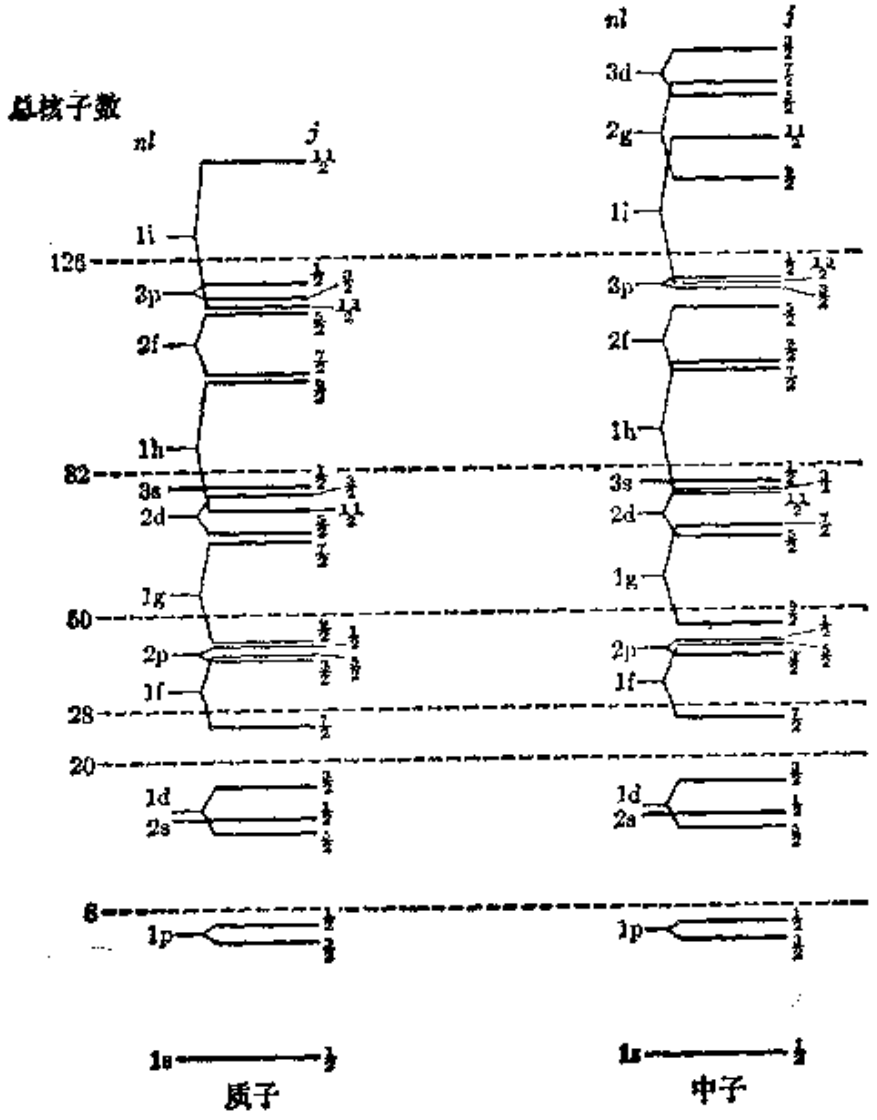


图 7-16　壳层模型中质子和中子的能级．

曾观察到，所有的偶-偶核在基态中都具有零自旋，而在具有偶Z和奇N(或者相反)的奇A核中，核自旋I在大多数情况下都与最后的奇核子态的j值相同(在少数情况下，$I=j-1$)．如果一个奇A核的奇核子被激发到邻近的态中，则受激态的核自旋一般都与受激核子的新的j值相同．因此，当一(n, l, j)能级被填充时，看来好象是，全同核子将它们的总角动量这样成对，结果使得：处于(n,l,j)态中的全同核子(质子或中子)的数目如为偶数，则它们的合角动量为零，如为奇数，则它们的合角动量为j(或$j-1$)．对于奇-奇核(它们之中只有四种是稳定的)，就较难确定核自旋；从原则上讲，I的所有的整数值，从j_p+j_n到$|j_p-j_n|$，都是容许的，这里j_p对应于未成对的质子，j_n对应于未成对的中子．在某些情况下，I取最大的可能值，而在另一些情况下，I取最小的可能值．

独立粒子壳层模型不能说明核子角动量的这些耦合或成对规律．这些规律被归因于所谓"剩余"相互作用，即一个核子所经受的实际的核相互作用，与壳层模型中引入的平均有心力加上自旋-轨道力，二者之差．剩余相互作用通过所谓成对能量效应而对核的稳定性有贡献．这种稳定效应可以从表7-2中看出；表中列出不同类型的稳定的和近于稳定的(即长寿命的)核素的数目．稳定的偶-偶核素明显地占大多数．

壳层模型在预测核态的许多性质方面是相当成功的．在某些情况下，需要进行相当复杂的计算．然而，在许多情况下，壳层模型的计算结果不能准确地说明实验事实．例如，用壳层模型算出的电四极矩总是太小，尤其是在两幻数即两闭壳层之间的区域内．

由于核子之间的强耦合作用，在原子核中存在几种集体效应．由满壳层组成的核心内的核子，其行为在某种程度上很象一个液滴，这液滴能够维持其形状在一平衡的球形附近振荡．发生这种

表 7-2 稳定的和很长寿命的核素

Z	N	稳 定 的	长寿命的
偶	偶	155	11
偶	奇	53	3
奇	偶	50	3
奇	奇	4	5

集体振荡时，体积保持不变，因而每个原子核可以有几种简正振荡。占有最外面的未满壳层的核子，施加某种极化作用，趋向于使核具有一平衡的非球形的形状，与长椭球或扁椭球密切相似。在 $90<N<114$ 和 $Z>88$ 的区域内，这种形变特别大。这能说明这些原子核的较大的电四极矩，而这是壳层模型所不能解释的。

发展了一种把壳层模型与集体模型结合起来的理论。这叫做原子核的统一模型。但这种模型的分析超出本书的水平。

注：原子核内自旋-轨道相互作用的实验证明。 我们提出自旋-轨道相互作用，作为一种方便的假设来说明核能级的某些特点。然而，关于这种自旋-轨道相互作用，是否有直接的实验证据？回答是肯定的。这种实验证据来自对散射实验的分析。磁场与磁偶极子之间的相互作用（具有 $-\vec{\mathscr{B}}\cdot\boldsymbol{M}$ 的形式）表示有一转矩趋向于使 $\boldsymbol{M}$ 平行 $\vec{\mathscr{B}}$，在与此相同的意义上，一个具有 $-f(r)\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ 的形式的自旋-轨道相互作用，表示一个趋向于使 $\boldsymbol{S}$ 平行于 $\boldsymbol{L}$ 的转矩（如果是正号，则有相反的结果）。

使一非极化的质子束（即质子的自旋是无规取向的）投射在一氦核上，如图 7-17 所示。我们考虑在图平面内被散射的那些质子，并利用氦核（它是散射体）作为基准来度量轨道角动量。沿路径(1)散射的质子，其轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ "向上"，而沿路径(2)散射的质子，其 $\boldsymbol{L}$"向下"。质子与氦核的自旋-轨道相互作用，促使每条路径上质子的自旋平行于 $\boldsymbol{L}$。因此，沿路径(1)和(2)的质子分别优先地使其自旋向上和向下，因而这两个质子束的每一个都是部分极化的。然后，束(1)被另一个氦核第二次散射，结果把它分裂成束 (3)（$\boldsymbol{L}$ 向上）和束(4)（$\boldsymbol{L}$ 向下）。沿路径(3)的质子优先地使其自旋向上，而沿路径(4)

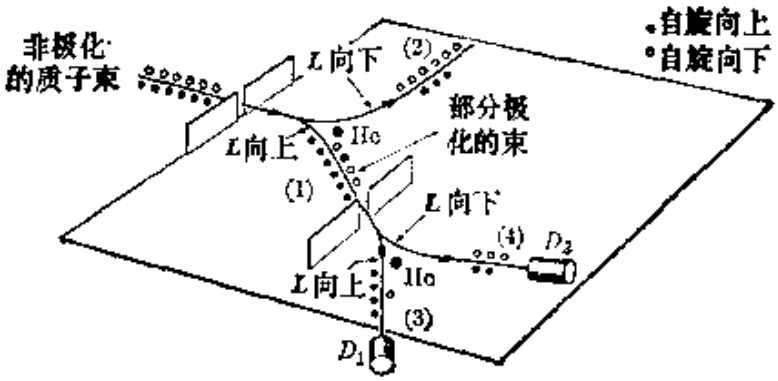


图 7-17　双散射实验.

的质子则优先地使其自旋向下. 由于在束 (1) 中自旋向上的质子比向下的多,所以自旋-轨道相互作用有助于散射到束(3)中,而不是散射到束(4)中. 因此,探测器 D_1 应比 D_2 记下较大的质子流. 这就是在实验室中观察到的结果. 假如没有自旋-轨道相互作用,束(3)和束(4)应具有相同的强度. 这样,实验证据清楚地证实了核自旋-轨道相互作用的存在,这表现在散射所引起的极化现象.

例题 7.6 利用壳层模型计算奇 A 核的磁偶极矩.

解　在具有奇 Z 和偶 N(或者相反)的奇 A 核中,根据极端的独立粒子壳层模型,磁矩被认为是这奇核子所引起的. 所有其他的核子都使它们的合角动量沿相反的方向成对,因而对核的合磁偶极矩没有贡献. 我们考虑一个具有轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 和自旋 $\boldsymbol{S}$ 的核子. 根据方程(7.3)和(7.5), 我们可以把一个核子的角动量的表达式写成对于中子和质子都适用的形式:

$$\boldsymbol{M}=(e/2m_p)(g_l\boldsymbol{L}+g_s\boldsymbol{S}), \tag{7.29}$$

式中对于质子 $g_l=+1$,对于中子 $g_l=0$;两种核子的 g_s 的值在第 7.4 节中给出. 由于 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 绕着它们的合成量 $\boldsymbol{J}$ 而进动,所以 $\boldsymbol{M}$ 的平均值(即期望值)具有 $\boldsymbol{J}$ 的方向,并由下式给出:

$$\boldsymbol{M}_{平均}=\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{u}_J\boldsymbol{u}_J=\frac{\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{J}}{J^2}\boldsymbol{J},$$

式中 $\boldsymbol{u}_J$ 是沿 $\boldsymbol{J}$ 的方向的单位矢量. $\boldsymbol{M}_{平均}$ 沿 Z 轴的分量为

$$\begin{aligned}M_{z,平均}&=(\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{J}/J^2)J_z=(\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{J}/J^2)m\hbar\\&=(e\hbar/2m_p)[(g_l\boldsymbol{L}+g_s\boldsymbol{S})\cdot\boldsymbol{J}/J^2]m.\end{aligned} \tag{7.30}$$

如在第 7.4 节所说明的，按定义，磁矩 μ 的表列值，是当 m 有最大值时（在我们这情况下，是当 $m=j$ 时），M_z，平均的值，除以 $\mu_N=e\hbar/2m_p$。因此，利用 $J^2=j(j+1)\hbar^2$，我们得到

$$\mu=\frac{(M_z,\text{平均})_{m=j}}{\mu_N}=\frac{g_l\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{J}+g_s\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{J}}{(j+1)\hbar^2}. \tag{7.31}$$

但

$$\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{J}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{J}^2+\boldsymbol{L}^2-\boldsymbol{S}^2)=\frac{1}{2}\left[j(j+1)+l(l+1)-\frac{3}{4}\right]\hbar^2,$$

$$\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{J}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{J}^2-\boldsymbol{L}^2+\boldsymbol{S}^2)=\frac{1}{2}\left[j(j+1)-l(l+1)+\frac{3}{4}\right]\hbar^2.$$

把这些结果代入方程(7.31)，对于 $j=l\pm\frac{1}{2}$ 这两种情况，我们得到的磁矩为

$$\mu=\left(j-\frac{1}{2}\right)g_l+\frac{1}{2}g_s,\quad j=l+\frac{1}{2},$$

$$\mu=\frac{j}{j+1}\left[\left(j+\frac{3}{2}\right)g_l-\frac{1}{2}g_s\right],\quad j=l-\frac{1}{2}. \tag{7.32}$$

在独立粒子壳层模型中，对于奇 A，核自旋被认为是等于未成对粒子的角动量。因此，在方程(7.32)中，令 $I=j$，并将质子和中子的 g_l 和 g_s 值代入，我们得到两组 μ 值（取决于 Z 为奇数还是 N 为奇数）作为核自旋的函数。这样得到的 μ-I 曲线，叫做施密特线。图 7-18 和图 7-19 分别示出奇 Z 核

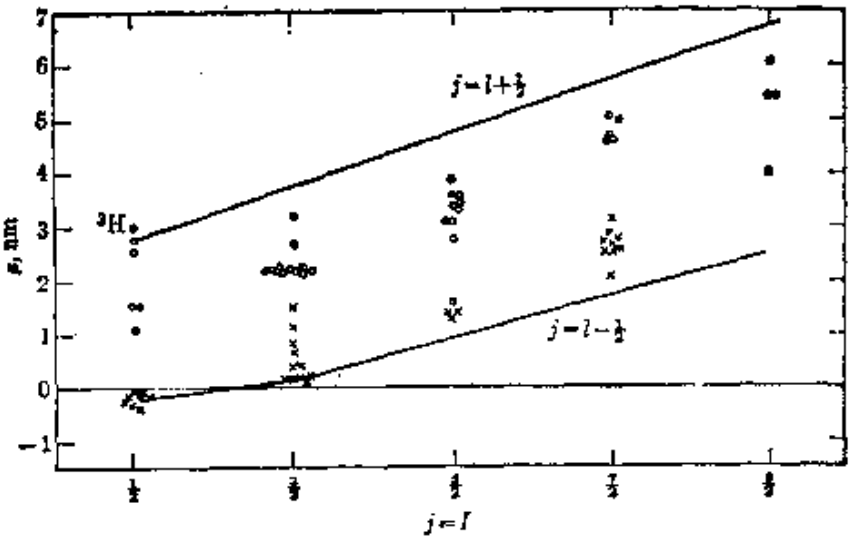


图 7-18　奇 Z 核的磁偶极矩和施密特线。

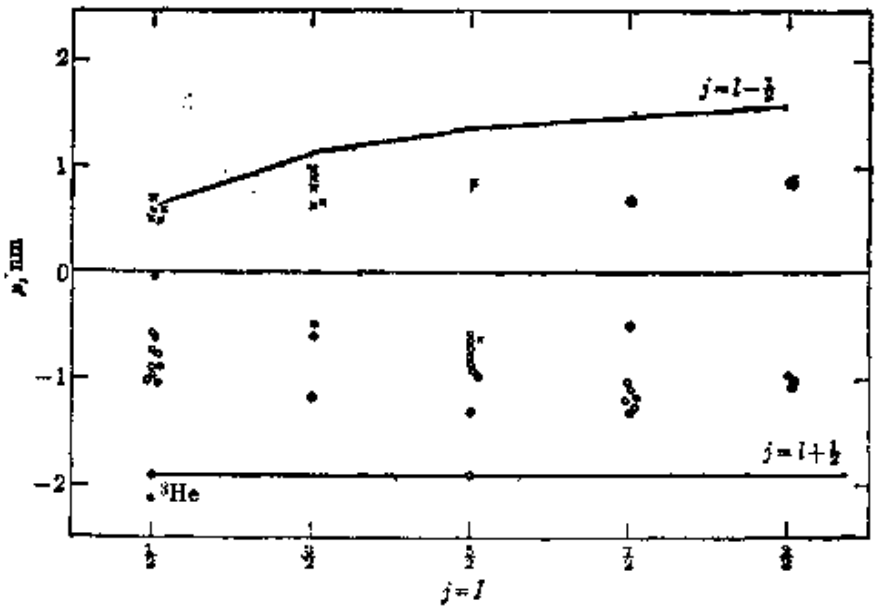


图 7-19　奇N核的磁偶极矩和施密特线.

和奇N核的施密特线. 图中用叉$\left(\text{对于 } j=l+\frac{1}{2}\right)$和圆圈$\left(\text{对于 } j=l-\frac{1}{2}\right)$表示实际得到的实验值. 可以看出, 大多数磁矩值不在任一条施密特线上, 而是在两施密特线之间的区域里. 计算结果与实验值不准确符合, 这是不足为奇的, 因为独立粒子模型是相当粗糙的模型. 如果使用核的统一模型, 则能得到较好的符合.

7.10　核辐射跃迁

除基态组态之外, 一个原子核还可以有若干个受激态. 这些受激态可以分成两组, 粒子激发和集体激发. 在粒子激发中, 一个或多个核子被移至另一个能量较高的能级上, 基本上不改变其他核子的运动. 粒子激发能的数量级为 1 MeV.

在前一节中已经讲过, 处于离幻数远的区域中, 从而具有未完全填满的壳层的核, 不是球形的, 而很象长椭球或扁椭球. 在这些变形核中, 如同在分子中那样, 主轴在空间中转动, 导致所有核子都参与的集体转动. 转动能量是量子化的, 因此, 变形核有若干个

转动能级，对于偶-偶核，转动能级由下式给出：

$$E_{转}=\frac{\hbar^2}{2\mathscr{I}}I(I+1) \tag{7.33}$$

式中 I 是整个核的转动角动量，由于对称性，I 只能取偶数值，即 $I=0,\ 2,\ 4,\cdots$ 因此，所有的转动能级都具有偶宇称．原子核的有效转动惯量为 $\mathscr{I}$，它总是小于我们把核看作刚性椭球时所得到的转动惯量，因为并不是所有的核子都以同样方式参与这种转动．图 7-20 中示出 ^{180}Hf 和 ^{238}Pu 的转动能级．这些能级明显地遵从方程(7.33)所给出的图象．对于偶-偶核以外的核，转动能级的分布比较复杂．

此外，还可能有几种振动受激态与前面提到的集体振荡相联系．这些振动受激态的能量之间的间隔为 $\hbar\omega$，这里 ω 是振动的角

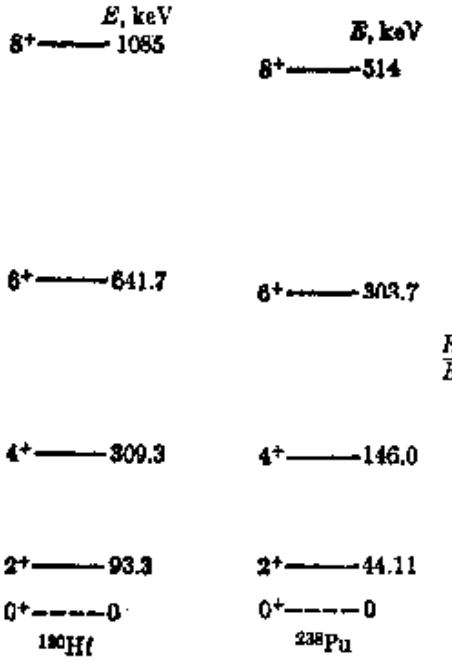


图 7-20　^{180}Hf 和 ^{238}Pu 的转动能级．

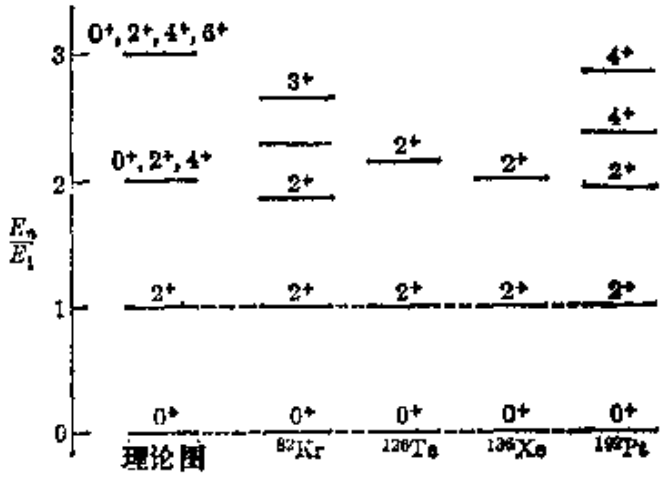


图 7-21　某些核的振动能级．

频率．在偶-偶核的情况下，第一振动受激态的合自旋或角动量的值为 2，第二受激振动态可以有自旋 0，2 或 4．这两个能级都具有偶宇称．图 7-21 中示出 ^{82}Kr，^{126}Te，^{136}Xe 和 ^{192}Pt 的某些振动

能级．集体的转动激发能和集体的振动激发能，两者一般都比粒子激发能小得多，等于几 keV．这说明位于幻数核中间的高变形核的第一受激能级的位置很低，如图 7-13 所示．

具有满壳层的核是球形的，因而不显示出低位的转动或振动能级．具有殆满壳层的核，只有轻微的形变，因而不显示转动受激能级，而只显示振动能级．根据我们的讨论可以看出，原子核的能级和分子的能级一样复杂．然而，从理论上预测原子核的能级，要比预测分子的能级更为困难，因为我们尚不完全了解核相互作用．

当一个原子核吸收一个适当能量的光子，或者当它同一个在附近通过的快速粒子(例如一个质子或中子)作非弹性碰撞时，则它能够进入一个受激的能级．如果这个快速粒子是带电的，则后一种过程叫做库仑激发；库仑激发对于研究变形核的低位能级来说，是非常有用的．

一个受激的核可以发射电磁辐射而放出它过多的能量，跃迁到基态能级．由于历史上的原因，称这种辐射为 γ 射线．因此，核 γ 射线谱的起源类似于原子和分子光谱．γ 射线谱起因于在两个核定态之间跃迁时核子运动的重新调整．图 7-22 中示出 $^{111}_{48}Cd$，$^{131}_{54}Xe$ 和 $^{130}_{54}Xe$ 的某些 γ 跃迁．每一个能级的角动量和宇称，在左边给出；每一个能级相对于基态的能量，在右边给出．

虽然在原子和分子中，只有电偶极跃迁是重要的，但在原子核中，较高的电的和磁的多极跃迁往往是重要的，特别是在有许多核子参与的集体跃迁中．电的和磁的跃迁分别用符号 E 和 M 表示，后面接着写数字 1，2，3，…，表示 ΔI 的值，分别对应于偶极、四极、八极、等等辐射．跃迁的类型按表 7-3 所示方案由原子核角动量的变化和宇称的变化决定．

辐射跃迁几率取决于所涉及的两个态之间的能量差，核的质量数和自旋的改变．当能量改变增大时，跃迁几率增加；而当 ΔI

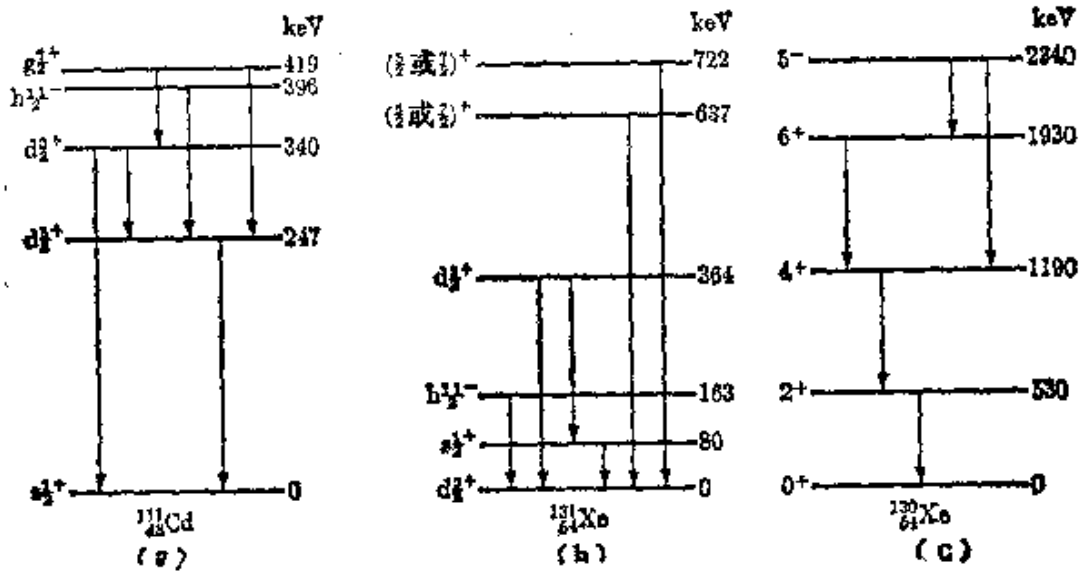


图 7-22 $^{111}_{48}$Cd，$^{131}_{54}$Xe 和 $^{130}_{54}$Xe 的辐射 γ 跃迁。

表 7-3

自旋变化	$\Delta I=I_f-I_i$	1	2	3	4
宇称变化	有	E1	M2	E3	M4
	无	M1	E2	M3	E4

的值增加时，跃迁几率减小。因此，对于给定的能量改变，受激态与基态之间的角动量之差越大，跃迁几率越小，受激态的寿命就越长，除非有可能跃迁到另一个能量较低、角动量改变较小的受激态。图 7-23 中示出，在涉及一个质子的、不同的多极跃迁的情况下，受激态的寿命作为吸收或发射的能量的函数；这些结果是利用壳层模型，对于质量数约为 100 的原子核算出的。

$\Delta I=2$(宇称不改变)的集体转动和振动跃迁，是 E2 型的，即电四极跃迁。在具有未满壳层的许多核中观察到的电四极跃迁，其跃迁几率大于根据壳层模型所预计的值。这表示，与按壳层模型算出的结果相比，这些核具有相当大的电四极矩，因而有相当大的形变(参看图7-4)。正是这个事实，初期促进了核的集体模型。

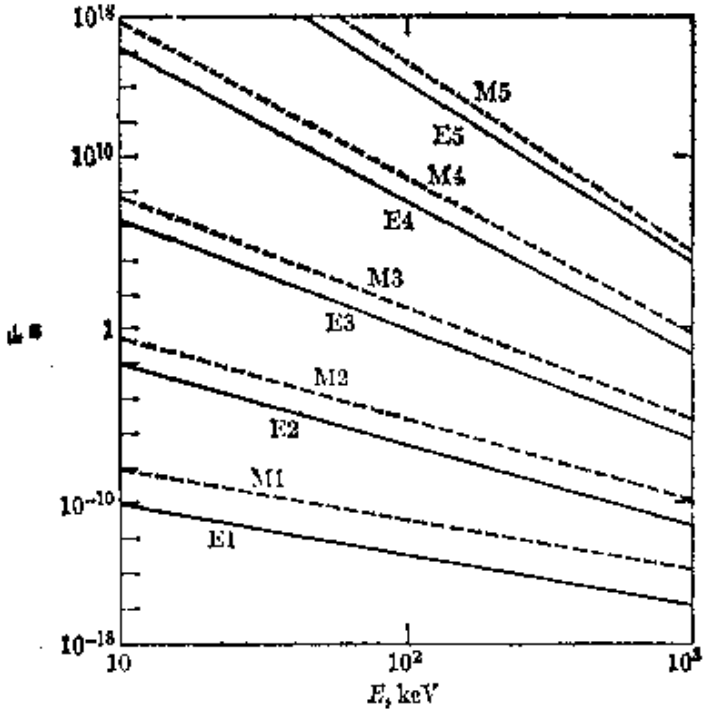


图 7-23　对于一个质量数约为 100 的原子核，用壳层模型预测的、涉及一个质子的单粒子跃迁的寿命.

由图 7-16 我们可以看出，在 Z 或 N 比幻数 50，82 或 126 稍小的奇 A 核中，存在一些角动量相差很大的靠近的能级. 这导致具有较长寿命的受激态. 例如，在 ^{137}Ba($Z=56, N=81$)中，中子数比幻数 82 少一个，奇中子可以处在 $2\,d_{3/2}$，$3\,s_{1/2}$ 或 $1\,h_{11/2}$ 态中. 实际上，基态对应于奇中子处于 $2\,d_{3/2}$ 态中的组态，邻近的受激态对应于奇中子处于 $1\,h_{11/2}$ 态中的组态[图 7-24 (a)]. 这两个态的能量差为 0.661 MeV. 这两个态之间的跃迁对应于 $\Delta I=4$ 并改变宇称，因而是一 M 4 跃迁. 观察到的受激态的寿命约为 2.6 分钟. 另一个例子是 ^{83}Kr ($Z=36, N=47$). 这个核的中子数比幻数 50 少 3 个. 竞争基态组态的态是 $2\,p_{1/2}$ 和 $1\,g_{9/2}$. 第一个态具有自旋$\frac{1}{2}$和奇宇称. 第二个组态可以有自旋7/2或 9/2，具有偶宇称，导致图 7-24(b)所示的能级. 观察到的跃迁是 $I=\frac{1}{2}^- \rightarrow I=$

$\frac{7^+}{2}$，是一个具有能量 0.032 MeV 的 E3 跃迁。$I=1/2$ 的态的寿命约为 114 分钟。

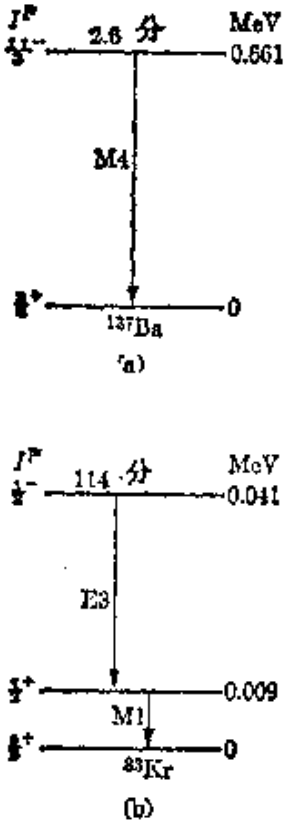


图 7-24 ^{137}Ba 和 ^{83}Kr 中的同质异能跃迁。

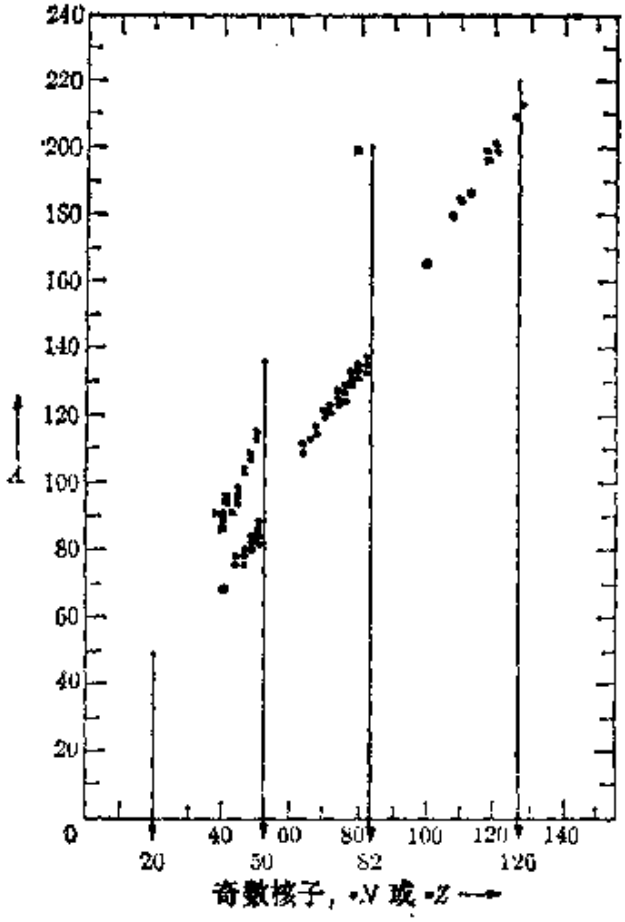


图 7-25 奇 A 的长寿命的同质异能素。

处于受激态，并且具有相当长的寿命的核，叫做同质异能素。$\Delta I>3$ 的跃迁，叫做同质异能跃迁。图 7-25 中示出具有同质异能态的核的分布。它们成组地出现，这些组叫做同质异能区。按照壳层模型的预测，这些同质异能区恰好处于幻数的下方。事实上，对这些同质异能区的解释，是壳层模型的成就之一。

参 考 文 献

1. "The Nuclear Force," R. Marshak, *Sci. Am.*, March 1960, page 98

2. "Nuclear Models," R. van Wageningen, *Am. J. Phys.* 28, 425 (1960)
3. "Pauli and Nuclear Spin," S. Goudsmit, *Physics Today*, June 1961, page 18
4. "The Nucleus Today," D. Bromley, *The Physics Teacher* 2, 260 and 320 (1964)
5. "Problem of Nuclear Structure," V. Weisskopf, *Physics Today*, July 1961, page 18
6. *Nuclear Forces*, D. Brink. New York:Pergamon Press, 1965
7. *Structure of Atomic Nuclei*, C. Cook. New York:Van Nostrand, Momentum-Books, 1964
8. *Structure of Matter*, W. Finkelnburg. New York:Academic Press, 1964, Chapter 5, Sections 1-8
9. *Foundations of Modern Physical Science*, G. Holton and D. H. D. Roller. Reading, Mass.:Addison-Wesley, 1958, Chapters 36, 37, 38
10. *Principles of Modern Physics*, R. Leighton. New York:McGraw-Hill, 1959, Chapters 13, 14, 16, 18 and 19
11. *Nuclear Physics*, I. Kaplan. Reading, Mass:Addison-Wesley, 1963
12. *Introduction to the Atomic Nucleus*, J. Cuninghame. Amsterdam: Elsevier Publishing Co., 1964

习　题

7.1　仔细分析一下图 7-1 (或核素表)，以验证下面的论断：自然界中不存在两个相邻的稳定的同量异位素.

7.2　作一个表，列出所有相邻的、稳定的、数目大于 4 的同位素组. 例如钛($Z=22$)有 5 个相邻的、稳定的同位素. 利用图 7-1 或核素表.

7.3　利用图 7-1 (或核素表)，研究一下稳定的同中子异荷素组. 对于稳定的同中子异荷素多于 4 个的那些组写出其中子数. 这些之中是否有一些是相邻的、稳定的同中子异荷素?

7.4　普通的硼是 ^{10}B 和 ^{11}B 同位素的混合物. 混合的(即化学的)原子质量为 10.811 amu. 在自然界中，每一种同位素所占百分数是多少? (a) 按数目计，(b) 按质量计.

7.5　计算 ^{16}O、^{120}Sn 和 ^{208}Pb 的核半径.

7.6 选取丰度最大的同位素，试计算 Z 等于 10,30,50,70 和 90 的核素的核半径．另利用方程 (3.11) 计算内电子轨道的半径．把两种半径画在同一张图上．试引出关于内电子与核的相互作用的结论．

7.7 哪些核的半径等于 ^{236}U 的半径的一半？

7.8 从两种角度计算原子核内一个核子的动能：(a) 利用在宽度为 $10^{-15}m$ 的势箱内粒子的量子力学图象，(b)考虑核子的德布罗意波长 λ，λ 约为 $2\pi r$，式中 r 等于 $10^{-15}m$．

7.9 电子与核磁矩之间的相互作用导致原子能级的超精细分裂．这种相互作用所产生的能量正比于

$$(\mu_0/4\pi)\mu_N\mu_B(r^{-3})_{平均}$$

式中 r 是电子至核的距离．试证明，当谱线在可见区时，这超精细分裂在能量上约为 10^{-5} eV，导致谱线的超精细结构约为 10^{-2}Å．

7.10 前题中讨论的原子能级的超精细分裂，也正比于 $I\cdot J$，式中 I 是核自旋，J 是电子角动量．试分析 $^{23}Na(I=3/2)$ 的电子态 $^2S_{1/2}$、$^2P_{1/2}$ 和 $^2P_{3/2}$ 的超精细分裂．确定每一种情况下能级的数目和它们之间的相对间隔．把所得结果在能级图上示出．

7.11 具有轴对称性的椭球形电荷分布的电四极矩为 $Q=\frac{2}{5}Z(a^2-b^2)$，式中 a 是沿对称轴测量的，b 是沿与对称轴垂直的方向测量的．平均核半径 R 由 $R^2=ab^2$ 确定．(这保证半径为 R 的球体积与椭球相同．)试证明，如果 $a=R+\Delta R$，则在一级近似下，$b=R-\frac{1}{2}\Delta R$，$Q=\frac{6}{5}ZR\Delta R$．还要注意，Q ZR^2 正比于 $\Delta R/R$(图 7-4 中画出 Q/ZR^2 的曲线)．就探讨核形变来看，这个图是否比四极矩的图提供更多的知识？

7.12 利用表 7-1 的数据和前题的结果，估计一下 ^{176}Lu 的 $\Delta R/R$ 的值．^{176}Lu 是变形程度最大的核之一．

7.13 试估算 ^3He 中两个质子的库仑推斥能（假定这两个质子相距 $1.7\times10^{-15}m$)．将这能量同 ^3H 和 ^3He 二者结合能之差加以比较．这个结果和核力与电荷无关这个假定是否一致？

7.14 从 ^{16}O 和 ^{17}O 中移出一个质子或一个中子，各需多少能量？所得

结果是否表明成对力的存在？

7.15 根据表 7-1 中给出的原子质量，计算 ^{7}Li、^{16}O、^{57}Fe 和 ^{176}Lu 的总结合能和每个核子的结合能。

7.16 外策克的经验公式包含四项。画出每一项随 A 值变化的曲线。利用对应于最稳定的同量异位素的 Z 和 N 的值，作为第四项的适当的 Z 和 N 的值，并且只取所选择的 A 值。试确定在周期表的不同区域中，每一项的相对重要性。

7.17 借助方程(7.13)，确定 $A=27$、64、82、125 和 180 的稳定核素的原子序数。将这些值同图 7-1 中的数据加以比较。

7.18 利用外策克公式，计算 ^{12}C、^{27}Al、^{88}Sr、^{185}Re 和 ^{238}U 的原子质量。将所得结果与表 7-1 中列出的值加以比较，并判断这个公式的准确程度。

7.19 利用外策克公式，计算两个镜象核 ^{23}Na 和 ^{23}Mg 的质量差。将所得结果与这两个核的质量的实验值加以比较。它们的实验值分别为 22.98977 和 22.99412 amu。

7.20 (a)试计算 ^{14}O、^{15}O、^{16}O、^{17}O、^{18}O 和 ^{19}O 的结合能。(b)再计算 ^{14}C、^{15}N、^{16}O、^{17}F 和 ^{18}Ne 的结合能。(c) 根据(a)和(b)的结果，说明当一个中子或质子被加进核中时结合能的变化。表 7-1 中未列出的那些核的质量为(以 amu 为单位)：^{14}C,14.00324；^{14}O, 14.00860；^{15}O, 15.00307；^{16}O, 17.99916；^{19}O,19.00358；^{17}F,17.00209；^{18}Ne,18.00571。

7.21 用实验方法得到下列的质量差：

$$^{1}H_{2}-{}^{2}H=1.5434\times10^{-3}\text{amu},$$

$$3\,{}^{1}H-\frac{1}{2}{}^{12}C=4.2300\times10^{-2}\text{ amu},$$

$$^{12}C^{1}H_{4}-{}^{16}O=3.6364\times10^{-2}\text{ amu}.$$

试根据 ^{12}C=12.000 amu，计算 ^{1}H、^{2}H 和 ^{16}O 的原子质量。将所得结果同实验值比较。

7.22 核势能的一个简单的经验近似表达式，是汤川势 $E_p=-E_0r_0e^{-r/r_0}/r$，式中 $E_0=50$ MeV，$r_0=1.5\times10^{-15}$ m。试标绘 $r=0.1r_0$，0.5 r_0，r_0，1.5 r_0，2 r_0 和 3 r_0 时的汤川势，并与两个质子在同样的间距下的电势能加以比较。

7.23 试证明，一个中子-质子系统的 ^{1}S、^{1}P、^{3}P 和 ^{3}D 态是与核自旋等

于 1 相容的仅有的一些态.

7.24 能够证明，当所有的相移都加以考虑之后，中子散射的散射幅由下式给出：

$$f(\theta)=\frac{1}{k}\sum_{l}\sqrt{4\pi(2l+1)}\,i^{l}e^{i\delta_l}\sin\delta_l Y_{l0}$$

式中 θ 是散射角，Y_{l0} 是角动量函数。当能量不太大时，只需用前两个相移，即 δ_0 和 δ_1 来描述中子散射，所有其他的相移都等于零。(a) 写出上述近似下的 $f(\theta)$ 和微分截面 $\sigma(\theta)$。(b) 证明这散射不是球对称的。你如何把这不对称性与相移的符号关联起来？(c) 通过积分来计算总截面，并验证这总截面与方程 (7.22) 的前两项符合。[提示：利用表 3-1 中给出的 Y_{00} 和 Y_{10} 的表达式。]

7.25 试证明，在涉及质子在质子上，或中子在质子上的弹性散射实验中，在实验室参照系中没有散射角大于 90° 的粒子。(假定质量相等)。[提示：利用附录中给出的，把质心参照系和实验室参照系中的散射角联系起来的非相对论性公式。]

7.26 当 4 MeV 的 α 粒子以 2.6×10^{-15} m 的碰撞参数趋近一个金原子核时，在实验室参照系中，它的散射角有多大？

7.27 设 4 MeV 的 α 粒子被金原子核散射一个 15° 的角，试求它的碰撞参数的值。

7.28 当(a)10 MeV 和(b) 80 MeV 的质子正对着金原子核入射时，试求最接近的距离，并将所得结果与核半径加以比较。(c) 在哪一种情况下，质子"击中"原子核？当质子"击中"原子核时，求它的动能。

7.29 一张铝箔在一给定的方向上每秒钟散射 10^3 个 α 粒子。如果用同样厚度的金箔代替铝箔，试求在同样的方向上，每秒钟散射的 α 粒子的数目。

7.30 一张金属箔在 10° 的散射角上每秒钟散射的 α 粒子的数目为 10^6。试计算每隔 10° 的散射角上(直至 180°)被散射的 α 粒子的数目。标绘出你所得到的 $\sigma(\theta)$ 的结果。

7.31 一束 12.75 MeV 的 α 粒子被一张铝箔散射。发现，从约 54° 开始，在一给定方向上散射粒子的数目开始偏离预计的库仑散射值。设 α 粒子

的半径为 2×10^{-15} m，试估算铝原子核的半径．[提示：能够证明，最接近的距离由下式给出：

$$r=(\nu Ze^2/4\pi\epsilon_0 mv_0^2)\left(1+\csc\frac{1}{2}\theta\right)]$$

7.32 关系式 $k\times$（核力作用范围）$=0.5$ 在什么中子能量才成立？能否用这个结果来估算下述的能量上限？即当中子的能量不超过这个上限时，只需考虑质子对中子的 s 散射．

7.33 在低能量极限下（即 $E\to0$），计算三重态势（$E_0=36.2$ MeV）和单一态势（$E_0=17.8$ MeV）的核子-核子散射截面．如果粒子的自旋是无规取向的，试问实际测得的截面会有多大？

7.34 计算 $E=0.1,0.5,1$ 和 5 MeV 时，三重态（$E_0=36.2$ MeV）中的核子-核子散射的截面．在这种情况下，你能断定在低能量下，核子-核子散射的截面对能量不灵敏？

7.35 (a) 利用图 7-16 中给出的壳层模型能级图，求出 ^{2}H，^{3}H，^{3}He，^{4}He，^{7}Li，^{13}C，^{15}C 和 ^{35}Cl的核子组态．(b) 预计这些核素的核自旋．将所得结果与表 7-1 中的值加以比较．

7.36 利用例题 7.6 的方法，计算前题中列出的原子核的磁偶极矩，将所得结果同表 7-1 中给出的实验值加以比较．

7.37 一个质量为 M，平均半径为 R 的原子核，如果看作是一个实心球体，则它的转动惯量为 $\mathscr{I}=\frac{2}{5}MR^2$．设质量数 A 为 50，100 和 150，试计算从 $I=2$ 的转动能级跃迁到 $I=0$ 的转动能级时发射的 γ 射线的能量（以 MeV 为单位），并将所得结果，同在这些区域中的偶-偶核发射的 γ 射线的能量，加以比较．你得出什么结论？

7.38 根据图 7-20 中的转动能级，估算 ^{180}Hf 的转动惯量．一个旋转椭球相对于对称轴的转动惯量等于 $\mathscr{I}=\frac{2}{5}Mb^2$，式中 b 是其他半轴的长度．试估算 ^{180}Hf 的形变 $\Delta R/R$，并将所得结果同根据电四极矩得到的值，加以比较．[提示：由习题 7.11 可知 $b=R-\frac{1}{2}\Delta R$．]

7.39 参考图 7-22，试确定该图所示三种原子核每一种的 γ 跃迁的能

量和多极级。

7.40 参看 7-22(a)和 (b)，并假定图中的每一个能级都是单粒子跃迁所引起的。试借助于图 7-16 的壳层模型能级图，写出基态和每一个受激态的组态。

7.41 参看图 7-22(c)，试确定这个能级图是否可以归因于转动集体激发。

第八章 核 过 程

8.1 引 论

在前一章中，我们把原子核看成核子的稳定系集而分析了原子核的基本性质，并且提出了一个模型，这个模型在某种程度上满意地说明了这些性质。关于核结构的知识的另一个来源，是分析核过程，例如核蜕变和核反应；在这些过程中，发生核子的能量或组态的重新排列。在这一章中，我们将分析一些核过程。其中许多过程是天然发生的，但另一些则是利用不同类型的加速器和核反应堆，在实验室中用人工方法产生的。核过程的实验和理论探讨，仍然是现代物理学未完成的一章，目前正在进行大量的研究。

8.2 放射性衰变

提醒一下读者，当我们讨论图 7-1 时，曾经指出，有些原子核所具有的质子和中子的组合，并不导致一个稳定的组态。因此，这些核是不稳定的或放射性的。不稳定核将释放出某些粒子，而趋近一个稳定的组态。上世纪末，当贝克勒耳 (J. Becquerel)，皮埃尔(Pierre) 和玛丽·居里 (Marie Curie)，及其他等人首先观察到这些粒子的时候，称之为 α 粒子和 β 粒子。

α 粒子是氦核，是由两个质子和两个中子组成的，这可通过测量它的电荷和质量而得到验证。由此可见，当一个原子核发射出一个 α 粒子时，它的原子序数 Z 减少两个单位，质量数 A 减少四个单位。因此新的原子核对应于一种不同的化学元素。例如，当放射性的原子核 $^{238}_{92}\mathrm{U}$ 发射一个 α 粒子时，剩余核是 $^{234}_{90}\mathrm{Th}$。

β 粒子是电子，它带有一个电荷 $-e$。因此，当一个原子核发

射一个 β 粒子时，原子核的原子序数增加一个单位，而质量数不变．例如，当放射性原子核 $^{234}_{90}\mathrm{Th}$ 发射一个 β 粒子时，剩余核是 $^{234}_{91}\mathrm{Pa}$．有一些原子核，不发射电子，而发射带一个电荷 $+e$ 的正电子；因此，发射正电子之后，剩余核的原子序数减少一个单位．例如，当 $^{13}_{7}\mathrm{N}$ 发射一个正电子时，剩余核为 $^{13}_{6}\mathrm{C}$．这两种 β 衰变分别用 β^- 和 β^+ 来表示．有时剩余核（即子核）处于受激态，当它跃迁到基态时发射出 γ 射线，这在第 7.10 节中已有说明．

$Z>81$（或 $A>206$）的元素有许多同位素是天然放射性的．另外几种天然存在的较轻的元素，例如 $^{14}\mathrm{C}$ 和 $^{40}\mathrm{K}$，也是放射性的．利用核反应堆和粒子加速器，已在实验室中产生了更为众多的放射性核．图 8-1 示出三个天然放射性衰变链之一，即所谓铀系，表 8-1 中给出有关这个系的资料．这个系中核的质量数由 $4n+2$ 给出，这里 n 是整数．另外两个天然放射性衰变链是钢系和钍系，它们分别由 $4n+3$ 型和 $4n$ 型的核组成．这两个系中较重的核素

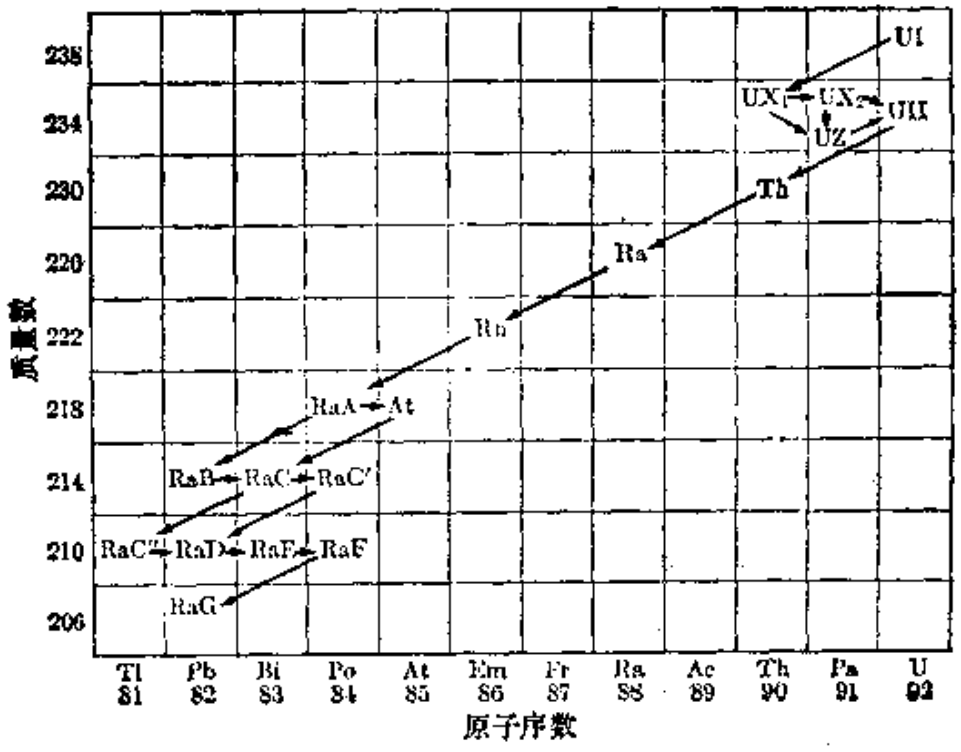


图 8-1　天然放射性铀系，即 $4n+2$ 系．

是 $^{235}_{92}U$ 和 $^{232}_{90}Th$. 建议学生利用核素表，作出这两个系的类似于图 8-1 的标绘图.

在下两节中，我们将对 α 和 β 衰变进行较详细的分析. 但我们现在先讨论一下这两种放射性过程所共有的某些特点. 已观察到，所有的放射性过程都服从指数律. 因此，如果 N_0 是不稳定核的起始数目，则经过时间 t 后，剩下的核的数目由下式给出：

$$N=N_0e^{-\lambda t} \tag{8.1}$$

式中 λ 是每一个核素所特有的常数，叫做蜕变常数. 它的单位是 s^{-1}(或者任何其他时间单位的倒数). 图 8-2 示出方程(8.1)的图解. 每一种放射性核素都有一个固定的时间间隔 T，叫做半衰期. 在这段时间的起始时刻的核的数目，到这段时间的末尾将减少到一半. 因此，如果开始时有 N_0 个核(或原子)，则经时间 T 之后，就只剩下 $N_0/2$ 个，经过 $2T$ 之后，就只剩下 $N_0/4$ 个，依此类推. 为了求出这段时间 T，我们将 $N=N_0/2$ 和 $t=T$ 代入方程(8.1)，结果得到 $\frac{1}{2}N_0=N_0e^{-\lambda T}$，或 $e^{\lambda T}=2$. 取对数，得到 $\lambda T=\ln 2=0.693$，即

$$T=0.693/\lambda, \tag{8.2}$$

这就是 T 与 λ 之间的关系式. 记录下来的半衰期，长的达到很多年(例如 ^{209}Bi 的 α 衰变的半衰期约为 2×10^{18} 年，^{115}In 的 β^- 衰变的半衰期约为 6×10^{14} 年)，短的只有 1 秒的几分之一(例如，^8Be 的 α 衰变的半衰期约为 $10^{-16}s$).

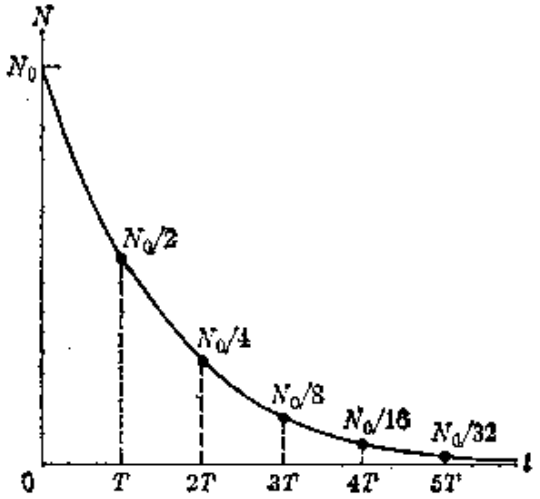


图 8.2 放射性衰变作为时间的函数.

由方程(8.1)，我们能够求出核蜕变的速率：

表 8-1 铀 系

放射性类型	核 素	蜕变类型	半 衰 期	蜕变常数 (s^{-1})	粒子能量 (MeV)
铀I(UI)	$^{238}_{92}U$	α	4.51×10^{9}年	4.88×10^{-18}	4.19
铀X_1(UX_1)	$^{234}_{90}Th$	β	24.1天	3.33×10^{-7}	0.19
铀X_2(UX_2)	$^{234}_{91}Pa$	β	1.18分	9.77×10^{-3}	2.31
铀Z(UZ)	$^{234}_{91}Pa$	β	6.66小时	2.88×10^{-5}	0.5
铀II(UII)	$^{234}_{92}U$	α	2.48×10^{5}年	8.80×10^{-14}	4.768
钍(Th)	$^{230}_{90}Th$	α	8.0×10^{4}年	2.75×10^{-13}	4.68
镭(Ra)	$^{226}_{88}Ra$	α	1620年	1.36×10^{-11}	4.777
氡(Rn)	$^{222}_{86}Rn$	α	3.82天	2.10×10^{-6}	5.486
镭A(RaA)	$^{218}_{84}Po$	α, β	3.05分	3.78×10^{-3}	α:5.998 β:?
镭B(RaB)	$^{214}_{82}Pb$	β	26.8分	4.31×10^{-4}	0.7
砹-218(^{218}At)	$^{218}_{85}At$	α	1.3秒	0.4	6.70
镭C(RaC)	$^{214}_{83}Bi$	α, β	19.7分	5.86×10^{-4}	α:5.51 β:3.17
镭C'(RaC')	$^{214}_{84}Po$	α	1.64×10^{-4}秒	4.23×10^{3}	7.683
镭C''(RaC'')	$^{210}_{81}Tl$	β	1.32分	8.75×10^{-4}	1.96
镭D(RaD)	$^{210}_{82}Pb$	β	21年	1.13×10^{-9}	0.0185
镭E(RaE)	$^{210}_{83}Bi$	β	5.0天	1.60×10^{-6}	1.155
镭F(RaF)	$^{210}_{84}Po$	α	138.4天	5.80×10^{-8}	5.300
铊-206(^{206}Tl)	$^{206}_{81}Tl$	β	4.2分	2.75×10^{-3}	1.51
镭G(RaG)	$^{206}_{82}Pb$	稳定的			

$$dN/dt=-\lambda N_0e^{-\lambda t}=-\lambda N. \qquad (8.3)$$

这表示，蜕变速率 dN/dt 正比于存在的核的数目. 因此，蜕变速率 dN/dt 与核的数目 N 成正比地减小. 蜕变速率的绝对值 $|dN/dt|$，叫做该物质的放射性强度.

为了纪念钋和镭的发现者皮埃尔和玛丽·居里，蜕变速率通常以居里为单位(缩写为 Ci). 1 居里定义为每秒有 3.700×10^{10} 个核发生蜕变的一块物质的放射性强度①. 这个基本单位的次倍

① 这个速率近似地等于 1 克镭的放射性强度.

数为毫居里(1 毫居里 $=10^{-3}$居里)和微居里(1 微 居 里$=10^{-6}$居里).

方程(8.1)和(8.3)都是统计规律,只有当核的数目非常大时,这些规律才成立. 这些规律可解释如下:每单位时间内,一个不稳定核按一特定过程发生蜕变的几率为 λ. 这个核将在时间间隔 dt 内蜕变的几率为 λdt. 如果存在有N个核(这里N非常大),则我们可以期望在时间 dt 内有$(\lambda dt)N$个核发生蜕变. 因此,我们可以写出

$$dN=-(\lambda dt)N \text{ 或 } dN/dt=-\lambda N,$$

这就是方程(8.3). 出现一个负号,是由于衰变的结果,N随时间而减小. 对于每一种衰变过程来说,计算每单位时间的衰变几率 λ,是一个重要的问题;为此,必须利用量子力学的精确的方法. 从上面的讨论可以看出,我们不能说一个原子核的半衰期,也不能准确地预言一个原子核何时将发生蜕变. 我们再一次强调,只有在统计的意义上,方程(8.1)和(8.3)才是正确的.

例题 8.1 计算 1.00 居里(Ci)的^{14}C的质量. ^{14}C的半衰期为 5570 年.

解 因为$T=5570$ 年$=(5.570\times10^{3}$年$)\times(2.156\times10^{7}$秒/年$)=1.758\times10^{11}$秒,所以蜕变常数为 $\lambda=0.693/T=3.94\times10^{-12}\text{s}^{-1}$. 而且

$$|dN/dt|=1\text{ Ci}=3.70\times10^{7}\text{s}^{-1}$$

因此,利用方程(8.3)(取其绝对值),得到

$$N=\frac{1}{\lambda}\left|\frac{dN}{dt}\right|=9.38\times10^{18}\text{个}^{14}\text{C 核},$$

这也就是现存的碳原子的数目. ^{14}C 的原子质量为 14.0077 amu. 因此,上述数目的碳原子的质量为

$$M=(14.0077\times1.6604\times10^{-27}\text{kg(原子)}^{-1}\times(9.38\times10^{18}\text{原子})$$
$$=2.18\times10^{-7}\text{kg}$$

例题 8.2 产生放射性核素的方法之一,是把给定物质的一个样品放在核反应堆内. 由于该物质的核俘获中子,而产生放射性核素. 例如,当用中子轰击^{59}Co时,我们得到^{60}Co,它是 β 放射性的,其半衰期为 5.27 年. 获得

放射性核素的另一种方法，是用带电粒子，例如质子或氘核（用加速器把它们加速到高能量），来轰击一种样品。在这两种情况下，新的核都以每秒 g 个核的恒定速率产生。试计算所产生的放射性核素的核的数目作为时间的函数。

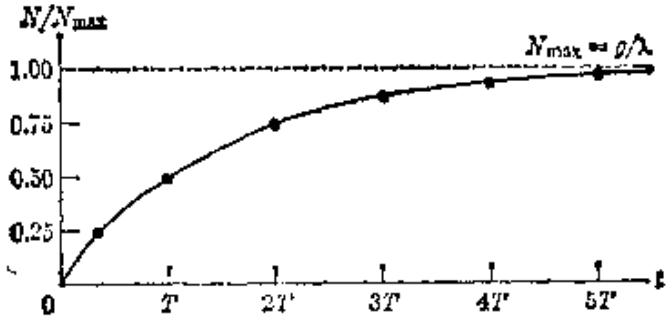


图 8-3　产生的放射性核素作为时间的函数。

解　这种放射性核素的产生速率为每秒 g 个核，但是，与此同时，按方程(8.3)，这种核素又以每秒 λN 个核的速率蜕变，这里 N 是在该时刻存在的核的数目。因此，每秒钟核的净增加速率为①

$$\frac{dN}{dt}=g-\lambda N$$

将上面的方程分离变数，并积分，得到

$$\int_{N_0}^{N}\frac{dN}{N-g/\lambda}=-\lambda\int_0^t dt \text{ 或 } \log\frac{N-g/\lambda}{N_0-g/\lambda}=-\lambda t.$$

假定开始时该物质的核的数目等于零（即 $N_0=0$），则在以后的时刻 t，我们有

$$N=\frac{g}{\lambda}(1-e^{-\lambda t})$$

在这些条件下能够产生的放射性核的最大数目为 $N_{max}=g/\lambda$。图 8-3 中示出 N 随 t 变化的情况。可以看出，在 $t=T$，我们有 $0.50\,g/\lambda$ 个原子，在 $t=2\,T$，我们有 $0.75\,g/\lambda$ 个原子。

例题 8.3　物质 A 蜕变成另一种物质 B，B 也是放射性的。设 λ_A 和 λ_B 分别为 A 和 B 的衰变常数，试求 B 作为时间的函数。假定开始时 B 的量等于零。

---

① 学生应当认识到，这个方程在数学上是和物体在粘性流体中自由下落的方程，或者电流通过电感时的增长方程，完全相同。

解 根据方程(8.3)，物质A的蜕变速率为

$$dN_A/dt=-\lambda_A N_A,$$

所以$N_A=N_{A0}e^{-\lambda_A t}$. A的核每蜕变一个，就产生一个B的核. 因此，B的产生速率为每秒$\lambda_A N_A$个. 然而，与此同时，B又以每秒$\lambda_B N_B$个核的速率蜕变. 因此，每单位时间B核的净增加量为

$$\frac{dN_B}{dt}=\lambda_A N_A-\lambda_B N_B \text{ 或 } \frac{dN_B}{dt}=\lambda_A N_{A0}e^{-\lambda_A t}-\lambda_B N_B.$$

这个方程的解满足条件$t=0$时$N_B=0$，学生可通过直接代入，验证这个方程的解为

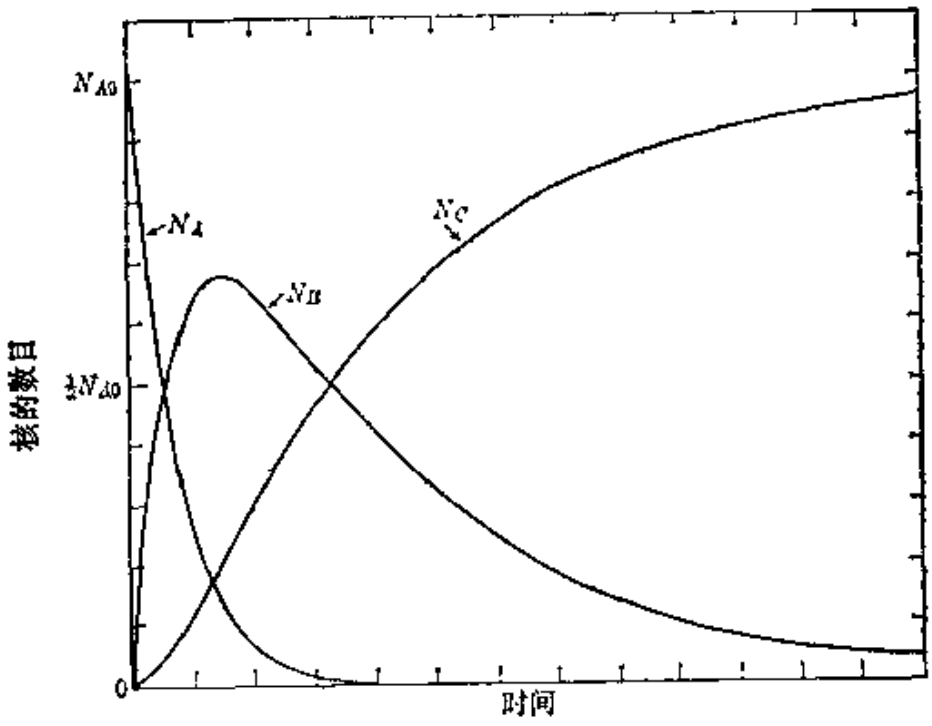


图 8-4 具有三个成员的放射系. 开始时，只有母物质A($T\approx 1$小时)存在. 子系物质B的半衰期为5小时，C是稳定的.

$$N_B=\frac{\lambda_A}{\lambda_B-\lambda_A}N_{A0}(e^{-\lambda_A t}-e^{-\lambda_B t}).$$

如果物质B蜕变成一种稳定物质C，则C核的数目持续地增加，直至经过比A和B的半衰期大很多的时间之后，C核的数目等于N_{A0}. 图8-4中示出N_A、N_B和N_C随时间变化的情况. 我们注意到，开始时，B增加，因为它的产生速率大于它的蜕变速率. 但是，经过一定时间之后，情况就反过来，因

为母物质的放射性强度已经减小. 这结果可以推广到更复杂的放射性衰变链 $A \to B \to C \to D \to \cdots$，例如天然放射系. 研究这些放射性衰变链是很有用的. 例如，对于含有放射性物质的岩石，只要测出它的一个样品中每一种物质的比例，就能确定它的年代.

8.3 α 衰 变

在前一节中我们看到，α 衰变在于发射一个由两个质子和两个中子组成的 α 粒子(即氦原子核 ${}_2^4\mathrm{He}$). 子核的原子序数比母核少两个单位，其质量数比母核少四个单位. 因此，如果我们分别用 X 和 Y 来表示母核和子核，就可以把 α 衰变写作

$$ {}_Z^AX \to {}_{Z-2}^{A-4}Y + {}_2^4\mathrm{He}. \tag{8.4} $$

例如，${}_{92}^{238}\mathrm{U}$ 是 α 发射体，它按下列方式蜕变：

$$ {}_{92}^{238}\mathrm{U} \to {}_{90}^{234}\mathrm{Th} + {}_2^4\mathrm{He}. $$

大多数的 α 发射体都是重核，对应于周期表末端的核素. 事实上，根据方程(7.10)所给出的核结合能的表达式可以证明，$A>150$ 的大多数核应为 α 发射体. 但是，多数发射 α 粒子的核具有 $A>200$. 人们认为，除少数例外情况，较轻核的 α 衰变半衰期是如此之长，以致这种衰变方式实际上是观察不到的.

一个 α 粒子是一双幻核，由全都处在 $s_{1/2}$ 壳层中的两个质子和两个中子所组成，具有零自旋和偶宇称. 因此，α 粒子具有异常的稳定性，因而在许多情况下，其行为象一个单元或一个粒子，类似于质子和中子. 学生可能还记得，卢瑟福曾利用 α 粒子作为入射粒子，来探测原子的内部情况，并建立起核式模型.

然而，我们不应当认为 α 粒子是象上述那样存在于原子核中. 按照推测，在核子的运动中存在着某些关联，这种关联有时会使某些核子组成一个类似于 α 粒子的组态，这个组态在短时间内起着一个动力学单元的作用. 当这样一个单元靠近核的表面时，这一组核子就有一定的几率作为一个 α 粒子而逃逸.

图 8-5 中示出一个 α 粒子与核的其余部分之间的相互作用势能，这势能非常相似于一个质子与核的其余部分相互作用的势能(见图 7-7)。α 粒子能量(约 4 至 9 MeV)小于核表面的库仑势垒的高度(对于大多数 α 发射体，约为 40 MeV)，因而 α 粒子只有穿透势垒，才能逃逸(见 2.8 节)。我们能够根据穿透势垒的几率 P 来计算每单位时间的蜕变几率 λ。量 P 是用量子力学的方法算出的。所得结果与 λ 的实验值相当符合。

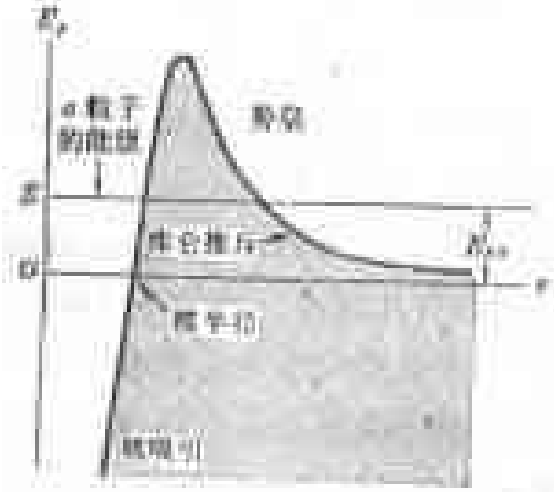


图 8-5 一个 α 粒子和一个核的势能。

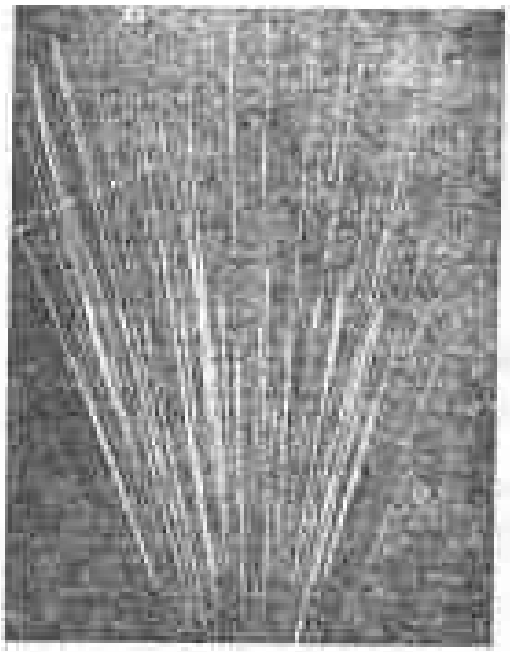


图 8-6 云室中 α 粒子的径迹。偏折径迹看来是由于核反应 $^{14}N(\alpha,p)^{17}O$；这是一个 α 粒子与云室内一个氮原子发生的反应。由照片可清楚认出两组 α 粒子，各有其特征射程。

从图 8-5 中可以看出，α 粒子的动能 $E_{k\alpha}$ 越高，势垒的高度和宽度就越小，因而穿透势垒的几率 P 就越大。因此，我们可以期望蜕变常数 λ 随 $E_{k\alpha}$ 而增加。这个事实能够通过观察表 8-1 而得到验证。详细的计算表明，透射几率 P 对于势垒的高度和宽度，从而对于 $E_{k\alpha}$，是非常灵敏的。这说明，为什么 $E_{k\alpha}$ 从 4.20 MeV

(对应于 ^{238}U)变为 7.68 MeV (对应于 ^{214}Po)，即约改变一个因子 2 时，会导致 λ 从 $4.88\times10^{-18}\,s^{-1}$ 变为 $4.23\times10^{3}\,s^{-1}$，即约改变一个因子 10^{21}.

由于 α 粒子是带电的，它们通过一物质时会使这物质的原子电离. 这是探测 α 粒子的方法之一，在所使用的装置中，或者测量电离的量(例如电离室)，或者使电离成为可见的(如在云室中). 图 8-6 中示出一放射性样品所产生的 α 粒子径迹的云室照相. 电离的结果，α 粒子失去能量，直至它们充分减速以致获得两个电子而变为中性的氦原子. 1919 年，卢瑟福首次证实 α 粒子是氦核；他所用的办法，是把从一物质中发射出的 α 粒子收集在一个抽空的管子中，通过这管子放电时，就观察到氦的光谱.

α 粒子的射程取决于它们的能量和它们所通过的物质. 在标准温度和压力的空气中，它们的射程只有几厘米. 例如，^{210}Po(5.3 MeV)和 ^{214}Po(7.7 MeV)发射的 α 粒子在空气中的射程分别约为 3.8 cm 和 7.0 cm. 但是，α 粒子易于被一张纸或一张很薄的铝箔所吸收. 在图 8-6 中，我们观察到，产生径迹的 α 粒子分成两组，各有其特征射程.

一种给定的核素所发射的 α 粒子具有确定的射程，这一事实表明 α 粒子也具有确定的能量. 图 8-7 中示出几种不同核素发射的 α 粒子的能谱. 能量(以任意单位表示)对应于一个能量分析器的道数. 能够清楚地看出，每一种核素发射的 α 粒子具有确定的能量. 这个事实证实 α 衰变是一个二体问题，如方程(8.4)所示. 因此，α 衰变就象手榴弹爆炸成两个碎片. 我们假定，在 α 衰变过程中，能量和动量是守恒的. 如果 Q 是在母核 X(假定它在实验室中是静止的)的衰变过程中放出的能量，则当 α 粒子和子核 Y 相距很远时，其动能为(参看附录Ⅱ，方程 A. 27)：

$$E_{k\alpha}=\frac{m_Y}{m_\alpha+m_Y}Q,\quad E_{kY}=\frac{m_\alpha}{m_\alpha+m_Y}Q. \tag{8.5}$$

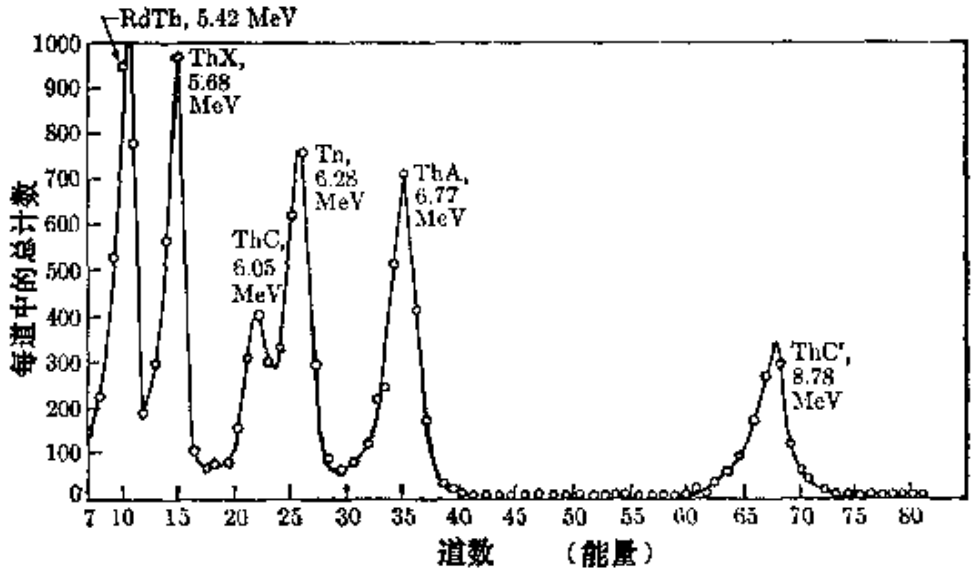


图 8-7 从射钍(^{228}Th)及其衰变产物的样品中发射的 α 粒子的能谱.

Q 的值是从这个过程中的质量变化求出的；即

$$Q=(m_X-m_Y-m_\alpha)c^2, \tag{8.6}$$

因为 m_Xc^2 是母核的内能，而 m_Yc^2 和 $m_\alpha c^2$ 为两个产物的内能（见附录Ⅱ，方程 A.22）. 当然，必须 $Q>0$，才能发生 α 发射. 如果质量以 amu 为单位，Q 以 MeV 为单位，则方程(8.6)变为：

$$Q=931.48(m_X-m_Y-m_\alpha). \tag{8.7}$$

这个方程中的质量可以是核的质量，也可以是原子的质量；这是因为，如果使用原子的质量，则电子的质量消掉.

严格地讲，从一种给定的核素发射出的 α 粒子，并不都具有相同的能量；相反地，它们显示出某种精细结构. 例如，^{238}U 发射的 α 粒子具有 4.18 MeV 和 4.13 MeV 的能量. 其原因在于，虽然母核可能处于其基态，但所形成的子核却可处于它的基态或者处于一个受激的定态中. 图 8-8 中示出这种情况，图中示出 ^{212}Bi（即 ThC）的衰变方式；用箭头表示 6 种 α 粒子跃迁（以及发射的 γ 射线）. 在另外一些情况下出现相反的情况：母核可能处于基

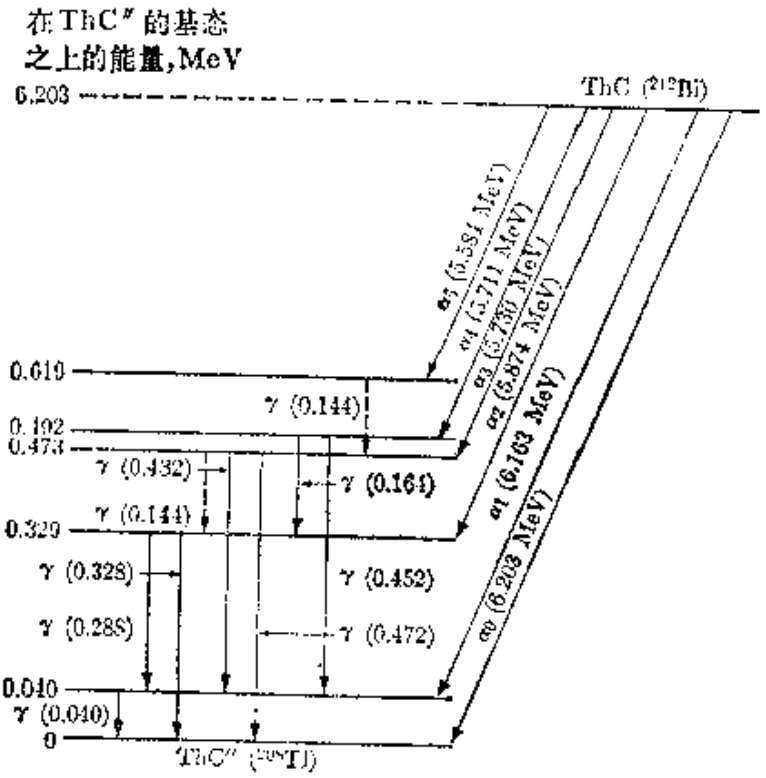


图 8-8 ^{212}Bi 至 ^{208}Tl 的 α 衰变的蜕变方式.

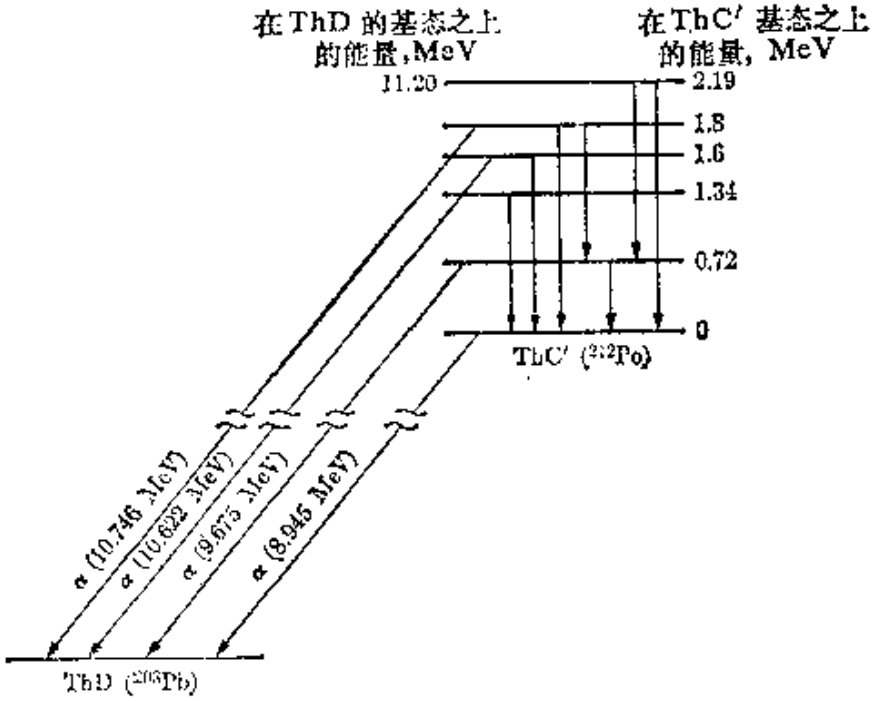


图 8-9 ^{212}Po 至 ^{208}Pb 的 α 衰变的蜕变方式.

态，或者处于几个受激态之一，而子核处于基态，如图 8-9 所示关于 ^{212}Po(即 ThC′)的蜕变方式。也示出一些 γ 跃迁。

例题 8.4 试计算 $^{232}_{92}$U 发射的 α 粒子的动能。

解 这个衰变过程是 $^{232}_{92}\mathrm{U}\rightarrow{}^{228}_{90}\mathrm{Th}+{}^{4}_{2}\mathrm{He}$。所涉及的质量为 $m_X=m(^{232}\mathrm{U})=232.1095$ amu，$m_Y=m(^{228}\mathrm{Th})=228.0998$ amu 和 $m_\alpha=4.0039$ amu。应用方程(8.7)，我们得到 $Q=5.40$ MeV。正 Q 表示这个过程是放能的，因而可以自发地发生。利用方程(8.5)，算出动能分别为 $E_{k\mathrm{Th}}=0.10$ MeV 和 $E_{k\alpha}=5.30$ MeV。我们假定 $^{228}_{90}$Th 处于它的基态而算得这个 $E_{k\alpha}$ 值。但如果 $^{228}_{90}$Th 处于一受激态，则 $E_{k\alpha}$ 的值较小。^{232}U 发射的能量最大的 α 粒子的实验值为 $E_k=5.32$ MeV，所以我们的理论解释似乎是正确的。

例题 8.5 讨论 $^{232}_{92}$U 相对于其他各种粒子发射的稳定性。

解 我们可能想知道，除 α 衰变之外，是否有一些核显示出质子、中子、氘核或某种其他类型的衰变。未曾观察到这类衰变，因为这些过程的 Q 值都是负的。因此，除非供给能量，使母核上升到受激态(在某些核反应中可能发生这种情况)，是不会发生这些衰变的。作为一个例子，我们可以利用方程(8.7)，并以发射的粒子和子核的相应质量代替 m_α 和 m_Y，来计算从 ^{232}U 核发射几种粒子时的 Q 值。所得结果在表 8-2 中列出。所有的 Q 值都是负的，所以 ^{232}U 是稳定的，不会衰变为这类产物。^{232}U 之所以能够发射 α 粒子，是由于 α 粒子的结合能比较大，从而其质量比较小的原故。

表 8-2 从 ^{232}U 核发射不同核粒子时的 Q 值

粒　子	质　量	子　核	质　量	Q, MeV
n	1.0090	^{231}U	231.1082	−7.16
p(^{1}H)	1.0081	^{231}Pa	231.1078	−6.05
d(^{2}H)	2.0147	^{230}Pa	230.1060	−10.4
t(^{3}H)	3.0170	^{229}Pa	229.1033	−10.1

8.4 β 衰　变

在图 7-1 中，用黑方块表示稳定的核。在这个图中，那些位于

稳定区上方的核发射电子(电荷−e)，我们称这种过程为 β^- 衰变．一个实验结果是，子核虽然具有相同的质量数，但其原子序数比母核大 1．就是说，在 β^- 衰变中，好象一个中子被一个质子所代替，因而母核和子核是同量异位素．这个过程可用下式表示：

$$^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{A}_{Z+1}Y + e^- . \tag{8.8}$$

注意，总电荷是守恒的，因为方程(8.8)左边的电荷为 Ze，右边的电荷为 $(Z+1)e-e=Ze$．而且，总核子数也守恒，因为 A 保持相同．例如，^{14}C 是一个 β^- 发射体，并按下列方式转变：

$$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + e^- .$$

与此类似，在图 7-1 中，那些位于稳定区下方的核发生 β^+ 衰变，在这个过程中发射正电子(电荷 $+e$)．正电子是质量和自旋都与电子相同的粒子，但它的电荷是正的，而不是负的．正电子是狄喇克于 1927 年首次根据理论而预言其存在的(作为相对论的一些要求的结果，这个理论不可能在这里叙述)；1932 年，安德森 (C. Anderson)首次在宇宙线中观察到正电子．已经证实，在 β^+ 衰变中，子核的原子序数比母核小 1 (又与电荷守恒定律一致)，但它的质量数与母核相同(与核子数守恒符合)．因此，在 β^+ 衰变中，好象一个质子被一个中子所代替．因而这个过程可用下式表示：

$$^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{A}_{Z-1}Y + e^+ . \tag{8.9}$$

作为一个例子，^{11}C 是一个 β^+ 发射体，并按下列方式转变：

$$^{11}_{6}C \rightarrow {}^{11}_{5}B + e^+ .$$

在某些情况下，曾经观察到，母核不是发射一个正电子，而是从原子的最深壳层之一上俘获一个电子，比如说一个 K 电子．这些电子是 s 电子．读者由第 3.5 节可以知道，s 电子具有很深的穿透轨道，这些轨道非常接近于原子核；因此，它们被一个质子俘获的几率较大．这个过程叫做电子俘获(缩写为 EC)，也导致子核中一个质子被一个中子所代替．这个过程可用下式表示：

$$^{A}_{Z}X + e^- \rightarrow {}^{A}_{Z-1}Y . \tag{8.10}$$

再一次注意，在这个过程中，电荷和核子数都守恒．电子俘获之后，紧跟着就是子核发射X射线，这时一个外层电子落入K壳层中留下的空态中．这些X射线与第 4.7 节中讨论过的子原子的特征X射线相同．

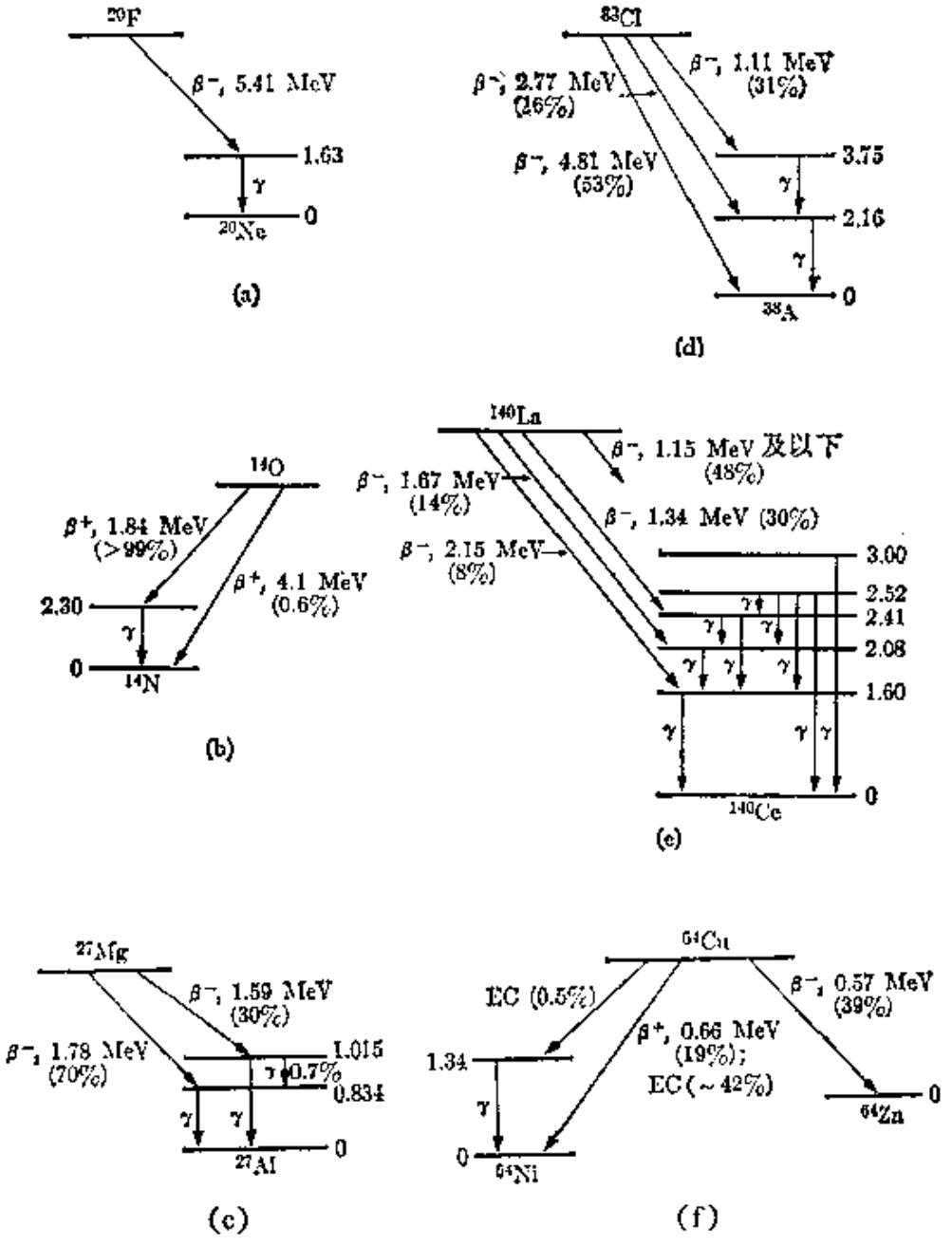


图 8-10　各种 β 发射体的蜕变方式．(a)^{20}F，(b)^{14}O，(c)^{27}Mg，(d)^{38}Cl，(e)^{140}La，(f)^{64}Cu．

和在 α 衰变中一样，由于 β 衰变或电子俘获而形成的子核，可以处于它的基态，或者处于一个受激态；在后一种情况下，接着就发射 γ 射线．图 8-10 示出几种 β 发射体的蜕变方式．

β 衰变更引人注意的特点之一，是发射的电子和正电子的动能(因而动量)具有一宽的范围，从零直到资用的总能量所容许的最大值．换句话说，电子和正电子具有连续的能谱．图 8-11(a)示出由 ^{210}Bi(或 RaE)的 β^- 衰变产生的电子的能量分布．图 8-11(b)示出在 ^{13}N 的 β^+ 衰变中发射的正电子的能量分布．但方程(8.8)和(8.9)是二体过程，与 α 衰变类似，能量和动量守恒定律要求在质心参照系中(在这参照系中母核是静止的)，资用能量(即这过程的 Q)必须按一定比率在子核与电子或正电子之间分配[参看 α 衰变的方程(8.5)]．这和我们已提到的实验结果有矛盾．

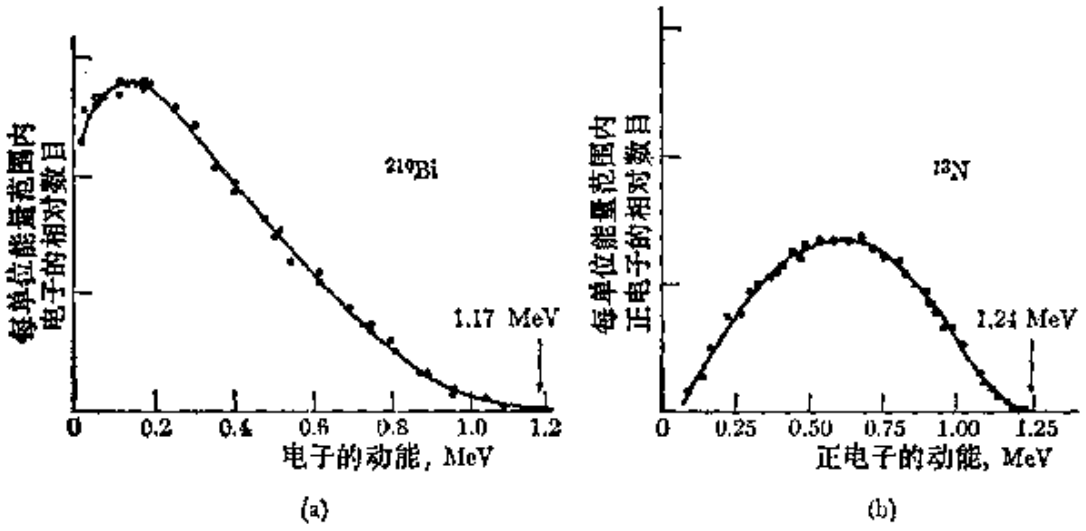


图 8-11 (a)在 ^{210}Bi 的 β^- 衰变中发射的电子的能谱．

为了解决这个新的困难，泡利于 1930 年提出，在 β 衰变中还必须包含另一个粒子，结果产生三个粒子．这第三个粒子必定是中性的，以便遵守电荷守恒定律，它的质量必定非常小，因为总质量基本上等于其他观察到的粒子的质量．由于这两个原因，这个新

的粒子被称为中微子．[这个名称是 Enrico·费密(Fermi)提出的，它的意思是"小中子"．]用符号 ν 表示它．在第 9.5 节中我们将会看到，已经发现有两种几乎相同的中性粒子与 β 衰变联系着．一种是在 β^+ 衰变和电子俘获中发射的中微子，另一种是在 β^- 衰变中发射的，叫做反中微子，用 $\bar{\nu}$ 表示它．然而，在本章中，在大多数情况下，我们将用"中微子"这个名称表示这两种粒子．假定中微子带走一些能量和动量从而使能量和动量守恒．在质心参照系中，所产生的三个粒子的动量加起来必须等于零(图 8-12)．但是，衰变产生的总能量能够按无限多种方式在三个产物之间分配，这就很好地说明了电子或正电子能量的连续分布．因此，过程(8.8)、(8.9)和(8.10)必须改写为下列形式：

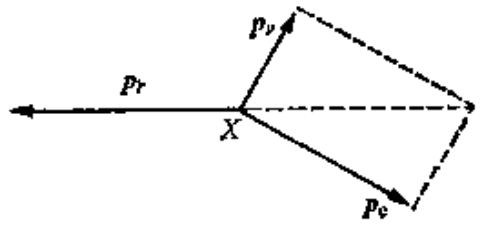


图 8-12 β 衰变中动量守恒．

$$\beta^-\text{衰变：}\ {}^{A}_{Z}\mathrm{X}\longrightarrow {}^{A}_{Z+1}\mathrm{Y}+\mathrm{e}^-+\bar{\nu},\qquad (8.11)$$

$$\beta^+\text{衰变：}\ {}^{A}_{Z}\mathrm{X}\longrightarrow {}^{A}_{Z-1}\mathrm{Y}+\mathrm{e}^++\nu,\qquad (8.12)$$

$$\mathrm{EC：}\ {}^{A}_{Z}\mathrm{X}+\mathrm{e}^-\longrightarrow {}^{A}_{Z-1}\mathrm{Y}+\nu.\qquad (8.13)$$

至此，我们可以说，中微子是一个重要的发现，它拯救了两个守恒定律．但是，关于它的存在，有无另外的证明？在理论方面，我们能够进行统计分析，以确定衰变过程中释放的能量在电子(或正电子)与中微子之间是如何分配的(见例题 8.8)．当我们把这种分析的结果同实验得到的电子(或正电子)和中微子的能量分布加以比较时，只要中微子的静止质量非常小(小于 $10^{-3}m_e$)，则得到极好的符合．实际上中微子的静止质量被认为等于零($m_\nu=0$)，因此，对于中微子，能量-动量关系为 $E_\nu=cp_\nu$．在实验方面，很容易理解，由于中微子的性质，要观察它是非常困难的，因为电场和磁场都对它不起作用，而它的非常小的即为零的静止质量，又使我们无法利用质量测量来观察它的发射或俘获．事实上，直到 1956

年，C. Cowan 和 F. Reines 才无可怀疑地证实了中微子的存在。他们的实验将在例题 8.6 中予以说明。

位于图 7-1 中稳定区上方的不稳定核，可以看作是中子太多（或质子太少），而在稳定区下方的那些核，可以看作是质子太多（或中子太少）。因此，我们理应预期，这些核会放射出它们的过剩的中子或质子，而达到稳定。然而，实际情况并非如此（除非核处于一受激态），因为没有足够的能量可供这种过程使用（参看表 8-2）。观察到的情况，则是发射出电子和正电子。因此，我们可以设想原子核通过下列过程而达到稳定：在 β^- 衰变中，一个中子按下列方式

$$n \to p + e^- + \bar{\nu} \tag{8.14}$$

转变为一个质子；而在 β^+ 衰变中，一个质子按下列方式

$$p \to n + e^+ + \nu \tag{8.15}$$

转变为一个中子。

在电子俘获的情况下，这个过程被写作：

$$p + e^- \to n + \nu \tag{8.16}$$

由此可见，一个核能够摆脱它的过剩的中子（或质子），而不必实际上发射出中子（或质子）。关于 β 衰变的这种理论，是费密于 1934 年提出的。方程(8.14)、(8.15)、(8.16)是和方程(8.11)、(8.12)、(8.13)一致的，而且更基本地表示出在 β 衰变中发生的情况。

上述过程使我们能够推断中微子的另一个性质：它的自旋。中子、质子、电子和正电子，各有自旋 1/2。因此，在 β^+ 衰变过程，即 $p \to n + e^+ + \nu$ 中，左边的角动量为 1/2（以 $\hbar$ 为单位），而 $n + e^+$ 的角动量必须是 $\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} = 1$ 或 0，取决于中子和正电子的自旋是平行或反平行。这样，中微子必须具有自旋 $\frac{1}{2}$，而且必须这样取向，以使右边三个粒子的总自旋即总角动量等于 $\frac{1}{2}$。这样，角动量守

恒定律也就得以保全了！同样的推理，也适用于其他两个过程：(8.14)和(8.16)。这也能说明 β 衰变中观察到的核自旋的变化 ΔI。如果电子(或正电子)和中微子的自旋平行(三重态)，则我们有 $\Delta I=\pm 1$ 或 0，而如果它们的自旋反平行(单一态)，则 $\Delta I=0$。

对于自由中子，也曾观察到过程(8.14)，因为这个反应是放能的。事实上，得到的能量是

$$Q=931.48[m_n-(m_p+m_e+m_\nu)]\text{MeV}=0.7834\ \text{MeV}.$$

自由中子按照方程(8.14)衰变，其半衰期为 13 分钟。这是自由中子不存在的原因之一。自由中子，在它们产生之后不久，就或者被其他原子核俘获，或者蜕变为质子、电子和中微子。另一方面，过程(8.15)和(8.16)是收能的。学生可以通过计算这两个过程的 Q 值而证实这一点；因此，就 β 衰变而言，自由质子是稳定的，这能说明氢的存在。否则所有的氢都会通过俘获轨道电子或者通过核质子的蜕变而早已消失了。然而，当由母核和子核的结合能之差来供给所需的能量时，过程(8.15)和(8.16)能够在更复杂的核中发生。但是，核内的束缚中子一般不自发地发生蜕变，这是因为，其他核子的存在可能使这种过程在能量上是不可能的。由于这个原因，核内的大多数中子是稳定的。

β 衰变说明两个基本的物理事实。一个事实是守恒定律在分析自然界中发生的过程时的重要性。另一事实是基本粒子的可变的性质。就是说，虽然基本粒子有明确的性质，但是它们却不是永恒的结构，在守恒定律所规定的限制之内，一个粒子可能变成几组另外的粒子。这是在经典力学和量子力学中都未曾设想到的一个全新的概念。基本粒子的相互联系的性质，开辟了关于物质结构概念的全新的前景。在第九章中，我们将更详细地探讨这个新的情况。

迄今尚未建立起一个能够说明基本粒子之间的所有转变的、完善的、令人满意的理论。现在人们假定诸如 (8.14)、(8.15)、

(8.16)和其他一些过程(将在第九章中叙述)，都是另一种相互作用[叫做弱相互作用] 的结果。根据 β 发射体的半衰期和能量分布的分析，已估算出弱相互作用的强度，与强或核相互作用相比，约为 10^{-13}；与电磁相互作用相比，约为 10^{-11}。现在，强和弱相互作用对于物理学家来说，都是挑战性的、振奋人心的研究领域。很可能，在未来的许多年内，情况继续如此。

例题 8.6 Cowan-Reines 的中微子探测实验的分析.

解 当一个反中微子被一个质子俘获时，产生一个中子和一个正电子。即

$$p+\bar{\nu}\rightarrow n+e^{+} \tag{8.17}$$

这个反中微子俘获过程，可以和方程(8.15)相联系，就象电子俘获过程，方程(8.16)，和(8.15)相联系一样。

核反应堆产生大量的 β^{-} 发射体，它们是铀裂变的产物(见第 8.5 节)，因此，核反应堆是丰富的反中微子的源。如果来自一反应堆的反中微子投射在含氢的材料上，则可能发生过程(8.17)。

正电子能被探测出来，因为它可能与一电子碰撞而导致这两个粒子的湮灭和 γ 射线的发射(见第 9.3 节)，而 γ 射线很容易用闪烁计数器探测出来。

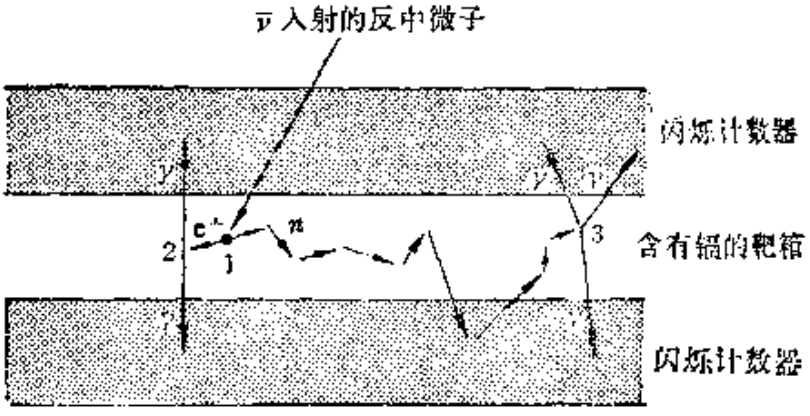


图 8-13 中微子探测实验的示意图。入射中微子在 1 处与一质子反应。射出的正电子与一电子在 2 处湮灭，中子在 3 处被一镉核俘获。

(见附录 E.)把镉加进含氢的物质中，就能够探测中子。中子(在通过物质运动时由于与其他的核碰撞而被减速之后)被镉核俘获，而发射一些 γ 射线。这一连串的事件如图 8-13 所示。当然，在起因于电子-正电子湮灭的 γ 射线的产生，与起因于镉俘获中子的 γ 射线的发射之间，有几微秒的延迟。利用适当的电子线路，能够鉴定这两组 γ 射线。实验结果的分析令人信服地证明，发生了所设想的那一连串事件，反中微子确实是来自反应堆。另外几种实验也证实中微子假设。Cowan 和 Reines 的实验是在一台萨发那河反应堆下方的地下房间里完成的，在他们的实验里，反中微子通量约为 $4\times10^{10}\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$，记录下来的事件约为每小时 3 个。据认为，地球上的中微子通量（主要来自太阳)约为 $4\times10^{10}\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$。

例题 8.7 对于方程(8.11)、(8.12)和(8.13)所描述的每一种 β 衰变过程，确定可得到的能量。

解 我们首先考虑方程 (8.11) 所表示的 β^- 衰变。开始时，我们有一个原子序数为 Z、质量为 m_Z 的原子核。在这过程的末尾，我们有一个原子序数为 Z+1、质量为 m_{Z+1} 的原子核，再加上一个电子(质量为 m_e)和一个中微子(零质量)。因此，对于这个过程，可得到的能量为

$$Q_{\beta^-}=[m_Z-(m_{Z+1}+m_e)]c^2=(m_Z-m_{Z+1}-m_e)c^2.$$

通常我们使用原子质量 M_Z 来代替核质量，所以 $M_Z=m_Z+Zm_e$。作这个代换之后，得到

$$Q_{\beta^-}=(M_Z-M_{Z+1})c^2, \tag{8.18}$$

对于 β^+ 衰变(方程 8.32)，我们有

$$Q_{\beta^+}=(m_Z-m_{Z-1}-m_e)c^2,$$

或者变换为原子质量，

$$Q_{\beta^+}=(M_Z-M_{Z-1}-2m_e)c^2. \tag{8.19}$$

最后，对于电子俘获(方程 8.13)，

$$Q_{EC}=(M_Z-M_{Z-1})c^2 \tag{8.20}$$

由此可见，如果一个给定原子的原子质量大于相邻两个同量异位素任一个的原子质量，则它既能通过发射 β^- 也能俘获电子而发生衰变。但是，对于 β^+ 衰变，质量之差至少必须为 $2m_e$(约为 1.097×10^{-3}amu,或 1.022 MeV)。建议学生通过观察核素表中若干个同量异位素组，来检验这些规律。在写出这

些方程时，我们忽略了原子中电子的结合能所引起的效应。能量Q（作为动能）在衰变产物之间分配。如果我们忽略子核的反冲能量，则Q也就是方程(8.11)和(8.12)中电子和正电子的最大动能。

我们用一些例子来说明这些重要规律。^{14}C核按方程(8.11)的方式蜕变为^{14}N，放出一个电子和一个中微子。原子的质量为$M_Z(^{14}C)=14.007682$ amu和$M_{Z+1}(^{14}N)=14.007515$ amu，因而方程(8.18)给出$Q_{\beta^-}=0.000167$ amu或0.1556 MeV。射出的电子的最大动能的观测值为0.155 MeV，与计算的值符合得极好。

其次，我们考虑^{11}C按方程(8.12)的方式衰变为^{11}B的情况。所涉及的两个原子的质量为$M_Z(^{11}C)=11.01492$ amu和$M_{Z-1}(^{11}B)=11.01279$ amu。这样，它们的质量差为0.00213 amu或1.985 MeV，这个值大于$2m_e$或1.022 MeV。因此，正电子发射是可能的，而且

$$Q_{\beta^+}=1.985\ \text{MeV}-1.022\ \text{MeV}=0.963\ \text{MeV}.$$

在这个衰变中观察到的正电子的最大动能的测量值为0.96 MeV，这个值又和计算值符合得极好。

最后，我们考虑^{7}Be的衰变，^{7}Be的质量为$M_Z(^{7}Be)=7.01915$ amu。如前所述，^{7}Be衰变为^{7}Li，它的质量为$M_{Z-1}(^{7}Li)=7.01822$ amu。它们的质量差为0.00093 amu，或0.866 MeV。这个值小于1.022 MeV，因此，不可能发射正电子。因而这个衰变是通过俘获电子而发生的，$Q_{EC}=0.866$ MeV。

例题 8.8 计算β衰变中能谱的形状。

解 考虑大量的β放射性的核。我们观察在某一时间间隔内发射的电子(或正电子)。我们用dN表示所发射的、动能在E_{ke}和$E_{ke}+dE_{ke}$之间的电子(或正电子)的数目。我们的目的是要计算dN/dE_{ke}，即每单位能量范围内的电子(或正电子)的数目。我们将用E_0表示电子和中微子共可得到的动能，如果我们不考虑子核的反冲能量，则E_0实际上等于Q。于是有$E_0=E_{ke}+E_{k\nu}$。显然，E_0必须等于电子的最大动能。当电子的动能处于范围dE_{ke}内时，中微子的动能处于间隔$dE_{k\nu}=-dE_{ke}$内。衰变之后，我们可以把电子和中微子看作是封闭在一个很大的势箱内的自由粒子。于是dN/dE_{ke}必定正比于每单位能量范围内电子态的数目[即$g_e(E_{ke})$]和每单位能量范围内中微子态的数目[即$g_\nu(E_{k\nu})$]。就是说，$dN/dE_{ke}\sim g_e(E_{ke})g_\nu(E_{k\nu})$。根据

习题 2.11，我们有 $g(p)dp \sim p^2dp$，因此

$$g(E)=g(p)dp/dE \sim p^2dp/dE.$$

对于中微子，静止质量既为 0，能量-动能关系为 $p_\nu=E_{k\nu}/c$。因此

$$g_\nu(E_{k\nu}) \sim E_{k\nu}^2=(E_0-E_{ke})^2.$$

对于一个电子（必须用相对论力学来处理它），能量-动量关系为 $E_{ke}=c\sqrt{m_e^2c^2+p_e^2}-m_ec^2$。因此

$$g_e(E_{ke}) \sim (E_{ke}+m_ec^2)(E_{ke}^2+2m_ec^2E_{ke})^{1/2}.$$

所以我们有

$$dN/dE_{ke}=C(E_{ke}+m_ec^2)(E_{ke}^2+2m_ec^2E_{ke})^{1/2}(E_0-E_{ke})^2, \quad (8.21)$$

式中 C 是一比例常数，它与 β 衰变中所涉及的其他几个因子有关系，例如衰变核的原子序数和引起衰变的弱相互作用的强度。C 也与电子的能量有些关系。画出 dN/dE_{ke} 对 E_{ke} 的曲线，就可以和图 8-11(a)和(b)中的实验结果加以比较。二者之间的符合，一般说来是相当令人满意的。我们应注意到，方程(8.21)是根据中微子具有零质量这个假定推导出来的。但是，如果静止质量不等于零，我们就会得到不同的结果。因此，方程(8.21)的实验证实，也是中微子具有可忽略的静止质量这个结论的一个间接的证明。按目前实验的准确程度，我们能够说，中微子的静止质量必定小于 $0.001\,m_e$，因而可以有把握地把它看作是零。

8.5 核 反 应

当两个核克服它们之间的库仑推斥而相距非常近时（处于核力的范围之内），可能发生核子的重新排列。这可能导致核反应，类似于在化学反应中，参加反应的分子中原子的重新排列。通常是用入射的核粒子(m_i)，在大多数情况下是用核子（中子或质子）或者轻核(例如氘核或 α 粒子)来轰击靶核(M_i)，来产生核反应。一般不用较重的核，因为重核之间的电推斥要求入射粒子有很大动能。有时也使用光子作为入射粒子。大多数核反应中产生的粒子与入射的相同，或者射出另一个粒子(m_f)，而剩余的即最后的核(M_f)处于它的基态或受激态。这种反应用符号 $M_i(m_i, m_f)M_f$

表示，这里初核和末核分别写在括号的左边和右边，而把入射的和出射的轻粒子写在括号内．例如，当我们用 α 粒子（即${}_2^4\mathrm{He}$）轰击${}_7^{14}\mathrm{N}$时，结果可以是一个质子（即${}_1^1\mathrm{H}$）和一个剩余核${}_8^{17}\mathrm{O}$．这个过程可以写作如下形式：

$$ {}_7^{14}\mathrm{N}+{}_2^4\mathrm{He}\rightarrow{}_1^1\mathrm{H}+{}_8^{17}\mathrm{O}, $$

或者用更简便的记号写作：$^{14}\mathrm{N}(\alpha,\mathrm{p})^{17}\mathrm{O}$．

一般说来，当所涉及的粒子的能量不太高时，可以设想核反应是按两步发生的．第一步：一个入射粒子被俘获，形成一个复核，这复核处于高度受激的态．第二步，这个复核能够通过发射和入射粒子相同的粒子，或者通过其他方式而去激发．因此，上面的例子可以写作下列形式：

$$ {}_7^{14}\mathrm{N}+{}_2^4\mathrm{He}\rightarrow[{}_9^{18}\mathrm{F}]^*\rightarrow{}_1^1\mathrm{H}+{}_8^{17}\mathrm{O}, $$

式中${}_9^{18}\mathrm{F}$是复核．用星号（*）表示这个核处于一受激态．

一般地讲，核反应的第一步已定之后，复核可以有几种去激发方式．每一种方式叫做一个“道”．例如，当用质子轰击$^{27}\mathrm{Al}$时，产生几种产物，其中一些产物列出如下：

$$ {}_{13}^{27}\mathrm{Al}+{}_1^1\mathrm{H}\rightarrow[{}_{14}^{28}\mathrm{Si}]^*\rightarrow\begin{cases}{}_{12}^{24}\mathrm{Mg}+{}_2^4\mathrm{He}\\ {}_{14}^{27}\mathrm{Si}+\mathrm{n}\\ {}_{14}^{28}\mathrm{Si}+\gamma\\ {}_{11}^{24}\mathrm{Na}+3{}_1^1\mathrm{H}+\mathrm{n}\end{cases} $$

有一些核反应不能用复核模型来描述．一个例子就是下列的剥裂反应：

$$ {}_{12}^{24}\mathrm{Mg}+{}_1^2\mathrm{H}\rightarrow{}_1^1\mathrm{H}+{}_{12}^{25}\mathrm{Mg}, $$

或${}_{12}^{24}\mathrm{Mg}(\mathrm{d},\mathrm{P}){}_{12}^{25}\mathrm{Mg}$．实验证据表明，在这个过程中，当氘核很接近镁原子核时，中子被俘获，质子被推斥，而不形成复核．

核反应本质上是碰撞过程，在这种过程中，能量、动量、角动量、核子数目和电荷都必须守恒；并用牛顿力学和相对论力学来计

算这些量中的某一些(见附录II). 如果入射粒子与出射粒子相同,则这过程叫做散射. 如果核仍处于相同的态,则这种散射是弹性的,因而动能守恒,如果核处于不同的态,则这种散射是非弹性的. 在非弹性散射的情况下,出射粒子的动能不同于入射粒子的动能.

核反应 $M_i(m_i,m_f)M_f$ 的 Q 值由下式给出:

$$Q=[(M_i+m_i)-(M_f+m_f)]c^2. \qquad (8.22)$$

在上面这个方程中总是使用原子质量. 如果 Q 是正的,则当入射粒子的动能有任意值时这个反应都能够发生;但如果 Q 是负的,则入射粒子 m_i 的动能至少必须等于某一阈值,才能产生反应. 在例题 9.3 中将会看到,在实验室参照系(简称 L 参照系)中,入射粒子如按相对论处理,动能的阈值为

$$E_k=-Q\frac{M_i+m_i+m_f+M_f}{2M_i}$$

但是如果粒子可按非相对论处理,因此 Q 值很小;按(8.22), m_f+M_f 可以换成 M_i+m_i 而代入上列 E_k 公式的分子中去,则在 L 参照系中,入射粒子动能的阈值为

$$E_k=-Q\frac{M_i+m_i}{M_i}=-Q\left(1+\frac{m_i}{M_i}\right).$$

在大多数情况下使用的就是这个表达式.

在某些情况下,入射粒子被俘获,但不发射新的粒子,而是发射 γ 射线(即光子),这种 γ 射线的能量与几个因素有关系,例如新形成的核的态和结合能以及被俘获粒子的动能. 俘获反应的一个例子是 $^{27}\mathrm{Al(n,\gamma)^{28}Al}$. 另一个例子是氢核俘获一个中子的反应 $^{1}\mathrm{H(n,\gamma)^{2}H}$. 所形成的原子是氘. 相反的过程也可能发生:一个核吸收一个光子(即 γ 射线),它的能量足以使一个粒子被抛射出来. 这种过程相当于原子中的光电效应,叫做光核反应. $^{25}\mathrm{Mg(\gamma,p)^{24}Na}$ 和 $^{2}\mathrm{H(\gamma,n)^{1}H}$ 都是光核反应的例子.

核反应可以用一个截面来描述．在第 1.9 和第 7.8 节中曾介绍过关于某些过程的截面的概念．当然，对于每一个特定的核反应，有一个截面，这个截面可以表示为入射粒子的能量的函数．在实验方面，截面是按下述方式来定义的．设一个厚度为 Δx（这里 Δx 很小）、面积为 A、每单位体积含有 n_t 个靶核的样品，受每单位面积每单位时间的入射粒子（a 型的）流密度 $n_a v$ 照射，这里 n_a 是每单位体积的入射粒子的数目，v 是入射粒子的速度．假定观察到每单位时间有 N_b 个出射粒子（b 型的）离开这个样品，则反应 (a,b) 的截面为

$$\sigma(a,b)=\frac{N_b}{(n_a v)(n_t A\Delta x)}. \tag{8.23}$$

这个定义与方程(7.16)一致，因为 $n_t A\Delta x$ 是靶核的总数，因此 $N_b/(n_t A\Delta x)$ 表示每个靶核每单位时间出射粒子的总通量．我们注意到，N_b 的单位是 s^{-1}，$n_a v$ 的单位是 $m^{-3}\cdot m\cdot s^{-1}$ 即 $m^{-2}\cdot s^{-1}$，$n_t A\Delta x$ 是一个无单位的数，因而，和前面一样，σ 的单位是 m^2．多数截面的值约为 $R^2\sim10^{-28}m^2$，这里 R 是核半径．量值 $10^{-28}m^2$ 叫做靶恩（代号为 b），这已在第 7.3 节中提到过．通常用 b 来表示核过程截面的单位．较小的单位是毫靶恩（代号为 mb），等于 $10^{-31}m^2$．

对于一种给定的入射粒子 a，可能产生几种不同的出射粒子 b,b',b''，对应于几个反应道，每个道都有它自己的截面 $\sigma(a,b)$，$\sigma(a,b')$，等等．在这种情况下，对于粒子 a 来说，总反应截面为

$$\sigma(a)=\sigma(a,b)+\sigma(a,b')+\sigma(a,b'')+\cdots$$

一个给定的样品的部分宏观截面和总宏观截面分别由下面两个式子来定义：

$$\begin{aligned}\Sigma_{ab}&=n_t\sigma(a,b),\\ \Sigma_a&=n_t\sigma(a),\end{aligned} \tag{8.24}$$

这两个式子的单位都是 m^{-1}．

每一种核反应的截面与入射粒子的能量有关系．在许多核反

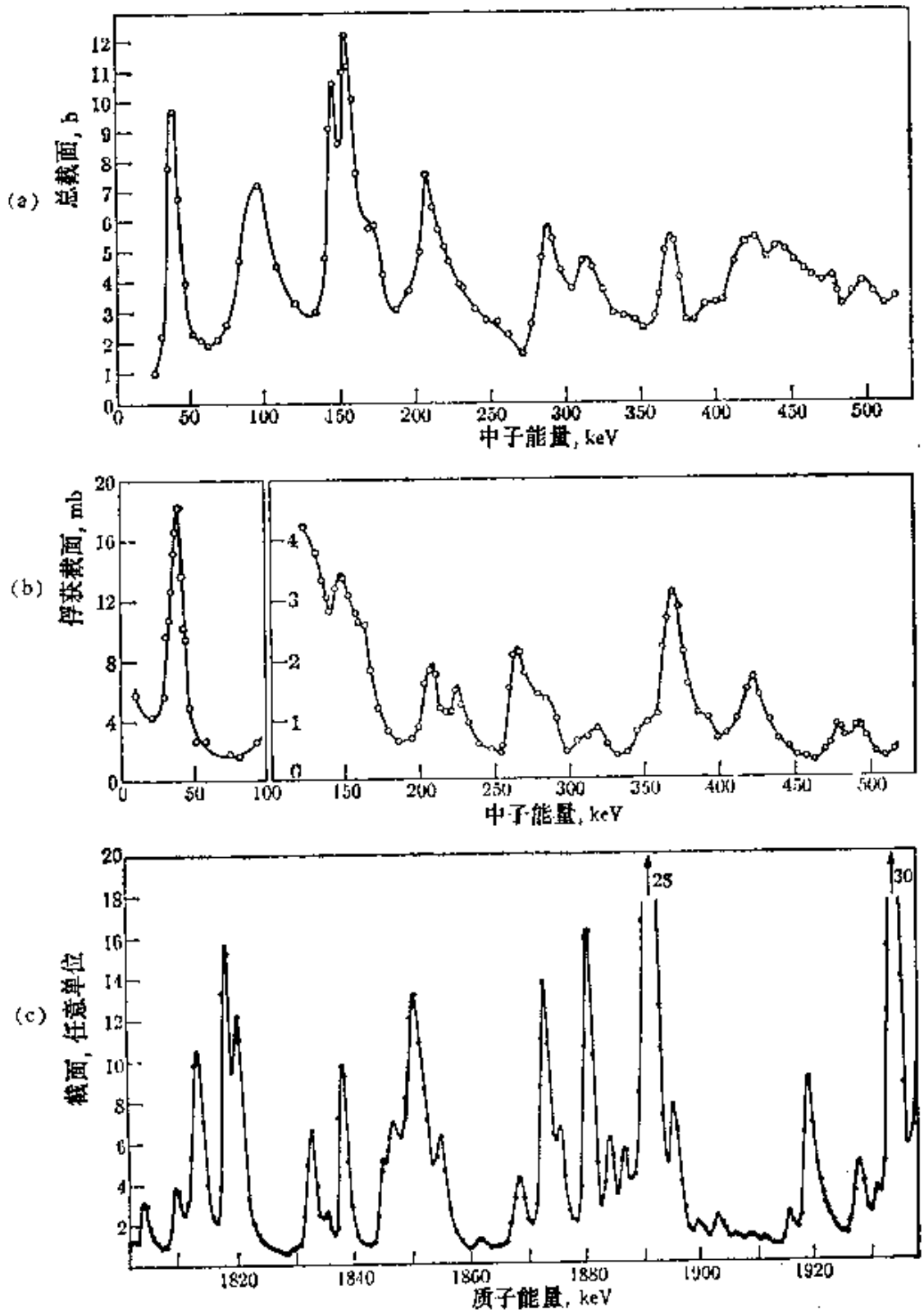


图 8-14　铝对中子的总截面(a)和俘获截面(b)作为中子能量的函数. (c)反应$^{37}Cl(p,n)^{37}Ar$的截面作为质子能量的函数.

应中，截面显示出明显的峰值，叫做共振，在与共振对应的能量上，这种反应比较容易发生，亦即几率较大．这些共振与复核的能级有密切的关系．图 8-14(a)和(b)示出铝对中子的总截面和俘获截面作为中子能量的函数．图 8-14(c)示出核反应 $^{37}Cl(p,n)^{37}Ar$ 的截面(用任意单位表示)作为质子能量的函数．根据这些曲线的分析，我们能够得到关于核结构和能态的广泛的知识．

在许多情况下，由一核反应生成的核是不稳定的，或放射性的．事实上，人工放射性核就是通过核反应而形成的．1934 年，F. 约里奥和 I. 居里，在他们研究 α 粒子轰击轻元素所产生的核反应时，发现了人工放射性．他们观察到的反应之一是．

$$^{10}_{5}B + ^{4}_{2}He \rightarrow [^{14}_{7}N]^{*} \rightarrow ^{13}_{7}N + n.$$

核 $^{13}_{7}N$ 是不稳定的，按下列方式衰变：

$$^{13}_{7}N \rightarrow ^{13}_{6}C + e^{+} + \nu.$$

另一个重要的反应系列是铀同位素的中子俘获与 β 衰变相结合而引起的那些反应，这些反应产生新的核，它们具有 $Z=93$(镎)、$Z=94$(钚)、$Z=95$(镅)等等，直到 $Z=100$．图 8-15 中示出部分反应链，图中每一水平箭头表示一个中子衰变，每一竖直箭头表示一个 β^{-} 衰变．

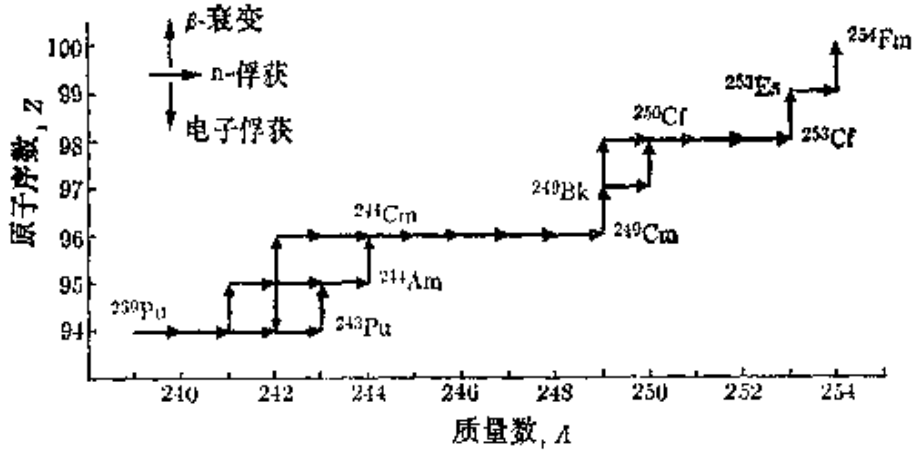


图 8-15　用慢中子辐照 ^{239}Pu 时所产生的重核素的核反应序列．

例题 8.9 α 型粒子束的衰减作为在靶中通过的距离 x 的函数.

解 用 $I=n_a v$ 表示投射在厚度为 Δx 的一个层上的 α 型粒子的入射流密度. 根据方程(8.23)和(8.24),我们有

$$I\sum\Delta x=N_b/A,$$

上式表示每单位时间,每单位面积从入射粒子束移去的粒子的数目;换句话说,上式表示入射粒子流密度的减少;这必须用 $-\Delta I$ 来表示,因为 ΔI 是负的. 于是我们可以写出

$$\Delta I=-I\sum\Delta x. \tag{8.25}$$

如果厚度 Δx 很小,我们就可以把上式写作

$$dI=-I\sum dx \qquad 或 \qquad \frac{dI}{I}=-\sum dx.$$

将上式积分,并用 I_0 表示 $x=0$ 处的入射粒子通量,我们得到

$$I=I_0e^{-\Sigma x}. \tag{8.26}$$

测量 I_0 和 I 之后,就可利用上式确定 $\sum$. 一旦求出 $\sum$,我们就可以利用方程(8.24)求出 σ.

例题 8.10 中子的发现.

解 守恒定律在核过程中的一个有趣的、历史上的应用,是中子发现的经过. 1930 年,Bothe 和 Becker 观察到,当用 α 粒子轰击硼和铍时,产生一种高穿透性的辐射. 这种辐射不是由带电粒子组成的,因为它不受电场和磁场的影响.因此,他们认为这种辐射是由高能 γ 射线组成的,并把这个反应写作

$$^{9}_{4}\mathrm{Be}+^{4}_{2}\mathrm{He}\rightarrow[^{13}_{6}\mathrm{C}]^{*}\rightarrow^{13}_{6}\mathrm{C}+\gamma. \tag{8.27}$$

这个反应的 Q 等于 10.4 MeV. 由于 α 粒子的动能约为 5 MeV,所以,在质心参照系中可以得到的总能量是 14 MeV. 这个能量必定在 $^{13}_{6}$C 原子和 γ 光子之间分配. 因此,γ 光子的能量应稍小于 14 MeV. 根据吸收测量的结果,估计光子的能量应约为 7 MeV. 两年之后,居里和约里奥观察到,当来自上述反应的辐射通过含氢材料时,产生高能量的质子,其最大能量约为 7.5 MeV. 很自然的解释是,假定质子是由于和上述反应中产生的 γ 光子碰撞而被击出的,从而产生一(γ,p)核康普顿效应. 能量最大的质子起因于正碰,这时光子反冲,即被偏转 180°. 假定 E_γ 和 $p_\gamma=E_\gamma/c$ 是入射光子的能量和动量,E'_γ 和 $p'_\gamma=E'_\gamma/c$ 是反冲光子的能量和动量,而 E_k 和 $p=\sqrt{2m_pE_k}$ 是

质子(可以把它看作是非相对论性的粒子)的能量和动量,则能量和动量守恒给出

$$E_\gamma = E'_\gamma + E_k,\quad E_\gamma/c = -E'_\gamma/c + \sqrt{2\,m_p E_k},$$

由上式可以得到

$$E_\gamma = \frac{1}{2}\left(E_k + \sqrt{2\,(m_p c^2)E_k}\right).$$

把 E_k 的最大值 7.5 MeV 代入，并且知道 $m_p c^2 = 938$ MeV，于是我们得到 $E_\gamma \approx 64$ MeV。这个 γ 光子的值，比从这个反应得到的能量（上面给出为 14 MeV)要大得多，也比根据吸收测量推算出的能量大得多。更糟的是，分析 Be-He 反应产物对其他物质的效应时，我们似乎得到另外一些 E_γ 值，在某些情况下，竟高达 90 MeV。由些可见，我们根据方程(8.27)，不能得到与能量和动量守恒相容的、关于 E_γ 的一致的结果。

1932 年，英国物理学家查德威克(J. Chadwick)指出，如果发射的是质量接近质子质量的中性粒子，而不是 γ 射线，则所有这些困难都会消失，守恒定律也就恢复了。这些中性粒子叫做中子，因而这个过程可以写作

$$^{9}_{4}\mathrm{Be} + ^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow [^{13}_{6}\mathrm{C}]^* \rightarrow ^{12}_{6}\mathrm{C} + ^{1}_{0}\mathrm{n}. \qquad (8.28)$$

查德威克仔细地分别地测量了中子通过一种含氢和氮的物质时从该物质中击出的质子和氮原子的动量。这使他能够算出中子的质量，结果得到的值介于 1.005 与 1.008 amu 之间，这和上述反应中涉及的能量一致。后来，更精确的测量给出 $m_n = 1.008665$ amu。

查德威克的实验是我们现在的原子核模型的基础，这个模型假定原子核是由质子和中子组成的。在这之前，科学家们认为，原子核是由质子和电子组成的(A个质子和 $A-Z$ 个电子，即总共有 $2A-Z$ 个粒子)。但这个假定导致了不可逾越的困难：与核半径相比较，电子太大，电子的磁矩比核磁矩大 10^3 倍，电子如果存在于核内，就不可能说明所观察到的核自旋的值。因此，及时地辨认出中子就是非常受欢迎的了。

例题 8.11 一张厚度为 0.3 mm 的金箔受到 10^7 中子 $\mathrm{cm^{-2}\cdot s^{-1}}$ 的慢中子流密度的作用。^{197}Au 对热中子的俘获截面为 94×10^{-28} $\mathrm{m^2}$。金的密度是 $19.3\times10^3\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，它的原子质量是 197.2 amu。试按照反应 $^{197}\mathrm{Au}(\mathrm{n},\gamma)^{198}\mathrm{Au}$，求出每秒每平方厘米金箔形成的 ^{198}Au 核的数目。

解 我们用 $\sigma(\mathrm{n},\gamma)$ 表示 ^{197}Au 对热中子的俘获截面，用 n_{Au} 表示每单

位体积内金原子的数目．于是，按照方程（8.24），中子俘获的宏观截面是 $\sum = n_{Au}\sigma(n,\gamma)$．设 I_0 为入射中子流密度，则按照方程（8.26），经过距离 x 后，未被俘获的中子的数目为 $I = I_0 e^{-\Sigma x}$．因此，在距离 x 内被俘获的中子的数目为

$$I_0 - I = I_0(1 - e^{-\Sigma x}).$$

这等于所形成的 ^{198}Au 核的数目．在我们这个情况下，

$$n_{Au} = \frac{19.3\times10^3 \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}{197.2\,\text{amu}\times1.66\times10^{-27}\text{kg}\cdot\text{amu}^{-1}} = 5.89\times10^{28}\,\text{m}^{-3}$$

是每立方米内 ^{197}Au 原子的数目．因此，$\sum = n_{Au}\sigma(n,\gamma) = 562\ \text{m}^{-1}$．令 $x = 0.3\ \text{mm} = 3\times10^{-4}\text{m}$，我们得到 $\sum x = 0.1686$，$e^{-\Sigma x} = 0.845$．因此

$$I_0 - I = 10^7\text{中子}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}(1-0.845) = 1.55\times10^6\text{中子}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}.$$

这就是每秒每平方厘米吸收的中子的数目和所形成的 ^{198}Au 原子的数目．

例题 8.12 试利用核反应 ^{27}Al (p,α)^{24}Mg 和与它相反的反应 ^{24}Mg(α, p)^{27}Al 来确定 ^{28}Si 的能级．

解 反应 ^{27}Al (p,α)^{24}Mg 的复核是 ^{28}Si，所以我们可以写出

$$^{27}\text{Al} + {}^1\text{H} \to [^{28}\text{Si}]^* \to {}^4\text{He} + {}^{24}\text{Mg}.$$

可以预期，当系统 ^{27}Al + ^{1}H 在质心系统中的总能量减去 ^{28}Si 的静质量能，等于把 ^{28}Si 激发到它的定态之一所需的能量时，上面这个反应的截面将显示出显著的峰值（即共振）．这个能量是

$$[M(^{27}\text{Al}) + m_p - M(^{28}\text{Si})]c^2 + E_{kp} = (11.588 + E_{kp})\text{MeV},$$

式中 E_{kp} 是系统（p, ^{27}Al）在质心系统中的总动能．一旦形成复核，它就可能分裂成系统 ^{24}Mg + α．^{24}Mg 可能处于它的基态或一个受激态；^{24}Mg 核的态决定 α 粒子的动能和当 ^{24}Mg 回到它的基态时观察到的 γ 射线的能量．相反的反应，即

$$^{24}\text{Mg} + {}^4\text{He} \to [^{28}\text{Si}]^* \to {}^1\text{H} + {}^{27}\text{Al}$$

产生一 ^{28}Si 核，其激发能由下式给出：

$$[M(^{24}\text{Mg}) + m(^4\text{He}) - M(^{28}\text{Si})]c^2 + E_{k\alpha} = (9.990 + E_{k\alpha})\text{MeV},$$

式中 $E_{k\alpha}$ 是系统（α, ^{24}Mg）在质心系统中的总动能．图 8-16(a)中概略示出不同的能量关系．

由我们的讨论可以看出，反应 ^{27}Al (p,α)^{24}Mg 和相反的反应 ^{24}Mg(α, p)^{27}Al 的截面，必然显示出相同的一组共振．但是，对于每一个共振，系统（α,

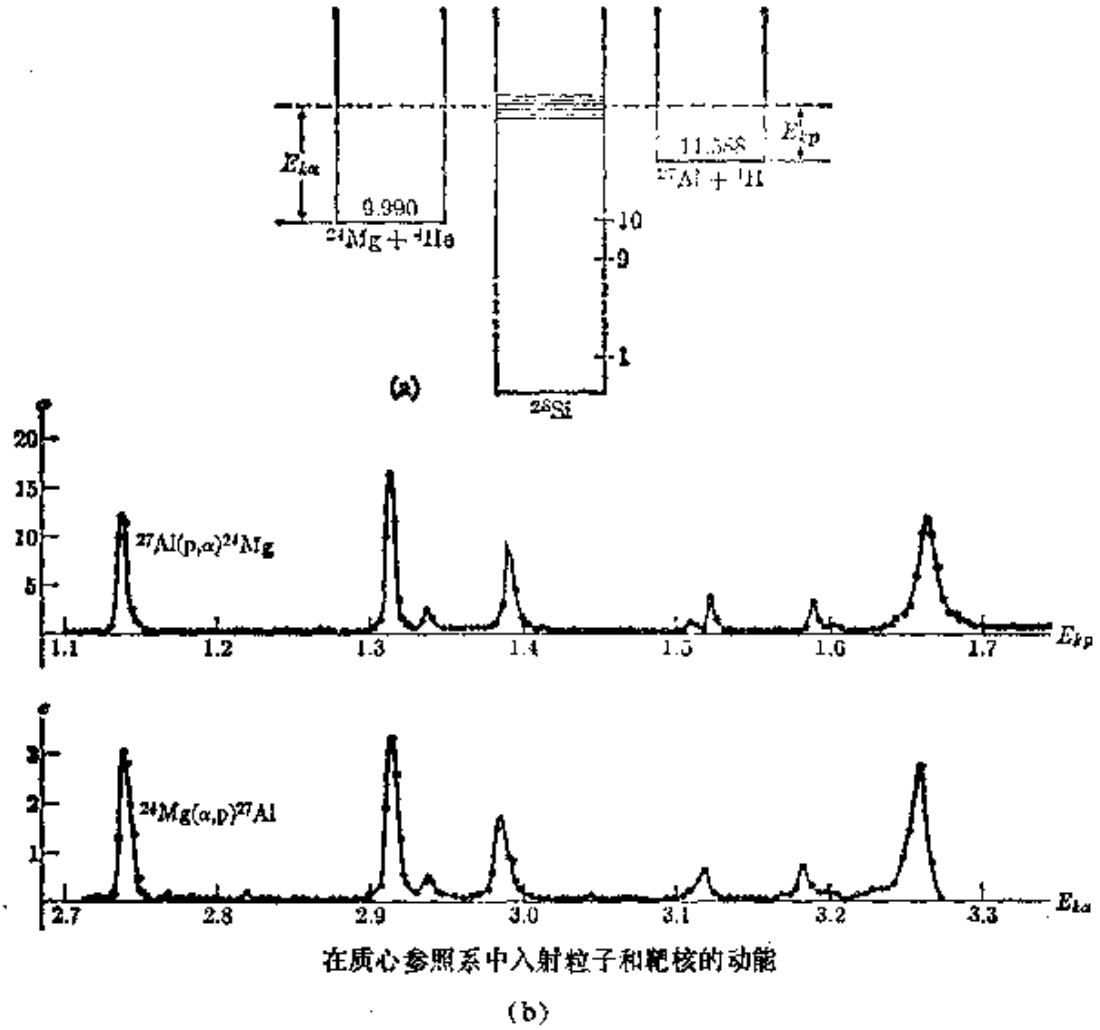


图 8-16 利用反应 $^{27}Al(p,\alpha)^{24}Mg$ 和 $^{24}Mg(\alpha,p)^{27}Al$ 来证实复核概念。这个复核是^{28}Si。(a) 这两个反应的能量关系，(b) 这两个反应的截面。

^{24}Mg)的动能都一致地大于系统(p,^{27}Al) 的动能，大出的量为(11.588－9.990) MeV＝1.598 MeV［这些能量都是相对于各自的质心参照系的］。这个结论为图 8-16(b)中示出的实验结果所证实。图 8-16(b)中示出质子能量从 1.1 至1.8MeV 的反应截面，还有 α 粒子能量从2.7至 3.4 MeV 的反应截面。这个结果满意地证实复核这个概念，而且足以表明核反应中共振的起源。在所考虑的能量区域内，能够根据图中所示峰的能量来确定^{28}Si 的能级。

8.6 核 裂 变

一个重要的核过程是裂变. 裂变指一个重核，例如铀或钍，分裂成两块大小差不多的碎片. 裂变，作为一个天然的过程，是非常罕见的(据认为，^{238}U 自发裂变的半衰期约为 10^{16} 年). 人工产生裂变的通常方法，是激发原子核. 一个重核裂变所需的阈值即最小的激活能是 4 至 6 MeV. 诱发裂变的最有效的方法之一是中子俘获. 在某些情况下，被俘获的中子的结合能足以使核激发到高于阈值能量，因而分裂成两个碎片. 例如，这就是 $^{235}_{92}U$ 核的情况. $^{235}_{92}U$ 核俘获一个慢中子(即热中子)后就发生裂变. 这个过程可以用下面的方程表示：

$$^{235}_{92}U + n \rightarrow [^{236}_{92}U]^* \rightarrow X + Y.$$

在其他情况下，为了使裂变能够发生，除结合能之外，中子还必须具有一些动能一约 1 MeV. 这就是 $^{238}_{92}U$ 的情况. $^{238}_{92}U$ 只有在俘获一个快中子之后才会裂变. 这种不同行为的根源，在于不同核的结构的某些细节. 这些细节与方程(7.12)给出的质量公式中的成对项有关系. $^{235}_{92}U$ 核是一个偶-奇核，具有 143 个中子，俘获一个中子之后，形成一个偶-偶核 $^{236}_{92}U$. 被俘获的这个中子与 ^{235}U 的最后的奇中子成对，放出附加的成对能量 $\delta = 0.57$ MeV. 另一方面，$^{238}_{92}U$ 是一个偶-偶核，具有 146 个中子，都是成对的，当它俘获一个中子时，形成一个偶-奇核 $^{239}_{92}U$，而没有额外的成对能量可供使用. 由于同样的原因，具有 145 个中子的 $^{239}_{94}Pu$ 由于俘获慢中子而发生裂变. 表 8-3 中列出由于俘获中子而形成的一些核的激发能和它们的裂变激活能；由这数据能够推断，哪些核可通过俘获热中子而发生裂变.

一个核也可能通过吸收 γ 射线，其光子能量等于或大于裂变所需的阈能，而被激发到足以发生裂变. 这种过程，叫做光致裂变. 表 8-4 中列出某些核的光致裂变的阈能.

表 8-3　重核对热中子的裂变能力

靶　　核	复　　核	激发能，MeV	阈能，MeV
^{233}U	[^{234}U]	6.6	4.6
^{235}U	[^{236}U]	6.4	5.3
^{238}U	[^{239}U]	4.9	5.5
^{232}Th	[^{233}Th]	5.1	6.5
^{231}Pa	[^{232}Pa]	5.4	5.0
^{237}Np	[^{238}Np]	5.0	4.2
^{239}Pu	[^{240}Pu]	6.4	4.0

表 8-4　光 致 裂 变 的 阈 能

核　　素	光致裂变阈能，MeV
^{238}U	5.08±0.15
^{235}U	5.31±0.25
^{233}U	5.18±0.27
^{240}Pu	5.31±0.27
^{232}Th	5.40±0.22

图 8-17 描述所设想的核裂变的机制。考虑一个核，它的平衡形状为球形，如图 8-17(a) 所示。如这个核被适当地激发，则它可能发生集体振动，如在第 7.10 节中已说明过的。在激发能低的情况下，围绕球形而起伏的振动是很小的，所以当核的形变最大时，核取椭球形，如图 8-17(b) 所示。一旦这激发能以 γ 射线的形式被释放出来，核就回到平衡形状。因此，这个过程是辐射中子俘

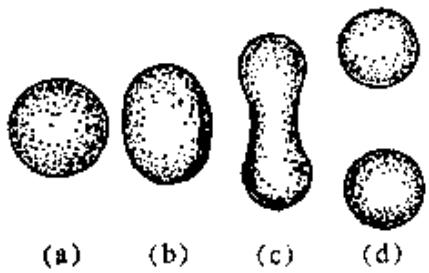


图 8-17　一个核随激发能而变形的情况。

获．当激发能较大时，核的形变也较大，如图 8-17(c)所示．即使在这种情况下，核也有若干几率发射 γ 射线而去激发，再回到原来的形状．但是，如果激发能足够大，则形变可能如此之大，以致核两半之间的电推斥大于短程的核相互作用，因而核具有更大的几率不是通过释放 γ 射线来恢复球形，而是形变越来越大，直至分成两块碎片而产生裂变，如图 8-17(d)所示．

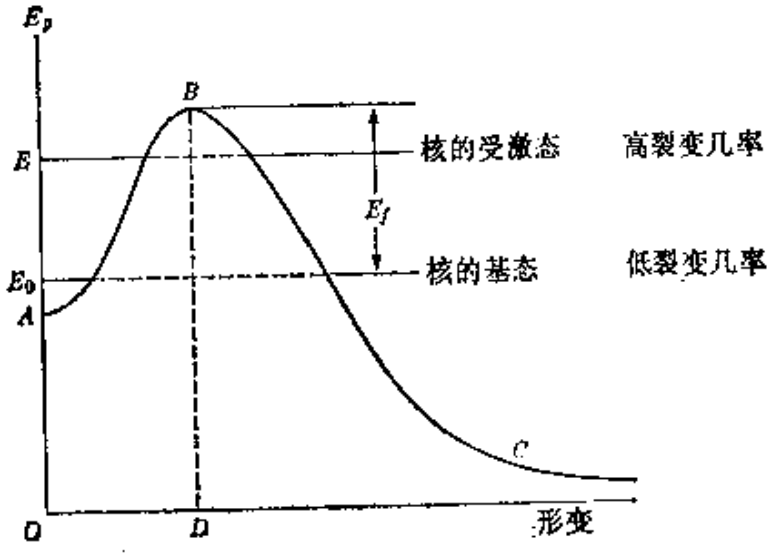


图 8-18　在形变下核的势能函数．

图 8-18 中概略地示出核的势能-形变曲线．当形变小于某一临界值时(图中用D表示)，核力超过电力，势能随形变的增大而增加，如曲线 AB 所示．这是稳定振荡的区域．当形变大于D时，电力超过核力，势能随着形变的进一步增大而减小，如曲线 BC 所示．这对应于分裂成两个碎片；这些碎片由于库仑推斥作用而飞散开来．如果 E_0 是核基态的能量，则裂变阈能为 E_f．对这曲线只应从定性的意义上来理解．

如果核原来所处的态的能量小于 B 处的能量，例如 E_0 或 E，则它发生振荡，而不裂变．势垒阻止核发生自发的裂变．然而，核可能隧穿势垒，而导致自发裂变．当核处于基态时，这种隧穿几率

是非常小的，所以自发裂变是可能性非常小的事件．但是，穿透势垒的能力随着核的激发能的增大而增加，从而使裂变成为较可能的．如果核的激发能大于 E_f，则它显然要发生裂变．因此，如果结合能与被俘获中子的动能之和，足以使核越过势垒，就会发生中子俘获所引起的裂变．如前所述，如果单是结合能就够了，就发生慢中子裂变．对于^{236}U，势垒高度约为 5.3 MeV，因此，^{235}U 俘获中子而发生裂变所需的临界能量为 5.3 MeV．然而，应当注意，不存在一个单一的阈能，或一个唯一的临界形变；这些量是与核的激发模式和核的初态有关系的．

即使可以达到裂变所需的能量，中子俘获也不一定导致裂变，这是因为（如前面所说明的），在核分裂之前，它可能以 γ 射线的形式放出它的激发能，即发生辐射俘获，而不是发生裂变．因此，当发生中子俘获时，有两种过程参与竞争：辐射俘获 (n,γ) 和裂变 (n,f)．每一种过程都由它自己的截面[分别用 $\sigma(n,\gamma)$ 和 $\sigma(n,f)$表示] 来表征，其大小取决于中子的能量．表 8-5 中列出在中子速度为 2200 $m\cdot s^{-1}$（这相当于室温下热中子的平均速度）的情况下，这些截面的值．表中最后一栏列出每次裂变释放出的中子的平均数目．

表 8-5　在热中子情况下，某些可裂变材料的性质

核	$\sigma(n,f)$，靶	$\sigma(n,\gamma)$，靶	ν
^{233}U	525	53	2.51
^{235}U	577	101	2.44
^{239}Pu	742	286	2.89

裂变不是一个对称的过程；通常两块碎片具有不相等的质量数．分成质量数在 95 和 135 附近的两块碎片，是最可几的分裂，如图 8-19 所示．图中示出 ^{233}U、^{235}U 和 ^{239}Pu 的热中子裂变产

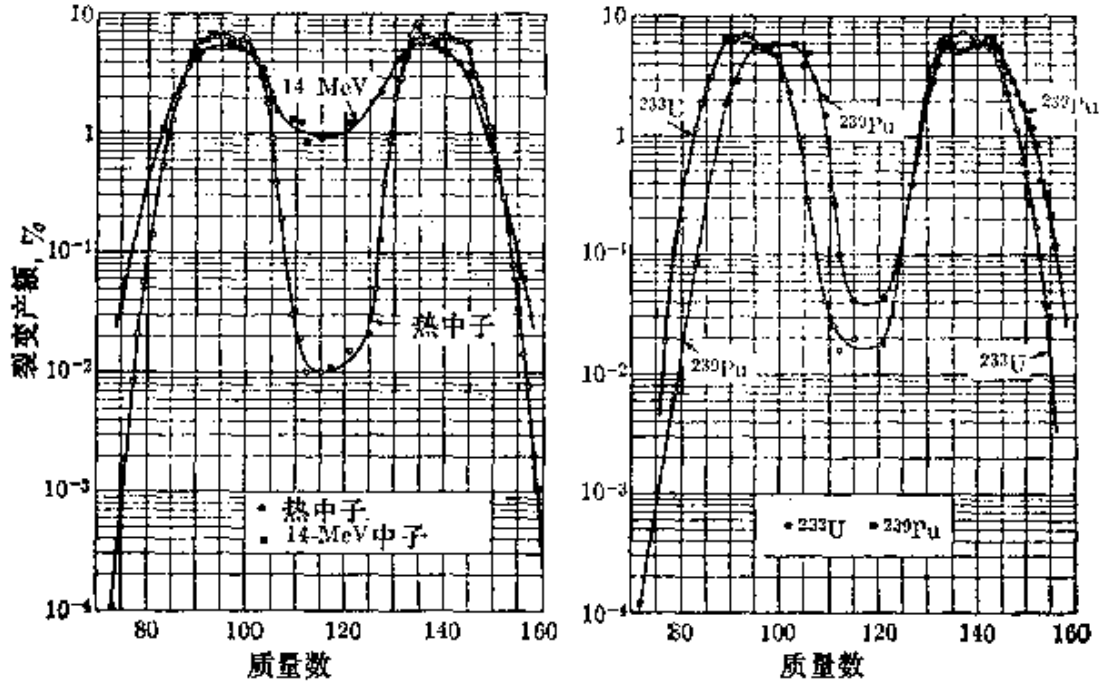


图 8-19 (a)^{235}U 的热中子和快中子裂变产额. (b)^{233}U 和^{238}Pu 的热中子裂变产额.

额. 这一点也可以从图 7-1 中看出,在这个图中,在稳定区上方的放射性核素在 $A=90$ 和 $A=135$ 附近的区域内(分别与 $N=50$ 和 $N=82$ 相联系) 特别丰富, 这种不对称性的原因,似乎是重核倾向于分别在幻数 50 和 82 附近分裂成具有闭中子壳层的两块碎片.

裂变的两个性质使它成为对实际应用非常重要的过程:一是在裂变中放出中子来, 另一是在裂变中放出能量来.

通过观察图 7-1 中的稳定区,我们能够看出,在裂变时中子被释放出来. 对于最重的一些核,例如铀,核内中子与质子数之比是 $N/Z\sim1.55$. 这当然近似地等于所产生的两块碎片的相应比. 然而,从同一个图上我们可以看出,对于中等质量的稳定核,这个比是 $N/Z\sim1.30$. 这表示所产生的碎片具有过多的中子,因而位于稳定区的上方. 因此,它们是 β^-放射性的. 事实上,铀裂变是产生 β^-放射性同位素的方法之一. 然而,中子过剩如此之大,以

致裂变时释放出几个中子来．表 8-5 中列出某些核素每次裂变释放的中子的平均数目 ν(假定裂变是慢中子引起的)．

从图 7-5 中所示每个核子的结合能，也能看出核裂变时有能量被释放出来．对于一个重核，结合能约为每个核子 7.5 MeV，但对于和两个碎片相当的中等质量的核，每个核子的结合能约为 8.4 MeV，导致每个核子的结合能约增加 0.9 MeV，对于每个铀核中的全部核子来说，结合能总共约增加 200 MeV．这是一个铀原子裂变时释放的能量的数量级．释放的能量表现为碎片的动能，释放的中子的动能，以及由放射性碎片的 β 衰变而产生的蜕变产物(即电子、光子和中微子)的动能．由于 β 衰变中发射的中微子(以及几个光子)通常都从发生裂变的材料中逃逸，所以，能够保留下来的能量约为每个原子 185MeV，这个能量仍然比在化学反应中释放的能量(约每个原子 3—10 eV)大很多．

例如，平均而言，在 ^{235}U 的裂变中释放的能量分布如下：

碎片的动能	167 MeV
裂变中子的动能	5
裂变时辐射的 γ 射线的能量	7
β^- 衰变电子的能量	5
碎片 γ 衰变的能量	5
β^- 衰变中微子的能量	11
总能量	200 MeV

当然，精确的能量分布因情况而异．

每吸收一个中子而产生一次裂变时，就有多于 2 个的新中子被发射出来(平均而言)，这个事实暗示着链式反应的可能性．这就是说，如果能作出这样的安排，使每次裂变之后，至少有一个新中子能产生另一次裂变，而且这次裂变产生的中子当中，至少又有一个会引起另一次裂变，依此类推，那么就会形成一个自持的过程，即链式反应．(链式反应是化学中很常见的现象．燃烧就是链

式反应。燃烧要求一个分子具有一定的激发能，使它能够和一个氧分子化合。但是，一旦最初的一批分子被激发并与氧化合之后，释放出的能量就足以激发更多的燃料分子，从而形成燃烧。）如果在这个过程的每一阶段上，每次裂变中有多于一个的中子能产生新的裂变，则裂变的数目按指数规律增大，结果形成一发散的链式反应。这就是在原子弹中发生的情况。但是，如果平均而言，每次裂变只有一个中子引起一新的裂变，则在受控条件下维持一稳定链式反应。这就是核反应堆中发生的情况。

在快中子反应堆中，所用中子的能量(1 至2 MeV)，就是它们在裂变过程中释放出来时的能量。但是，在热中子反应堆中，则首先使中子与另一种物质（叫做减速剂）的原子碰撞而使之慢化，直至它们与这种物质达到热平衡。这种中子叫做热中子。减速剂必须是具有小质量数和小中子俘获截面的物质。水、重水和石墨是最常用的减速剂。

利用一种叫做冷却剂的循环流体，可把核反应堆中释放出的能量取出来。在动力反应堆中，这种能量被用于加热或发电。在研究用反应堆中，用中子来进行各种实验，或者生产同位素。

例题 8.13 试确定当一中子被 ^{235}U 和 ^{238}U 俘获时释放出的能量和 ^{235}U 及 ^{238}U 的热中子裂变的现实性。

解：一个质量数为 A 的原子俘获一个中子的反应的 Q 值为

$$Q=(M_A+m_n-M_{A+1})\,c^2=931.48(M_A+m_n-M_{A+1})\text{MeV}$$

上式中第二个表达式中的质量必须以 amu 为单位，都是指的原子质量。

首先考虑 ^{235}U 的情况。^{236}U 俘获一个中子之后，变成 ^{236}U。我们有 $M_A(^{235}U)=235.1170$ amu，$M_{A+1}(^{236}U)=236.1191$amu。利用 $m_n=1.0090$amu，我们得到 $Q=6.43$ MeV。另一方面，^{236}U 的裂变势垒约为 5.3 MeV。由此可见，^{235}U 俘获一个中子而形成 ^{236}U 的激发能，大于裂变势垒的高度。于是我们得出结论：即使在中子的速度很低，以致提供的动能可忽略不计的情况

下，^{235}U 俘获中子而形成的 ^{236}U 核也能够发生裂变。

其次，考虑 ^{238}U 的情况。^{238}U 俘获一个中子之后，变成 ^{239}U。我们有 $M_A(^{238}U)=238.1249$ amu，$M_{A+1}(^{239}U)=239.1287$ amu。因此，这个俘获反应的 Q 值为 4.85 MeV，此值比 ^{239}U 的裂变势垒高度约小 0.6 MeV。由此可见，除非被俘获的中子具有足够的动能来补足所需的能量，不会发生裂变。在实验中发现，中子的最小的实验室动能，必须约为 1 MeV，才能使 ^{238}U 裂变。

8.7 核 聚 变

与核裂变相反的过程是核聚变。它是两个核相碰撞而聚结成较大的核的过程。由于核之间的库仑推斥作用，两个碰撞核必须具有一定的动能来克服势垒而靠得足够近，因而核力能产生所需的固结作用。在核裂变中不存在这个问题，这是因为中子不具有电荷，所以，即使它的动能很小或几乎等于零，它也能够接近核。由于库仑势垒随着原子序数的增加而增大，所以仅对于具有低原子序数(即低核电荷)的核，才能在适宜的动能下发生核聚变。

我们现在要估算一下使两个原子序数为 Z_1 和 Z_2 的核接触所需的动能。令两个核的电势能表达式($E_p=Z_1Z_2e^2/4\pi\epsilon_0 r$)中的 r 等于两个半径之和，即约为 10^{-14}m。于是我们得到 $E_p\sim 2.4\times10^{-14}Z_1Z_2$ J$=1.5\times10^5 Z_1Z_2$eV$=0.15\ Z_1Z_2$MeV。这给出势垒的高度，这就是发生核聚变所需要的、两个核的初始相对动能的最小值。如果碰撞粒子的动能小于 E_p，就不能发生聚变。然而，在稍低于 E_p 的能量下，由于贯穿库仑势垒，仍有若干聚变几率。温度为 T 的粒子系统的平均动能约为 kT，即约为

$$8.6\times10^{-5}T\ \text{eV}$$

式中 T 是绝对温度。因此，与 10^5 eV 的能量对应的温度约为 10^9 K，据认为，这个温度比太阳中心的温度高得多。即使如此，聚变是太阳中发生的最重要的过程之一，而且是它的能量的主要来源。

聚变在比较少的几种轻核之间发生，这些轻核的能量远超过太阳温度所对应的平均能量。

可以推断，如果大量的核要发生核聚变，则反应核的温度必须比甚至最放能的化学反应所产生的温度还要高得多。由于没有任何一种已知的材料能够承受这种极端的高温，这就引起如何约束这种反应粒子的问题。此外，在这种温度下，核周围的电子全部被剥离(由于碰撞)，因而这种物质就是由带正电的核和负电子所组成的中性混合物，叫做等离子体(plasma)。曾试图利用磁场来进行约束。此外，当磁场强度迅速增加时，等离子体被绝热压缩，因而它的温度增加，直至开始发生聚变。已经建立起几种巧妙的装置来完成约束和加热这两种功能。

由图 7-6 可知，在轻核($A<20$)的核聚变中释放出能量来。当两个轻核聚结成一个较重的核时，产物核的结合能大于两个轻核的结合能之和，因而导致能量的释放。如果条件适当，则在聚变中释放的能量足以激发其他的核，从而形成链式反应。这种链式反应通过与化学爆炸类似的机制而变成核爆炸，不过在这种情况下爆炸是由于核力而不是电力。链式反应也能够在受控的条件下发生，不过迄今尚未建成完全满意的聚变反应堆。

最简单的聚变反应是质子(即氢核)俘获一个中子而形成一个氘核：

$$ {}_1^1\mathrm{H} + \mathrm{n} \rightarrow {}_1^2\mathrm{H} + 2.226\ \mathrm{MeV}. \qquad (8.29) $$

这个反应的很大优点是不需克服电势垒。在下一节将会看到，科学家们认为这种聚变反应在宇宙演化的早期阶段起过重要作用。然而，现在由于缺少足够数目的自由中子，这种聚变反应比较而言不那么重要了。不过，当来自核反应堆的中子通过含氢物质，例如水或石腊而扩散时，会发生反应(8.29)。

另一种简单的聚变反应是两个质子之间的反应。由于不存在双质子的核，所以这个过程伴随着一个质子转变为一个中子(以形

成的氘核的结合能为代价)，并发射一个正电子和一个中微子．即

$$^{1}_{1}\mathrm{H}+{}^{1}_{1}\mathrm{H}\rightarrow{}^{2}_{1}\mathrm{H}+\mathrm{e}^{+}+\nu+1.35\ \mathrm{MeV}. \tag{8.30}$$

第三种重要的聚变反应是氢和氘之间的反应，结果形成一个氚核：

$$^{1}_{1}\mathrm{H}+{}^{2}_{1}\mathrm{H}\rightarrow{}^{3}_{1}\mathrm{H}+\mathrm{e}^{+}+\nu+4.6\ \mathrm{MeV}. \tag{8.31}$$

一种具有大截面并且释放出大量能量的聚变反应，是氘和氚之间的反应：

$$^{2}_{1}\mathrm{H}+{}^{3}_{1}\mathrm{H}\rightarrow{}^{4}_{2}\mathrm{He}+\mathrm{n}+17.6\ \mathrm{MeV}. \tag{8.32}$$

另一个可能的氘聚变反应(涉及^{3}He)是

$$^{2}_{1}\mathrm{H}+{}^{3}_{2}\mathrm{He}\rightarrow{}^{4}_{2}\mathrm{He}+{}^{1}_{1}\mathrm{H}+18.3\ \mathrm{MeV}. \tag{8.33}$$

然而，由于氚和^{3}He不那么易于获得，所以两个氘核的聚变就具有更实际的重要性．它的另一个优点在于只用一种核．所生成的产物可以不同，有两种可能性，二者几率大致相同：

$$^{2}_{1}\mathrm{H}+{}^{2}_{1}\mathrm{H}\begin{cases}\nearrow\ {}^{3}_{2}\mathrm{He}+\mathrm{n}+3.2\ \mathrm{MeV}\\ \searrow\ {}^{3}_{1}\mathrm{H}+{}^{1}_{1}\mathrm{H}+4.2\ \mathrm{MeV}\end{cases} \tag{8.34}$$

过程(8.32)和(8.34)的截面如图 8-20 所示．

虽然一次聚变释放的能量比一次裂变释放的能量要小得多，但每单位质量所释放的能量较大(因为氘是一种很轻的燃料)．在氘-氘聚变反应的情况下，释放的能量约为每千克燃料2×10^{14}焦耳．这比铀裂变的值的两倍还要多．由于氘的相对丰度较大（大约每7000个氢原子中有1个氘原子)，而且从水中提取氘的费用较低(大约每克需0.3美元)，科学家们预计，一旦受控聚变装置成为实际可用时，聚变过程将能提供一种几乎无限的能源．

聚变反应是太阳和其他星球能量的来源．最重要的聚变过程之一，是贝特循环，亦称碳循环．它相当于4个质子聚变成为1个氦核．这个循环按下列步骤发生：

$$
\begin{aligned}
&{}^{1}_{1}\mathrm{H}+{}^{12}_{6}\mathrm{C}\rightarrow{}^{13}_{7}\mathrm{N}\\
&\qquad{}^{13}_{7}\mathrm{N}\rightarrow{}^{13}_{6}\mathrm{C}+\mathrm{e}^{+}+\nu\\
&{}^{1}_{1}\mathrm{H}+{}^{13}_{6}\mathrm{C}\rightarrow{}^{14}_{7}\mathrm{N}\\
&{}^{1}_{1}\mathrm{H}+{}^{14}_{7}\mathrm{N}\rightarrow{}^{15}_{8}\mathrm{O}\\
&\qquad{}^{15}_{8}\mathrm{O}\rightarrow{}^{15}_{7}\mathrm{N}+\mathrm{e}^{+}+\nu\\
&{}^{1}_{1}\mathrm{H}+{}^{15}_{7}\mathrm{N}\rightarrow{}^{12}_{6}\mathrm{C}+{}^{4}_{2}\mathrm{He}
\end{aligned}
\qquad (8.35)
$$

把所有这些反应加起来，并消去公有项，得到

$$
4\,{}^{1}_{1}\mathrm{H}\rightarrow{}^{4}_{2}\mathrm{He}+2\,\mathrm{e}^{+}+2\,\nu+26.7\ \mathrm{MeV} \qquad (8.36)
$$

在这过程中释放的净能量为26.7 MeV，即每消耗1千克 ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$ 约释放 6.6×10^{14}焦耳．注意，碳原子是一种催化剂，因为在这循环的末尾它又被再生．在太阳中，一个碳原子通过这个循环所需的时间约为 6×10^{6}年．图 8-21 中概略地示出这个循环．

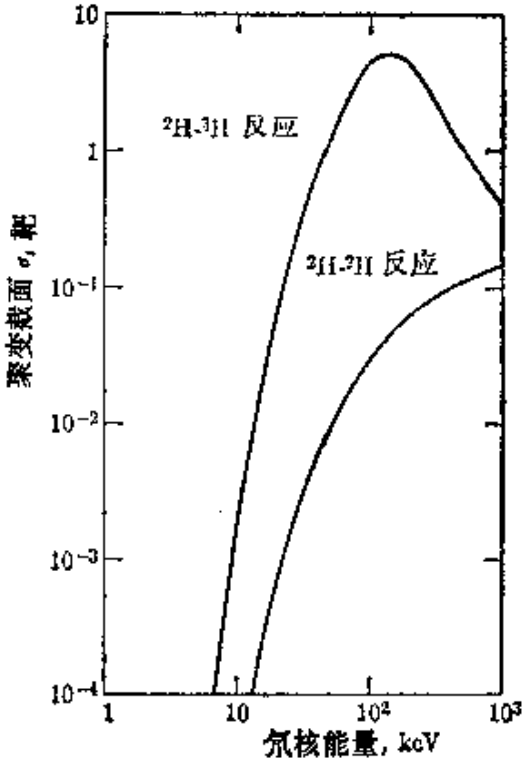


图 8-20 氘核-氘核和氘核-氚核聚变反应的截面作为氘核能量的函数．

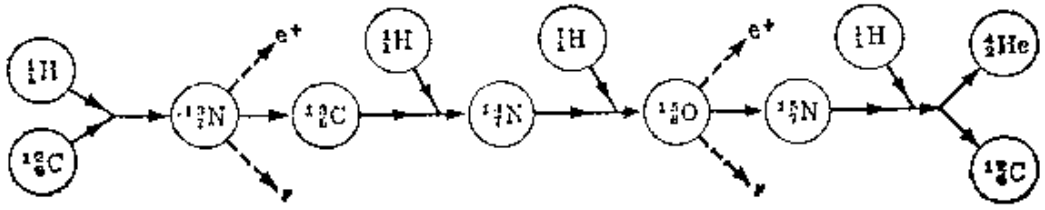


图 8-21 碳循环．

星球中的另一个聚变反应是克利奇菲耳德 (Critchfield) 循环，亦即质子-质子循环．这个循环由下列步骤组成：

$$
\begin{aligned}
&{}^{1}_{1}\mathrm{H}+{}^{1}_{1}\mathrm{H}\rightarrow{}^{2}_{1}\mathrm{H}+\mathrm{e}^{+}+\nu\\
&{}^{1}_{1}\mathrm{H}+{}^{2}_{1}\mathrm{H}\rightarrow{}^{3}_{2}\mathrm{He}\\
&{}^{3}_{2}\mathrm{He}+{}^{3}_{2}\mathrm{He}\rightarrow{}^{4}_{2}\mathrm{He}+2\,{}^{1}_{1}\mathrm{H}.
\end{aligned}
\qquad (8.37)
$$

适当地结合之后，这些反应也给出方程（8.36）．在太阳中，质子-质子循环的周期约为 3×10^9年．图 8-22 中概略地示出这个循环．

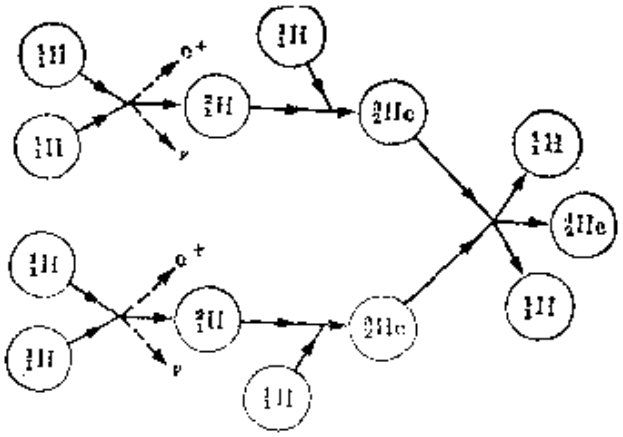


图 8-22　质子-质子循环．

如在下一节中将要说明的，天体物理学家认为，在太阳和类似结构的星体中，现在质子-质子循环对碳循环而言占优势，但在许多比较年轻的星体中，情况则相反，碳循环更重要．据认为，在温度高得多的较老的星球中，还发生其他类型的聚变反应．

据估计，过程（8.36）在太阳中发生的速率为每秒钟 5.64×10^{11}kg 的氢聚变成氦；与此同时，释放 3.7×10^{25} W 的功率，其中大约只有 1.8×10^{14} W 主要以电磁辐射的形式投射在地球上．然而，这个功率仍比地球上产生的工业用功率要大 10^5倍．

8.8　元素的起源

我们现在来考虑元素的起源这个令人感兴趣而重要问题．我们用起源这个词表示：假定存在某种原始的物质，宇宙是通过怎样的机制而达到它现在的组成．下面的陈述仅仅是推测性的，因为现在只能得到不完善的证据．

我们进行推测所根据的线索之一，是不同化学元素在宇宙中的相对丰度，如图 8-23 所示；另一个线索是它们的同位素组成．

由图 8-23 可以看出，氢的丰度最大，其次是氦．然后突然下降(对应于锂、铍和硼)，接着呈现规则地减小的趋势．当 $Z>35$(即 $A>80$)时，丰度逐渐变平，但有几个明显的极大值，尤其是对于铁和附近的核素．这些元素在 $Z=92$ 处终止，因为 $Z>92$ 的元素的数量基本上等于零；不过，在实验室中能够用人工方法产生直到 $Z=103$ 的元素．就同位素组成而论，较轻的元素其中子含量较少的稳定同位素较富，而较重的元素其中子含量较高的同位素较富．此外，偶 A 核的丰度比奇 A 核的高．另一值得注意的特点是，自然界中不存在 $A=5$ 或 8 的核．

已查明，不论是取自地壳的不同部分和不同深度的样品，还是取自从外层空间坠落到地球上的殒星的样品，其相对丰度和同位素组成都是一样的．这种恒定的组成表明，至少在我们的银河系中，元素都是通过大致相同的过程而形成的．这个过程的“零时”估计出现在$(8\pm2)\times10^9$年以前．这个数字是根据几种天体物理学的考虑(例如银河系的后退速度)和对天然放射性链的分析而得

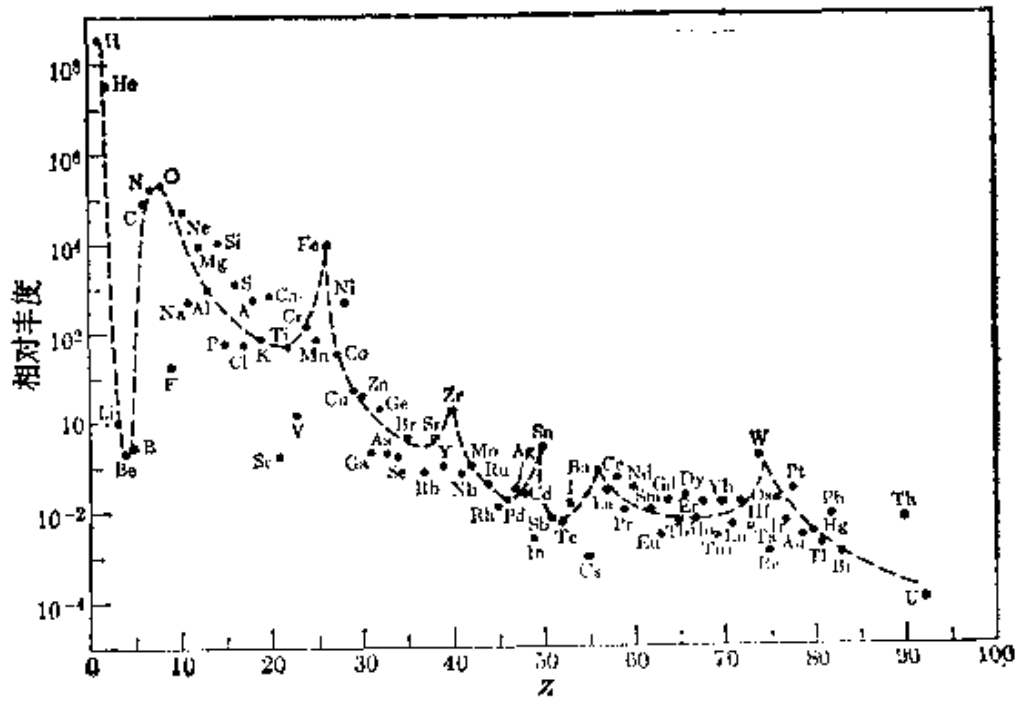


图 8-23　元素的宇宙丰度．

到的.

曾提出许多种理论来说明这种普遍的宇宙组成，但没有一种理论是完全令人满意的. 目前，最满意的理论(是 Fowler, Hoyle, Burbridge和Greenstein和其他一些人一道提出的)假定元素是在星球中，在变化着的条件下合成的. 这个理论所设想的一序列事件如下：假定开始时(即在"零时")有很大质量的气态氢（可能还有一些自由中子). 由于统计起伏和引力相互作用，其中一部分氢可能凝聚成团块，即星球，其密度可达到 约 $10^5 kg \cdot cm^{-3}$. 在凝聚过程中，有引力势能转变为动能，结果导致气体的温度升高（达到约 $10^7 K$). 在这样的温度下，方程(8.37)所表示的质子-质子循环是可能的. 这样，就有氦开始形成. 作为质子-质子循环的副产物反应，可能形成较小数量的具有较高原子质量的核. 例如，下列过程产生 ${}^{7}_{3}Li$：

$$ {}^{3}_{2}He + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{7}_{4}Be + \gamma, \qquad {}^{7}_{4}Be + e^{-} \rightarrow {}^{7}_{3}Li + \nu. $$

一部分锂又通过下列反应而回复为氦：

$$ {}^{7}_{3}Li + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{4}_{2}He. $$

其他的聚变反应，例如(8.29)，(8.31)和(8.33) 也可能发生，但其数量要小得多.

由于氦比氢重，所以在质子-质子循环中产生的氦核由于引力作用而被带到星球的中心（即芯部). 在这种情况下，芯部的密度可能高达 $10^8 kg \cdot cm^{-3}$. 芯部氦核动能的总的增加，使芯部温度上升（高达 $10^8 K$). 内部积累着大量氦核的星体，其表面温度上升，因而其颜色改变. 芯部氦核温度和密度的增加，使通过下列氦聚变反应而产生 ${}^{8}_{4}Be$ 的可能性增加：

$$ {}^{4}_{2}He + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{8}_{4}Be. $$

接着在大约 10^{-16} 秒内发生下列衰变过程：

$$ {}^{8}_{4}Be \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{4}_{2}He. $$

然而，由于氦的浓度相对地大，在上述衰变发生之前，另一个氦核

有可能被俘获而发生下列反应：

$$^{8}_{4}\mathrm{Be}+{}^{4}_{2}\mathrm{He}\longrightarrow{}^{12}_{6}\mathrm{C}.$$

或者，质子-质子链的中间产物 $^{2}_{1}\mathrm{H}$ 和 $^{3}_{2}\mathrm{He}$ 可能被铍俘获而分别形成 $^{10}_{5}\mathrm{B}$ 和 $^{11}_{6}\mathrm{C}$，不过，其数量比 $^{12}_{6}\mathrm{C}$ 要少得多。此外，还能够发生许多其他的、可能性较小的反应，这些反应产生其他的轻元素。

上面描述的一连串事件，说明如何能够越过 $A=5$ 和 8 处的间隙。这个机制还使得锂、铍和硼的稀少成为可以理解的，也说明为什么 $^{12}_{6}\mathrm{C}$ 的丰度较大。通过同样的氦俘获过程，能够产生相继较重的核，例如 $^{16}_{8}\mathrm{O}$、$^{20}_{10}\mathrm{Ne}$ 等等。对氦俘获的唯一限制，是 $^{4}_{2}\mathrm{He}$ 克服较重核的库仑推斥所需的能量。图 8-24 概略表示根据这种氦俘获(或燃烧)理论而提出的一系列事件。

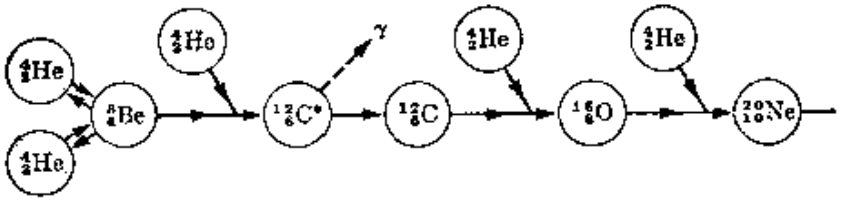


图 8-24　氦燃烧过程。

随着较重核的产生，大量的氦被消耗，星球会发生进一步的引力收缩，从而导致芯部密度约为 $10^{9}\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$（核的动能相应地增加，芯部温度接近 $10^{9}\mathrm{K}$）。在这种非常高的密度和极端的温度条件下，其他的核反应是可能的，这些反应能够产生质量数较高的核，直至铁族(大约 $A=60$)；但是，由于上述原因，不可能产生更重的核。在某些情况下，通过(α,n)反应，例如

$$^{13}_{6}\mathrm{C}+{}^{4}_{2}\mathrm{He}\longrightarrow{}^{16}_{8}\mathrm{O}+\mathrm{n},$$

$$^{17}_{8}\mathrm{O}+{}^{4}_{2}\mathrm{He}\longrightarrow{}^{20}_{10}\mathrm{Ne}+\mathrm{n},$$

$$^{21}_{10}\mathrm{Ne}+{}^{4}_{2}\mathrm{He}\longrightarrow{}^{24}_{12}\mathrm{Mg}+\mathrm{n},$$

能够产生自由中子。这些中子，连同一些原来的（即原始的）尚未衰变为质子的中子，能够用于把核的产生扩大到更高的质量数(通

过俘获中子，而不是俘获带电粒子）——亦即产生超过铁族的核。在许多情况下，中子俘获反应导致 β^- 衰变（我们已经看到，每当一个核获得太多的中子时，它将发射电子而衰变）。结局核于 β^- 衰变之后，具有更高的原子序数，因而这个链能够朝着更高的 Z 值进行下去。当然，自由中子的数目随着时间的流逝而减少。这能够说明较重元素的丰度较小这个事实，因为较重元素的产生几乎完全依靠中子俘获。

由于一个星球的初始"着火"是以统计起伏为基础的，所以不能期望宇宙中的星球都以相同的速率遵从相同的序列，因而这些星球现在处于不同的演化阶段。太阳本身仍主要处在第一演化阶段；据认为，它的组成是：氢占 81.76%，氦占 18.17%，其他元素占 0.07%。有些星球中目前看来质子-质子循环是主要的过程，这些星球叫做主序列星。有些星球中，目前看来最重要的过程是氦燃烧，这些星球根据它们的颜色而叫做红巨星。据认为，在许多星球中，这个理论所提出的核合成的三个阶段是在同时发生，在表面发生氢燃烧过程，在中间的（较热的）层中主要是氦反应，而重元素则是在热得多的芯部产生的。按这种理论所预测的方式演化的星球，叫做第一代星球。

在某些情况下，在星球演化和老化过程中发生的不稳定性，可能引起一些物质从星球内部抛到星际空间，它在这里同尚未凝聚的氢和外层空间的尘埃混合。这种混合物的一部分在后来的某个时候发生凝聚，从而产生第二代（及以后各代）星球。正是在这些年轻的星球中，碳循环（方程 8.35）起着重要的作用。

元素起源的理论比我们这个有限的评述可能说明的要复杂得多，但在这里我们不可能更详细地探讨这个问题。上面讲的内容，应足以使读者对物理学的这个引人注意的、挑战性的和创造性的领域中正在探究的概念有所了解。

参 考 文 献

1. "Resource Letter NR-1 on Nuclear Reactions," T. Griffy, *Am. J. Phys.* **35**, 297 (1967)
2. "The Discovery of Nuclear Fission," H. Graetzer, *Am. J. Phys.* **32**, 9 (1964)
3. "A Study of the Discovery of Fission," E. Sparberg, *Am. J. Phys.* **32**, 2 (1964)
4. "Nuclear Fission," R. Leachman, *Sci. Am.*, August 1965, page 49
5. "Thermonuclear Reactions," G. Thomson, *Am. J. Phys.* **28**, 221 (1960)
6. "Recent Developments in Controlled Fusion," A. Bishop, *Physics Today*, March 1964, page 19
7. "The Origin of the Elements" by W. A. Fowler and "The Structure of Nuclei" by V. Weisskopf in *The Scientific Endeavor*. New York:Rockefeller Institute Press, 1965
8. *Structure of Matter*, W. Finkelnburg. New York:Academic Press, 1964, Chapter V,Sections 9-19
9. *Principles of Modern Physics*, R. Leighton. New York:McGraw-Hill, 1959,Chapters 16 and 17
10. *Nuclear Physics*, I. Kaplan. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1963
11. *Introduction to the Atomic Nucleus*, J. Cuninghame. Amsterdam: Elsevier, 1964
12. *Radioactivity and Its Measurement*, W. Mann and S. Garfinkel. Princeton, N.J.:Van Nostrand, Momentum Books, 1966
13. *A Source Book in Physics*, W. Magie. Cambridge, Mass.:Harvard University Press (1963); page 613 (Becquerel); page 617 (P and M. S. Curie)

习 题

8.1 ^{90}Sr 的半衰期为 28 年. 试确定：(a) ^{90}Sr 的蜕变常数，(b) 1 mg 的 ^{90}Sr 的放射性强度 (以居里为单位和用每秒蜕变核的数目来表示)，(c) 1 mg 的 ^{90}Sr 减少到 250 μg 所经的时间，(d) 这时的放射性强度.

8.2 一种新制备的放射性材料的样品，衰变为一种稳定的核素. 每隔 20 秒钟测量一次它的放射性强度. 从 $t=0$ 秒开始，测得它的放射性强度(以

微居为单位）为：410；190；90；43；20；9.6；4.5；2.15；1.00；0.48；0.23。（a）画出放射性强度的自然对数对时间的曲线。（b）求这样品的蜕变常数和半衰期。（c）在$t=0$秒时，样品中存在多少放射性核？

8.3　一种材料由两种不同的放射性物质组成，其半衰期分别为2小时和20分钟。开始时，第一种物质为1毫居，第二种物质为9毫居。（a）利用半对数坐标纸，画出每一种物质和整个材料的放射性强度随时间变化的曲线。（b）何时总放射性强度为1毫居？（c）何时短半衰期物质的放射性强度等于长半衰期物质的1%？

8.4　每隔30秒钟测量一次某种材料的放射性强度，所得的值（每分钟的计数）如下：1167；264；111；67；48.3；37.1；30.0；24.6；20.9；18.1；15.7；13.9；12.3；11.1；9.84；8.85；7.83；7.02；6.26；5.60；5.00。（a）画出放射性强度的对数对时间的曲线。（b）确定存在多少种放射性物质，并计算每一种物质的半衰期和蜕变常数。[提示：首先减去最长半衰期物质的放射性强度，其办法是用一直线切贴这曲线的尾部，并将此直线延伸到零时刻。画出剩下的放射性强度，并重复这个过程，直至剩下一条对应于最短半衰期物质的直线。]

8.5　证明一种放射性物质的平均寿命$T_{平均}$由下式给出：

$$T_{平均}=\frac{1}{N_0}\int_{N_0}^{0}t\,dN=\frac{1}{\lambda}$$

8.6　假定开始时有N_0个放射性核，试将例题8.2解出。特别考虑$N_0<g/\lambda$和$N_0>g/\lambda$的情况。

8.7　参考例题8.3，试证明材料C（一种稳定核素）的核的数目，作为时间t的函数，由下式给出：

$$N_C=\frac{N_{A0}}{\lambda_B-\lambda_A}[\lambda_B(1-e^{-\lambda_A t})-\lambda_A(1-e^{-\lambda_B t})]$$

8.8　参考图8.4，证明物质B的核的数目达到最大值的时间为

$$\frac{\ln(\lambda_B-\lambda_A)}{\lambda_B-\lambda_A}.$$

8.9　一个质量为25 g的活塞环放在一核反应堆中辐照，直至其放射性强度为9.0毫居（由于半衰期为3.9×10^5秒的核素^{59}Fe）。两天后把这活塞环安装在一台试验发动机上。经过十天的试验运转后，将曲柄轴箱的油取出，并研究其中^{59}Fe所引起的放射性强度。研究表明，对于200 cm^3的油样

品，平均放射性强度为每秒钟 9.8×10^{3} 蜕变．试计算从活塞环上磨去的铁的质量，假定曲柄轴箱的容量为 7.6 升．

8.10 由于 ^{14}C 的存在，测得有生命物质中碳的放射性强度为 0.007 $\mu Ci\cdot kg^{-1}$．从一个印第安人营地的火坑中取出的木炭的放射性强度为 0.0048 $\mu Ci\cdot kg^{-1}$．^{14}C 的半衰期为 5760 年．试计算这个营地最后一次使用的年代．

8.11 对于表 8-1 中列出的 α 衰变，标绘衰变常数的对数与能量的关系曲线．证明这些点子大致处在一条直线上，所以 $\log\lambda=aE_{\alpha}+b$．试确定 a 和 b 的值以获得最好的拟合．

8.12 试计算当 ^{144}Nd 衰变为 ^{140}Ce 时所释放的 α 粒子的能量．还要计算子核的反冲能．它们的静质量分别为 143.9100 amu 和 139.9054 amu．

8.13 观察云室中一个 α 粒子与一个质量未知的核之间的弹性碰撞．α 粒子离开它原来的方向偏转 55°，而这个核留下的径迹与入射方向成 35° 角．试求这个核的质量．

8.14 α 粒子在空气中的射程 R 与 α 粒子的能量 E 之间，存在一经验关系式 $R=0.318\,E^{3/2}$m．式中 E 的单位为 MeV．(a) 对于图 8-8 中示出的 α 粒子能量，确定 ^{212}Bi 衰变时发射的 α 粒子的射程．(b) 在云室中观察 ^{212}Po 的 α 衰变，测得 4 个射程为 11.2，11.0，9.57 和 8.51 cm．试计算这些 α 粒子的能量．(见图 8-9.)

8.15 来自 ^{226}Ra 的 α 衰变谱有三重结构，α 粒子的能量为 4.777，4.593 和 4.342 MeV．假定所产生的子核素 ^{222}Rn 有一个基态和两个受激态，试画出能级图，并指出与这个跃迁相联系的 γ 射线发射．

8.16 ^{40}K 的静质量为 39.9640 amu，试指出它的可能的衰变方式．对于每一可能的过程，计算可得到的能量．

8.17 根据质量测量结果，证明 ^{64}Cu 可通过 β^{+} 发射、β^{-} 发射或 EC(电子俘获) 而衰变．在实验方面我们知道 ^{64}Cu 的半衰期为 12.8 小时，β^{-} 占 39%，β^{+} 占 19%，EC 占 42%．试计算对于其中每一种过程可得到的能量．

8.18 (a) 证明 ^{7}Be 通过电子俘获而衰变．它的静质量为 7.016929 amu．(b) 计算中微子和子核 ^{7}Li 的能量和动量．

8.19 计算 ^{3}H 的 β^{-} 衰变中电子的最大能量．

8.20 当 ^{14}O 通过 β^{+} 发射而衰变时，子核素 ^{14}N 几乎总是处于受激

态(>99%). ^{11}N 的静质量为 14.003074 amu. 试根据图 8-10(b) 中给出的实验数据,计算 ^{11}O 的质量.

8.21 画出 $A=40,64$ 和 134 的同量异位素的质量对 Z 的曲线. 指出可能的 β 衰变链和最稳定的核素. 从稳定的核素开始,把上面的和下面的值连接起来,并注意,这些连接线是抛物线. 测量两条线之间的质量间隔,并证明这质量间隔与方程(7.11)的奇-偶改正项

$$\delta=\pm 34\,A^{-6/4}\ \text{MeV}$$

一致.

8.22 对于 $E_0=1.24$ MeV, 画出方程(8.21)所表示的 β 衰变中电子的能量分布. 与图 8-11(b)比较.

8.23 完成下列核反应方程,在出现 X 的地方,代入正确的核素或粒子:

(a) $^{27}_{13}\mathrm{Al}(\mathrm{n},\alpha)X$; (b) $^{31}_{15}\mathrm{P}(\gamma,\mathrm{n})X$;

(c) $^{31}_{15}\mathrm{P}(\mathrm{d},\mathrm{p})X$; (d) $^{12}_{6}\mathrm{C}(X,\alpha)^{8}_{4}\mathrm{Be}$;

(e) $^{11}_{5}\mathrm{B}(\gamma,X)^{8}_{4}\mathrm{Be}$; (f) $^{115}_{49}\mathrm{In}(\mathrm{n},\gamma)X$;

(g) $^{58}_{28}\mathrm{Ni}(\mathrm{p},\mathrm{n})X$; (h) $^{60}_{27}\mathrm{Co}(\mathrm{n},X)^{60}_{27}\mathrm{Co}$

8.24 原子核的质量亏损被定义为 $\Delta=A-M$,式中 A 是质量数,M 是以 amu 为单位的核质量. 用所涉及的每一个粒子的质量亏损 Δ 的值,来表示 β^- 和 β^+ 衰变以及反应 $M_i(m_i,m_f)M_f$ 的 Q 值. [提示: 见例题 8.4 和 8.5.]

8.25 一个质量为 m_i 的粒子,以动能 E_k (在实验室参照系中) 投射到一质量为 M_i、开始时在实验室中静止的核上. 试证明,(a)在质心参照系中,这系统的总动能等于 $E_kM_i/(M_i+m_i)$; (b) 对于反应 $M_i(m_i,m_f)M_f$,可利用的总能量等于 $Q+E_kM_i/(M_i+m_i)$; (c)在实验室参照系中,m_i 的阈动能 (当 Q 为负时)等于 $-Q\ (M_i+m_i)/M_i$. 假定这些粒子能够按非相对论性的方法处理.

8.26 对于下列光核反应

$$^{24}\mathrm{Mg}(\gamma,\mathrm{n})^{23}\mathrm{Mg}$$

确定光子的阈能. 母核素和子核素的静质量分别为 23.98504 和 22.99412 amu.

8.27 某一加速器能够把带一个电荷的粒子加速到 2 MeV,把带两个电

荷的粒子加速到4 MeV。试问：当用来自这台加速器的质子、氘核和α粒子轰击^{12}C时，可能观察到哪些反应？

8.28 当用0.70 MeV的质子轰击^{7}Li时，产生两个α粒子，每一个具有9 MeV的动能。(a) 计算这个反应的Q值。(b) 计算在实验室参照系中α粒子的总动能与入射质子的动能之差。

8.29 $^{27}_{13}Al$的静质量为26.98154 amu。试求下列反应中产出核的质量：

(a) $^{27}Al(n,\gamma)^{28}Al$, $Q=7.722$ MeV;

(b) $^{27}Al(p,\alpha)^{24}Mg$, $Q=1.594$ MeV;

(c) $^{27}Al(d,p)^{28}Al$, $Q=5.497$ MeV;

(d) $^{27}Al(d,\alpha)^{25}Mg$, $Q=6.693$ MeV。

8.30 试证明，核反应$M_i(m_i,m_r)M_r$的Q值由下式给出：

$$Q=E_r[1+(m_r/M_r)]-E_i[1-(m_i/M_i)],$$

上式中E_i是入射粒子的动能，E_r是在和入射粒子的方向成90°角的方向上观察到的那些m_r粒子的动能。

8.31 对于下列反应：(a) $^{14}N(\alpha,p)^{17}O$；(b) $^{16}O(n,\alpha)^{13}C$，求在实验室参照系中入射粒子的阈能，假定靶核是静止的。

8.32 用2.0 MeV的氘核束轰击一个天然硅的样品。(a) 写出所有可能的反应，在这些反应中，被放出的粒子或者是一个质子，或者是一个α粒子。(b) 在每一种情况下，求出在质心参照系中被放出的粒子的动能，以及它在质心参照系中的最大和最小动能。

8.33 在较低的能量（热能）下，许多物质的中子俘获截面与中子速度成反比。这叫做$1/v$定律。试问：热中子截面的对数对轰击中子的动能的关系曲线，呈何形状？

8.34 已知^{197}Au对中子的俘获截面遵从$1/v$定律(见习题8.33)，而且它对热中子(0.025 eV)的俘获截面为99靶，试求^{197}Au对1.0 eV中子的吸收截面。多厚的金箔能吸收一束1.0 eV中子的20%。

8.35 一片钽箔，厚度为0.02 cm，密度为$1.66\times10^{4}kg\cdot m^{-3}$，放在通量为$10^{16}$中子$\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}$的热中子束中辐照2小时。由于反应$^{181}Ta(n,\gamma)^{182}Ta$而形成$^{182}Ta$核，其半衰期为114天。刚辐照完毕之后，钽箔的放射性强度为

1.23×10^{7} 蜕变 $\cdot s^{-1}\cdot cm^{-2}$. 试求：(a) 所形成的^{182}Ta核的数目，(b) 产生^{182}Ta 的(n,γ)反应的截面.

8.36 用一块含硼钢片作为一核反应堆的控制棒，这块钢片厚1.59mm，含2%的硼（按重量计）. 铁和硼对高能中子的吸收截面分别为2.5 靶和755靶. (a) 试求在这含硼钢片中，这些元素中的每一种的宏观吸收截面. (b) 一中子束通过这块钢片时被吸收了百分之几？(c) 如果硼的含量增加到3%，试计算这钢片的宏观截面. (硼的密度为2.5×10^{3} kg·m^{-3}，钢的密度为7.9×10^{3} kg $\cdot$ m^{-3}.)

8.37 一束 370 keV 中子投射在一片 0.1 mm 厚的铝箔上. 已知铝对这种能量的中子的俘获截面为 3 mb(毫靶)，见图 8-14(b)，试确定被俘获中子所占的分数. 铝的密度为 2.7×10^{3} kg $\cdot$ m^{-3}.

8.38 对于能量约为45 keV 的中子束，重作习题 8.37. 图 8-14(b) 示出，俘获截面在 45 keV 处有一约为 18 mb 的峰值.

8.39 ^{10}B 对热中子的俘获截面约为 4000 b. 需用多厚的一层 ^{10}B 才能吸收入射热中子束的 99%？(硼的密度为 2.5×10^{3} kg $\cdot$ m^{-3}.)

8.40 通过分析 ^{8}Li 的所有可能的分裂方式(例如 ^{8}Li$\rightarrow$d+α，等等)，证明 ^{8}Li 是稳定的，不发生裂变. 类似地，证明 ^{5}Li 和 ^{5}He 是不稳定的，要发生裂变.

8.41 在^{235}U 光致裂变为 ^{90}Kr、^{142}Ba 和三个中子的过程中，试根据质量差，计算放出的总能量. 试将这个能量同两个带电碎片（假定当裂变发生时它们恰好接触)的初始库仑推斥能加以比较.

8.42 试计算把一个 ^{4}He 核分裂成：(a) ^{3}He和 p，(b) ^{3}He 和 n，所需的能量. 根据核力的性质，说明这些能量之间的差别.

8.43 证明，在铀裂变中放出的能量(每个原子 185 MeV)相当于 8.3×10^{13} J $\cdot$ kg^{-1}. 要产生 1 MW 的功率，铀裂变的速率应该多大？假定 1 kg 铀连续地产生 1 MW 的功率，需要多长时间才能用完？

8.44 可以证明，如果 $a_2A/a_3Z^2\approx25\,A/Z^2$小于 1，式中 a_2 和 a_3 是外策克公式[方程(7.11)]中的系数，则将发生自发裂变. 对于^{132}Xe、^{142}Ce、^{200}Hg、^{235}U 和 ^{255}Fm，试计算这个比值.

8.45 当一个中子被下列核之一俘获时，试计算所产生的核的激发能. ^{232}Th、^{233}Th、^{233}U、^{234}U、^{238}Pu 和^{240}Pu. 我们预期热中子会使这些核中的哪几

个发生裂变？

8.46 (a) 氘等离子体的平均温度必须有多高，才会发生聚变？[提示：通过计算两个氘核处在核力作用范围($\sim 10^{-15}$m)内时，它们之间的库仑推斥能，我们能够估计这个温度]. (b)计算两个氘核聚变成一个 α 粒子时放出的能量.

8.47 在聚变过程 $3\ {}^4He \rightarrow {}^{12}C$ 中放出多少能量？ 在星球中核合成的第二阶段中发生这个过程. 试确定，在一每秒有 5×10^5kg 的 ^{4}He 聚变为 ^{12}C 的星球中，这个过程所产生的功率.

8.48 氮循环是一个类似于方程 (8.35) 所表示的碳循环的聚变过程. 它以一个 ^{14}N 核俘获一个光子开始. 经过相继的反应之后 (在这些反应中涉及核素 ^{15}O、^{15}N、^{16}O、^{17}F 和 ^{17}O)，^{14}N 又再生，结果是 4 个质子聚变成为一个 α 粒子. (a) 详细写出氮循环的各个步骤. (b) 在氮循环中放出的总能量是多少？

8.49 试证明，如果要说明太阳产生的能量，它的质量必须以 4.6×10^9 kg·s^{-1} 的速率减少. 试问：需经过多长时间，太阳的质量才能减少 1%？(太阳的质量$=1.98\times 10^{30}$kg.)

8.50 由于太阳的质量通过辐射而损失，一年的时间增加 1 秒需要经过多长时间？ (见前一习题.)我们知道，行星绕太阳运行的周期的平方与太阳的质量成反比.

8.51 假定太阳中的氢聚变为氦的速率，自开始以来就保持一样，试证明，太阳的年龄必定约为 2×10^{10}年. 根据其他计算方法估算的太阳年龄，约为 10^{11}年.

第九章　基本粒子

9.1 引　　论

我们将简要地分析一下组成所有物质的建筑砌块，以此来结束我们关于物质结构的讨论．这些建筑砌块就是基本粒子，我们曾几次提到过它们．迄今，在本书中我们已遇到下列一些粒子：质子、中子、电子、正电子和中微子．在这个表中还可以加上光子，它也被认为是一基本粒子．看来，说明原子和核的结构所需要的仅仅是前三种粒子．对这个目的来说，正电子看来是不必要的；然而，正电子的存在，证实相对论性的和量子的概念应用于基本粒子领域时的有效性．（这需要超过本书水平的数学分析．）显然，需要有中微子才能满足三条基本定律：能量、动量和角动量守恒定律．而光子是带电粒子之间的电磁相互作用的载体．就是说，两个电荷的电磁相互作用被描述为交换光子（见第 1.6 节）．

我们可以预期有更多的基本粒子存在吗？按照类似的推理，我们可以预期质子和中子之间的强相互作用也需要一种载体粒子，我们可以称之为 π 介子．两个质量之间的引力相互作用，应该需要另一种载体粒子，我们称之为引力子．同样地，弱相互作用应该与一种称为 W 粒子的载体粒子相联系．的确，介子已在宇宙线中观察到，并且在高能加速器中大量地产生，但是，关于引力子和W粒子，尚未找到实验证据．

在最近 30 年里，观察到许多其他粒子（有时是预测的，有时是未意料到的）．其中一些粒子的行为似乎颇为奇异，尚未找到它们存在的原因．已鉴定 30 多种比较稳定的粒子（平均寿命 $>10^{-10}$s）．此外，还鉴定了约 50 种极短寿命的粒子（平均寿命 $<10^{-21}$s），这些

粒子有时叫做共振．这些发现之所以成为可能，是由于建造了很高能量的加速器，因而能产生具有几 GeV 能量的粒子，也由于观察粒子的方法的改进．这些方法包括云室、气泡室、火花室和照相乳胶(在所有这些方法中，带电粒子都留下可见的径迹)，还包括各种类型的探测器（例如盖革-弥勒计数器、闪烁计数器和切伦科夫计数器）以及相当复杂的电子线路．在这里我们将不讨论这些实验方法；不过，在附录 II 中将描述某些探测粒子的设备．

由于基本粒子理论的数学上的复杂性远超过在第二章中讲述的量子力学的初等导论，我们下面对这个问题的讨论主要地是定性的和描述性的．

9.2 粒子系谱

表 9-1 中列出已知的(约在 1967 年)粒子(不包括共振)，而且列出它们的一些性质．图 9-1 中示出发现这些粒子的时间表．用来鉴定这些粒子的三个基本的物理量，是质量、电荷和自旋；以后还要给出另外一些鉴定的性质．根据它们的质量和主要的相互作用，基本粒子分成四族：(a) 无质量的玻色子，(b)轻子，即轻粒子，(c) 介子，即中间质量的粒子，(d) 重子，即重粒子．(加于表 9-1 中的粒子上的名称玻色子和费密子，将在第十三章中说明．不过在这里可以预先说明，费密子遵从不相容原理，而玻色子则不遵从．)重子和介子受所有四种相互作用，即强相互作用、电磁相互作用、弱相互作用和引力相互作用．轻子对强相互作用不敏感，光子与电磁相互作用相联系，引力子与引力相互作用相联系．

关于基本粒子的许多令人困惑的、没有解决的问题之一，是粒子的质量似乎不显示出任何规律性．另一方面，粒子或者不带电，或者具有电荷 $\pm e$，这个事实必定与电荷守恒定律有密切关系．类似地，所有的费密子都具有自旋 $\frac{1}{2}$(但 Ω^- 除外，它似乎具有自旋

表 9-1 基 本 粒 子

粒 子	符号	静质量 (以 m_e 为单位)	静能 MeV	电荷 (以 e 为单位)	自旋 (以 $\hbar$ 为单位)	反粒子
无质量的玻色子						
引力子(?)	g	0	0	0	2	g
光子	γ	0	0	0	1	γ
轻子(费密子)						
中微子	ν	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$\bar{\nu}$
电子	e^-	1	0.511	-1	$\frac{1}{2}$	e^+
μ 子	μ	206.8	105.7	-1	$\frac{1}{2}$	μ^+
介子(玻色子)						
π 介子	π^+	273.9	140	$+1$	0	π^-
	π^0	264.2	135	0	0	π^0
K 介子	K^+	966.7	494	$+1$	0	$\bar{K}^-$
	K^0	974.6	498	0	0	$\bar{K}^0$
η 介子	η^0	1074	549	0	0	η^0
重子(费密子)						
核子						
质子	p^+	1836.2	938.3	$+1$	$\frac{1}{2}$	$\bar{p}^-$
中子	n^0	1838.7	939.6	0	$\frac{1}{2}$	$\bar{n}^0$
超子						
Λ 超子	Λ^0	2184	1116	0	$\frac{1}{2}$	$\bar{\Lambda}^0$
Σ 超子	Σ^+	2327	1189	$+1$	$\frac{1}{2}$	$\bar{\Sigma}^-$
	Σ^0	2333	1192	0	$\frac{1}{2}$	$\bar{\Sigma}^0$
	Σ^-	2342	1197	-1	$\frac{1}{2}$	$\bar{\Sigma}^+$
Ξ 超子	Ξ^0	2573	1315	0	$\frac{1}{2}$	$\bar{\Xi}^0$
	Ξ^-	2585	1321	-1	$\frac{1}{2}$	$\bar{\Xi}^+$
Ω 超子	Ω^-	3276	1674	-1	$\frac{3}{2}$	$\bar{\Omega}^+$

$\frac{3}{2}$),所有的玻色子都具有零(介子)或整数(光子)自旋. 而且,大部分粒子具有磁偶极矩.

光子的自旋是从下述事实推论得出的:涉及粒子、核、原子或分子发射或吸收光子的所有辐射跃迁,如果其初态和末态的总角动量都等于零,则这些跃迁是严格地禁戒的. 这表明,光子带有若

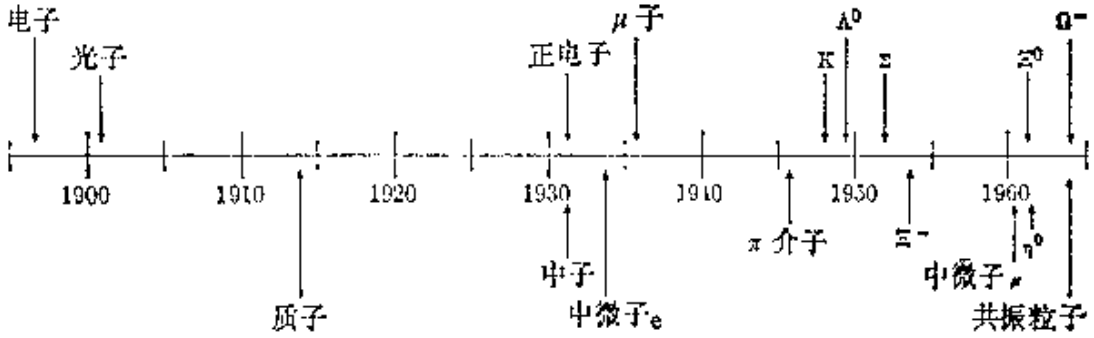


图 9-1 实验发现基本粒子的时间表．一些粒子是在实验观察之前，根据理论预言的，而另一些则是出乎意外地观察到的．

于内禀的角动量，即自旋．更详细的分析(此处略去不讲)表明，光子的自旋等于1，因为光子是和一个矢量场相联系的，这个矢量场就是电磁场．由于光子的静质量等于零，可以证明，光子的自旋能够或者平行于($m_s=+1$)或者反平行于($m_s=-1$)光子的动量，但决不会垂直于($m_s=0$)光子的动量．第一种情况对应于左旋圆偏振辐射，第二种情况对应于右旋圆偏振辐射．这个结果等效于下述说法：一平面波的电磁场垂直于传播方向．

9.3 粒子和反粒子

对于每一个粒子，都有一个连属的反粒子．表 9-1 最后一栏中列出的就是反粒子．反粒子的记号与粒子的记号相同，不过在上面加一短横线．(为简单起见，有时省去短横线．)反粒子的质量和自旋与粒子的相同，但它们的电磁性质，例如电荷和磁矩，则相反(以后将要讲到的其他性质也相反)．四种粒子(光子、引力子、π^0和η^0介子)是它们自身的反粒子．反粒子的存在，是相对论和量子力学的要求．狄喇克预言了反粒子的存在，后来才在实验中观察到它们．在某些情况下，反粒子在实验方面尚未得到鉴定，但在理论上假定它们的存在．在图 9-2 中，将粒子和反粒子按比较对

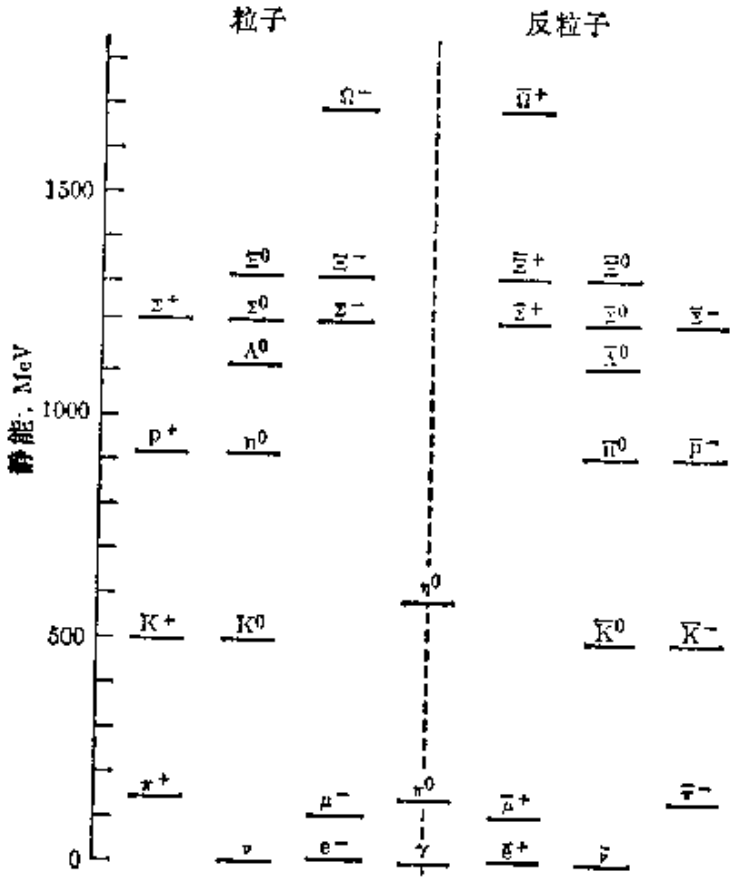


图 9-2　粒子和反粒子，按照它们的静能和电荷加以排列。

称的方式加以排列。观察到的第一个反粒子，是正电子。1933年，美国物理学家安德森用云室分析宇宙射线时，观察到正电子。1955 年，加利福尼亚大学的一个小组第一次观察到反质子。不久之后，又观察到反中子。

在中微子的情况下，有一个重要性质把粒子和反粒子区别开来，这个性质是它们的静质量等于零这一事实的结果(也由于宇称不守恒，见第 9.6 节)。一个中微子的自旋永远指向与其动量的方向(即它运动的方向)相反的方向，而在反中微子的情况下，动量和自旋的方向则相同(图9-3)。称中微子具有负螺旋性(记作$\mathscr{H}$)，等于-1，而称反中微子具有正螺旋性，等于$+1$。这个性质是通过分析 π 介子和 μ 子的衰变，以及 β 衰变而发现的(见第 9.4 节)。

对于自旋为$\frac{1}{2}$、静质量不为零的其他粒子(例如电子),粒子和反粒子都可以不加区别地或者具有正的,或者具有负的螺旋性;即$\mathscr{H}=\pm 1$.

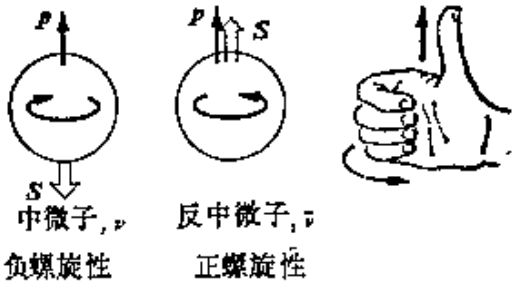


图 9-3 中微子和反中微子具有相反的螺旋性.

一个粒子与其反粒子能够结合而彼此消失,即湮灭.它们的总能量,包括它们的静能,以其他粒子的形式重新出现.在这过程中,必须满足几个守恒定律.例如,电子e^-及其反粒子正电子e^+,可以湮没而发射光子,这个过程叫做电子偶湮没.如果它们的自旋是相反的,而且它们的相对轨道角动量等于零,则这过程为

$$e^- + e^+ \to 2\gamma . \tag{9.1}$$

发射两个光子的原因,在于使能量和动量守恒.如果电子和正电子在实验中是静止的(在这情况下,实验室与质心参照系重合),则可用的总能量为$2m_ec^2=1.022\ \mathrm{MeV}$,而总动量为零.如果发射一个能量为$E_\gamma=2m_ec^2$的光子,则它将带有动量$p_\gamma=E_\gamma/c=2m_ec$,而这将违背动量守恒原理,因为初动量为零.为了使能量和动量守恒,必须沿两个相反的方向发射两个相等的光子.这样,每个光子的能量必须等于$m_ec^2=0.511\ \mathrm{MeV}$.当$\beta^+$放射性核发出的正电子通过物质时,就观察到具有这种能量的光子.角动量也必须守恒,而且,如果电子和正电子的自旋具有相反的方向,则两个光子也必须具有方向相反的自旋,这要求两个光子具有相同的圆偏振(或必须沿垂直方向偏振).当电子或者正电子(或者两者)不是静止在实验室中时,可以利用能量和动量守恒定律来进行计算,求出在实验室系统中光子的能量和动量.注意,在方程(9.1)中,电荷也是守恒的.

质子-反质子湮没是一个更复杂的过程，涉及若干个粒子（其中大多数是 π 介子）的产生。图 9-4 中示出一个这种湮没（它发生在一个气泡室中）的情况，它对应于下列过程：

$$p^+ + \bar{p}^- \rightarrow 4\pi^+ + 4\pi^- + x\pi^0. \qquad (9.2)$$

入射的反质子与气泡室气体中的一个质子一起湮没。如果电荷守恒，则正、负 π 介子的数目必须相同。产生的 π^0 介子的数目很难确定，因为它们没有在气泡室中留下任何径迹。所产生的粒子的总数，取决于资用的能量。

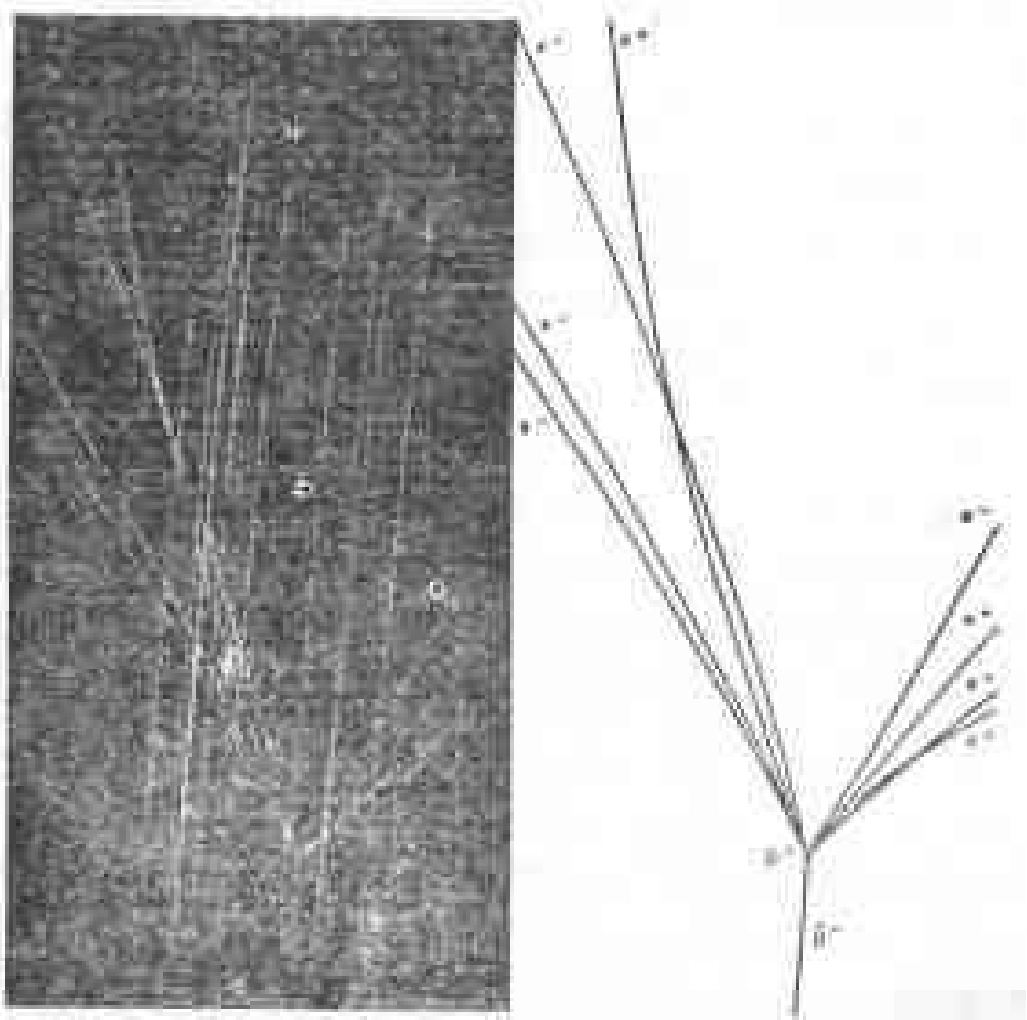


图 9-4 质子-反质子湮没。

相反地，一个粒子及其反粒子可以同时产生。图 9-5 中示出一个光子从云室左边进入时产生的一个电子-正电子偶；即

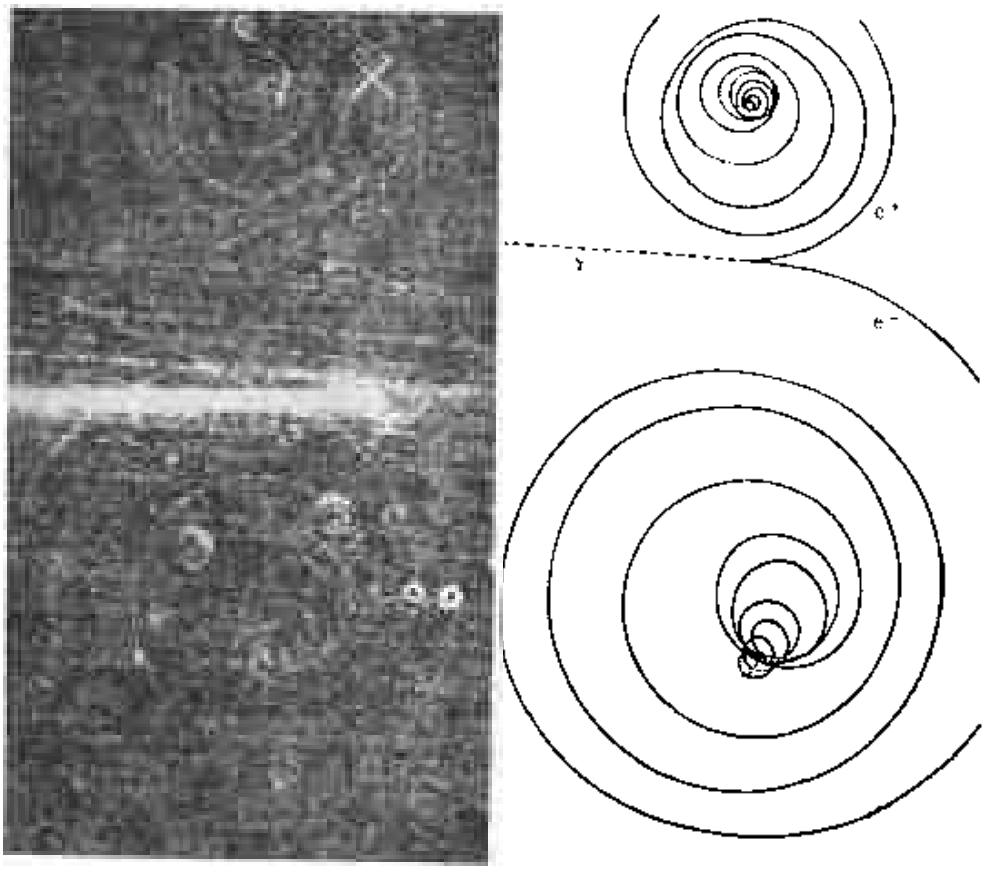


图 9-5　电子-正电子偶的产生.

$$\gamma \rightarrow e^- + e^+. \tag{9.3}$$

图中看不出光子的径迹. 显然，要想产生一个电子偶，光子的能量至少必须等于 $2m_ec^2 = 1.022$ MeV. 为了使方程 (9.3) 中的能量和动量守恒，这个过程必须在一个原子核的附近发生；这个核，由于它同这个系统之间的电磁相互作用，将会吸收能量和动量守恒所要求的那部分能量和动量. 由于这个原因，在高原子序数的材料中(例如铅)，电子偶的产生比较强，因为这些材料与电子-正电子偶之间的电磁相互作用较强. 电子偶的产生，是各种材料吸收高能光子的主要过程之一. (在低能量下，主要的过程是光电效应，而在 0.1 MeV 和 1 MeV 之间的能量，则是康普顿效应，见第 1.9 节和图 1-19.)

类似地，在按下列方式进行的高能质子-质子碰撞中，能够产

生质子-反质子偶：

$$p^+ + p^+ \longrightarrow p^+ + p^+ + p^+ + \overline{p^-} \qquad (9.4)$$

(这不是在质子-质子碰撞中能够发生的唯一的过程)。加利福尼亚大学小组在他们发现反质子的实验中，曾利用这个过程(见例题9.2)。为了使过程(9.4)能够发生，入射质子的阈动能(如果靶质子是静止的)至少必须为5.64 GeV(关于此值的计算，参看例题9.3)。

我们的银河系似乎主要地是由粒子组成的(而不是粒子与反粒子的均匀混合物组成的)，这使它能够保持稳定，而不致湮没。但是，没有任何理由排除其他星系可能主要地是由反粒子所组成这种可能性；不过，尚无肯定的证据支持这个假定。无论如何，推测一下，当一个星系与一个反星系相碰撞时会发生什么情况，那是很有意义的。天体物理学家曾提出下述想法：在遥远的星系中观察到的某些爆炸，可能是灾变性的物质-反物质的湮没所引起的。

例题 9.1 电子偶素是由一个电子和一个正电子组成的系统，电子和正电子绕它们的质心而旋转，类似于氢的电子-质子系统。试对它进行讨论。

解 当一个正电子和一个电子彼此相距很近时，它们可能形成一个稳定的系统，它的定态可以按照第3.2节中讨论氢的定态时的方式进行计算。回顾一下方程(3.7)，我们注意到，在电子偶素的情况下，两个粒子具有相同的质量；即 $m_e = M$，因而对应的里德伯常数为 $R' = \frac{1}{2}R$。当我们把这个值引入方程(3.5)中($Z=1$)时，得到电子偶素的定态能级为

$$E_n = -\frac{Rh}{2n^2} = -\frac{6.8}{n^2}\text{eV}.$$

由于必须引入相对论性修正，所以实际能级的表达式要更复杂一些。由于电子偶按照方程(9.1)湮灭的可能性，电子偶素具有瞬变寿命。如果正电子-电子偶运动时的轨道角动量为零(如在1s基态中)，而且它们的自旋是反平行的(单态 ^1S)，则它们最后将湮灭而成为两个光子，这两个光子或者是沿相同指

向圆偏振的，或者是在垂直平面内线偏振的，如前面所述．单态的半衰期为 1.2×10^{-10}秒．如果它们的自旋平行(三重态，^3S)，则角动量守恒和与这系统的对称性有关的、某些附加的选择定则，禁止它衰变为两个光子．因此，正电子-电子偶湮没成三个光子．在每一种情况下，光子的能量加起来都必须等于 1.022 MeV，这是两个湮没粒子的总静能．三重态的半衰期为 1.4×10^{-7} 秒．1951 年，马丁·德意志(Martin Deutsch)证实了电子偶素的存在．当一束正电子通过一气体运动时，一定数目的正电子在湮没之前形成电子偶素．形成单态或三重态的电子偶素的几率之比为 1:3．由于三重态电子偶素的寿命要长得多，它能够与气体的分子或原子发生化学反应．这样，曾观察到电子偶素的卤化物．这些"化合物"使电子偶素的寿命缩短，因为正电子可能和原子或分子的具有相反自旋的另一个电子一起湮没．目前正在电子偶素的"化学"方面进行着积极的研究．

例题 9.2 反质子实验．

解 基本粒子物理学的最有趣的实验之一，也许就是导致反质子的发现的实验．这个实验的目的是探测具有电荷-e和质量 m_p 的粒子．用加利福尼亚大学的高能质子同步稳相加速器加速到 6.2 GeV 的质子，轰击一适当的靶，这引起几种涉及 K、π、μ 以及一些 p-粒子的反应．偏转磁铁 M_1 只选择负粒子，这些负粒子被容许通过屏蔽体上的一个孔(图 9-6)．图9-6 中的各个 S 代表闪烁探测器，各个 C 代表切伦科夫探测器．

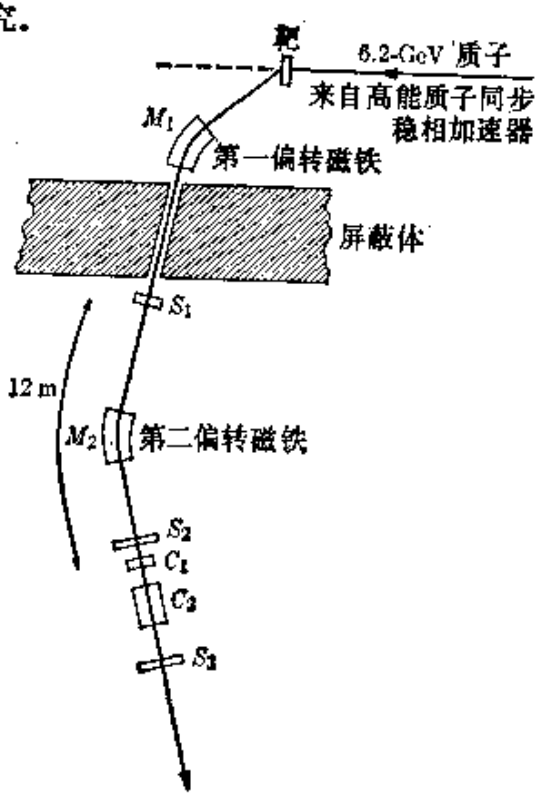


图 9-6 观察反质子的实验装置．

制作这些仪器时，使它们仅对于某一能量范围内的粒子才是灵敏的(见附录 VI)．在 S_1 和 S_2 之间放置第二个偏转磁铁 M_2，它起着动量选择器的作用．因为路径的半径由探测器的位置所规定，所以只有动量 $p=e\mathscr{B}r$ 的粒子

才被适当地偏转到 S_2. 因为这具有某些实验上的优点，选择磁场对应于动量 $p=1.19\ \mathrm{GeV}/c$，此值稍小于大多数反质子被产生时的动量($1.75\ \mathrm{GeV}/c$)。

许多带负电的粒子(K^-、π^-、μ^-)和少数反质子(估计其比例为40000个其他粒子对一个反质子)通过磁铁 M_2. 为了鉴定反质子，必须确定粒子的速度. 一个具有动量 $p=1.19\ \mathrm{GeV}/c$ 的反质子的速度为 $0.78\,c$，而一个具有同样动量的 π 介子的速度为 $0.99\,c$. 放置闪烁探测器 S_1 和 S_2，使之相距 12 m；具有这些动量的一个反质子和一个 π 介子从 S_1 到 S_2 所需的时间分别为 5.1×10^{-8}s 和 4.0×10^{-8}s. 这样，S_1 和 S_2 被放置在延迟符合的状态，只有当 S_1 和 S_2 发出相隔的时间间隔为 5.1×10^{-8}s 的脉冲时，它们才输出信号. 因此，这种延迟符合的观察可以看作是一个反质子通过的指示. 然而，介子背景如此之重，还必须特别注意消除两个不同介子以 5.1×10^{-8}s 的延迟通过 S_1 和 S_2 时所引起的偶然的符合. 使切伦科夫探测器 C_1 仅对速度大于 $0.80\,c$ 的粒子才是灵敏的，而使 C_2 仅对速度在 $0.75\,c$ 和 $0.78\,c$ 之间的粒子才是灵敏的. 反质子，当它们到达切伦科夫探测器时，其速度已被减慢到约为 $0.76\,c$. 因此，C_1 对反质子是不灵敏的，而对介子则是灵敏的，对于 C_2，情况则相反. 因此，为了防止乱真计数，使探测器 C_1 与来自 S_1 和 S_2 的信号反符合地连接，而使 C_2 与来自 S_1 和 S_2 的信号符合地连接. 就是说，只有当 (a) S_1 和 S_2 记录了延迟 5.1×10^{-8}s 的脉冲，(b) C_1 不记录脉冲，(c) C_2 记录一脉冲时，实验者才知道有一个反质子通过了这个系统. 作为附加的检验，改变 M_2 的磁场，因而仅当磁场的值对应于预定的反质子飞行时间时，才会接收到脉冲. 这个实验(是在 1955 年由 Chamberlain, Segré, Weigand 和 Ypsilantis 完成的)是高度成功的，证实了反质子的存在.

9.4 粒子的不稳定性

前一节中讨论过的产生和湮没过程，以及第 8.4 节中讨论过的 β 衰变过程，是基本粒子的一个更普遍的性质，即它们的不稳定性的表现. 换句话说，给定适当的条件，基本粒子能够由于它们的相互作用而转变为其他粒子. 我们即将说明适当的条件指的是什么. 不稳定的粒子发生自发衰变，具有明确的半衰期. 表 9-2 中列出不稳定粒子的衰变方式和半衰期. 在衰变方式不只一种

的情况下，还给出每一种方式的相对几率．在某些衰变中标出反中微子；这样做，是根据一个守恒定律(轻子守恒)，这个定律将在第 9.5 节中讨论．注意，只有四种粒子(以及它们的反粒子)是稳定的，不自发衰变：光子、中微子、电子和质子．在所有不稳定粒子当中，半衰期最长的是中子．这可以说明为什么物质是由电子、质子和中子组成的．注意，介子的半衰期约为 10^{-8} s(π^0和η^0 除外)，而重子的半衰期约为 10^{-10}s．

自发衰变所必需的一个条件(这个条件是能量守恒所要求的)是，母粒子的静质量大于子粒子的静质量之和．除能量之外，动量和角动量也被假定是守恒的．在分析基本粒子的衰变时，我们利用这个假定作为指导原则．

负 μ 子是第一个被观察到的不稳定粒子(见图 9-1)．它是在 1937 年在宇宙射线中发现的．μ 子的衰变总是导致一个电子的出现．这些电子具有连续的能谱，类似于 β 衰变的能谱(图 8-11)，最大动能约为 53 MeV．根据这两个事实，我们推断 μ 子衰变不会是一个二体过程，除电子之外，至少还必须产生两个中性粒子．由于电子的最大能量比它的静能 (0.5 MeV) 大很多，所以电子的最大动量为

$$p_{max}\approx E_{max}/c=53\ \mathrm{MeV}/c.$$

当两个中性粒子都沿与电子的方向相反的方向发射时，出现这个最大动量，因而这两个粒子必然带有总动量 53 MeV/c．如果这些粒子是中微子，则它们的总能量为 53 MeV．因此，在 μ 子衰变中放出的总能量约为 106 MeV，这实际上就是 μ 子的静能(表 9-1)．已经独立地测出 μ 子的自旋为$\frac{1}{2}$；这样，角动量守恒定律是禁止一个 μ 子衰变为一个电子和一个中微子$\left(\text{二者的自旋均为}\frac{1}{2}\right)$的另一个因素．然而，这个定律可以允许 μ 子衰变为一个电子和

表 9-2 粒子衰变方式*

粒子		衰变方式	相对几率，%	半衰期，s
	光子	稳定的		
轻子	中微子	稳定的		
	电子	稳定的		
	μ 子	$\mu^- \to e^- + \nu + \bar{\nu}$		1.52×10^{-6}
介子	π 介子	$\pi^+ \to \mu^+ + \nu$	100	1.80×10^{-8}
		$\to e^+ + \nu$	$\sim10^{-4}$	
		$\pi^0 \to \gamma + \gamma$	99	6×10^{-17}
		$\to \gamma + e^+ + e^-$	1	
	K 介子	$K^+ \to \mu^+ + \nu$	63	8.56×10^{-9}
		$\to \pi^+ + \pi^0$	21	
		$\to 2\pi^+ + \pi^-$	5.6	
		$\to \pi^0 + e^+ + \nu$	4.8	
		$\to \pi^0 + \mu^+ + \nu$	3.4	
		$\to \pi^+ + 2\pi^0$	1.7	
		$K^0 \to \pi^\pm + e^\mp + \nu$	18	4×10^{-8}
		$\to \pi^\pm + \mu^\mp + \nu$	14	
		$\to \pi^+ + \pi^- + \pi^0$	6.3	
		$\to 3\pi^0$	11.3	
		$K^0 \to \pi^+ + \pi^-$	35	6.0×10^{-11}
		$\to 2\pi^0$	15	
	η 介子	$\eta^0 \to \gamma + \gamma$	33	$<10^{-19}$
		$\to \pi^0 + \gamma + \gamma$	20	
		$\to 3\pi^0$	20	
		$\to \pi^\pm + \pi^- + \pi^0$	22	
		$\to \pi^+ + \pi^- + \gamma$	5	
重子	质子	稳定的		
	中子	$n^0 \to p^+ + e^- + \bar{\nu}$		7.0×10^{2}
	Λ 超子	$\Lambda^0 \to p^+ + \pi^-$	66	1.76×10^{-10}
		$\to n^0 + \pi^0$	34	

续表

粒子		衰变方式	相对几率,%	半衰期, s
重子	Σ超子	$\Sigma^+\to p^+ + \pi^0$ $\to n^0 + \pi^+$	53 47	5.6×10^{-11}
		$\Sigma^0\to \Lambda^0 + \gamma$		$<7\times10^{-16}$
		$\Sigma^-\to n^0 + \pi^-$		1.1×10^{-10}
	Ξ超子	$\Xi^0\to \Lambda^0 + \pi^0$		2.0×10^{-10}
		$\Xi^-\to \Lambda^0 + \pi^-$		1.2×10^{-10}
	Ω超子	$\Omega^-\to \Lambda^0 + K^-$ $\to \Xi^0 + \pi^-$	50 50	10^{-10}

* 为了得到反粒子的衰变，可把方程两边的所有粒子改变为反粒子。

两个中微子. 因此，我们可以有把握地假定，一个负 μ 子的衰变能够用表 9-2 中给出的衰变方式来表示.

下一个被观察到的粒子，是 π 介子. 它是 1946 年在受宇宙射线照射的特制照相乳胶（见附录 Ⅶ）中发现的，不久之后又用人工方法产生出来 （利用 Berkeley 的同步加速器中被加速的质子）. 1935 年，日本物理学家汤川秀树，为了说明核力的短作用范围(见第 9.8 节)，预言了这种粒子的存在. 由 π 介子衰变而产生的 μ 子一致地具有一固定的动能，约为 4.1 MeV，这表示 π 介子衰变是一个两体问题. 因此，我们可以假定，在 π 介子衰变中，除 μ 子之外，还在相反的方向上发射一个中微子. 由于具有上述动能的 μ 子的动量为 29.5 MeV/c，这也必然是中微子的动量. 于是中微子的能量为 29.5 MeV. 因此，在 π 介子衰变中放出的总能量为 105.7 MeV + 4.1 MeV + 29.5 MeV = 139.3 MeV，这个值与 π 介子的静能(140 MeV)近似地符合. 因此，我们可以假定 π 介子的衰变方式即为表 9-2 中给出的. 根据衰变 $\pi^+\to\mu^+ + \nu$，我们推断 π 介子的自旋不是 0，就是 1. 根据其他涉及 π 介子的过

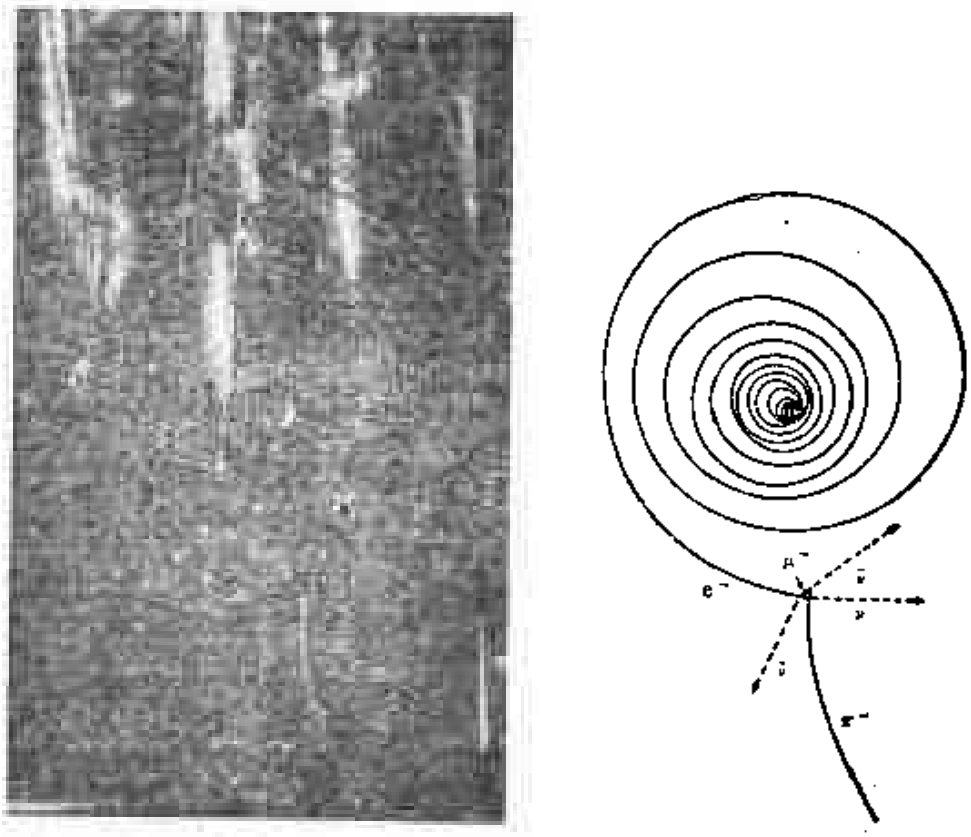


图 9-7　一个 π^- 介子衰变之后，接着发生 μ 子衰变。

程的分析，我们断定这个自旋为 0。图 9-7 表明 π 介子（在一气泡室中）衰变为一个 μ 子，然后 μ 子又衰变为一个电子。伴随的中微子没有留下任何径迹。这些双重事件的观察是很常见的。

类似地，图 9-8 中示出一个 K 介子在照相乳胶中衰变为三个 π 介子。这三个 π 介子的动量的分析表明，在这个过程中不发射中性粒子。这与动量和能量守恒定律一致。另一方面，图 9-9 示出一个 K 介子衰变为两个 π 介子，一个带电的和一个中性的。图 9-10 中示出一个更复杂的过程，在这个过程中，有一个初始的质子-反质子湮没，产生一系列粒子，这些粒子继续发生衰变。这整个过程可以表示为

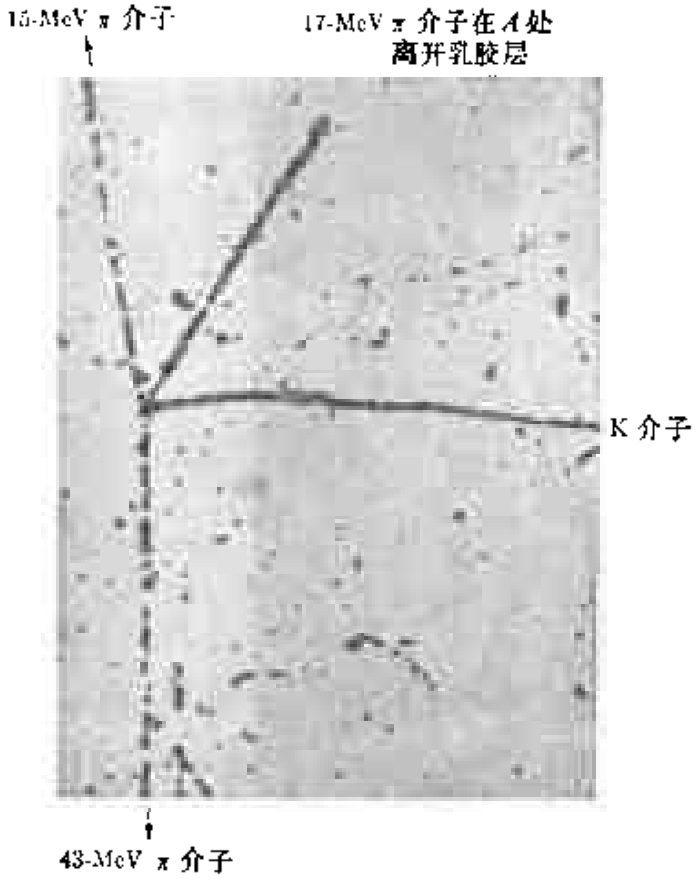


图 9-8　K 介子衰变为三个 π 介子(τ 方式)。

$$\begin{array}{l} p^+ + \bar{p}^- \to \bar{\Xi}^+ + \Xi^- \\ \qquad\qquad\quad \Xi^- \to \pi^- + \Lambda^0 \\ \qquad\quad \bar{\Xi}^+ \to \pi^+ + \bar{\Lambda}^0 \\ \qquad\qquad\quad \bar{\Lambda}^0 \to \pi^+ + \bar{p}^- \end{array} \tag{9.5}$$

这些过程中的每一个都已仔细地用能量和动量守恒定律加以检验。这种检验使我们能够鉴定那些不留下任何径迹的中性粒子。

一个给定粒子的不稳定性也由下述事实显示出来：在两个粒子的高能碰撞中，可产生若干个新的粒子。例如，在质子-质子碰撞中，可发生下列过程：

$$p^+ + p^+ \begin{cases} \to p^+ + p^+ + \pi^0 \\ \to p^+ + n + \pi^+ \end{cases} \tag{9.6}$$

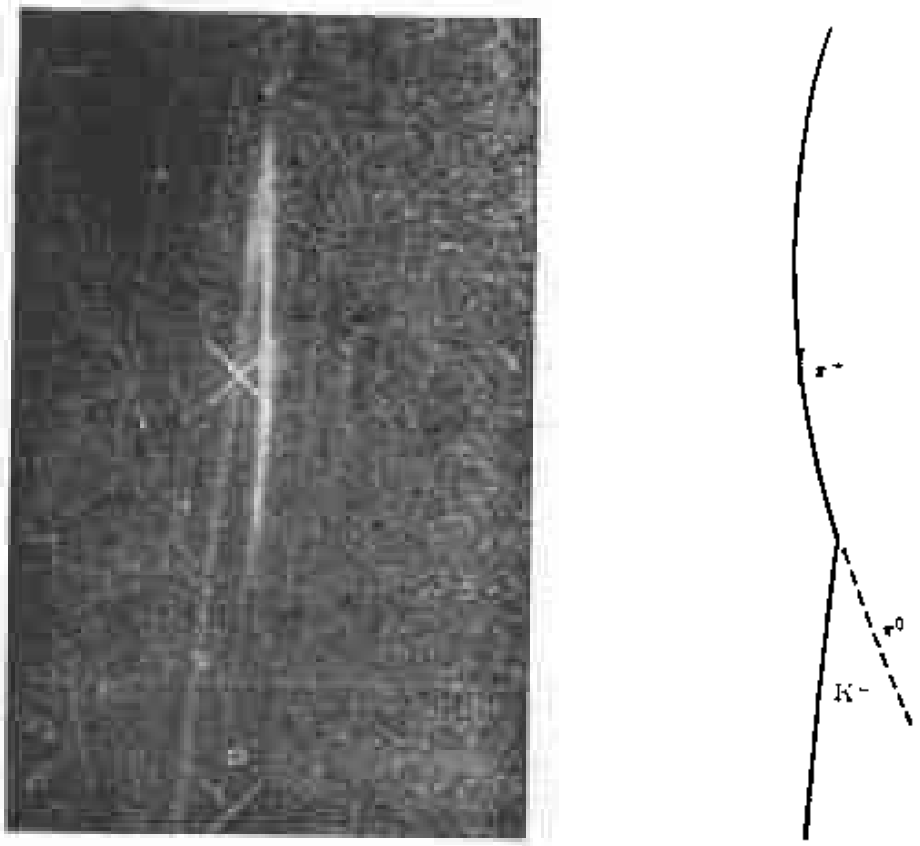


图 9-9　K介子衰变为两个 π 介子(θ 方式).

注意，在每一种情况下都产生一个 π 介子. 质子-质子碰撞是在实验室中大量产生 π 介子所使用的过程. 如果其中一个质子在实验中是静止的，则另一个粒子的能量的阈值约为 300 MeV（见例题 9.3）. 在更高的能量下，可能产生其他的粒子，例如一个质子-反质子偶.

图 9-11 中示出一个更复杂的过程，在这过程中，一个 K^- 和一个 p^+ 碰撞而产生若干个粒子，它们接着又发生衰变. 观察到的整个过程可以写作

$$\begin{array}{l} K^- + p^+ \to \Xi^- + K^0 + \pi^+ \\ \qquad\qquad\quad \big\vert \qquad\quad \big\vert \to \pi^+ + \pi^- \\ \qquad\qquad\quad \big\vert \to \pi^- + \Lambda^0 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \big\vert \to \pi^- + p^+ \end{array} \tag{9.7}$$

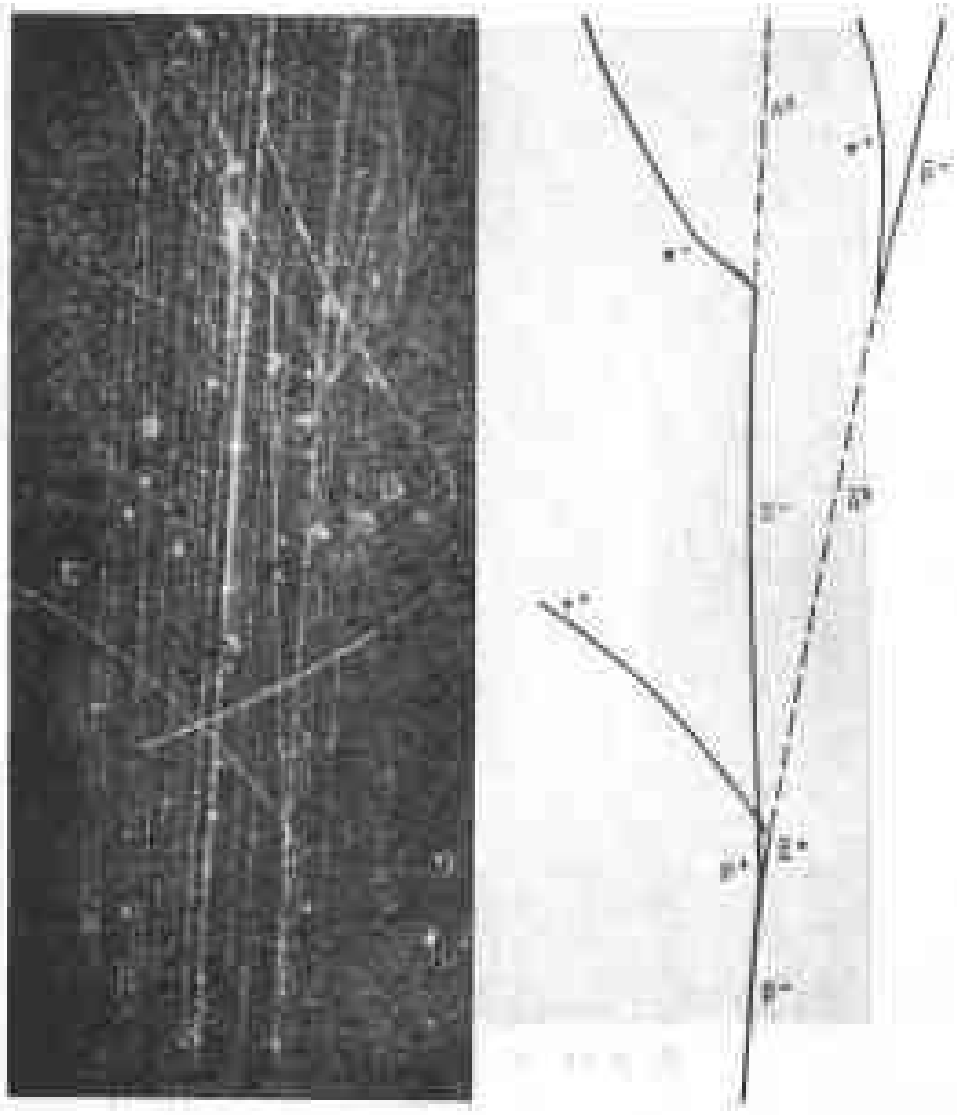


图 9-10　质子-反质子湮没所引发的事件.

因此，在高能量下，粒子之间的碰撞不是弹性的．不能再把这些粒子看作是弹性球；而在低能量下，弹性球则是一个有用的近似．

涉及基本粒子的许多过程曾在宇宙线中观察到．宇宙线是投射在地球上的粒子流(主要是质子)，这种粒子流是太阳和宇宙的其他部分中发生的核过程所产生的．当宇宙射线粒子与高层大气中的原子核相互作用时，它们引发一连串的反应．图 9-12 中示出一个这样的反应．这个过程一直继续到能量不足以产生新的粒子

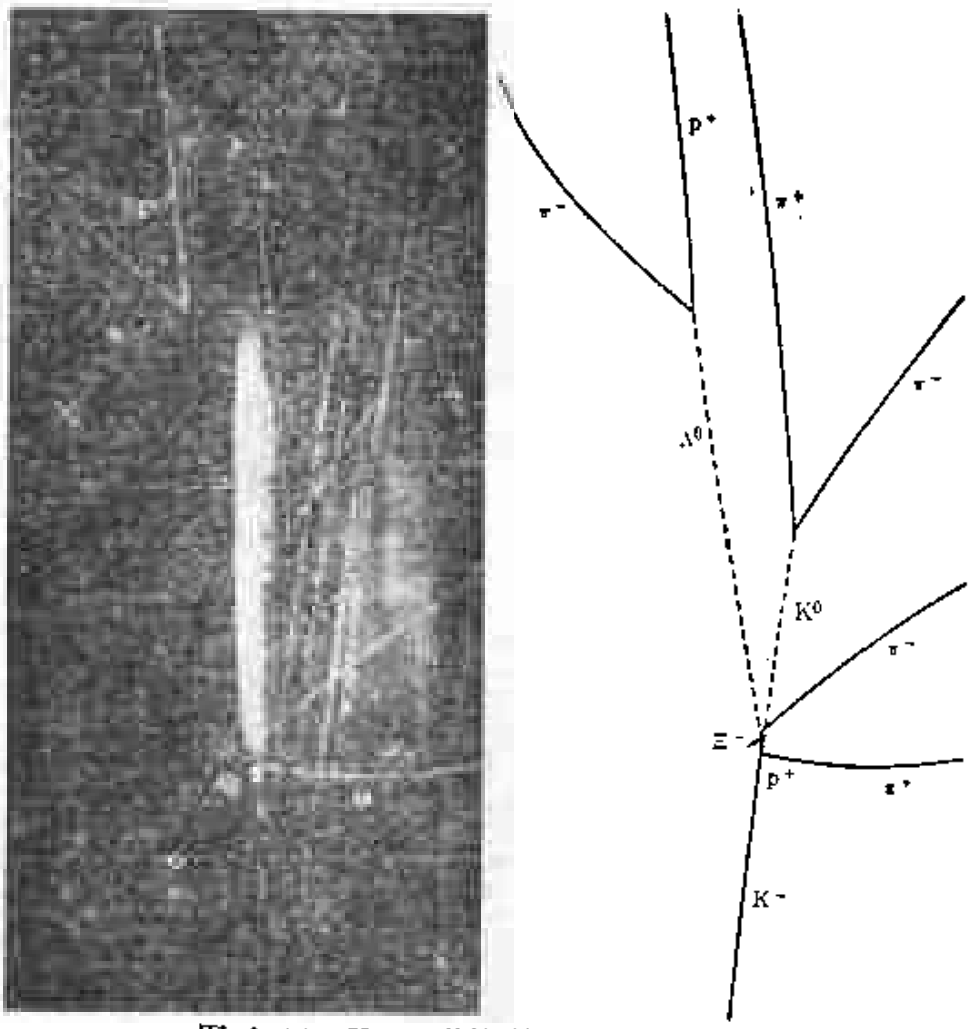


图 9-11 K^--p 碰撞所引发的事件。

时为止，这时只剩下稳定的粒子。

例题 9.3 在一个过程中，一个入射粒子与一个在实验室中静止的靶碰撞而产生若干个新的粒子。试计算此过程的阈能。

解：用 P_1 和 P_2 分别表示入射粒子和靶，而用 P_i 表示所产生的粒子。我们可以写出：

$$P_1+P_2\rightarrow\sum_i P_i$$

如果 P_1 在实验室参照系中的动量为 p，则它的总能量为 $c\sqrt{m_1^2c^2+p^2}$。由于 P_2 在实验室参照系中是静止的，所以它的总能量为 m_2c^2。因此，在实验室参照系中的总能量为

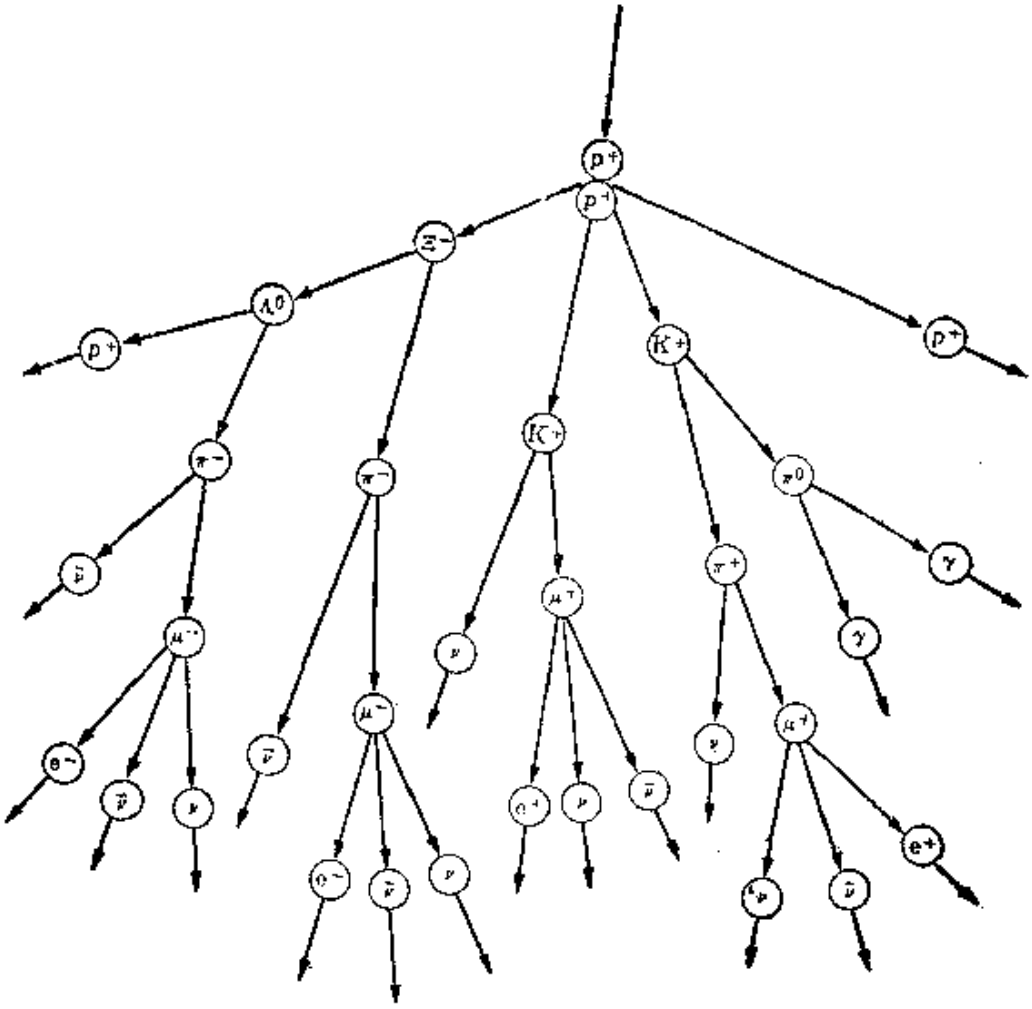


图 9-12　一个宇宙线质子同大气中的一个质子碰撞时所引发的事例.

$$E=c\sqrt{m_1^2c^2+p^2}+m_2c^2,$$

总动量为 p. 在质心参照系中，两个粒子的动量等于零，即 $p'=0$（见附录 I）. 我们用 E' 表示在质心参照系中这系统的总能量. 由于能量-动量关系，$E^2-c^2p^2$ 在洛伦兹变换（它把两个惯性参照系联系起来）下是不变的. 因此，记住 $p'=0$，我们有

$$E^2-c^2p^2=E'^2.$$

能量和动量守恒定律要求，当这过程发生之后，在质心参照系中产物的总能量仍为 E'，而总动量为零. 显然，这个过程所需要的最小能量，对应于这样一种情况，在这情况中所有产生的粒子在质心参照系中是静止的，因而在这样一个参照系中的总能量为 $E'=\sum_i m_ic^2$. 把这些值代入上面的方程

中，得到

$$m_1^2c^4+m_2^2c^4+2\,m_2c^3\sqrt{m_1^2c^2+p^2}=(\sum_i m_i)^2c^4.$$

但是，如果 E_k 是入射粒子在实验室参照系中的动能，则

$$c\sqrt{m_1^2c^2+p^2}=E_k+m_1c^2.$$

把上式代入前面的方程中，并消去公因子 c^2，得到

$$(m_1+m_2)^2c^2+2\,m_2E_k=(\sum_i m_i)^2c^2.$$

因此，

$$E_k=-QM/2\,m_2, \tag{9.8}$$

式中 $Q=(m_1+m_2-\sum_i m_i)c^2$，而 $M=m_1+m_2+\sum_i m_i$。方程(9.8)给出为了使一给定的过程能够发生，入射粒子必须具有的阈动能。如果 Q 为正，则不存在阈动能，初始粒子的静能足够产生终末粒子。我们将方程(9.8)应用于两个特殊的情况，以说明它的用途。

a) 在质子-质子碰撞中产生 π 介子的阈能。考虑一个中性 π 介子，我们有 $p^+ + p^+ \to p^+ + p^+ + \pi^0$。因此，

$$Q=-m_\pi c^2,\quad M=4\,m_p+m_\pi,\quad m_2=m_p,$$

结果得到

$$E_k=\frac{m_\pi c^2(4\,m_p+m_\pi)}{2\,m_p}=\left(2+\frac{m_\pi}{2\,m_p}\right)m_\pi c^2\approx 290\ \text{MeV}$$

对于一个带电的 π 介子，得到类似的结果。

b) 在质子-质子碰撞中产生反质子的阈能。现在这个过程是 $p^+ + p^+ \to p^+ + p^+ + \bar{p}^-$。所有的粒子都具有相同的质量 m_p。在这情况下，

$$m_2=m_p,\quad Q=-2\,m_pc^2,\quad M=6m_p,$$

于是得出阈能等于

$$E_k=(2\,m_pc^2)(6\,m_p)/2\,m_p=6\,m_pc^2=5.64\times 10^3\text{MeV}=5.64\ \text{GeV}.$$

例题 9.4. 确定 Λ^0 超子的磁矩。

解： 我们现在描述一个有趣的实验，它说明确定基本粒子的性质所使用的方法。我们指的是 Λ^0 超子磁矩的测定。这个方法与确定任何超子磁矩的方法类似，包括三个步骤：(a) 产生一个极化的 Λ^0 超子束，(b) 使这个极化束通过一强磁场，这磁场使磁矩的方向发生变化，(c) 测量磁矩的转角。

曾设计了几种实验来分析极化的 Λ^0 超子在磁场中的衰变。我们描述 1964 年在 CERN(欧洲核研究组织)完成的那个实验。来自 CERN 质子同步

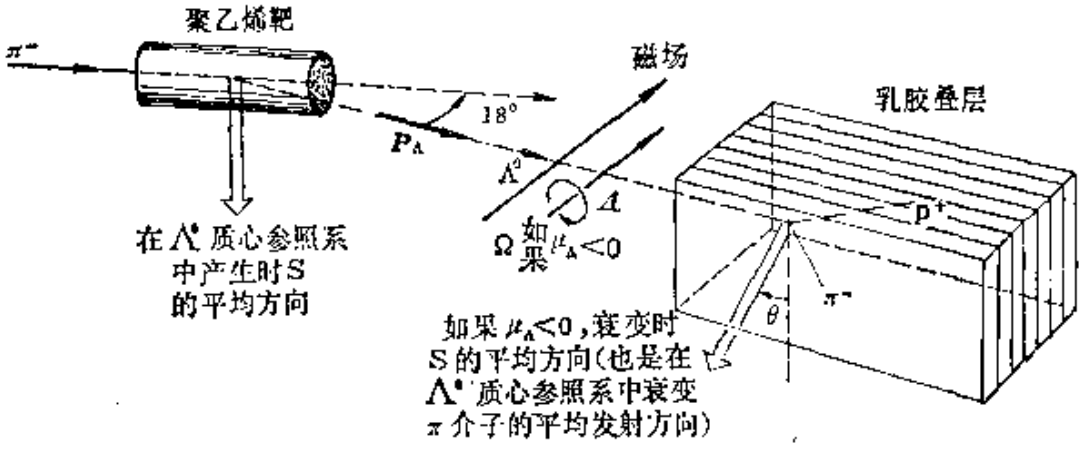


图 9-13　Λ^0磁矩实验的示意图.

加速器的一个负 π 介子束(其动量为 1.05 GeV/c) 投射在一聚乙烯靶上 (图 9-13),在这里发生反应 $\pi^- + p^+ \to \Lambda^0 + K^0$. 选取动量对应于反应截面达最大时的能量. 由于 π^- 粒子的能量接近于阈能,即 0.78 GeV (见方程 9.8), 所以,相对于实验室而言, Λ^0 和 K^0 主要在向前的方向上产生,因为它们在这过程的质心参照系中几乎是静止的.

Λ^0 是强极化的,其自旋 $\boldsymbol{S}$ 垂直于产生平面(即入射的 π^- 和产生的 Λ^0 的运动方向所决定的平面). 使在 13°和 23°之间(相对于入射方向的角) 产生的 Λ^0 粒子,通过垂直于 $\boldsymbol{p}_\Lambda$ 和 $\boldsymbol{S}$ 的、15 T 的强磁场.

根据方程(7.5), Λ^0 的磁矩应写作

$$\boldsymbol{M}_\Lambda = g_\Lambda (e/2m_\Lambda)\boldsymbol{S},$$

式中 g_Λ 是 Λ^0 的回磁比. 但是,习惯上都把磁矩写作下列形式:

$$\boldsymbol{M}_\Lambda = g_\Lambda (m_p/m_\Lambda)(e/2m_p)\boldsymbol{S} = \mu_\Lambda (e/m_p)\boldsymbol{S},$$

实验上要寻求的量是 $\mu_\Lambda = \frac{1}{2} g_\Lambda (m_p/m_\Lambda)$, 它以核磁子为单位给出$\Lambda^0$的磁矩. 在有磁场$\vec{\mathscr{B}}$存在的情况下,有一转矩 $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{M}_\Lambda \times \vec{\mathscr{B}}$, 所以自旋的运动方程为 $d\boldsymbol{S}/dt = \boldsymbol{\tau}$, 即

$$\frac{d\boldsymbol{S}}{dt} = \mu_\Lambda (e/m_p)\boldsymbol{S} \times \vec{\mathscr{B}} = -\mu_\Lambda (e/m_p)\vec{\mathscr{B}} \times \boldsymbol{S},$$

因而 $\boldsymbol{S}$ 绕$\vec{\mathscr{B}}$旋进, 其角速度为①

① 由于所涉及的能量,我们必须用相对论力学来进行这个计算. 然而, 为简单起见,我们利用非相对论性计算,当 Λ^0 垂直于$\vec{\mathscr{B}}$运动时,这个计算给出正确的结果(就 Ω 的值而言).

$$\Omega = -\mu_\Lambda (e/m_p)\vec{\mathscr{B}}.$$

如果 μ_Λ 是负的，则 $\boldsymbol{S}$ 绕 $\vec{\mathscr{B}}$ 旋进的向指如图 9-13 中标以 A 的箭头所示，如果 μ_Λ 为正，则沿相反的向指。经过时间 t 后，自旋 $\boldsymbol{S}$ 转过一个角 $\theta = \Omega t$。如果 v 是 Λ^0 的速度，l 是它在磁场中运动的距离，则有 $t = l/v$，因而

$$\theta = \mu_\Lambda \left(\frac{e}{m_p}\right)\frac{\mathscr{B} l}{v} \tag{9.9}$$

因此，如果我们能够观察 θ，就能够根据已知的量来确定 μ_Λ。

实际上，这个实验的最有趣的(也是最困难的)部分，是测定 θ，它要求确定 Λ^0 横过磁场后 $\boldsymbol{S}$ 的方向。通过观察 Λ^0 衰变产物的角分布，能够测量 θ。如图中所示，一叠照相乳胶沿 Λ^0 束的方向放置着。许多个 Λ^0 在乳胶中按照过程 $\Lambda^0 \to \pi^- + p^+$ 衰变。由于这两个衰变产物都是带电的，所以它们都在乳胶中留下径迹。

在 $\Lambda^0 \to \pi^- + p^+$ 衰变中，在 Λ^0 的质心参照系中，π 介子相对于 $\boldsymbol{S}$ 的方向的分布是各向异性的(但却是对称的)。设 ϕ 为 π^- 的动量与 $\boldsymbol{S}$ 之间的角，则在实验上得到的 π^- 在 Λ^0 的质心参照系中的角分布正比于 $1 + k\cos\phi$，这对应于在 $\boldsymbol{S}$ 的方向上有一强极大值。因此，通过一极化 Λ^0 粒子束中衰变 π 介子角分布的分析，能够确定 Λ^0 的极化方向，这也就是 $\boldsymbol{S}$ 的方向；这样就能求出角 θ。然后应用方程(9.9)，就可求出 μ_Λ。在实际的计算过程中，应仔细考虑相对于实验室参照系和相对于 Λ^0 质心参照系的各个量。在 CERN 得到的值为 $\mu_\Lambda = -0.5 \pm 0.28$ 核磁子。根据盖耳曼(Gell-mann)的"八重法"理论(第 9.8 节)从理论上预测的值为 -0.95 核磁子。以前曾在布鲁克海文(Brookhaven)、阿贡(Argonne)和加利福尼亚大学利用多少类似的方法测量过 Λ^0 的磁矩，所得的值分别为 -1.5 ± 0.5 核磁子，0 ± 0.6 核磁子和 -1.39 ± 0.7 核磁子。希耳(Hill)和他的合作者 1966 年在布鲁克海文国立实验室测得的最新数据为 -0.73 ± 0.16 核磁子。

9.5 守恒定律

在前一节阐述的所有过程中，都发现下列守恒定律毫无例外地成立：

(1) 动量守恒定律

(2) 角动量守恒定律

(3) 能量守恒定律

(4) 电荷守恒定律

在这四个守恒定律所规定的限制之内，乍一看，基本粒子似乎是杂乱无序的一组物理实体，它们倾向于相互转变，而在这些过程中却没有任何明显的秩序. 例如，我们可以理解电子和正电子是稳定的，因为它们不可能衰变成其他的更轻的带电粒子，而不违背电荷守恒. 但是，为什么质子是稳定的，为什么它不能，比如说，按照 $p^+ \to \pi^+ + \nu$ 的方式衰变？为什么某些过程（例如 $\gamma \to e^- + p^+$，$\Lambda^0 \to \bar{p}^- + \pi^+$，或 $\pi^- + p^+ \to \Sigma^+ + \pi^+$，它们都遵守上述的守恒定律）在自然界中并不发生？为什么这些粒子具有这样一个显然无规的质谱？

这个情况类似于中世纪的一位炼金术士试图了解化学反应，但却不知道原子和分子的结构. 当代的物理学家正在从这种表观的混乱中努力寻找某种秩序. 幸运的是，一些新守恒定律（它们与电荷守恒定律相似，而不与前三个定律相似）的发现带来某种程度的秩序. 这些新定律是：

(5) 轻子数守恒定律

(6) 重子数守恒定律

(7) 同位旋守恒定律

(8) 奇异数守恒定律

我们将扼要地依次讨论这些定律.

由实验数据得出下述结论：介子和光子（一般地所有自旋为 0 或 1 的粒子）能够以任意的数目产生或湮没（这是称它们为玻色子的理由之一）. 另一方面，在一单个过程中能够被产生或被湮没的轻子和重子的数目受到限制. 例如，电子偶的产生过程 $\gamma \to e^- + e^+$（在这过程中由一个光子产生两个轻子——一个电子和它的反粒子正电子）是可能的. 但是，电子-质子的产生过程 $\gamma \to e^- + p^+$（这

个过程能够遵守前四个守恒定律)则不发生. 在这个过程中(未曾观察到)只有一个轻子和一个重子被产生. 正是这类实验事实构成第五和第六守恒定律的基础.

轻子守恒. 我们引进一个轻子量子数 $\mathscr{L}$,规定轻子粒子的 $\mathscr{L}=+1$,而轻子反粒子的 $\mathscr{L}=-1$. 非轻子粒子的轻子数为 0. 于是,

在任何过程中,总轻子数必须保持不变.

我们考虑几个例子,在过程 $\gamma\to e^-+e^+$ 中,左边的轻子数 $\mathscr{L}=0$,右边的轻子数 $\mathscr{L}=+1-1=0$. 但是,在观察不到的过程 $\gamma\to e^-+p^+$ 中,左边的 $\mathscr{L}=0$,右边的 $\mathscr{L}=+1$,所以轻子数不守恒. 轻子数守恒定律要求我们把方程(8.14)写作下列形式:

$$\begin{array}{ccccccc} & n & \to & p^+ & + & e^- & + \bar{\nu} \\ \mathscr{L}= & 0 & & 0 & +1 & -1 & \end{array} \qquad (9.10)$$

以保证两边的总轻子数都为零. 这样,轻子数守恒要求在 β^- 衰变中,被发射的是一个反中微子 $\bar{\nu}$,而不是一个中微子. 我们也必须把方程(8.17)写作 $p^+ + \bar{\nu}\to n + e^+$ 的形式,两边的总轻子数都是 $\mathscr{L}=-1$. 这就是为什么在柯万-兰因斯 (Cowan-Reines) 实验中(例题 8.6),被探测到的是一个反中微子. 注意,关于 β^+ 衰变的方程(8.15)和关于电子俘获的方程(8.16)中都需要有一个中微子,才能满足轻子守恒的要求. 学生应通过检查表 9-2 中的衰变方式来验证每一种情况下的轻子守恒定律,并且证明在某些情况下需要一个反中微子这个事实是正确的.

我们顺便述及下述事实. 新近的 (1962 年) 实验证据似乎表示,由 π 介子衰变产生的中微子,与在 μ 子衰变或 β 衰变中产生的不完全相同. 图 9-14 中概略示出,哥伦比亚大学的一个小组利用布鲁克海文实验室的交变梯度加速器所进行的实验. 一个重屏蔽的火花室受到按照 π 介子衰变 $\pi^+\to\mu^+ + \nu$ 产生的反中微子的照射. π 介子是由高能质子撞击一适当的靶而产生的. 与火花室中

的原子核碰撞的反中微子，如果它们与在 β 衰变中产生的完全相同，应当能够产生下列两个反应中的任何一个：$p^+ + \bar{\nu} \to n + \bar{e}^+$ 或者 $p^+ + \bar{\nu} \to n + \mu^+$. 然而，如果有两种中微子，则只有第二个反应是容许的. 在几天的实验过程中，估计有 10^{14} 个反中微子通过火花室，观察到大约在 50 个过程中产生了 μ 子. 但没有观察到正电子，这表示，第一个反应是禁戒的，在 π 介子衰变中产生的中微子，不同于在 β 衰变中产生的. 因此，现在通常写出

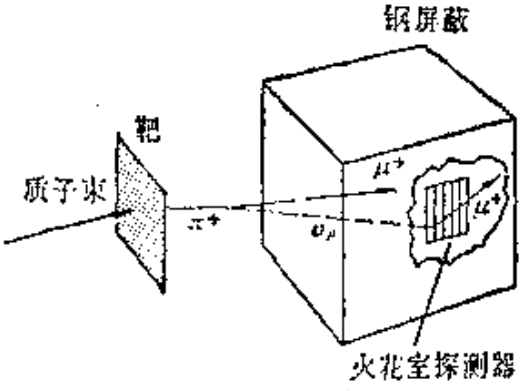


图 9-14 ν_μ 实验的示意图.

$$\pi^- \to \mu^- + \nu_\mu, \qquad \pi^+ \to \mu^+ + \bar{\nu}_\mu$$
$$\mu^- \to e^- + \nu_\mu + \bar{\nu}_e, \qquad \mu^+ \to \bar{e}^+ + \bar{\nu}_\mu + \nu_e$$
$$n \to p^+ + e^- + \bar{\nu}_e, \qquad p^+ \to n + \bar{e}^+ + \nu_e$$
$$p^+ + \bar{\nu}_e \to n + \bar{e}^+, \qquad p^+ + \bar{\nu}_\mu \to n + \mu^+,$$

式中 ν_μ 表示与 π 介子衰变中的 μ 介子相联系的中微子，ν_e 表示与 μ 介子或核子衰变中的电子相联系的中微子.

重子守恒 我们规定一个重子量子数 b，对于所有的重子粒子 $b=+1$，对于所有的重子反粒子 $b=-1$，而对于所有的非重子粒子 $b=0$. 于是我们可以说：

在任何过程中，总重子数必须保持不变.

学生可以验证，前面所述涉及重子的所有过程，例如方程(9.2)，(9.4)，(9.5)，(9.6)和(9.7)，以及表 9-2 的衰变方式，都符合这个定律. 由于质子是最轻的重子，所以它若是衰变为较轻的粒子(这些粒子不会是重子)，就要违背重子守恒定律. 这就说明为什么质子是一个稳定的粒子. 因此，在某种程度上，我们所居住的这个世界乃是轻子和重子守恒定律的结果.

同位旋守恒 在图 9-2 中，粒子和反粒子是按照它们的质量

表 9-3　介子和重子的同位旋(τ, τ_z)

奇异数（$\mathscr{S}$）和超荷($\mathscr{Y}$)*

粒　　子	τ	τ_z	$\mathscr{S}$	$\mathscr{Y}$
介　　子				
π^+, π^0, π^-	1	(1, 0, −1)	0	0
K^+, K^0	$\frac{1}{2}$	$(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$	1	1
η^0	0	0	0	0
重　　子				
p^+, n	$\frac{1}{2}$	$(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$	0	1
Λ^0	0	0	−1	0
$\Sigma^+, \Sigma^0, \Sigma^-$	1	(1, 0, −1)	−1	0
Ξ^0, Ξ^-	$\frac{1}{2}$	$(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$	−2	−1
Ω^-	0	0	−3	−2

* 反粒子的奇异数和超荷的正负号，与对应的粒子的相反。 往往把介子和重子共称为强子。

或静能来分组的。 当我们只考虑那些受强相互作用影响的粒子(介子和重子)时，注意到它们是作为多重态出现的；即单态(η^0, Ω^-, Λ^0)，二重态(K^+和K^0, p^+和n^0, Ξ^0和Ξ^-)和三重态(Σ^+, Σ^0和Σ^-; π^+, π^0和π^-)①。这表示，我们可以用一个新的量来限定每一个多重态，这个量叫做同位旋 τ，使得 $2\tau+1$ 表示每一多重态中粒子的数目。这样，对于单态、二重态、三重态等等，$\tau = 0, \frac{1}{2}, 1, \cdots$。我们使用“同位”这个词，因为 τ 指的是实际上具有相同质量和自旋的粒子，因而它们在质量标尺上占有相同的位置。我们可以注意到，τ和角动量 J 有某些相似之处，J 在空间中有 $2J+1$ 个取向，每一取向由 J 的一个 Z 分量 J_z来表征。这就是为什么称 τ 为“自旋”。这样，我们就可以把同位旋看作某一称为同位旋空间的表象空间中的一个矢量。这矢量的长度为$\sqrt{\tau(\tau+1)}$，它相对于 Z 轴有 $2\tau+1$ 个可能的取向，这些取向对应于它的 Z 分量的可

① π^0全同于它的反粒子，被放在图的中心，π^+, π^0, π^-这一组必须作特殊考虑。

能的值，由 $\tau_z=\pm\tau,\pm(\tau-1),\pm(\tau-2),\cdots$给出．一个多重态中的每一个粒子对应于 τ_z 的一个值，按电荷减小的顺序指定这些 τ_z 值．例如，对于质子，$\tau_z=+\frac{1}{2}$，对于中子，$\tau_z=-\frac{1}{2}$．粒子和反粒子的多重态具有相同的同位旋τ，但具有相反的τ_z值．表 9-3 中列出介子和重子的同位旋．

一个粒子系的总同位旋$\mathscr{T}$，可以利用和角动量的加法(第 3.8 节)相同的规则，把每个粒子的同位旋按矢量形式加起来而求出．例如，我们考虑 p^++p^+ 这个系统．这两个粒子都具有 $\tau=\frac{1}{2}$．它们可以相加而给出一合同位旋 $\mathscr{T}=1$ 或 0．但 $\mathscr{T}_z=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1$．因此，两个质子的系统必然对应于 $\mathscr{T}=1$．但是系统 p^++n 具有 $\mathscr{T}_z=\frac{1}{2}-\frac{1}{2}=0$，因而总同位旋可以是 $\mathscr{T}=1$ 或 0．类似地，π^++p^+ 可以具有一总同位旋$\frac{3}{2}$或$\frac{1}{2}$．但 $\mathscr{T}_z=1+\frac{1}{2}=\frac{3}{2}$，所以必须有 $\mathscr{T}=\frac{3}{2}$．另一方面，π^0+p^+ 和 π^-+p^+ 分别具有 $\mathscr{T}_z=\frac{1}{2}$ 和$-\frac{1}{2}$，可以对应于 $\mathscr{T}=\frac{3}{2}$或者 $\mathscr{T}=\frac{1}{2}$．

强(或核)相互作用似乎与电荷无关．例如，有充分的实验证据表明，$p^+p^+(\mathscr{T}_z=+1)$，$np^+(\mathscr{T}_z=0)$和 $nn(\mathscr{T}_z=-1)$ 这些粒子对的核相互作用是相同的．因此，强相互作用与相互作用粒子的总 $\mathscr{T}_z$ 值无关．这样，两个粒子之间的强相互作用就只取决于它们的总同位旋 $\mathscr{T}$．

例如，在散射过程

$$\pi^++p^+\to\pi^++p^+$$

中，我们有 $\mathscr{T}_z=\frac{3}{2}$，这必然对应于在这方程两边 $\mathscr{T}=\frac{3}{2}$，观察到

的截面随着入射粒子 π^+的能量而改变，如图 9-15 中的曲线(a)所示，在接近于 300 MeV 的能量处有一明显的极大值．但是，在

$$\pi^- + p^+ \begin{cases} \nearrow \pi^- + p^+ (\text{散射}), \\ \searrow \pi^0 + n (\text{反应}) \end{cases}$$

的情况下，我们有 $\mathscr{T}_z = -\frac{1}{2}$，这可对应于 $\mathscr{T} = \frac{3}{2}$或$\frac{1}{2}$．观察到的总截面如图 9-15 中曲线(b)所示．与 $\mathscr{T} = \frac{3}{2}$对应的峰值所在处的能量，实际上和前面总同位旋为$\frac{3}{2}$的 $\pi^+ + p^+$ 的情况下相同，但在大约 1000 MeV 处还观察到第二个峰，这个峰被归之于 $\mathscr{T} = \frac{1}{2}$的态．

分析强相互作用粒子所参与的各种过程，结果使我们可以确认：

在强相互作用下，总同位旋 $\mathscr{T}$ 守恒．

总同位旋守恒，仅对于强相互作用才是一个严格的定律，而在电磁(或弱)相互作用过程中，可能不遵守这个定律．例如，在观察到的 $K^0 \to \pi^+ + \pi^-$ 过程中，在左边我们有 $\mathscr{T} = \frac{1}{2}$，而在右边我们有 $\mathscr{T} = 1$ 或 0，所以 $\mathscr{T}$ 不守恒．

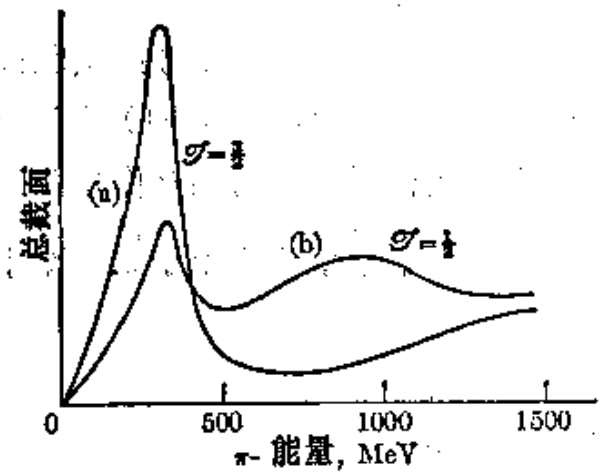


图 9-15 (a) $\pi^+ + p^+$ 和 (b) $\pi^- + p^+$ 碰撞的截面作为能量的函数．

除总同位旋守恒定律之外，我们还有下述定律：

强相互作用和电磁相互作用都使总同位旋的 $\mathscr{T}_z$ 分量守恒．

这是一条严格的定律，在所有的情况下都成立，而

且完全相当于电荷守恒定律。

奇异数守恒 为了表征强相互作用粒子而发明的另一个符号是奇异数 $\mathscr{S}$，它是这样定义的，以使一个多重态中的一个粒子的电荷由下式给出：

$$q=e\left(\tau_z+\frac{1}{2}b+\frac{1}{2}\mathscr{S}\right). \tag{9.11}$$

表 9-3 中给出 $\mathscr{S}$ 的值。粒子和反粒子具有相反的奇异数。奇异数守恒定律要求：

在强相互作用或电磁相互作用所引起的过程中，总奇异数 $\mathscr{S}$ 必须保持不变。

例如，$\pi^+ + p^+ \to n^0 + \Lambda^0$ 这个过程，它虽然遵守所有其他的守恒定律，但却观察不到，这是因为左边的总奇异数为零，而右边的总奇异数为 −1。然而，诸如 $\pi^+ + p^+ \to \Sigma^+ + K^+$ 和 $\pi^- + p^+ \to \Lambda^0 + K^0$ 这样一些过程却都能发生。在后两种情况下，总奇异数都等于零。就是说，在所有的 π 介子-核子（一个具有零奇异数的系统）碰撞中，超子和 K 介子必须成对地产生，而且具有相等而相反的奇异数。这种现象叫做协同产生。实际上，正是一贯地观察到某些超子和 K 介子协同产生这件事，提供了关于奇异数守恒定律的线索。

奇异数守恒不是一条严格的定律；弱相互作用可能不遵守这条定律，而允许奇异数改变 ±1。大多数重子衰变（表 9-2）也不遵守奇异数守恒，这表示这些衰变是通过弱相互作用而发生的。例如，

$$\Xi^- \to \Lambda^0 + \pi^- \qquad (\Delta\mathscr{S}=+1),$$
$$\hookrightarrow \pi^- + p^+ \quad (\Delta\mathscr{S}=-1).$$

超子不能通过强相互作用衰变为重子而且保持奇异数守恒，因为这种过程的 Q 是负的。这说明，与超子在碰撞中通过强相互作用而产生或湮没的过程所涉及的时间（约为 10^{-23} s）相比，为什么超

子衰变这样慢(约 10^{-10} s)。根据这两个时间,我们可以推断,弱相互作用的强度约为强相互作用强度的 10^{13} 分之一。

在这里我们提一下,也可以不用奇异数,而用另一个参量来将粒子分类,这个参量就是超荷,它被定义为 $\mathscr{Y}=b+\mathscr{S}$。表 9-3 中给出超荷的值。由于重子数守恒定律和 $\mathscr{Y}$ 的定义,我们可以用超荷守恒定律来代替奇异数守恒定律。

我们在本节中引入的一些新的守恒定律,似乎是一些能够说明实验事实的、在某种程度上是特定的惯例。然而,这些新的守恒定律能够一致地应用于大量的事例,这个事实表示它们具有更深刻的物理意义。目前,它们和粒子的物理性质之间的联系,在所有的情况下都不很清楚,是一个有待进一步研究的课题。

9.6 不变性、对称性和守恒定律

我们刚刚讨论过的某些守恒定律,能够追溯到物理系统的某些不变性和对称性,下面我们将对它们进行扼要的讨论。

空间平移 我们假定空间是均匀的、一致的;即在所有的点上,它具有平移对称性。于是我们必须断定,一个物理系统,不论它位于原来是空虚的空间中的什么地方,其行为都相同。用更数学化的术语来说,就是一个孤立的物理系统的性质的描述,对于该系统相对于一参照系的平移而言,是不变的。例如,由若干个电子和原子核组成的一个孤立的分子,不论它相对于一个观察者的位置如何,必须用完全相同的术语来描述。另一方面,我们知道,一个孤立系统的总动量是恒定的。能够证明:

一个孤立系统的动量守恒,乃是描述该系统的定律的平移不变性的结果。

在某些情况下,这系统可能不是孤立的,但物理环境可能显示出某种平移对称性。我们考虑一个位于两个无限大的、带有等量的相反电荷的平行平面之间的电子。显然,如果使这电子平行于

这两个平面移动，物理条件并不改变．在这情况下我们知道，当使电子运动时，它的平行于这两个平面的动量是恒定的．（关于这一点，通常说带电平面产生的电场垂直于这两个平面．）这样，我们又看到，在一给定方向上动量守恒，乃是在该方向上物理条件的平移不变性的结果．

空间转动　如果我们假定空间是各向同性的（即它在任何一点都具有转动对称性），则一孤立系统的性质的描述，必定与它在空间中相对于一给定参照系的取向无关．让我们再次考虑一个孤立的分子：它的性质的描述与它相对于观察者的取向无关．另一方面，我们知道，一个孤立系统的总角动量是恒定的．这样，能够证明：

一个孤立系统的角动量的守恒，乃是描述该系统的定律的转动不变性的结果．

在某些情况下，即使一个系统可能不是孤立的，这个物理系统也可能显示出一定的转动对称性．例如，一有心力场具有球对称性．在这种情况下，我们知道，由于这种对称性，一个在有心力作用下运动的粒子相对于力心的角动量是守恒的．如果这力场具有圆柱对称性，例如在一双原子分子中作用于一个电子上的力，或者在一均匀磁场中作用于一个带电粒子上的力，则相对于对称轴的角动量分量保持恒定．这样，我们再一次看到，相对于一给定方向的角动量的守恒，乃是物理条件相对于那个方向的转动对称性的结果．

平移对称性和转动对称性，都给物理定律的数学形式加以某些限制；然而，这个课题不可能在这里进一步探讨．

时间平移　相对于时间平移的不变性表示，如果我们制备一个物理系统，并让它演变而不受外界干扰，则不管这系统是在何时制备的，或者换句话说，不管时间的原点选在何处，这系统的演变都相同．利用更复杂一些的推理，我们能够证明：

一个孤立系统的能量守恒，乃是描述该系统的定律相对于所选时间原点的不变性的结果；

也就是相对于时间平移的不变性。经典力学和量子力学的定律相对于时间平移都是不变的。

规范变换 第四个守恒定律，即电荷守恒定律，有点更难于按初等的方式同对称变换和不变性联系起来。我们能够证明：

电荷守恒是电磁场的定律（即麦克斯韦方程）相对于一"规范"变换的不变性的结果。

在本书中，我们不可能充分说明规范变换的含意①。规范变换的一个简单的情况是电（或标量）势的零点的改变，这个改变并不影响电场或者麦克斯韦方程的形式。另一种规范变换是波函数的周相的改变；即用 $e^{i\delta}\psi$ 来代替 ψ。这显然不会改变几率密度 $|\psi|^2$（它是可观察的量）。

同位旋转动 还有其他的能够和守恒定律联系起来的对称操作吗？我们曾指出，由于强相互作用的电荷无关性，同位旋是守恒的。我们能够把这表示成和前面四个守恒定律相同的形式，我们说：

同位旋是守恒的，因为强相互作用相对于同位旋空间中的转动是不变的。

这个不变性表示，在这种相互作用中，两个相互作用粒子的同位旋 τ_1 和 τ_2 仅以诸如 $\tau_1\cdot\tau_2$ 的形式（而不是以诸如 $\tau_{z1}\,\tau_{z2}$ 的形式）出现。$\tau_1\cdot\tau_2$ 这种形式是转动不变的，而 $\tau_{z1}\,\tau_{z2}$ 这种形式则非转动不变的。不过，在这里我们不可能详细讨论上述陈述的数学意义，但它和有心力作用下角动量守恒的相似性是明显的。

电荷反射 如果所有的电荷都代之以符号相反的电荷（即 $q\to -q$），则电磁相互作用和强相互作用保持不变。这个操作叫做电

① 可参考 Panofsky and Phillips, *Classical Electricity and Magnetism*, 第二版, Reading, Mass. : Addison-Wesley, 1962, 第 14-1 节。

荷反射．可以证明，这导致在这些相互作用中总同位旋的Z分量$\mathscr{T}_z$守恒．

迄今还不能把简单的对称性或不变性行为与轻子及重子的守恒联系起来．然而，在物质的基本行为中还有三种很重要的对称操作．它们是：宇称 P，电荷共轭 C，时间反转 T．

宇称　这个概念在前面(第 2.9 节)讨论过，它指的是在一个平面内或者通一个点(例如坐标原点)的空间反射操作．我们首先看一下某些动力学量在一平面中反射时的行为．考虑一个动量为$\boldsymbol{p}$的粒子A(图 9-16 a)．A 的镜象是另一个粒子A'，其动量为$\boldsymbol{p}'$，

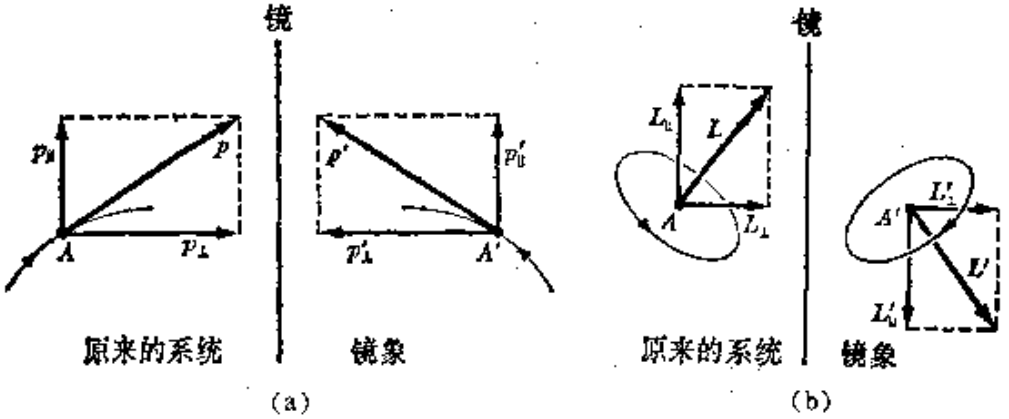


图 9-16　(a) 动量和(b) 角动量在一平面中的反射．

且$p_\parallel = p'_\parallel$，$p_\perp = -p_\perp'$．这里$\parallel$和$\perp$分别表示平行于和垂直于这个平面的方向．其次，考虑一个如图 9-16 (b)中所示的运动粒子，它的角动量为$\boldsymbol{L}$．A 的镜象是另一个粒子A'，它如图中所示那样旋转，其角动量为$\boldsymbol{L}'$，且$L_\parallel = -L'_\parallel$，$L_\perp = L_\perp'$．我们看到，在一平面中反射时，$p$ 和 L 的行为是不同的．因此，称$\boldsymbol{p}$为极矢，称$\boldsymbol{L}$为轴矢．在物理学定律中起作用的所有矢量，不是极矢，就是轴矢．学生可以通过检查图 9-17 来证实电场是极矢，而磁场是轴矢．力也是极矢．

经典力学的定律相对于反射，亦即相对于宇称操作 P，是不变的．换句话说，如果一给定的物理系统满足经典的运动定律，则它的镜象也满足这些运动定律，因而可以在自然界中发生．这表示，

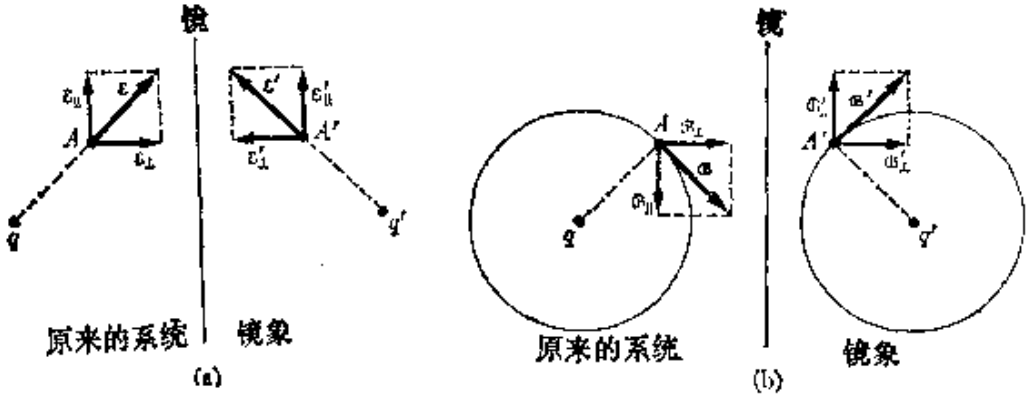


图 9-17 (a) 电场，(b) 磁场在一平面中的反射.

在经典物理学定律的数学表述中，极量和轴量必须按这样的方式出现，即它们之间的关系不因空间反射而改变. 于是我们可以说，经典力学对于空间反射是不变的.

宇称守恒定律说：

如果一个过程的镜象也是一个能够在自然界中发生的过程，则在这过程中宇称守恒.

能够证明，电磁场的麦克斯韦方程对于空间反射是不变的，因此在电磁相互作用中宇称守恒. 物理学家过去常常无保留地接受下述概念：在所有的相互作用中，宇称都应当守恒，即使在没有直接的实验证据支持这些假定的情况下，也是如此. 物理学家们对于自然界的这一性质是如此深信不疑，以致当 1956 年李政道和杨振宁对于弱相互作用所引起的过程在空间反射下的不变性的有效性表示非议时，他们感到非常震惊. 李和杨的建议是受当时所谓 τ-θ 谜的启发的. τ-θ 谜指的是，假定每一个由相应的场或波函数来描述的粒子，都具有某种内禀宇称. 有充分的理由假定介子具有负宇称(见例题 9.5). 参看表 9-2 可知，除了其他可能性之外，(正或负) K 介子具有衰变方式 $K^{\pm}\to 2\pi^{\pm}+\pi^{\mp}$ 和 $K^{\pm}\to\pi^{\pm}+\pi^{0}$. 能够证明(见例题 9.6)，如果我们假定每个粒子具有确定的宇称，那末，若在第一个 K 介子衰变方式中宇称守恒，则在第二个 K 介子衰变方式中宇称不守恒，反之亦然. 第一个衰变方式叫做 τ 衰

变方式，第二个叫做 θ 衰变方式（参看图 9-8 和 9-9）。当这个困难刚出现时，物理学家们为了拯救宇称守恒定律，曾认为这两个介子可能是不同的，每一个都具有自己的宇称，而不顾它们除衰变方式之外，在各方面都是相同的这一事实。杨和李建议人们应当接受这两个介子是全同的，具有确定的宇称这个思想，而以扬弃弱相互作用衰变中宇称守恒为代价。为检验在弱相互作用所引起的过程中宇称是否守恒，他们还提出几种实验。

最有名的实验之一是吴健雄和她的合作者于 1957 年在美国国家标准局所完成的。将 ^{60}Co 样品极化，使其原子核的自旋排列好（为此，必须把这样品放在一强磁场中，并使其温度接近于绝对零度）。在这种情况下，他们发现（如图 9-18 a 所示），在 ^{60}Co 自旋的方向上（即在极化方向上），^{60}Co 核的 β^- 衰变所发射的电子的数量，大于在相反方向上发射的电子。这证明，一个 ^{60}Co 核沿其自旋的方向发射一个衰变电子的几率，大于在相反方向上发射一个衰变电子的几率。当他们把整个系统绕着直线 L 转过 180°角，而使之反向时，极化、自旋和磁场都被反向；新的实验情况如图 9-18 (c)所示，电子发射的最大强度的方向也转过 180° 角。另一方面，在图 (b) 中示出图 (a) 的镜象，在这里自旋和磁场的方向被反转（因为它们是轴矢），但电子发射的最大强度的方向仍保持不变。将图(b)和图(c)加以比较，就可以看出，图(b)不符合在自然界中发生的情况，从而为弱相互作用(它引起 β 衰变) 中宇称不守恒提供了直接的实验证据。在 ^{60}Co 实验之后，又获得了其他许多关于弱相互作用中宇称不守恒的实验证明。然而，看来在强相互作用（以及电磁相互作用）所引起的过程中，宇称是守恒的。

作为宇称不守恒的第二个例子，我们考虑 π 衰变 $\pi^+ \to \mu^+ + \nu$，如图 9-19(a) 所示。π 介子的自旋为零，因而，μ 介子和中微子的自旋必须具有相反的方向，角动量才能守恒。而且，为了与中微子的螺旋性一致，它们的自旋必须如图所示（参看图 9-3）。然而，在

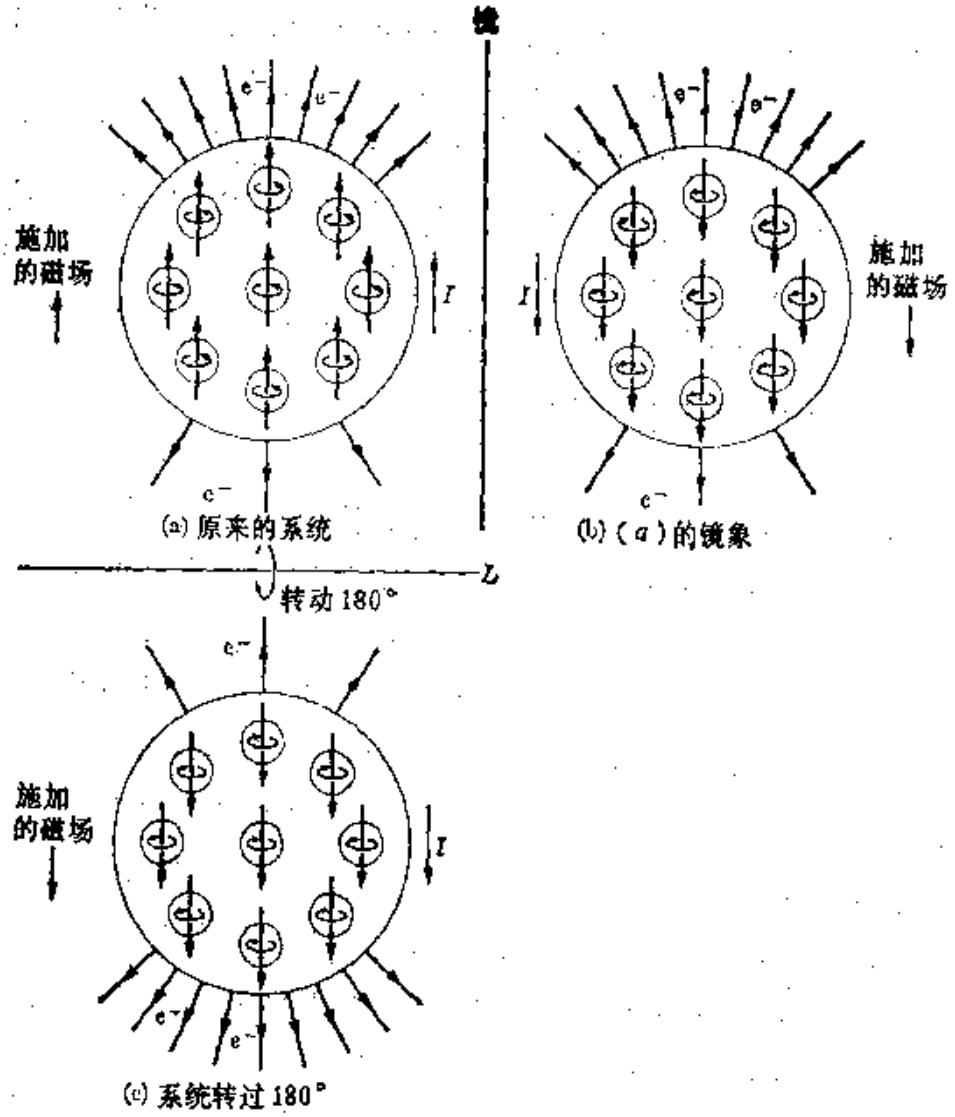


图 9-18　检验 β 衰变中宇称是否守恒的 ^{60}Co 实验。

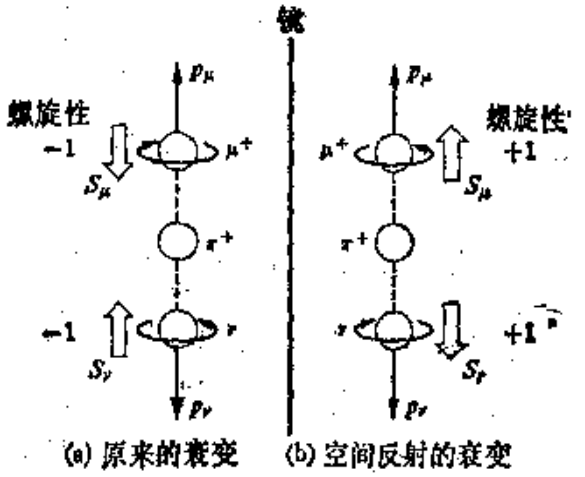


图 9-19　在 π 衰变中宇称不守恒。

自然界中并不出现图 9-19(b) 中所示的镜系统，因为在这情况下中微子具有不正确的螺旋性。实际上，由于在 π^+ 衰变中 μ^+ 一贯地具有负螺旋性这一事实，物理学家们断定中微子具有负螺旋性。如果中微子能具有或者正的或者负的螺旋性，则 μ^+ 也会具有正的或者负的螺旋性，而且具有大致相同的比例。在这种情况下，图 9-19 中的镜象就会对应于一个被观察到的过程，从而在 π 衰变中宇称就会守恒。图 9-20 中示出一个用来确定 μ^+ 的螺旋性的典型实验。在 μ^+ 衰变中发射的正电子，其运动方向总是与 μ^+ 原来的运动方向差不多成 180°角，并具有正螺旋性（$\varkappa=+1$）。因此，为了使角动量守恒，其他粒子的螺旋性应如图中所示。

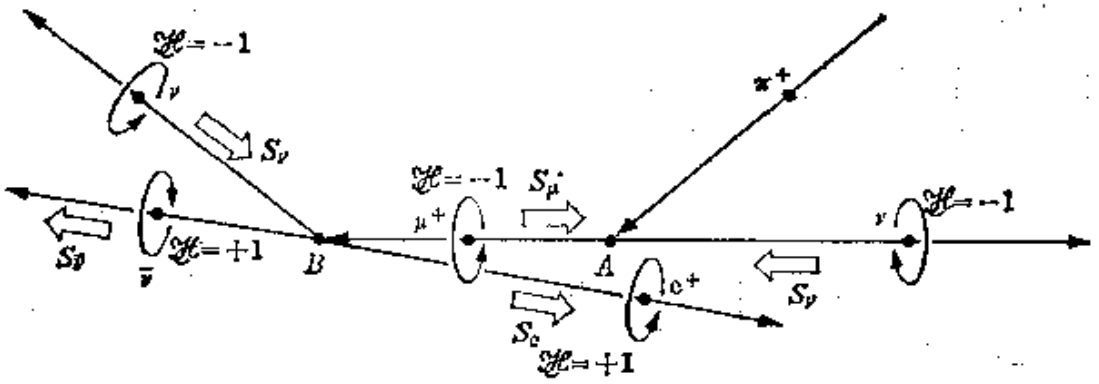


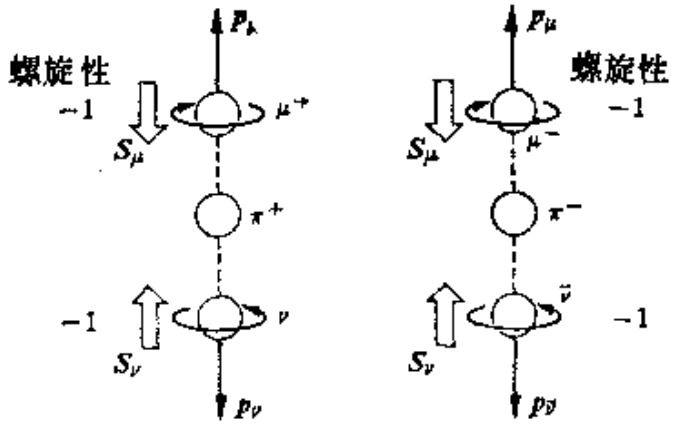
图 9-20 μ^+的螺旋性的确定。

电荷共轭 这个操作在于把一切粒子代之以它们的反粒子，而不改变任何其他物理性质，例如动量或自旋。

> 如果一个过程在原来的系统中是可能的，则在电荷共轭的系统中对应的过程也是可能的，这时我们称该系统相对于电荷共轭是不变的。

看来似乎是，强相互作用和电磁相互作用所引起的过程，对于电荷共轭是不变的。这导致 $\mathscr{T}_c$ 守恒，因而 $\mathscr{S}$ 也守恒①。然而，涉及

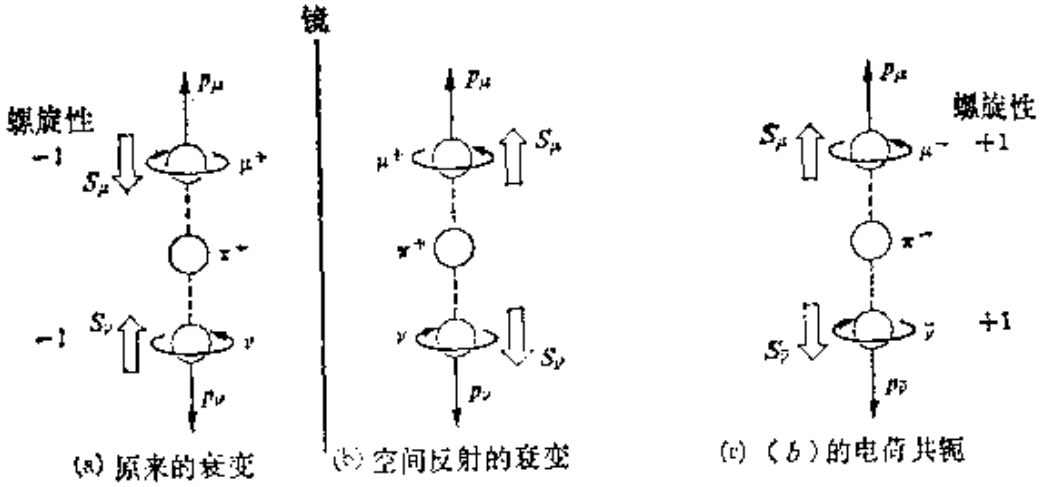
① 近来在布鲁克海文和 CERN 完成了关于 η^0 衰变为 π^0，π^+ 和 π^- 的实验，曾就 π^+ 和 π^- 行为的可能的不对称性对这些实验进行分析。这些实验结果引起关于电磁相互作用相对于电荷共轭的非不变性的讨论。但这个问题在写此书时尚未解决。



(a) 原来的衰变　(b) 电荷共轭衰变

图 9-21　电荷共轭应用于 π 衰变.

弱相互作用的过程，相对于电荷共轭并非不变的. 用 π 介子衰变作为一个例子(图 9-21 a)，电荷共轭的系统 (图 9-21 b) 不可能出现，否则反中微子就会具有不正确的螺旋性.



(a) 原来的衰变　(b) 空间反射的衰变　(c) (b) 的电荷共轭

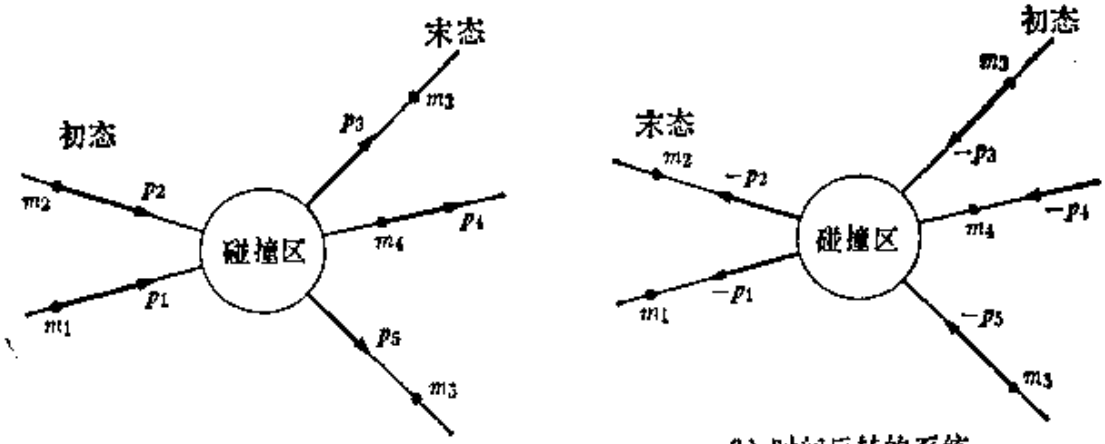
图 9-22　CP 操作应用于 π 衰变.

然而，图 9-19 和 9-21 的比较使我们联想到一种新的可能性. 假定我们首先对图 9-21(a)所示的系统完成一空间反射即宇称操作 P，然后接着完成一电荷共轭 C，如图 9-22 所示；由这个联合操作(CP)所得到的系统，也在自然界中发生；即 $\pi^- \to \mu^- + \bar{\nu}$. 因此

有

弱相互作用在联合的CP操作下是不变的.

时间反转 如果时间的流动方向反转过来，会发生什么情况？就是说，如果 t 改为 $-t$，所得到的方程仍会描述可能的过程吗？在时间反转下，速度、动量和角动量这些量的方向反转，碰撞过程的初、末态交换（图 9-23）. 我们的直觉（它无论在宏观还是



(a) 原来的系统　　(b) 时间反转的系统

图 9-23　T操作

在原子范围都被强有力的实验证据所支持）暗示物理定律相对于时间反转的不变性. 很易证明，在时间反转下，经典力学和电磁学的定律是不变的. 例如，在时间反转下，$d\boldsymbol{p}/dt$ 是不变的. 因为这表示 $\boldsymbol{p}\to -\boldsymbol{p}$ 的置换和 $t\to -t$ 的置换. 电场 $\vec{\mathscr{E}}$ 在时间反转下也是不变的. 然而，磁场却发生变化：$\vec{\mathscr{B}}\to -\vec{\mathscr{B}}$；这是因为时间反转表示速度反向，因而电流也反向. 因此，在时间反转下，$\boldsymbol{v}\times\vec{\mathscr{B}}$ 是不变的，因为其中两个因子都改变符号；因此，一个带电粒子的运动方程 $d\boldsymbol{p}/dt = q\ (\vec{\mathscr{E}} + \boldsymbol{v}\times\vec{\mathscr{B}})$ 对于时间反转是不变的.

强相互作用和弱相互作用也被认为在时间反转下是不变的. 不过这个问题最近还在讨论之中. 最近的（1966 年）关于中性K介子的一种特殊衰变形式（仅占全部事例的 0.3%）的实验，似乎

表示在时间反转下，弱相互作用可能违背不变性原理.

在结束本节之前，我们叙述另一个重要定理：

所有的定律都被认为在 CPT 操作下是不变的.

所谓 CPT 操作，就是时间反转 T、宇称 P 和电荷共轭 C 的联合操作. 即使在单个操作下这些定律可能不是不变的情况下，这个定理也成立.

例题 9.5 π 介子的宇称.

解：由于这个问题对于其他的计算来说是很重要的，所以我们将说明，如何确定 π 介子的宇称. 假定一束 π^- 介子通过液氘运动. 许多 π 介子，当它们减速之后，被中子俘获而在与电子态类似的态中运动. 这样形成的系统，叫做介原子. 如果介原子态是受激的，则 π^- 介子迅速落入 1 s 态而辐射出能量. 在基态中，π^- 的轨道角动量为零. 由于 π 介子的自旋为零，所以介原子的总角动量就是氘核的角动量，即 $J=1$. π^- 的 1 s 轨道的尺寸等于一个电子的 1 s 轨道的 1/280；因此，π 介子与氘核碰撞的几率是非常大的. 几率最大的反应是

$$\pi^- + d^+ \rightarrow 2n \qquad (J=1).$$

在这过程中，角动量守恒. 因此，所产生的两个中子的总角动量也必须等于 1. 但中子遵从不相容原理，因而两个中子的完全的波函数（轨道 × 自旋）必须是反对称的. 轨道函数的宇称为 $(-1)^l$. 两个电子的自旋可以平行（$S=1$）或反平行（$S=0$）. $S=1$ 的自旋函数是对称的，而 $S=0$ 的则是反对称的（参看第 2.4 节）. 于是，$S=1$ 必须同 $l=1,3,5\cdots$ 奇数的轨道角动量相结合，而 $S=0$ 同 $l=0,2,4,\cdots$ 偶数的轨道角动量相结合. 于是两个中子的可能的态为

$$S=1: {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2, {}^3F_2, {}^3F_3, {}^3F_4, \cdots$$

$$S=0: {}^1S_0, {}^1D_2, {}^1G_4, \cdots,$$

这里角动量照例作为下角标写出. $J=1$ 的唯一的态是 ${}^3P_1$，它必然是这两个中子的态，对应于一轨道角动量 $l_n=1$.

我们用 P_π，P_p 和 P_n 表示所涉及的三个粒子的宇称，用 l_d 表示氘核的轨道角动量，用 l_n 表示两个中子的轨道角动量. 则这方程左边的宇称为 $P_\pi P_p P_n$

$(-1)^{l_d}$，右边的宇称为 $P_n^2(-1)^{l_n}$。强相互作用中宇称守恒要求

$$P_\pi P_p P_n(-1)^{l_d}=P_n^2(-1)^{l_n}.$$

但氘核的基态具有 $l_d=0$（掺有小量的 $l_d=2$，见第 7.7 节），而且我们已指出 $l_n=1$。于是有 $P_\pi P_p=-P_n$。如果我们假定质子和中子具有相同的宇称（这似乎是合理的，因为它们是核子的不同电荷态），我们就可以断定 $P_\pi=-1$，因而 π^- 具有奇宇称。

当我们论及 π^0 介子的宇称时，必须根据不发生过程 $\pi^-+d^+\to\pi^0+2n^0$ 这一事实，进行稍复杂一些的分析。所得结果是和 π^0 粒子的奇宇称符合的。因此，我们断定，所有的 π 介子都具有奇宇称。

例题 9.6 在K介子衰变中缺乏宇称守恒。

解 表 9-2 表明，一个K介子能够衰变为两个或者三个 π 介子。如前所述，当最初观察到这些类型的衰变时，物理学家们假定这些衰变是两种介子所引起的，分别称之为 θ 介子和 τ 介子，并把这些衰变写作下列形式：

$$\theta^+\to\pi^++\pi^0,\qquad \tau^+\begin{cases}\nearrow \pi^++\pi^++\pi^-\\ \searrow \pi^++\pi^0+\pi^0.\end{cases}$$

在实验误差范围内，θ 和 τ 介子是全同的，至少在质量、电荷、自旋和寿命方面如此。因此，自然的假定是认为它们是相同的粒子。在 1956 年，这个假定的一个漏洞是，如果宇称在其中一个衰变中守恒，则在另一个衰变中不能守恒。我们现在就来分析这一情况。

在衰变粒子的参照系中进行分析时，我们称 s_θ 为 θ^+ 的自旋的值。角动量守恒要求系统 $\pi^++\pi^0$ 相对于衰变点的角动量 l 也是 s_θ，即 $l=s_\theta$。另一方面，π 介子的内禀宇称为 -1（见例题 9.5）。因此，系统 $\pi^++\pi^0$ 的宇称为 $(-1)^l(-1)^l=(-1)^{2l}$。假定 P_θ 是 θ 介子的内禀宇称，并假定在 θ^+ 衰变中宇称守恒，我们就必须有

$$P_\theta=(-1)^{l_\theta}=\begin{cases}+1 & \text{如果 } s_\theta=0,\\ -1 & \text{如果 } s_\theta=1.\end{cases}$$

但是，有强有力的证据表明 $s_\theta=1$，因此我们应当有 $P_\theta=+1$。

现在我们利用与 τ^+ 粒子相联系的参照系，来分析 τ^+ 粒子的衰变。我们把 τ^+ 的自旋的值记作 s_τ。利用衰变方式 $\tau^+\to\pi^++\pi^++\pi^-$（利用上面给出的另一衰变方式，可得到同样的结果），我们用 l 表示 $\pi^++\pi^+$ 系统相对于它们的

质心的角动量，而用 L 表示相对于整个系统[它是由$(\pi^+ + \pi^+)$的质心和 π^-粒子组成的]的质心的角动量。整个系统的质心与 τ^+发生衰变之点重合。于是角动量守恒要求 $l+L=s_\tau$，而且角动量加法的量子规则要求

$$|l-L| \leqslant s_\tau \leqslant l+L.$$

另一方面，衰变产物的宇称为$(-1)^s(-1)^l(-1)^L=-(-1)^{l+L}$。因此，如果 P_τ 是 τ 介子的内禀宇称，而且在 τ^+衰变中宇称守恒，我们就必须有

$$P_\tau = -(-1)^{l+L}.$$

因为看来 τ 介子的自旋为零($s_\tau=0$)，所以我们应该有 $l=L$，因此有 $l+L=$偶整数，因而 $P_\tau=-1$。这样，如果 $s_\theta=s_\tau=0$，我们就有 $P_\theta=-P_\tau$，因而这两个粒子不具有相同的宇称。(如果 $s_\theta=s_\tau=1$，则经更复杂的分析之后，我们达到同样的结论。)因此，θ 和 τ 粒子是相同的这个假定，意味着在这两种衰变之一中，宇称守恒定律不成立。

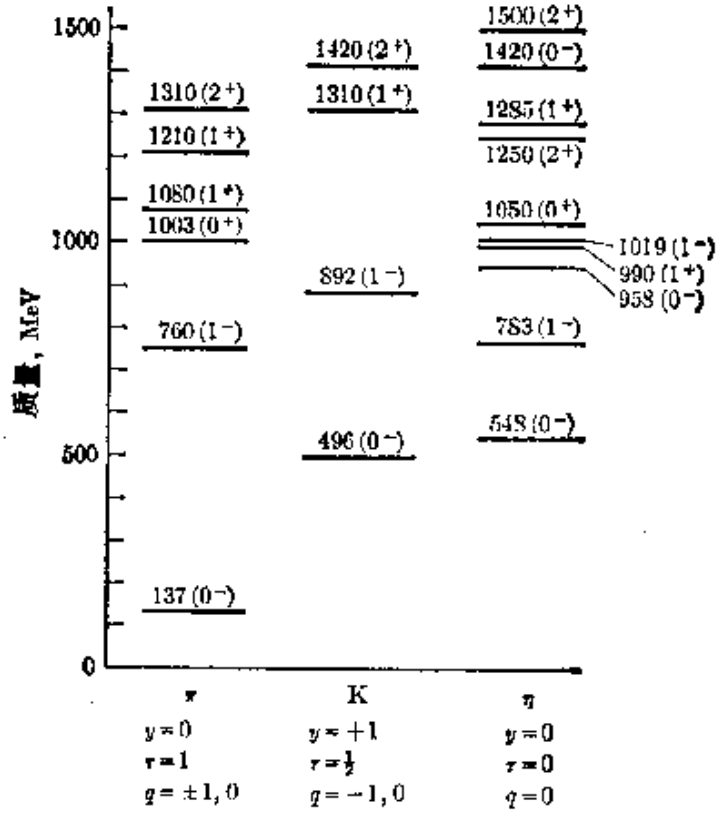


图 9-24　介子共振。括号内给出每个共振的自旋和宇称。

9.7 共 振 态

按照粒子的标准来说，表 9-1 中列出的基本粒子都可以看作是长寿命的。除了这些长寿命的粒子之外，最近几年积累的实验证据表示存在着寿命很短的粒子，叫做**共振态**。它们的寿命如此之短（约 10^{-20}s 或更短），以致它们在气泡室或火花室中不能留下任何可辨认的径迹。这些粒子可以按照重子数、超荷和同位旋来分类，并且用和重子及介子（这些重子和介子具有与共振态相同的量子数）相同的符号来表示，但有按质量而增加的下角标 1，2，3，…。这类共振态的数目约为 80，如果把所有的电荷态和反粒子都包括在内；它们的数目是不断增加的。图 9-24 中示出某些介子共振态，图 9-25 中示出某些已知的重子共振态。图中还给出质量（以 MeV 为单位）、自旋和宇称。

共振态是通过非常巧妙地应用能量和动量守恒原理来认证的。设一个粒子 A 与在实验室中静止的另一个粒子 B 碰撞，结果产生粒子 1，2，3（图 9-26 a）；即 $A+B\to 1+2+3$。如果我们在与 A 的运动方向成一给定角的方向上观察粒子 1，就应该观察到一连续的能谱，因为对于粒子 1 的一个给定运动方向，能量和动量守恒容许粒子 2 和 3 有不同的运动方向和不同的能量。另一方面，假定这个过程分两步。在第一步中，只产生两个粒子，即 $A+B\to 1+C$。在第二步中，粒子 C 衰变为 2 和 3，即 $C\to 2+3$（图 9-26 b）。由于第一个过程只涉及两个粒子，对于给定的运动方向粒子 1 的能量是固定的，其能谱如图所示。在这情况下，粒子 2＋3 的能量也是固定的。图 9-27 中示出产生五个粒子的更复杂的情况。如果粒子 3、4 和 5 是由一个中间粒子 C 的衰变产生的，则在它们的能量之间必定有某种相关。因此，通过分析由一碰撞产生的粒子的能量，我们能够确定这个过程是在一步中发生的，还是分两步发生的。

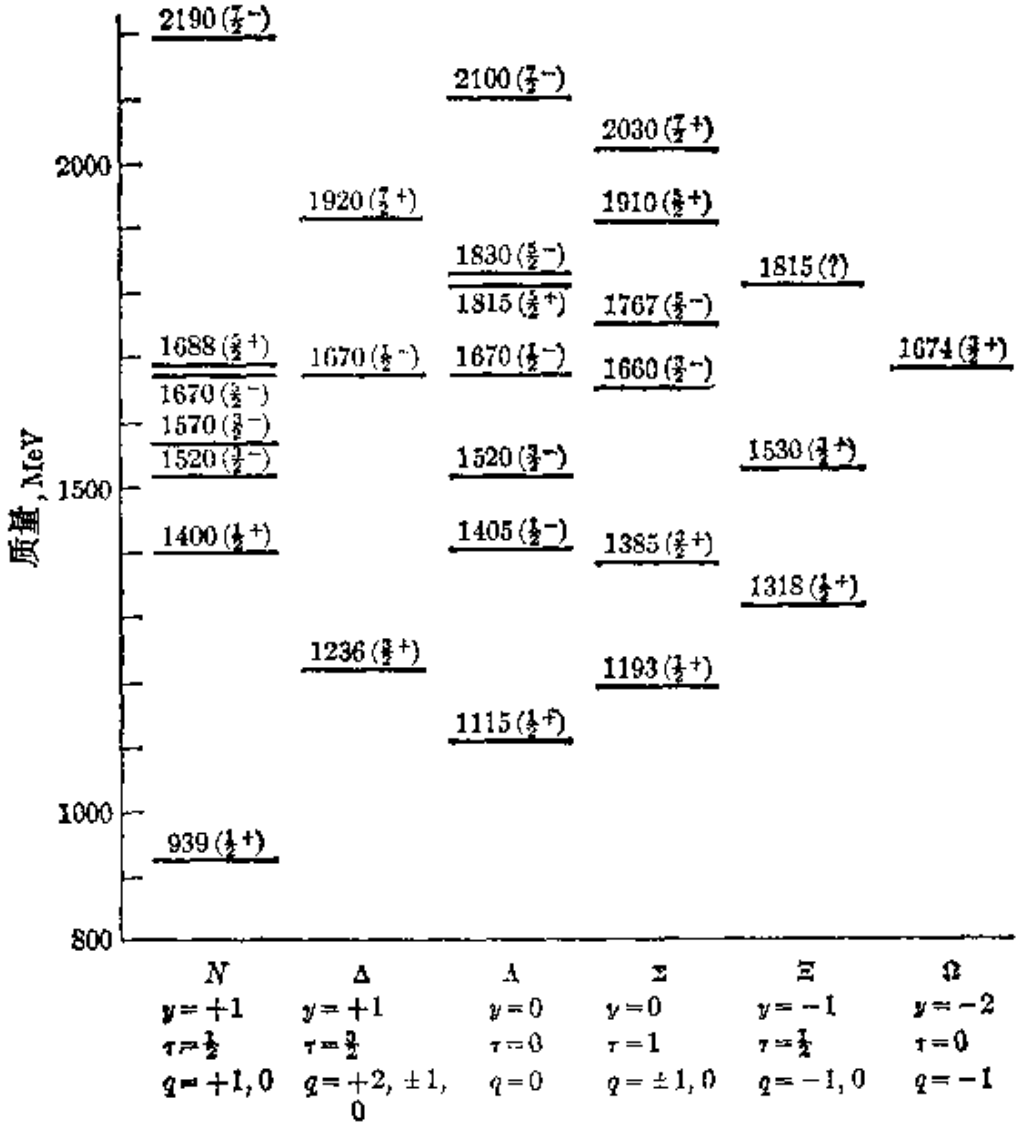


图 9-25　重子共振。括号内给出每一共振的自旋和宇称。

约在 1960 年发现的第一个共振态是 η^0（原来叫做 ω^0）。它的发现是分析在伯克利气泡室中观察到的质子-反质子湮没的结果。图 9-28 中示出这些湮没之一。在这湮没中产生五个 π 介子，

$$p^+ + \bar{p}^- \longrightarrow 2\,\pi^+ + 2\,\pi^- + \pi^0.$$

当然，π^0 是看不到的，但我们能够根据动量和能量守恒来推断它的存在。这个过程能够用图 9-28 中右边的轮廓图来表示。借助这

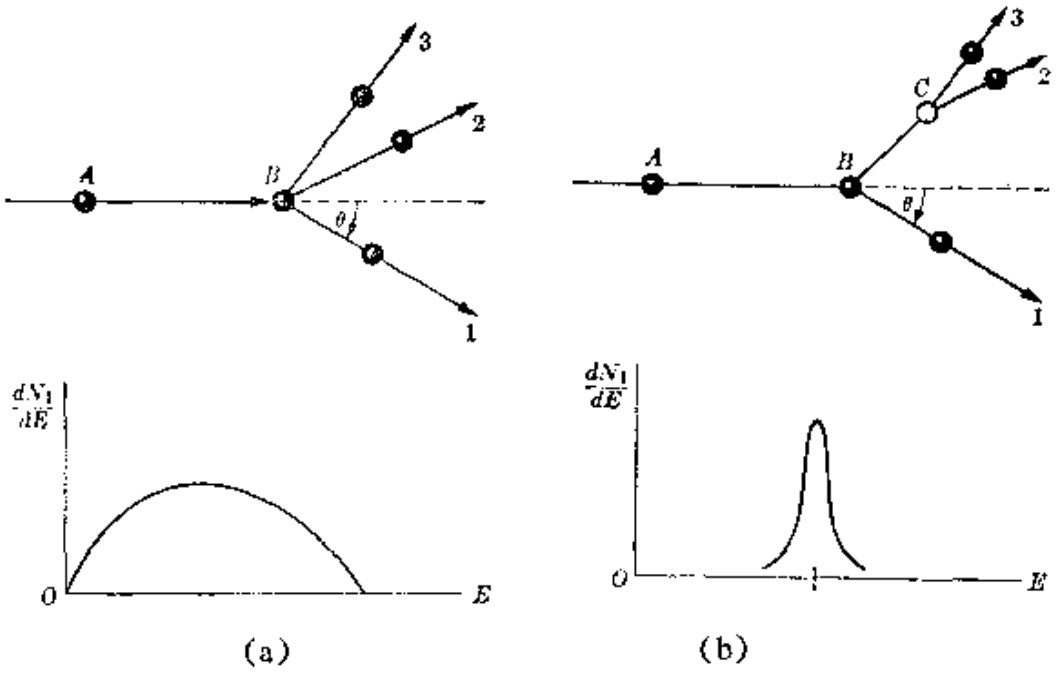


图 9-26

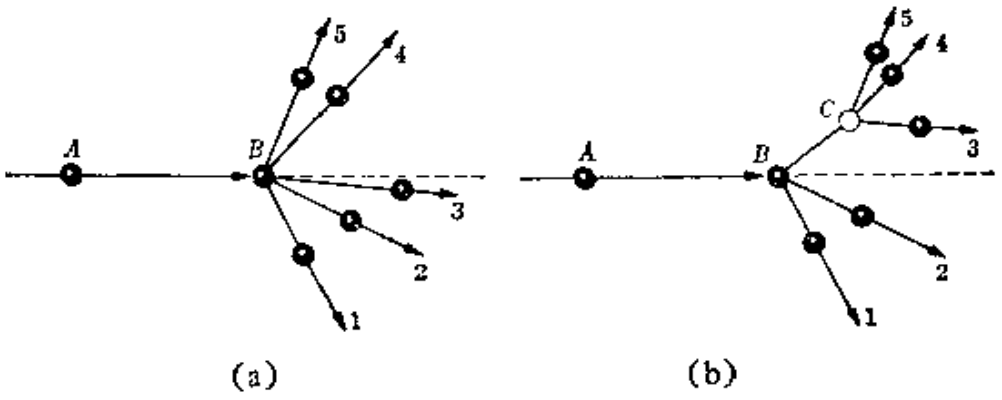


图 9-27

个过程以及其他许多类似过程来分析介子的能量，我们能够断定，π 介子中的三个[在我们这情况下，就是标以(1)、(3)和(5)的]来自一个短寿命粒子的衰变，这粒子的静质量约为 548 MeV. 因此这个衰变粒子是一个η介子，记作 η^0. 于是上述方式必须写为

$$\begin{aligned} p^+ + \bar{p}^- &\longrightarrow \eta^0 + \pi^+ + \pi^- \\ &\quad\ \big\lfloor\!\!\rightarrow \pi^+ + \pi^- + \pi^0. \end{aligned}$$

图 9-29 中示出的就是这个过程. 注意，即使 η^0 介子以光速 (3×

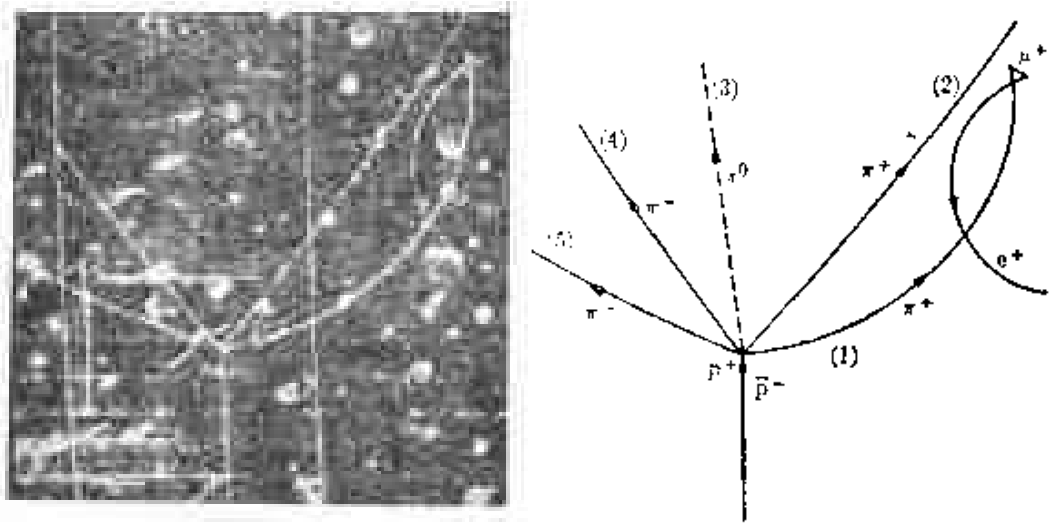


图 9-28　在质子-反质子湮没中，η^0 共振态的产生。

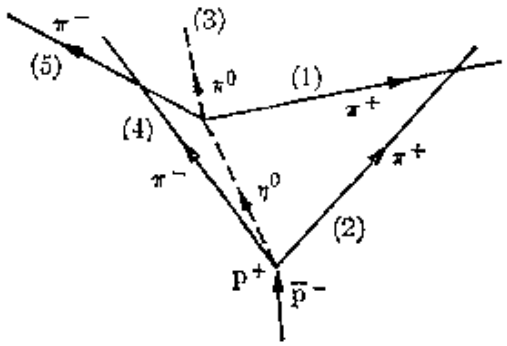


图 9-29　图 9-28 中所示过程的作用区，约放大 10^{13} 倍。

$10^8 m \cdot s^{-1}$)运动，在它的寿命（$\sim 10^{-20}s$）期间，它所移动的距离也不会超过 $3\times10^{-12}m$，这个量在气泡室照片上是无法测量的。

共振态通过强相互作用而衰变，因此它们的寿命极短。某些观察到的衰变是：

介　子　　重　子

$$\pi_1^+ \to \pi^+ + \pi^0 \qquad N_1^+ \to p^+ + \pi^0 \qquad N_2^+ \to \eta^0 + \pi^+$$
$$\eta_1^0 \to \pi^+ + \pi^- + \pi^0 \qquad \Lambda^0{}_1 \to \Sigma^0 + \pi^0 \qquad \Lambda^0{}_2 \to \Sigma^+ + \pi^-$$
$$K_1^+ \to K^+ + \pi^0 \qquad \Sigma_1^+ \to \Lambda^0 + \pi^+ \qquad \Delta^{++} \to p^+ + \pi^+$$

读者应当把守恒定律应用于这些衰变，看看哪些定律（如果有的话）不成立，并说明为什么这些衰变能够通过强相互作用而发生。

例题 9.7　相对于实验室参照系（以下简称 L 参照系）具有总能量 E。

的π^0介子，衰变而产生两个光子，试计算在L参照系中这两个光子的能量扩展。

解 我们考虑一个相对于L参照系具有能量E_π和动量p_π的π^0介子。在这情况下，$E_\pi = c\sqrt{m_\pi^2 c^2 + p_\pi^2}$。介子的速度(见附录Ⅰ，方程A.10)为

$$v = c^2 p_\pi / E_\pi . \tag{9.12}$$

这也是质心参照系(简称C参照系)相对于L参照系的速度，在C参照系中π^0是静止的。在C参照系中，由$\pi^0 \to \gamma + \gamma$产生的两个光子朝相反的方向发射，其能量为$E_\gamma' = \frac{1}{2} m_\pi c^2$，其动量为$p_\gamma' = E_\gamma' / c = \frac{1}{2} m_\pi c$. 由于在$C$参照系中的对称性，光子的发射是各向同性的。但在$L$参照系中情况不是这样；在$L$参照系中，由于$C$参照系的运动，前向是从优的。

由于多普勒效应，光子在C参照系和L参照系中的能量是不同的。一般地讲，这两个光子在L参照系中并不具有相同的能量。当一个光子沿$\boldsymbol{p}_\pi$的方向(即前向)发射，而另一个光子沿相反的方向(即后向)发射时，出现最大的能量扩展。在这情况下，计算这两个光子在L参照系中的能量是简单的。如果$E_{\gamma 1}$是前向光子的能量，$E_{\gamma 2}$是后向光子的能量，则在$\boldsymbol{p}_\pi$的方向上，它们各自的动量为$p_{\gamma 1} = E_{\gamma 1}/c$和$p_{\gamma 2} = -E_{\gamma 2}/c$。能量和动量守恒给出

$$E_\pi = E_{\gamma 1} + E_{\gamma 2}, \qquad p_\pi = E_{\gamma 1}/c - E_{\gamma 2}/c, \tag{9.13}$$

所以

$$E_{\gamma 1} = \frac{1}{2}(E_\pi + c p_\pi), \qquad E_{\gamma 2} = \frac{1}{2}(E_\pi - c p_\pi). \tag{9.14}$$

可见，在L参照系中，光子的能量有一扩展$\Delta E = E_{\gamma 1} - E_{\gamma 2} = c p_\pi$。

我们现在把这些公式应用于一具体情况。曾观察到，在$\pi^- - p^+$碰撞中，末产物往往是一个中子和两个光子；因此，我们可以把这个反应写作

$$\pi^- + p^+ \longrightarrow n + \gamma + \gamma. \tag{9.15}$$

如果这个反应是在一步中发生的[就是说，如果它对应于图9-26(a)，而且粒子的鉴定是正确的]，则它是一个三体问题。假定π^-和p^+在实验室中都是静止的，则可得到的总能量为

$$Q = (m_\pi + m_p - m_n)c^2 = 139\ \text{MeV}.$$

这个能量表现为所产生的三个粒子的动能。由于这个能量能够连续地在这三个粒子当中分配，所以两个光子能够具有从0到近于139 MeV的任意能

量.

另一个可能的过程是分两步发生的，即

$$\pi^- + p^+ \longrightarrow n + \pi^0$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad \hookrightarrow \gamma + \gamma. \tag{9.16}$$

这个反应对应于图 9-26(b)。在这情况下，放出的能量（如果 π^- 和 p^+ 在 L 参照系中都是静止的）为

$$Q = (m_{\pi^-} + m_p - m_n - m_{\pi^0})c^2 = 4\text{MeV}.$$

这个能量表现为 n 和 π^0 的动能；因此，根据能量和动量守恒定律（见附录Ⅱ，方程 A.27），π^0 的动能为

$$E_{k,\pi^0} = \frac{m_n}{m_n + m_{\pi^0}} Q \approx 3.6\ \text{MeV}.$$

由于 π 介子的动能比它的静质量小得多，所以我们利用了非相对论的公式。因此，π^0 的总能量约为 138.6 MeV。这对应于 $cp_\pi \sim 31$ MeV，这就是由 π 介子衰变产生的光子的能量扩展.在这情况下，光子的能量应当处在 $\frac{1}{2}$ (138.6 ±31)MeV 这个范围内，亦即处在由 $E_{\gamma 2} \sim 54$MeV至 $E_{\gamma 1} \sim 85$ MeV的范围内。这是实验观察到的结果，这个结果证实 π^--p^+ 碰撞是一个两步过程，它按方程 (9.16) 发生。这个例子说明我们在本节开始所讲的问题，就是借助能量-动量相关来鉴定共振态的存在。

例题 9.8 η^0 粒子的探测。

解 关于图 9-28 和 9-29，我们曾经讲过，η^0 粒子的寿命如此之短，以致它不能在气泡室中留下可测的径迹。在这方面，η^0 粒子的行为很象一共振态。我们考虑下列反应：

$$\pi^+ + p^+ \longrightarrow p^+ + \pi^+ + \pi^+ + \pi^- + \pi^0.$$

如果所有的 π 介子都是在碰撞时产生的，则这过程就对应于图 9-27(a)，除总的守恒定律所要求的相关之外，在五个粒子的能量和动量之间不存在相关。但存在着这个过程分两步发生的可能性：

$$\pi^+ + p^+ \longrightarrow p^+ + \pi^+ + \eta^0$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad \hookrightarrow \pi^+ + \pi^- + \pi^0;$$

这对应于图 9-27 (b)。在这情况下，由 η^0 衰变产生的三个粒子的能量和动量，必须同一个具有给定质量的粒子的能量和动量一致。注意，在这情况

下，我们必须有

$$E_\pi + E_p \longrightarrow E'_p + E'_\pi + E_\eta,$$

$$\boldsymbol{p}_\pi + \boldsymbol{p}_p \longrightarrow \boldsymbol{p}_p + \boldsymbol{p}_\pi + \boldsymbol{p}_\eta,$$

在实验方面，我们能够通过测量其他的量来确定 E_η 和 p_η，而根据这些值，我们应该能够求出 η^0。困难在于，我们观察到两个 π^+，而无法判断哪一个是原来的，哪一个是来自 η^0 衰变的。因此，我们必须用这两个 π^+ 重复计算 η^0 的质量。实验结果如图 9-30 所示。在相当于 550 MeV 的质量附近有一个显著的峰值(这对应于正确的 π^+)，证明这个过程分两步，而且涉及一个具有上述质量的 η^0 粒子。这个质量分布的其余部分，是由于在每一情况下选错一个 π^+。于是再次看到，守恒定律使我们能够推断不能用其他方法观察的粒子的存在。

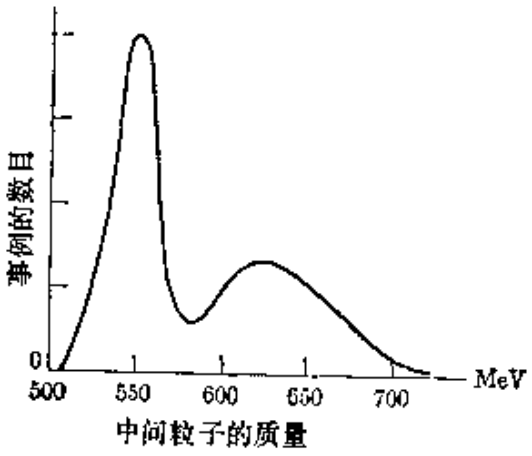


图 9-30 实验得到的中间 η^0 共振态的质量分布。如果这种粒子不存在，就会观察到没有峰值的质量分布。

9.8 基本粒子是什么？

现在，根据我们前面的讨论，我们能否给基本粒子下一个定义？我们知道，基本粒子是一些精确的物理实体，由某些特性(例如电荷、质量、自旋等等)所表征，这些粒子彼此之间相互作用，这些相互作用(强的、电磁的、弱的和引力的)已在不同程度上有所了解，而且在这些粒子之间发生的所有过程，都遵从某些守恒定律。但是，仍存在许多严重的和重要的问题。为什么有这么多的基本粒子？它们之中的每一个在自然界中起着什么作用？它们之间是怎样联系着的？为什么它们具有某些质量和自旋值？为什么它们

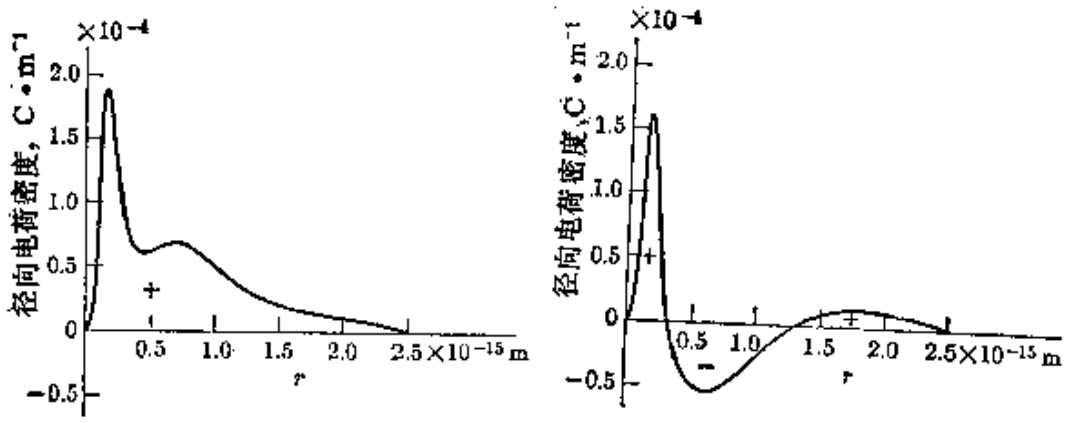


图 9-31　理论上的径向电荷分布：(a)质子，(b)中子。

分成大不相同的两大类——玻色子和费密子？

犹如我们把原子看作由某些基本成分（电子、质子和中子）所组成，或者把原子核看作由质子和中子所组成，我们也可以假定所有的基本粒子都是由某些结构单元或者超基本的粒子所组成。盖耳曼(Gell-Mann)建议把这些超基本粒子称为夸克。夸克具有某些新奇的特性，例如具有分数电荷($\frac{1}{3}e$ 或$\frac{2}{3}e$)。但是，尽管已经进行并且正在进行着深入细致的搜索，迄今仍没有任何人观察到夸克。沿着另一条途径，例如，我们可以认为所有的重子及其共振态，都是一个基本重子的受激态(对于介子我们可以应用类似的推理)，犹如一个氢原子能够存在于它的基态或许多受激态中，每一个态有它自己的特征，例如能量、角动量和宇称。但是，在这方面还没有提出满意的理论。

总之，我们所说的基本粒子，看起来决不是简单的实体。许多年来，物理学家们认为一个核子有一个芯（即一个"裸"核子，它是不可观测的），其周围是 π 介子云，犹如一个原子有一个核，其周围是电子云。质子和中子的这种 π 介子云的径向电荷分布，如图 9-31 所示。对于中子，总电荷为零。（顺便提一下，这提供一个区别

中子和反中子的方法，因为反中子周围的不同电荷层的符号与中子的相反.）这些标绘图类似于图 3-13 中关于原子中一个电子电荷的径向分布.还没有建立起关于核子中 π 介子动力学的理论，不过，π 介子云显然能被激发到较高的能级而形成核子同量异位素，犹如原子可以存在于受激的电子态.

另一个有趣的方面，是把相互作用解释为在相互作用粒子之间交换玻色子的结果. 电磁相互作用起因于在两个带电粒子之间交换光子，如图 1-12 所示.类似地，认为强相互作用是在相互作用粒子之间交换 π 介子的结果，如图 9-32 所示. 被交换的粒子叫做虚粒子，因为它们不能作为独立的实体而被探测出来. 利用这种相互作用模型，能够很好地说明核力是短程的. 一个质子并非一个静态系统，而是在不断地放射和再吸收它 周围的某些 π 介子. 当一个虚 π 介子被发射时，质子的能量改变一个数量

$$\Delta E \sim m_\pi c^2 \sim 140\ \mathrm{MeV}.$$

根据海森伯测不准原理，即方程(1.49)，这个 π 介子能够存在一段时间

$$\Delta t \sim \hbar/\Delta E \sim \hbar/m_\pi c^2 \sim 10^{-22}\mathrm{s},$$

而不会违背量子力学的定律.

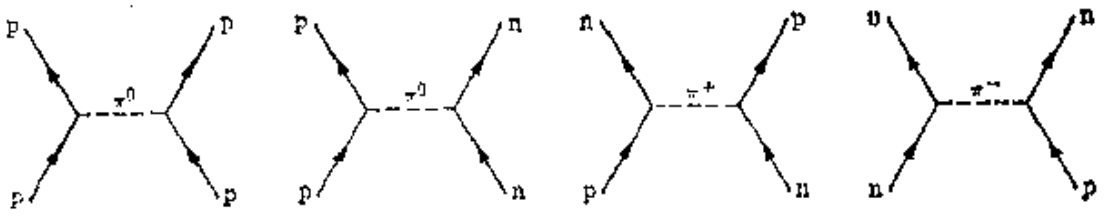


图 9-32　强相互作用起因于交换 π 介子.

在这段时间之后，这个虚 π 介子必然被这个核子再吸收，或者同另一个核子交换. 在这段时间里，如果我们假定 π 介子以接近光速的速度运动，则它能够通过的最大距离约为 10^{-14} m.这表示，第二个核子离第一个核子的最大距离必须约为 10^{-14} m，它才能吸

收这个虚 π 介子. 读者可能会突然想到，这个距离正是核相互作用力程的大小. 当我们考虑上述核子及其相互作用的模型时，我们看到，把原子核看成是由质子和中子组成的，未免过于简化. 一个束缚中子不同于一个自由中子的最好的说明是，束缚中子一般都是稳定的，不衰变的.

在电磁相互作用的情况下，我们可以假定一个带电粒子是在连续地发射和吸收虚光子. 带电粒子发射的虚光子具有零静质量；因此，一个带电粒子的能量起伏 ΔE 可以有任意的值，因而一个虚光子在它被再吸收或者同另一个带电粒子交换之前，能够存在的那段时间，也是任意的. 计算证明，两个带电粒子之间由于交换零静质量的光子而产生的力，必须与两个电荷之间距离的平方成反比；这个结果与库仑定律一致.

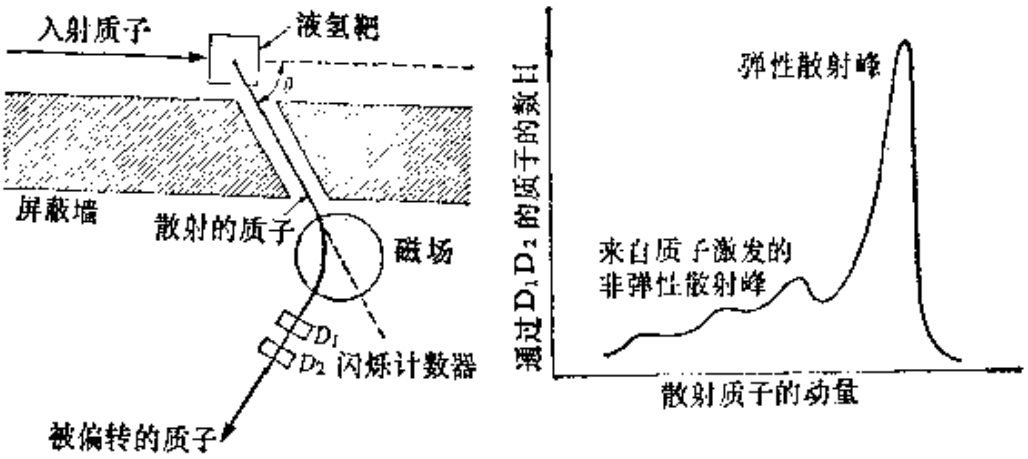
这样，看来 π 介子似乎是强相互作用的载体. 由于这个原因，曾提出关于存在引力子作为引力相互作用的载体的假设；而且假设存在另一种粒子（弱玻色子，W）作为弱相互作用的载体. 迄今，这两种粒子都没有观察到.

虽然基本粒子的理论仍处在不完善的状态，但是物理学家已能(利用某些复杂的数学概念)对粒子之间的关系有所了解. 也许，最引人注意的是 1961 年由盖耳曼和内曼(Y. Ne'eman) 提出的理论. 这个理论叫做八重法，因为它需要一组八个基本算符. 这个理论预言，在重子和介子当中，应当存在八个和十个粒子的多重态，在它们的量子数和它们的质量之间存在某些关系. 也曾假定其他粒子组(具有更大数目的粒子)的存在. 这个理论预言了 Ω^- 粒子的存在，不久之后(1964 年 2 月)在布鲁克海文国立实验室观察到这种粒子(见例题 9.10).

基本粒子这个领域，是现代物理学研究中最活跃、最有希望的领域之一. 正在不断建造新的、更大的加速器，以便研究当前的问题，但是，这些新加速器往往由于揭露出新的、出乎意料的过程而

提出新的问题.然而人们希望在几年之后,对基本粒子的了解将会达到我们今天对原子核、原子和分子的了解那样的水平.

例题 9.9 质子-质子碰撞所引起的高能质子非弹性散射.



(a) (b)

图 9-33 (a)质子-质子非弹性散射实验示意图. (b) 实验结果显示出非弹性散射峰.

解 表明核子受激态(即核子同量异位素,其中的 π 介子云被提高到受激的能态)存在的一个重要实验,是质子-质子碰撞的分析. 实验装置如图 9-33(a)所示. 来自一台加速器的质子击中一液氢靶. 那些被散射一固定角 θ 的质子,通过磁场 $\vec{\mathscr{B}}$,这磁场使某些质子偏转一个具有固定半径 r 的圆弧,r 由初始运动方向与探测器 D_1 和 D_2 的位置决定. 这使我们能够确定这些质子的动量 $p=e\mathscr{B}r$. 改变磁场的强度,就能改变通过固定探测器的质子的动量,从而分析散射质子的动量分布.实验结果在图 9-33 (b) 中示出.在质子的动量分布中,除一主峰(对应于靶引起的弹性散射)之外,还有几个次级峰(对应于动量和动能较小的质子). 这些次级峰对应于非弹性散射;在这些非弹性散射中,入射质子把它们的若干动能转移给一靶质子,使它上升到一具有确定能量的、受激的同量异位态. 读者可能看出,上述实验类似于夫兰克-赫兹关于非弹性电子-原子碰撞的实验,这个实验表明具有确定能量的、受激的、稳定原子态的存在.

例题 9.10 Ω^-粒子的实验。

解 根据盖耳曼的"八重法"理论，粒子应当聚集成族，同一族中所有成员都具有相同的自旋和宇称。如果我们考察一下图 9-25 所示的共振态，并画出一族具有自旋 $\frac{3}{2}$（和正宇称）的十个较轻的粒子的标绘图，我们就得到图 9-34 所示的排列，这种排列显示出优美的几何对称性。在盖耳曼提出八

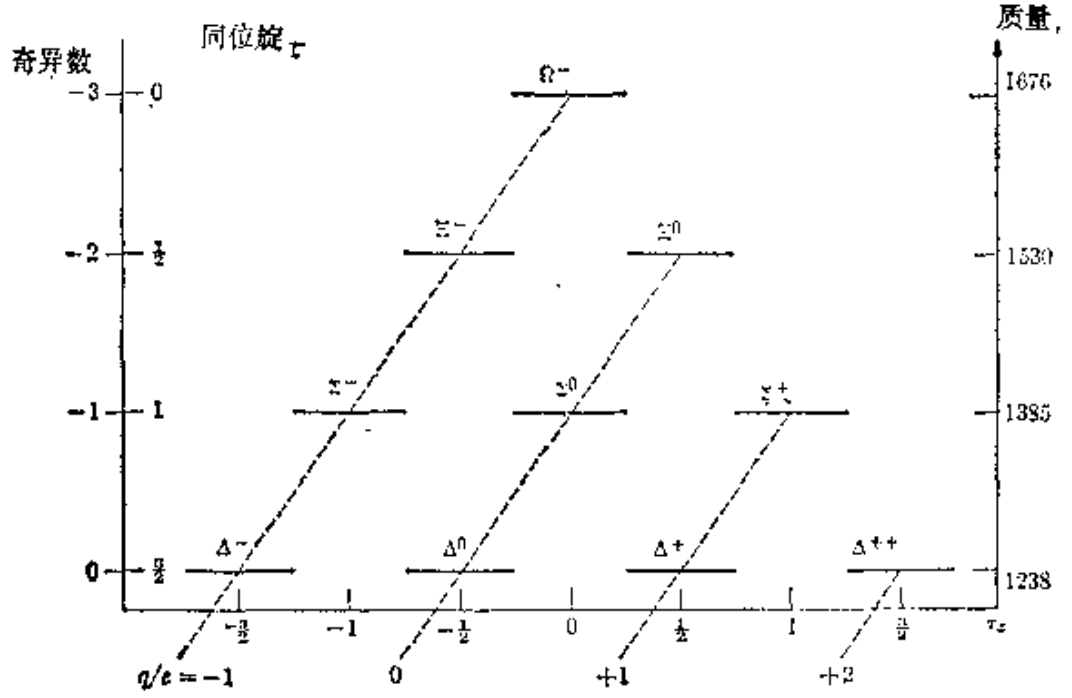


图 9-34 按照盖耳曼的八重法，具有自旋$\frac{3}{2}$和正宇称的较轻的超子的排列。

重法的时候（1961 年），只知道 Δ 四重态和∑三重态。但不久之后（1962 年）又报导了Ξ二重态，它与这个方案符合得很好。根据这个锥形结构的规则性，容易预测，剩下的那个位于顶端的粒子，应该具有$\tau_z=0$，$\tau=0$，因而是一个单态。而且它的奇异数为$\mathscr{S}=-3$；根据方程（9.11），得到这粒子的电荷为$-e$。最后，根据质量差 Δ−∑ 和∑−Ξ的规则性能够推断，这个新粒子（盖耳曼称之为 Ω^-）的质量约为 1675 MeV。因而完全鉴定了这个尚未发现的粒子。（盖耳曼的预言是建立在比这个简单的几何排列更为严格的理论基础之上。）实验工作者根据这些性质和守恒定律，预期 Ω^- 能够衰变为 $\Xi^0+\pi^-$，或 $\Xi^-+\pi^0$，或 $\Lambda^0+\overline{K}^-$；这表示，通过观察这些衰变产物，他们就有了认证这个

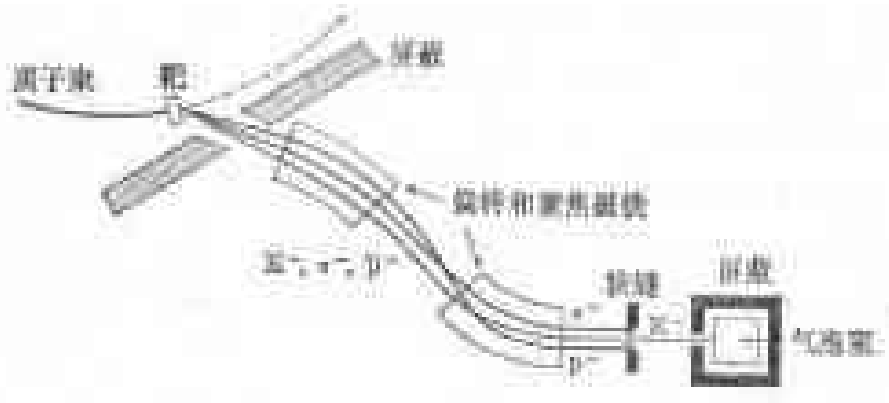


图 9-35 Ω^-实验的示意图。分离之前，对于每 10 个$\overline{K}^-$，约有 800 个π^-和 10 个$\overline{p}^-$粒子。分离之后，对于每 10 个$\overline{K}^-$，只有 1 个π^-，而没有$\overline{p}^-$粒子。

粒子的线索。

下一步是看一下，这个粒子是否能够在实验室中产生并且观察到。一个可能的、与守恒定律相容的产生过程是：

$$\overline{K}^- + p^+ \rightarrow \Omega^- + K^+ + K^0.$$

1963 年，在布鲁克海文国立实验室安装了一台实验装置。加速器产生的一

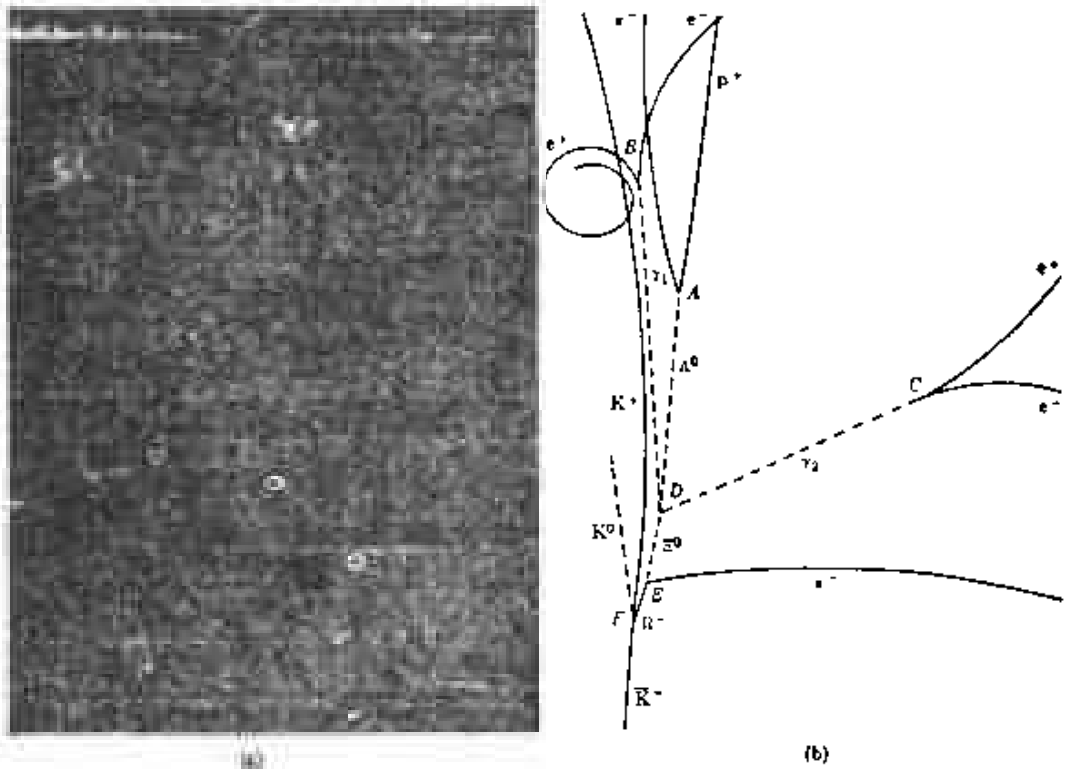


图 9-36 第一张显示出 Ω^- 粒子产生的照片。

个 33 GeV 的质子束，击中一钨靶而产生 $\overline{K}^-$介子，以及 π 介子、反质子和其他粒子. 为了把 $\overline{K}^-$介子选出来，实验工作者设计了一个巧妙的装置，其简化了的形式如图 9-35 所示. 为了实验上的方便，他们选用了动能为 5.0 GeV (此值大大超过这个过程的阈能 3.2 MeV)的 $\overline{K}^-$，并用一偏转磁铁把这些 $\overline{K}^-$从加速管中取出. 被取出的粒子束，除包含 $\overline{K}^-$粒子之外，是由大量的 π^-和少量的 $\overline{p}^-$组成的，所以下一步的工作就是把 $\overline{K}^-$ 粒子同其他粒子分离开. 这是利用第二组偏转和分离磁铁以及一个狭缝装置来完成的. 然后，他们使近乎纯的 $\overline{K}^-$粒子束(它只包含约 10%的 π^-，而不包含反质子)进入一个屏蔽的、盛有液氢的 2 米的气泡室. 产生 Ω^-粒子的反应能够在液氢中发生. $\overline{K}^-$从靶到气泡室的总路径长度，约为 135 m. 经过几个星期的实验之后，到 1964 年 1 月末，实验工作者得到了大约 50000 张照片，其中有一张(图 9-36 所示)对应于一个产生 Ω^- 粒子的过程. 图 9-36 中过程的进程如下：

$$\overline{K}^- + p^+ \longrightarrow \Omega^- + K^+ + K^0 \qquad (\text{顶点 } F)$$
$$\hookrightarrow \Xi^0 + \pi^- \qquad (\text{顶点 } E)$$
$$\hookrightarrow \Lambda^0 + \gamma + \gamma \qquad (\text{顶点 } D)$$
$$\hookrightarrow e^+ + e^- \qquad (\text{顶点 } C)$$
$$\hookrightarrow e^+ + e^- \qquad (\text{顶点 } B)$$
$$\hookrightarrow p^+ + \pi^- \qquad (\text{顶点 } A)$$

当然，中性粒子在气泡室中不留任何径迹. 图 9-36 (b)示出这张照片的分析结果. 从顶点 A、B 和 C，可以求出 Λ^0和两个 γ 的能量、动量和运动方向，这样就能确定顶点 D 的位置，以及 Ξ^0的能量、动量和运动方向. 最后，利用以前的数据，实验工作者能够根据顶点 E 处的数据，计算出 Ω^-粒子的能量和动量. 由这个分析得出的质量值介于 1668 MeV 与 1686 MeV 之间. 几个星期之后得到的第二张照片给出的 Ω^-的质量值介于 1671 MeV 与 1677 MeV 之间，这个结果与理论上的预测符合得极好. Ω^-粒子在气泡室中的路径长度约为 2.5 cm，这表示 Ω^-的寿命约为 $2.5\times10^{-2}\ \text{m}/3\times10^{8}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}\sim10^{-10}\text{s}$.

参 考 文 献

1. "Evolution of the Physicist's Picture of Nature," P. Dirac, *Sci. Am.*, May 1963, page 45
2. "Early Work on the Positron and Muon," C. Anderson, *Am. J.*

Phys. 29, 825 (1961)
3. "The Role of Elementary Particle Research in the Development of Modern Physics,"V. Weisskopf, *Physics Today*, June 1963,page 26
4. "Particles and Principles,"M. Gell-Mann,*Physics Today*, November 1964, page 22
5. "Thirty Years of Meson Physics," R. Oppenheimer, *Physics Today*, November 1966, page 51
6. "Resource Letter SAP-1 on Subatomic Particles," C. Swartz, *Am. J. Phys.* 34, 1079 (1966)
7. "The Conservation Laws of Physics," G. Feinberg and M. Goldhaber, *Sci. Am.*, October 1963, page 33
8. "Violation of Symmetry in Physics," E. Wigner, *Sci. Am.*, December 1965, page 28
9. "Resonance Particles," P. Hill, *Sci. Am.*, January 1963, page 38
10. "Quarkways to Particle Symmetry," L. Brown, *Physics Today*, February 1966, page 44
11. "Unified Theories of Elementary Particles," S. Blackman, *Physics Today*, February 1966, page 55
12. *Structure of Matter*, W. Finkelnburg. New York:Academic Press, 1964, Chapter 5,Sections 20-26
13. "Symmetry and Conservation Laws," E. Wigner and "Elementary Particles," G. Chew, published in *The Scientific Endeavor*. New York:Rockefeller Institute, 1965
14. *The Feynman Lectures on Physics*, Volume I, R. Feynman, R. Leighton, and M. Sands. Reading, Mass.:Addison-Wesley, 1963, Chapter 52
15. *The Fundamental Particles*, C. Swartz. Reading, Mass.:Addison-Wesley, 1965
16. *Elementary Particles*, D. Frisch and A. Thorndike. New York: Momentum Books, Van Nostrand, 1964
17. *Particles and Accelerators*, R. Gouiran, World University Library. New York: McGraw-Hill, 1967

习　题

9.1　试计算正电子素的基态轨道的半径、能量和角速度。并确定正电子素的第一激发能。如果正电子素是在(a)单态，(b)三重态，试问，在湮没之前，正电子素平均而言必须转多少圈？

9.2 当一个带电的μ子和一个电子或正电子相互环绕转动时，就形成μ子素。试确定：(a) μ子素在其基态中的能量和半径；(b) μ子素的离解能。

9.3 一个负π介子可能被俘获而进入围绕原子核的一个稳定轨道上，这就构成一个介原子。假定我们能够用与氢原子中电子轨道的公式（例题3.1)相同的公式来计算介子轨道的能量和半径。(a)当一静止的自由π介子被俘获而进入绕一质子的基态之中时，放出多少能量？(b) 绕一质子运动的π介子基态轨道的半径多大？(c) 估算一下，对于哪一种原子核，π介子基态轨道的半径等于核的半径。

9.4 一个动能为100 MeV的中性K介子，在飞行中衰变为两个带相反电荷的π介子。其中一个π介子的动能为200 MeV。试计算在L参照系中每一个π介子的动量和它们的路径的夹角。

9.5 观察到一个中性K^0介子衰变为一对带相反电荷的π介子。开始时，两个π介子的径迹在L参照系中相互垂直，但被8.5×10^{-1} T的磁场所弯曲，所以它们分别具有0.8 m和1.6 m的半径。试计算K^0介子的静质量和它的动能。

9.6 对于下列反应，试计算Q值和在L参照系中入射粒子的阈能：

$$\pi^- + p^+ \longrightarrow \Lambda^0 + K^0,$$
$$p^+ + p^+ \longrightarrow p^+ + n + \pi^+$$
$$p^+ + p^+ \longrightarrow p^+ + \Lambda^0 + K^+.$$

在每一种情况下，入射粒子都是第一个粒子，第二个粒子是靶，并假定靶在实验室中是静止的。

9.7 试计算引发图9-12所示过程所需的入射质子的最小动能。

9.8 试确定过程$\pi + p^+ \longrightarrow n + \gamma$中光子的能量，设两个碰撞粒子原为静止。

9.9 对于图9-10和9-11中的过程，入射粒子的阈动能是多少？

9.10 在反质子实验(例题9.2)中，对于所选取的$\bar{p}$-的动量值，试求磁场的值。

9.11 在$\pi^0 \longrightarrow \gamma + \gamma$这个过程中，考虑两个光子在$C$参照系中沿垂直于$p_\pi$(在$L$参照系中)的方向发射的情况。证明，在$L$参照系中，它们的能量

为$\frac{1}{2}E_\pi$，并证明，它们的运动方向与p_π所成的角等于$\tan^{-1}m_\pi c/p_\pi$.

9.12 一个π^0介子在L参照系中的动能等于它的静能，它衰变为两个光子．设在C参照系中发射光子的方向，分别与π^0在L参照系中的运动方向成30°和210°角．在L参照系中，它们的能量等于多少？它们的运动方向之间的夹角多大？

9.13 考虑一个π^0介子衰变为两个光子的情况．设光子的能量为E_1和E_2，证明它们之间有下列关系：

$$E_1E_2=\frac{1}{2}(m_\pi c^2)^2/(1-\cos\theta)\ ,$$

式中θ是在L参照系中测得的两个光子运动方向之间的角．

9.14 进入气泡室的一束负π介子(π^-)，引发下列反应：$\pi^-+p^+\longrightarrow \Lambda^0+K^0$．接着发生的$\Lambda^0$和$K^0$的衰变过程，也发生在气泡室内．在气泡室所在区域加有磁场．试画一图表示整个过程．中性粒子用虚线表示，带电粒子用实线表示，并示出适当的曲率．

9.15 一个1 MeV的正电子与一个在L参照系中静止的电子碰撞，二者均湮没．(a) 所发射的两个光子在C参照系中的能量多大？(b) 设一个光子沿正电子的运动方向发射，另一个沿相反方向发射，试求它们在L参照系中的能量．

9.16 正电子每单位时间的湮没几率为$\lambda=7.48\times10^{-16}n\ s^{-1}$，式中$n$是每单位体积的电子数．试证明，通过氩(Z=18)运动的正电子的半衰期为$T=2.67\times10^{-7}/p$，式中p是氩的压强(以大气压为单位)．

9.17 在布鲁克海文的交变梯度同步加速器(AGS)中，能把质子加速到33 GeV．(a) 有多大能量可用于与布鲁克海文的氢气泡室中的质子(在L参照系中是静止的)发生反应？(b) 如果质子储存在一个圆环中，并容许它们与储存在另一圆环中的同样能量的质子（这些质子沿相反方向环流着）发生反应，可得到多大的能量？

9.18 一个100 MeV的π介子发生衰变，产生一个向前发射的μ子．试计算在L参照系中μ子的动能．

9.19 当一个在L参照系中为静止的Σ^0粒子衰变为一个Λ^0粒子时，试计算所发射的光子的能量．

9.20 应用能量和动量的洛仑兹变换（附录Ⅰ，方程 A.15），求出方程(9.14)，这方程把光子在C参照系和L参照系中的能量和动量联系起来。[取X轴平行于方程(9.12)所给出的相对速度]。

9.21 考虑过程 $\pi^- + p^+ \longrightarrow \Lambda^0 + K^0$，(a) 两个反应粒子和两个产生的粒子的$\mathscr{S}$的可能的值是什么？试确定同位旋守恒时的$\mathscr{S}$值。还要确定$\mathscr{S}_z$和$\mathscr{S}$是否守恒。(b) 对于过程 $\pi^- + p^+ \longrightarrow \Lambda^0 + \pi^0$，重复这种分析，并推断这个过程是否有可能在自然界中发生。

9.22 考虑过程 $p^+ + p^+ \longrightarrow p^+ + n + \pi^+$。确定总同位旋；$\mathscr{S}_z$和奇异数守恒吗？对于过程 $p^+ + p^+ \longrightarrow p^+ + n + e^+ + \nu_e$，重复这种分析。这个过程发生的几率比第一个过程要小得多。何故？

9.23 在下列强相互作用过程中，检验几个守恒定律（能量、动量和角动量除外）。

(a) $p^+ + p^+ \longrightarrow p^+ + \Lambda^0 + K^+$

(b) $\pi^- + p^+ \longrightarrow \Sigma^0 + K^0$

(c) $p^+ + p^+ \longrightarrow \Xi^0 + p^+ + K^0 + K^+$

(d) $\Lambda^0 + p^+ \longrightarrow n + p^+ + \overline{K^0}$

(e) $\overline{K^-} + p^+ \longrightarrow K^+ + \Xi^-$

对于每一种情况，确定反应粒子和产生的粒子的$\mathscr{S}_z$、$\mathscr{S}$和$\mathscr{S}$的值。

9.24 在下列过程中，哪几条守恒定律成立，哪几条不成立？

$\eta^0 \longrightarrow p^+ + e^-$ 和 $\pi^0 \longrightarrow \gamma + \gamma$。为什么 $\Sigma^0 \longrightarrow \Lambda^0 + \gamma$ 出现，而 $\Sigma^+ \longrightarrow p^+ + \gamma$ 却观察不到？为什么$\Xi^- \longrightarrow \Lambda^0 + \pi^-$出现，而$\Xi^- \longrightarrow \eta^0 + \pi^-$却观察不到？

9.25 根据守恒定律的观点，分析过程$\overline{K}^- + p^+ \longrightarrow \Omega^- + K^+ + K^0$。计算$\overline{K}^-$粒子的阈动能。

9.26 证明，过程 $\pi^- + p^+ \longrightarrow n + \gamma$，$\pi^- + d \longrightarrow 2n + \gamma$ 和 $\pi^+ + d \longrightarrow 2p^+$ 都表示π介子的自旋要末是零，要末是1。（见下面的习题。）

9.27 我们用σ_1表示过程 $p^+ + p^+ \longrightarrow \pi^+ + d$ 的截面，用σ_2表示相反过程 $\pi^+ + d \longrightarrow p^+ + p^+$的截面。我们能够证明，这两个截面之间有下列关系：

$$\sigma_1 = \frac{3}{2}(p_\pi / p_p)^2 (2s_\pi + 1)\sigma_2,$$

式中p_π和p_p是入射的π介子或质子在C参照系中的动量，s_π是π介子的自

旋．在实验方面已经发现，对于在 L 参照系中能量为 340 MeV 的质子，$\sigma_1=0.18$ mb(毫靶)，对于在 L 参照系中能量为 29 MeV 的 π 介子，$\sigma_2=3.1$ mb(毫靶)．试证这些实验结果与 $s_\pi=0$ 一致，而与 $s_\pi=1$ 不符合．[提示：在求 C 参照系中的 p_π 和 p_p 时，算出动能之后，就可利用非相对论性公式．]此外，为了证明利用 σ_1 和 σ_2 之间的上述关系式是正确的，试证实在 C 参照系中两个过程的总能量相差不大．

9.28 利用角动量守恒定律，证明在衰变 $\Lambda^0\longrightarrow\pi^-+p^+$ 中，衰变产物在 C 参照系中的总轨道角动量必须或者等于零(s 道)或者等于 1 (p 道)．结果，能够证明，π 介子的角分布正比于 $1+k\cos\phi$，式中 ϕ 是 π 介子(在 C 参照系中)的运动方向与 Λ^0 粒子的自旋之间的角．试证明这个角分布是和宇称守恒不相容的．k 的实验值为 0.62．[提示：为了证明最后这一部分，在垂直于 Λ^0 粒子自旋的平面内作一次反射．]

9.29 证明 η^0 衰变违背同位旋守恒．哪一种相互作用能够引起这种过程？

9.30 我们用 $\xi(\pm)$ 表示一个核子的对应于 $\tau_z=\pm\frac{1}{2}$ 的同位旋波函数，$\xi(+)$ 对应于一个质子，$\xi(-)$ 对应于一个中子．根据与两个粒子的自旋波函数(第 4.2 节)的相似性，写出与 $\mathscr{T}=0$ 和 $\mathscr{T}=1$ 对应的两个核子的同位旋波函数．在每一情况下，指出 $\mathscr{T}_z$ 的值．鉴定每一波函数中涉及的粒子．

9.31 设 r_{ij} 是粒子 i 和 j 之间的距离，试证明，$f(r_{ij})$ 是平移不变的．试确定，引力相互作用和电相互作用是否平移不变的？

9.32 试作一个表，示出强、电磁和弱相互作用与下列守恒定律的关系：同位旋、奇异数、宇称、电荷共轭和时间反转．

9.33 时间反转对电场和磁场的影响如何？试证明，麦克斯韦方程对于时间反转是不变的．

9.34 证明，在 XY 平面(或任意其他坐标平面)上的反射，使右手参照系变为左手参照系．

9.35 证明，如果 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 是极矢量，则 $\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$ 为一轴矢量；如果 $\boldsymbol{A}$ 是极矢量，$\boldsymbol{B}$ 是轴矢量，则 $\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$ 是一极矢量．[提示：分析 $\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$ 在 XY 平面上反射时的行为．]

9.36　写出 L 的直角坐标分量，并分析在 XY 平面上反射时，它们变化的情况．与关于图 9-16 的讨论加以比较．

9.37　讨论麦克斯韦方程相对于在 XY 平面上反射的行为．你断定这些方程是和电磁相互作用中宇称守恒相容吗？

9.38　试证明，在坐标原点的反射（即 x,y,z 变为 $-x,-y,-z$）等效于在 XY 平面上反射之后，再绕 Z 轴转过 180°．于是推断，相对于在一平面和一点上的反射，宇称行为是相同的．

9.39　能够证明，在电偶极跃迁中，光子的电磁场具有奇宇称．试证明，如果在这跃迁中宇称守恒，则第 3.4 节中引入的选择定则 $\Delta l \neq 0$ 是必要的，或者，在更一般的形式下，初态和末态必须具有相反的宇称．

9.40　试估算图 9-31 中曲线下的面积，并将此面积与质子和中子的电荷加以比较．

9.41　观察到 ^{152}Eu 由于电子俘获而按下列方式衰变：$^{152}\mathrm{Eu}+e^- \longrightarrow {}^{152}\mathrm{Sm}^*+\nu$．受激的钐又通过 γ 发射而按下列方式衰变：$^{152}\mathrm{Sm}^* \longrightarrow {}^{152}\mathrm{Sm}+\gamma$．^{152}Eu 和 ^{152}Sm 核都具有零自旋．通过观察和中微子的发射方向相反的方向上发射的 γ 射线，物理学家发现这些光子主要地是右旋偏振的（即它们具有负螺旋性）．试证明，这表示中微子也具有负螺旋性．［提示：对于整个过程，分析角动量守恒．］

9.42　在过程 $\pi^- + p^+ \longrightarrow \Lambda^0 + K^0$ 中，Λ^0 是强极化的，其自旋垂直于产生平面，沿矢量 $\boldsymbol{p}_\pi \times \boldsymbol{p}_\Lambda$ 的方向（见图 9-37）．在这过程中宇称守恒吗？在接着发生的 Λ^0 衰变为 π^- 和 p^+ 的过程中，发射的产物主要地如图中所示．试问：在 Λ^0 衰变过程中，宇称守恒吗？（与习题 9.28 加以比较．）

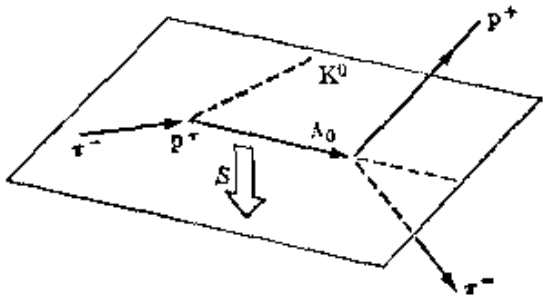


图 9-37

9.43　试证明，在 ^{60}Co 实验中（图 9-18），如果电子的前向和后向发射的强度相同，则在这过程中宇称守恒．

第二部分　统计物理学

在本书的前几章中，我们研究了物质的基本组分：基本粒子、原子核、原子和分子．但是，我们不能看见或者感觉正在动作着的单个原子或分子．事实上，我们观察到的是大量的分子或原子按在某种程度上组织起来的方式动作的结果；即宏观过程．我们通常观察到的大块物质的性质（叫做宏观性质），是这些集体动作的结果．大量原子和分子的集体行为，基本上是它们的电磁相互作用的结果，因为引力相互作用只起很小的作用，而强和弱的相互作用只影响核过程．常见的过程，例如熔化和汽化，扩散，热传导和电传导，热金属的电子发射和其他许多过程，以及这样一些概念，例如温度，热容，相变热，等等，都属于集体性质这个范畴．应用物理学家、工程师、化学家和其他科学家，在他们利用自然力为人类造福的艰苦努力中，主要地希望了解和控制这些集体现象．

为了描述涉及很大数目的粒子的过程，必须采用特殊的方法．这些方法必然是统计性质的，因为我们不能够考虑各个粒子的详细的运动情况（为了求出有实用价值的结果，也没有必要这样做）．因此，我们把从分子的观点来讨论宏观过程这个分支，叫做统计物理学．“统计的”这个词，必须理解为一种方法，适用于描述大量粒子（其中各个粒子之间的相互作用为已知）参与的过程，这种方法不需考虑每个粒子的个体行为．从这方面看，统计方法已被用来讨论多电子的原子和多核子的原子核．

在本书的这一部分，将首先叙述一种叫做经典统计力学的统计方法，讨论这种方法在所谓热力学方面的一般应用，并且应用这种方法来分析气体的性质．最后，简要介绍量子统计力学，说明它的若干应用．

第十章　经典统计力学

10.1 引　　论

力学是建立在某些一般原理之上的，例如能量和动量守恒，这些原理适用于相互作用粒子的运动．在本章中，我们将把这些力学的原理推广到具有许多粒子的系统，重点放在获得这系统的集体或宏观性质所用的方法上，而不需考虑每个粒子的详细的运动情况．这种方法，叫做统计力学．这里所说的是广义的“粒子”，它表示一个基本粒子，例如一个电子，或者一个基本粒子的集团，例如一个原子或分子．因此，一个“粒子”是组成一个给定物理系统的每一个确定的、稳定的单元．

当我们注意到，在标准状况下，一立方厘米气体中大约有 3×10^{19} 个分子时，就不难理解，在讨论物质的宏观性质时需要使用统计方法这一事实．为了确定气体的整体性质，例如它的压力和温度，不仅实际上不可能，而且也没有必要详细考虑每一个分子的运动．另一方面，为了对一多粒子系统进行统计分析，我们必须根据粒子的一般性质，对于每一粒子的动力学状态，做出某种合理的估计．为了进行这种估计，我们引入粒子在不同动力学状态（这些粒子可能处于这些状态之中）中的分布几率这个概念．引进几率概念时，这并不表示我们假定粒子是在无规地即混乱地运动，而不遵守任何确定的定律．几率概念起因于我们估计一系统中粒子的动力学状态的方法，而不是起因于一种机制，通过这种机制，一个系统的粒子由于它们的相互作用而分布在可能的动力学状态之中．因此，一个多粒子系统的统计分析的有效性，与我们关于粒子几率分布的假定的有效性直接有关系．

10.2 统计平衡

我们考虑由大量粒子（N个）组成的一个孤立系统，在这系统中，每一粒子可以处在若干个能量为 E_1，E_2，E_3，$\cdots$的态．这些能态可以是量子化的（如分子中的转动态和振动态），或者形成几乎连续的谱（如气体分子的平动动能）．在一特定时刻，粒子分布在不同的态中，有 n_1 个粒子具有能量 E_1；n_2 个粒子具有能量 E_2，等等．粒子的总数为

$$N=n_1+n_2+n_3+\cdots=\sum_i n_i. \tag{10.1}$$

我们假定，对于这系统中发生的所有过程来说，粒子的总数是恒定的．这个系统的总能量为

$$U=n_1E_1+n_2E_2+n_3E_3+\cdots=\sum_i n_iE_i. \tag{10.2}$$

这个关于系统的总能量的表达式，隐含地假定这些粒子是非相互作用的（或者它们只有微弱的相互作用），因而对于每一个粒子，我们能够赋与一个仅取决于该粒子的坐标的能量．如果考虑相互作用，就必须对方程（10.2）再加上如下形式的项：$E_{p12}+E_{p13}+E_{p23}+\cdots$，这些项对应于粒子对之间的相互作用的势能．每个项包含两个相互作用粒子的坐标．在这种情况下，我们不能说每个粒子的能量，而只能说这系统的能量．

乍一看，可能会觉得我们的讨论是不现实的，因为组成物理系统的所有粒子都是相互作用的．然而，在特殊情况下，我们能够利用一种叫做自洽场的方法，在这方法中，认为每一个粒子都受其他粒子的平均相互作用，它的平均势能仅取决于它的坐标，因而我们仍能把 U 写作方程（10.2）的形式，不过现在 $E_i=E_{ki}+E_{pi平均}$．在某些情况下，粒子之间的相互作用必须明显地加以考虑，因而必须采用其他方法．这些方法将在第十二章中联系实际气体的情况加以讨论．

如果这系统是孤立的，则总能量 U 必然是恒定的．然而，由于

粒子的相互作用和碰撞，粒子在资用能态之间的分布可能是变化着的。例如，在气体中，一个快分子可能与一个慢分子碰撞；碰撞后，快分子可能变慢了，而慢分子可能变快了。或者，一个受激原子可能与另一个原子作非弹性碰撞，把它的激发能转变为两个原子的动能。因此，在这两个例子中，碰撞后各粒子处于与原先不同的态。换句话说，表示N个粒子在资用能态之间的配分（或分布）的数目$n_1, n_2, n_3, \cdots$，可能是变化着的。下述假定是合理的：对于一个粒子系统的每一宏观态，有一个比其他任何配分都更为有利的配分。换言之，我们可以说，给定粒子系统的物理条件（即粒子数、总能量和每个粒子的结构），就有一最可几的配分。达到这个配分时，就说这个系统处于统计平衡。

一个处于统计平衡的系统，除非受到外界作用的扰动，不会离开最可几配分（统计起伏除外）。这表示，配分数$n_1, n_2, n_3, \cdots$可以围绕着对应于最可几配分的那些值起伏，而不会有显著的（即可观察的）宏观效应。例如，假定我们有一种处在统计平衡中的气体，在这气体中，一个能量为E_i的分子与一个能量为E_j的分子碰撞；碰撞后它们的能量为E_r和E_s。我们可以假定，在一短时间内，另一对分子离开能态E_r和E_s，而且这同一对分子或另一对分子进入能态E_i和E_j。因而，统计地看来，这个配分没有改变。

统计力学的关键问题是，给定一个孤立系统的组成，求出它的最可几配分（即分布律）。求出最可几配分之后，下一步的问题就是想出一些方法，以便根据最可几配分来推导宏观上可观察的性质。为了求出分布律，需要作某些假定。人们可以尝试几个看来合理的假定，直至求出与实验结果符合的分布律。现在采用三种分布律或统计法。一种分布律叫做麦克斯韦-玻耳兹曼分布律，它是经典统计法的基础，将在本章中论述。

经典统计力学是在十九世纪后期和二十世纪初发展起来的；

它是 L. 玻耳兹曼 (1844—1906), J. C. 麦克斯韦(1831—1879)和 J.W. 吉布斯(1839—1903)的工作的结果.经典统计力学的应用很广,特别适用于讨论气体的性质. 另外两个分布律叫做费密-狄喇克分布律和玻色-爱因斯坦分布律,属于量子统计法,将在第 13 章中讨论. 经典统计力学可以看作两种量子统计法的极限值(见第 13.9 节).

10.3 麦克斯韦-玻耳兹曼分布律

我们考虑由大量全同的和可区别的粒子组成的一个系统. 所谓全同粒子,我们指的是这些粒子具有相同的结构和组成. 所谓可区别的粒子,指的是我们能够把一个粒子与另一个全同粒子区别开来,即说出它们的差别. 乍一看,可能会觉得在全同和可区别之间有矛盾,的确如此! 以后,我们将重新考虑这种表观的缺乏逻辑性;然而,我们现在将要得出的结果是十分简单的,足以说明这样一个系统的初步讨论是正确的.

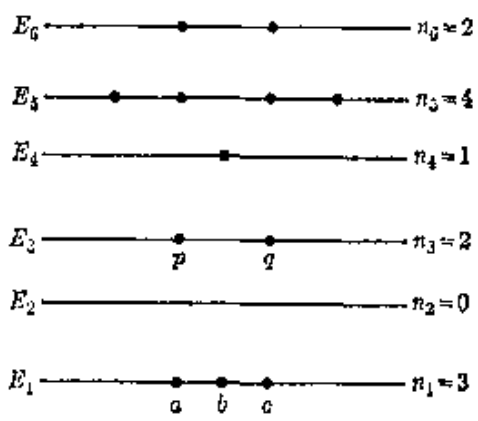


图 10.1 粒子在不同能态之间的分布.

我们用图 10-1 中的几何排布来表示一个具体的配分 n_1, n_2, n_3, ···. 每一条直线表示一个特定的能态 E_i, 点子的数目表示每一能态中粒子的数目 n_i. 在本例中, $n_1=3$, $n_2=0$, $n_3=2$, $n_4=1$,等等.

我们的第一个假定是,对于这系统的粒子来说,所有能态是同样地可到达的;就是说,所有能态具有相同的被占有几率. 在这种情况下,我们将假定

对于一个特定的配分,粒子在资用能态上的分布可

以有不同的方式。这个配分实现的几率与这些不同方式的数目成正比。

作为一个例子，我们看一下实现图 10-1 所示配分的不同分布方式的数目。所谓不同分布方式，是指数字 n_1，n_2，n_3，$\cdots$是固定的，但每个态中的粒子是不同的。就是说，粒子 a 在态 E_1 中，粒子 p 在态 E_3 中这样一种分布方式，被认为不同于粒子 a 在态 E_3 中，粒子 p 在态 E_1 中这样一种分布方式。这是假定组分粒子是可区别的结果。如果粒子是不可区别的，我们就必须认为这两个分布方式是相同的。

开始填充 E_1，我们可以选 N 个资用粒子中的任何一个作为第一个粒子。第二个粒子有 $N-1$ 种不同的选择方式，因为只有 $N-1$ 个粒子是资用的。第三个粒子有 $N-2$ 种不同的选择方式。因此，当我们选择前三个粒子置于态 E_1 中时，不同的可区别方式的总数为

$$N(N-1)(N-2)=\frac{N!}{(N-3)!}. \tag{10.3}$$

我们用 a，b 和 c 表示这三个选取的粒子。我们可以按 $3!=6$ 种不同的顺序，即按 6 种不同的排列 $(abc, bca, cab, bac, acb, cba)$ 来选取它们。但是，把粒子 a，b 和 c 放在态 E_1 中的 3! 个不同的顺序，给出相同的配分，因为它们都对应于粒子 a，b 和 c 处于态 E_1 中。一个配分仅由每个态中粒子的数目和标记决定，而不是由放置粒子的顺序决定；这个配分一经安排之后，粒子被放置的顺序是不重要的。因此，我们必须用 3! 除方程(10.3)，才能得到选取前三个粒子置于态 E_1 中时，可区别的不同方式的总数。结果得到

$$\frac{N!}{3!(N-3)!}.$$

把 n_1 个粒子置于态 E_1 中时，可区别的不同方式的总数的一般表

$$\frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}. \tag{10.4}$$

这正是从N个物体中，一次取 n_1 个的组合的数目．当我们过渡到第二个态 E_2 时，只有$N-n_1$ 个粒子是资用的，所以，如果要把 n_2 个粒子置于态 E_2 中，我们必须利用方程(10.4)，以$N-n_1$ 代替 N，以n_2 代替 n_1，结果得到

$$\frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!}. \tag{10.5}$$

对于第三个态，只剩下$N-n_1-n_2$ 个粒子；要把 n_3 个粒子 置于其中，所以，代替方程(10.4)，得到

$$\frac{(N-n_1-n_2)!}{n_3!(N-n_1-n_2-n_3)!}.$$

这个过程能够继续下去，直至所有的能态都加以考虑为止．把表达式(10.4)、(10.5)以及所有其余能态的相继的表达式乘起来，就求出获得配分 n_1，n_2，n_3，…的可区别的不同方式的总数．在这样做时，学生可能注意到，诸如$(N-n_1)!$，$(N-n_1-n_2)!$ 等等之类的许多因子都消掉了，结果得到下列简化的表达式

$$P=\frac{N!}{n_1!\,n_2!\,n_3!\cdots}, \tag{10.6}$$

上式表示获得配分 $n_1,n_2,n_3,\cdots$的不同的可区别方式 的 数 目．我们假定，获得这个配分的几率正比于 P．例如，对于图 10-1 所示的配分，几率 P 为

$$P=\frac{N!}{3!0!2!1!4!\cdots}.$$

我们必须取 0!等于 1，因为 $n_i=0$ 只有一种选取方式．方程(10.6)中数目 $n_1,n_2,n_3,\cdots$ 必须这样选取，以使表示总粒子数和总能量的方程(10.1)和(10.2)能被满足．

迄今我们假定所有的资用态都具有相同的被占有几率．可能

会发生下述情况：这些能态具有不同的内禀几率 g_i. 例如，与其他能态相比，某一个能态可能容纳较多的不同角动量的态，因而被占有的几率较大. 当这个内禀几率被考虑时，一个给定的配分的几率 P 与方程(10.6)略有不同. 显然，如果 g_i 是在能量为 E_i 的能级中找到一个粒子的几率，则在该能级中找到两个粒子的几率为 $g_i \times g_i = g_i^2$；对于 n_i 个粒子，这个几率是 $g_i \times g_i \times g_i \times \cdots \times g_i = g_i^{n_i}$. 因此，一个给定配分的总几率，不是由方程(10.6)表示，而是由下式给出

$$P = \frac{N! g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} \cdots}{n_1! n_2! n_3! \cdots}. \tag{10.7}$$

最后，让我们去掉可区别性这个条件. 如果所有的粒子是全同的和不可区别的，那么，例如在图 10-1 的配分中，当粒子 a 和 p 交换位置时，人们就不能看出这种差别. 因此，占有不同态的粒子之间的所有 $N!$ 个排列，表示同一个配分. 这表示，我们必须用 $N!$ 来除方程(10.7)，结果得到

$$P = \frac{g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} \cdots}{n_1! n_2! n_3! \cdots} = \prod_{i=1}^{N} \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}. \tag{10.8}$$

这就是麦克斯韦-玻耳兹曼统计法中分布几率的表达式.

我们能够通过求出与条件(10.1)和(10.2)[N和U作为常数]相容的、由方程(10.8)给出的 P 的极大值，而得到对应于最可几配分的平衡态. 这方法是一个简易的数学计算，将在例题 10.1 中详细说明. 所得结果是具有最大几率的配分由下式给出：

$$n_i = g_i e^{-\alpha - \beta E_i} \tag{10.9}$$

式中 α 和 β 是两个参量；以后将证明，这两个参量与这系统的物理性质有关系. α 可表为粒子的总数N的函数. 利用方程(10.9)，我们得到

$$\begin{aligned} N &= n_1 + n_2 + n_3 + \cdots \\ &= g_1 e^{-\alpha - \beta E_1} + g_2 e^{-\alpha - \beta E_2} + \cdots \end{aligned}$$

$$= e^{-\alpha}(g_1 e^{-\beta E_1} + g_2 e^{-\beta E_2} + g_3 e^{-\beta E_3} + \cdots)$$
$$= e^{-\alpha}\left(\sum_i g_i e^{-\beta E_i}\right) = e^{-\alpha} Z,$$

式中

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}. \tag{10.10}$$

量 Z 叫做配分函数(Partition function)，是一个很重要的表达式，时常出现在许多计算中. 这样，我就可写出 $e^{-\alpha} = N/Z$，因而方程(10.9)变为

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta E_i}. \tag{10.11}$$

表达式(10.11)构成麦克斯韦-玻耳兹曼分布律. 量 β 与这系统的能量有关系，或更确切地说，与一个粒子的平均能量有关系，这将在第 10.4 节中说明.

我们现在来说明方程(10.11)的一个应用. 根据平均值的定义可知，对于一个给定的配分，一个物理性质 $F(E)$[它可以表为粒子能量 E 的函数]的平均值，由下式给出：

$$F_{\text{平均}} = \frac{1}{N}\left[\sum_i n_i F(E_i)\right],$$

对于最可几配分，即平衡配分，利用方程(10.11)，我们得到

$$F_{\text{平均}} = \frac{1}{Z}\sum_i g_i F(E_i) e^{-\beta E_i}. \tag{10.12}$$

例如，如果一个系统的粒子只能处在两个能态 $E_1 = +\varepsilon$ 和 $E_2 = -\varepsilon$ 中，而且二者具有相同的几率($g_1 = g_2 = 1$)，则

$$Z = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} = e^{-\beta\varepsilon} + e^{\beta\varepsilon} = 2\cosh\beta\varepsilon,$$

因而一个粒子的平均能量为

$$E_{\text{平均}} = \frac{1}{Z}(E_1 e^{-\beta E_1} + E_2 e^{-\beta E_2})$$

$$=\frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}-\varepsilon e^{\beta\varepsilon}}{2\cosh\beta\varepsilon}=-\varepsilon\tanh\beta\varepsilon.$$

总能量为

$$U=NE_{平均}=-N\varepsilon\tanh\beta\varepsilon,$$

上式使我们能够根据 U 来求出 β.

例题 10.1 推导最可几配分,即平衡配分.

解 根据定义,最可几配分(即平衡配分)对应于 P 的极大值. 这极大值对应于下述情况:当占有数 $n_1,n_2,n_3,\cdots$ 发生小的变化 $dn_1,dn_2,dn_3,\cdots$ 时,P 的变化实际上等于零(即 $dP=0$). 然而,在数学方面,求 $\ln P$ 的极大值,比求 P 的极大值要容易些. 由方程(10.8),得

$$\ln P=n_1\ln g_1+n_2\ln g_2+n_3\ln g_3+\cdots$$
$$-\ln n_1!-\ln n_2!-\ln n_3!-\cdots$$

利用斯特令公式(见附录Ⅴ):

$$\ln x!\approx x\ln x-x,$$

并假定 $n_1,n_2,n_3,\cdots$ 是很大的整数(因为物理系统一般都是由许多许多粒子组成的),我们得到

$$\ln P=n_1\ln g_1+n_2\ln g_2+n_3\ln g_3+\cdots$$
$$-(n_1\ln n_1-n_1)-(n_2\ln n_2-n_2)-(n_3\ln n_3-n_3)-\cdots$$
$$=-n_1\ln n_1/g_1-n_2\ln n_2/g_2-\cdots+(n_1+n_2+\cdots),$$

或者利用方程(10.1),把上式写成

$$\ln P=N-\sum_i n_i\ln n_i/g_i. \tag{10.13}$$

将上式微分(记住 N 是恒定的,因而 $dN=0$),得

$$d(\ln P)=-\sum_i(dn_i)\ln n_i/g_i-\sum_i n_i d(\ln n_i/g_i)$$
$$=-\sum_i(dn_i)\ln n_i/g_i-\sum_i n_i(dn_i)/n_i$$
$$=-\sum_i d(n_i)\ln n_i/g_i-\sum_i dn_i. \tag{10.14}$$

但是,根据方程(10.1),既然 $dN=0$(因为 N 是恒定的),我们有

$$\sum_i dn_i = 0. \tag{10.15}$$

因此，方程(10.14)化为

$$-d(\ln P) = \sum_i (\ln n_i/g_i)\, dn_i = 0. \tag{10.16}$$

令上式右方等于零，是因为我们要求出 P 有极大值(即 $dP=0$)的平衡态，因而 $d(\ln P) = P^{-1}dP = 0$。如果所有的改变 $dn_1, dn_2, dn_3, \cdots$ 都是任意的，那么，令

$\ln n_1/g_1 = 0$, $\ln n_2/g_2 = 0$, $\ln n_3/g_3 = 0$, $\cdots$ 即 $n_1 = g_1, n_2 = g_2, \cdots$ 就能满足方程(10.16)。然而，由于条件(10.15)[这个条件是根据粒子数恒定而导出的]和下列的类似条件：

$$\sum_i E_i dn_i = 0 \tag{10.17}$$

[这个条件是根据内能恒定，将方程(10.2)微分并令 $dU=0$ 而得到的]，dn_i 并非完全任意的。

为了补偿条件(10.15)和(10.17)，我们根据拉格朗日(Lagrange)提出的一种数学方法(见附录 VI)，引进两个任意参量 α 和 β，叫做*未定乘子*。用 α 乘方程(10.15)，用 β 乘方程(10.17)，并将它们同方程(10.16)相加，得到

$$\sum_i (\ln n_i/g_i + \alpha + \beta E_i) dn_i = 0.$$

上式中增加了两个新的任意系数 α 和 β，以补偿两个限制性条件(10.15)和(10.17)。如果

$$\ln n_i/g_i + \alpha + \beta E_i = 0$$

即

$$n_i = g_i e^{-\alpha - \beta E_i},$$

就得到平衡分布；上式就是前面在方程(10.9)中提到的结果。

例题 10.2 一个系统由 4000 个粒子组成，这些粒子可以处于能量为 $0, \varepsilon$ 和 2ε 的三个等间距的能态(即能级)之一，这些能态具有相同的内禀几率 g(见图 10-2)。例如，这个系统可以是置于一磁场中的、总角动量为 1 的原子所组成。设在一配分中，有 2000 个粒子在下能级，1700 个在中能级，

300 个在上能级。如把一个粒子从中能级移至下能级，而把中能级上的另一个粒子移至上能级，则形成另一个配分（这个过程与能量守恒相容）；试比较这两个配分的相对几率。

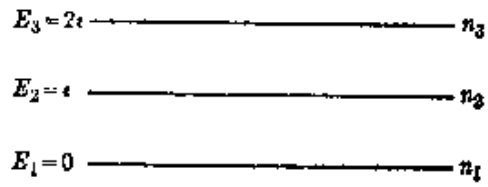


图 10-2　具有三个能级的系统。

解　根据方程(10.8)，第一和第二配分的几率为

$$P_1=\frac{g^{4000}}{2000!1700!300!},\quad P_2=\frac{g^{4000}}{2001!1698!301!},$$

我们不拟计算 P_1 和 P_2 的值(利用方程 10.13 能够算出 P_1 和 P_2 的值)，而只求出它们的比值：

$$\frac{P_2}{P_1}=\frac{1700\times1699}{2001\times301}=\frac{2,888,300}{602,301}=4.8.$$

可见，仅仅把 4000 个粒子中的两个移至其他能级，就能使几率改变一个因子 4.8。这表示配分 P_1 和 P_2 都远非平衡态。这个情况是由于中能级的布居过多。因此，这个系统将力图演变到使中能级的布居较少的态。建议学生考虑其他可能的粒子分布（这些分布都要和同样的总能量相容，例如从中能级再往上、下能级各移去一个粒子，或者从上、下能级各移一个粒子到中能级），重算相对几率。

例题 10.3　确定例题 10.2 的系统的最可几(即平衡)配分。

解　这个系统由 $N=4000$ 个粒子组成，根据例题 10.2 中给出的数据，它的总能量(见图 10-2)为 $2000\times0+1700\times\varepsilon+300\times(2\varepsilon)=2300\,\varepsilon$。利用最可几配分的方程(10.9)，按照图 10-2 中的记号，以及 $g_1=g_2=g_3=g$，我们应该有

$$n_1=ge^{-\alpha},\quad n_2=ge^{-\alpha-\beta\varepsilon},\quad n_3=ge^{-\alpha-2\beta\varepsilon},$$

或者，如果用 x 表示 $e^{-\beta\varepsilon}$，则有 $n_2=n_1x$，$n_3=n_1x^2$。因此，分别表示总粒子数和总能量的条件(10.1)和(10.2)变为

$$n_1+n_1x+n_1x^2=4000,\quad (n_1x)\varepsilon+(n_1x^2)(2\varepsilon)=2300\,\varepsilon.$$

在第二个关系式中消去公因子 ε，得到

$$n_1(1+x+x^2)=4000,$$

$$n_1(x+2x^2)=2300.$$

消去 n_1，得到 x 的方程：

$$47x^2+17x-23=0,$$

即 $x=0.5034$.（只取正根，何故？）因此，$n_1=2277$（这数字已四舍五入）. 因而 $n_2=1146, n_3=577$. 对应的配分几率为

$$P=\frac{g^{4000}}{2277!1146!577!}.$$

现在我们计算当两个粒子从中能级移至上能级和下能级时，P 的变化. 新的配分几率为

$$P'=\frac{g^{4000}}{2278!1144!578!}$$

二者之比为：

$$\frac{P'}{P}=\frac{1146\times1145}{2278\times578}=\frac{1,312,170}{1,316,684}=0.9966.$$

可见，这两个几率基本上相同；情况理应如此，因为，如果 P 为极大值，则当一平衡配分的分布数目发生小的变化时，ΔP 必为零或非常小.

10.4 温　　度

方程(10.10)和(10.11)中的参量 β 直接与一物理量温度有关系，而原来引入温度，是为了描述感觉经验，而不是为了描述粒子集团的统计性质. 我们首先注意到，如果在方程(10.10)和(10.11)中，我们要具有量纲的一致性，就必须以能量单位的倒数(即 J^{-1}, eV^{-1}, 等等) 来表示 β；利用方程(10.11)，我们得出一个处于统计平衡的粒子系统的总能量为

$$U=n_1E_1+n_2E_2+n_3E_3+\cdots$$

$$=\frac{N}{Z}(g_1E_1e^{-\beta E_1}+g_2E_2e^{-\beta E_2}+g_3E_3e^{-\beta E_3}+\cdots)$$

或

$$U=\frac{N}{Z}\left(\sum_i g_iE_ie^{-\beta E_i}\right) \tag{10.18}$$

利用配分函数的定义(10.10)，可把U写成另一种形式：

$$U=-\frac{N}{Z}\frac{d}{d\beta}\left(\sum_i g_i e^{-\beta E_i}\right)=-\frac{N}{Z}\frac{dZ}{d\beta}=-N\frac{d}{d\beta}(\ln Z), \tag{10.19}$$

这是处于统计平衡的一个系统的总能量和配分函数之间的一个重要关系式．一个粒子的平均能量为

$$E_{平均}=\frac{U}{N}=-\frac{d}{d\beta}(\ln Z). \tag{10.20}$$

注意，给定一个由诸 g_i 和 E_i 描述的物理系统，则配分函数 Z(因而总能量U) 以及一个粒子的平均能量 $E_{平均}$ (以及确定宏观态的其他参量，例如体积和压强)都是 β 的函数．就是说，我们可以用 β 来表征这系统的内能．然而，引进一个新的物理量来代替 β，则更为方便．这个量叫做这系统的绝对温度，用T表示，并按下面的关系式定义：

$$kT=\frac{1}{\beta}. \tag{10.21}$$

kT 这个量显然必须用能量的单位，例如焦耳(J)和电子伏特(eV)来表示．常数 k 叫做玻耳兹曼常数．选定T的单位之后，k 的值也就确定了．尚需证明，这里定义的温度与(比如说用一气体温度计)测定的温度，是一致的．这将在以后证明 (见第 12.2 节)．目前只需提一下，当T以所谓开尔文 (国际代号为K，它是在统计力学产生之前引进的)为单位来表示时，玻耳兹曼常数的值为

$$k=1.3805\times10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}=8.6178\times10^{-5}\,\mathrm{eV\cdot K^{-1}}.$$

当然，我们可以使$k=1$，并直接用能量单位(例如焦耳和电子伏特)来测量温度．这是完全可能的．然而，远在一系统的温度与其分子结构之间的关系被认识之前，就已采用度来表示温度，这个传统在物理中是如此根深蒂固，以致要想摈弃它，几乎是不可能的(或许也是不可取的)．以后将证明，量 β 是正的(某些特殊情况除

外)；所以绝对温度 T 是正的. 最低温度为零，这对应于所谓绝对零度.

必须清楚地记住，方程(10.21)所给出的温度的统计定义，仅对于处于统计平衡中的粒子系统，才是有效的，因此，不适用单个粒子，或处于非平衡态的系统. 其原因在于，参量 β 的出现仅仅与一系统的最可几配分的计算相联系；按定义，一系统的最可几配分对应于平衡态. 如果这系统不处于平衡态，我们仍可论及这系统的每一小部分的"有效"温度，假定每一小部分近乎处于平衡态.

当我们把温度的定义(10.21)引入方程(10.10) 中时，可以把平衡配分函数写作

$$Z=\sum_i g_i e^{-E_i/kT}. \tag{10.22}$$

类似地，平衡时 i 态的占有数由下式给出：

$$n_i=\frac{N}{Z}g_i e^{-E_i/kT}, \tag{10.23}$$

上式给出麦克斯韦-玻耳兹曼分布律作为温度的函数. 由于 $\beta=1/kT$，所以 $d\beta=-dT/kT^2$，因而我们能把方程(10.19)写作

$$U=kNT^2\frac{d}{dT}(\ln Z). \tag{10.24}$$

每个粒子的平均能量 U/N，由下式给出：

$$E_{平均}=kT^2\frac{d}{dT}(\ln Z). \tag{10.25}$$

注意，方程(10.28)确立一个处于统计平衡的系统中每个粒子的平均能量与该系统的温度之间的关系. 准确的关系显然取决于该系统的微观结构，而后者在配分函数 Z 中表达出来，而且对于理想气体、实在气体、液体或固体而言是各不相同的. 因此，我们可以说，一个处于统计平衡的系统的温度，是一个与该系统的每个粒子的平均能量有关系的量，这个关系取决于该系统的结构.

在一般情况下，方程(10.12)中定义的任何粒子性质 $F(E)$ 的

平均值，现在变为

$$F_{\text{平均}}=\frac{1}{Z}\sum_i g_i F(E_i)e^{-E_i/kT}, \qquad (10.26)$$

因而是温度的函数．例如，对于第 10.3 节末所分析的，由能量为 $+e$ 和 $-e$ 的粒子组成的系统，温度为 T 时每个粒子的平均能量为

$$E_{\text{平均}}=-e\tanh(e/kT).$$

方程（10.23）中的指数函数是 E_i/kT 的递减函数，即比值 E_i/kT 越大，占有数 n_i 的值越小．因此，在给定的温度下，能量 E_i 越大，n_i 的值越小．换句话说，当资用态的能量增加时，粒子对态的占有率减少．在很低的温度下，只有一些最低的能级被占有，如图 10-3 所示；但在较高的温度下（当能量给定时，这对应于 E_i/kT 的值较小），由于粒子从较低能级转移到较高能级上，较高能级的相对布居增加（也在图 10-3 中示出）．当温度为绝对零度时，只有基态即最低的能级被占有．注意，两个能级 E_i 和 E_j 的占有数之间的关系为

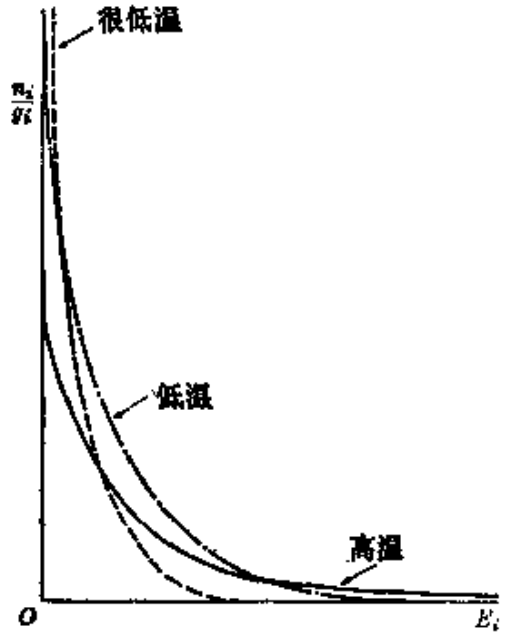


图 10-3　三个不同温度下的麦克斯韦-玻耳兹曼分布．

$$\frac{n_j}{n_i}=\frac{g_j}{g_i}e^{-(E_j-E_i)/kT}=\frac{g_j}{g_i}e^{-\Delta E/kT}, \qquad (10.27)$$

式中 ΔE 是两个能级之间的能量差．由此可见，只有当 ΔE 比 kT 小很多时，n_i 和 n_j 才不相上下．

例题 10.4 设温度为 100 K、300 K(室温)和 1000 K,试确定:在每一温度下,两个能级的占有数之比。设这两个能级的能量差 ΔE 等于:(a)10^{-4}eV,这个值相当于许多种分子的转动能级的间距,(b) 5×10^{-2}eV,这个值对应于分子的振动能级的间距,(c) 3.00 eV,这个值与原子和分子的电子激发能有相同的数量级。设 $g=1$。

解 记住 $k=8.6178\times10^{-5}$ eV·K^{-1},我们有 $kT=8.6178\times10^{-5}T$ eV,因而 $\Delta E/kT=1.1603\times10^{4}\,\Delta E/T$,式中 ΔE 的单位为 eV。因此,对于给定的 ΔE 值,三个温度下的 n_j/n_i 的值如下表所列。

ΔE,eV	100 K	300 K	1000 K
10^{-4}	0.9885	0.9962	0.9988
5×10^{-2}	3×10^{-5}	1.45×10^{-1}	5.60×10^{-1}
3.00	3×10^{-164}	8×10^{-49}	8×10^{-16}

由上表可知,对于 $\Delta E=10^{-4}$ eV,在所考虑的三个温度下,两个能级的布居几乎相同。例如,这说明为什么在通常温度下观察到分子的完全的转动吸收谱,如图 5-35 所示 HCl 的情况。对于 $\Delta E=5\times10^{-2}$eV,在室温下,上能级的布居已经可观,这表示在室温下有许多分子处于受激振动态。然而,在 $\Delta E=3$ eV的情况下,n_j/n_i 的值如此之小,以致在所考虑的温度下把上能级看作实质上是空的,似乎是合理的。因此,大多数原子和分子(在室温下)处在它们的基电子态。只有在极高的温度下,例如在非常热的星体中,才有可观数量的原子和分子处于受激电子态。在实验室中,电子激发是利用放电过程中快电子对气分子的非弹性碰撞来产生的。

例题 10.5 考虑置于一均匀电场中的有极分子(这些分子不受任何其他外界作用)所组成的一个系统。试计算这个系统的极化作为温度的函数。

解 我们用 p_0 表示每个分子的电偶极矩。假定外加电场的作用仅仅是改变分子的无规取向,而不干扰它们的平移或内部(转动的或振动的)运动;并假定这些分子是自由的,能够跟随电场的取向作用。电偶极矩与电场 $\mathscr{E}$ 的方向成 θ 角的分子,其能量为 $E(\theta)=-p_0\mathscr{E}\cos\theta$。由于角 θ 能取 0 和 π 之间的任何值,所以资用态的能量不是分立的,而是连续变化的。因此,我们不计算沿 θ 角取向的分子的数目,而必须求出其偶极矩的取向在立体角

$d\Omega$ 之内的分子的数目。$d\Omega$ 是顶角为 θ 和 $\theta+d\theta$ 的两个圆锥之间的立体角(图10-4)，这个立体角的值为 $d\Omega=2\pi\sin\theta\,d\theta$。利用方程(10.22)，并用 $d\Omega$ 代替 g_i，用积分代表求和，我们可以把配分函数写作

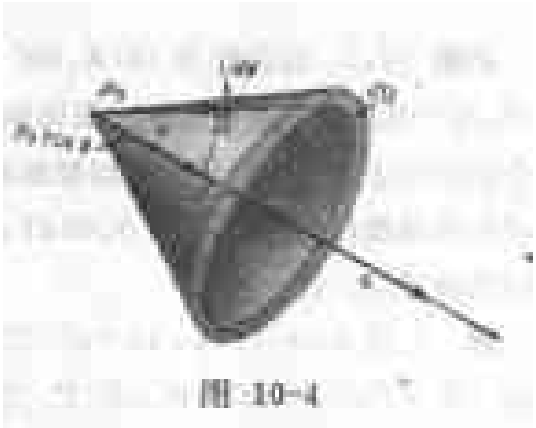


图 10-4

$$Z=\int_0^{\pi}e^{p_0\mathscr{E}\cos\theta/kT}2\pi\sin\theta\,d\theta=4\pi(kT/p_0\mathscr{E})\sinh(p_0\mathscr{E}/kT).$$

分子的取向相对于电场的方向必然是对称的，它们的电偶极矩的平均值平行于 $\mathscr{E}$。因此，为了求出 $p_{平均}$，我们必须计算 $(p_0\cos\theta)_{平均}$，因为 $p_0\cos\theta$ 是电偶极矩在 $\mathscr{E}$ 的方向上的分量。利用方程(10.26)，并用积分代替求和，得到

$$p_{平均}=\frac{1}{Z}\int_0^{\pi}(p_0\cos\theta)e^{p_0\mathscr{E}\cos\theta/kT}2\pi\sin\theta\,d\theta$$

$$=p_0\left(\coth\frac{p_0\mathscr{E}}{kT}-\frac{kT}{p_0\mathscr{E}}\right),$$

上面这个结果叫做朗之万公式。当 $\mathscr{E}$ 很大，或者温度很低(即 $p_0\mathscr{E}\gg kT$)时，我们有 $\coth(p_0\mathscr{E}/kT)\to1$，$kT/p_0\mathscr{E}\to0$，所以 $p_{平均}=p_0$。这表示，当电场很强时，或者当温度接近绝对零度时，几乎所有的分子都平行于电场取向。对于小 $\mathscr{E}$ 或者大 T(即 $p_0\mathscr{E}/kT\ll1$)，我们利用渐近展开式

$$\coth x=1/x+x/3+\cdots,$$

得到

$$p_{平均}=p_0^2\mathscr{E}/3kT.$$

如果每单位体积中有 n 个分子，则这种物质的极化为

$$\mathscr{P}=np_{平均}=(np_0^2/3kT)\mathscr{E}.$$

这个表达式可用来计算由有极分子组成的介质的电容率。当一种物质的分子具有永磁矩时，可用类似的方法计算这种物质在外磁场中的磁化强度。这就是导致顺磁性的取向效应。然而，在这种情况下，发生一个困难。磁矩是和角动量相联系的，而角动量的取向是受限制的，如第 3.4 节所述。因此，我们不能积分，而必须求和。最后的结果仍和对于电偶极矩所得的结果非常相似(见习题 10.8)。

10.5 热 平 衡

我们考虑由两组不同的粒子组成的一个系统．我们将说每一组粒子构成一个分系统．例如，两个分系统可以是一种液体和浸于其中的一个固体，可以是两种气体或液体的混合物，或两个接触的固体．通过碰撞或其他相互作用，在组成两个分系统的粒子之间可以交换能量，但整个系统的总能量被设为固定的．我们用 N 和 N' 表示每一分系统中的总粒子数，而用 $E_1, E_2, E_3, \cdots$ 和 $E'_1, E'_2, E'_3, \cdots$ 表示两组粒子的资用能级．如果两个分系统的粒子之间没有反应，则每一分系统的总粒子数是恒定的；全系统的总能量也是恒定的．但是，每个分系统的能量不守恒．这是因为，由于它们的相互作用，在它们之间可以交换能量．因此，一个给定配分中的占有数 $n_1, n_2, n_3, \cdots$ 和 $n'_1, n'_2, n'_3, \cdots$，必须满足关于这两个分系统的下列条件：

$$N = \sum_i n_i = 常数, \tag{10.28}$$

$$N' = \sum_j n'_j = 常数, \tag{10.29}$$

$$U = \sum_i n_i E_i + \sum_j n'_j E'_j = 常数. \tag{10.30}$$

一个给定配分(即分布)的几率，等于两个类似于方程 (10.8) 的表达式(每一分系统有一个表达式)的乘积：

$$P = \left[\frac{g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} \cdots}{n_1! n_2! n_3! \cdots}\right] \times \left[\frac{g_1'^{n'_1} g_2'^{n'_2} g_3'^{n'_3} \cdots}{n'_1! n'_2! n'_3! \cdots}\right]. \tag{10.31}$$

我们能够通过求出与方程(10.28)、(10.29)和(10.30)相容的、P 的极大值，而得到这个复合系统的平衡态．所得结果（见例题 10.6)是：

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta E_i}, \quad n'_i = \frac{N'}{Z'} g'_i e^{-\beta E'_i}, \tag{10.32}$$

式中Z和Z'是这两个分系统各自的配分函数．我们也注意到，这两个处于平衡的分系统必须有相同的参量β．根据我们关于温度的定义，方程(10.21)，得出下述结论：

处于统计平衡的两个不同的、相互作用的粒子系统，一定有相同的温度．

这个论断叫做热力学第零定律．在这种情况下，就认为这些分系统处于热平衡中．因此，当我们用$1/kT$代替β时，可把方程(10.32)写作：

$$n_i=\frac{N}{Z}g_i e^{-E_i/kT},\quad n_i'=\frac{N'}{Z'}g_i' e^{-E_i'/kT},$$

式中T是两个分系统的共同的绝对温度．n_i和n_i'的表达式表明，在热平衡中，每个分系统所达到的最可几配分，就好象它是孤立的、且处于同样的温度T时所达到的．因此，这些关系式表示下述事实：在统计的意义上，达到热平衡之后，每个分系统的能量保持恒定．这表示，虽然在微观级上这两个系统可以交换能量，但这种交换是沿两个方向发生的，平均地讲，无论哪个方向上都没有净能量交换．所以，统计地讲，每个分系统的能量保持恒定．由此可见，当使两个温度不同的物体相接触时，它们将交换能量，直到二者处于相同温度、达到热平衡为止．这时，就不再发生净能量交换．

热力学第零定律是测量一物体的温度的依据．使这物体与一个适当校准的物体（即温度计）接触，就能确定它的温度．第零定律也和我们通常关于温度的概念的理解一致；根据这种温度概念，如果使一"冷的"物体和一个"热的"物体接触，则冷的变热，热的变冷，直至"感觉"二者有相同的温度．因此，虽然最初引进的温度概念是和感觉经验对应的，而感觉经验当然和人的身体状况有关系，但现在我们能够利用统计关系式（10.21）来精确地定义温度．

例题 10.6 推导关系式(10.32)

解 当P是由方程(10.31)给出时，如果我们按照和求方程(10.16)时相同的步骤进行计算，可得出

$$-d(\ln P)=\sum_i \ln n_i/g_i dn_i+\sum_i \ln n'_i/g'_i dn'_i=0. \tag{10.33}$$

限制条件(10.28)、(10.29)和(10.30)给出

$$\sum_i dn_i=0, \tag{10.34}$$

$$\sum_i dn'_i=0, \tag{10.35}$$

$$\sum_i E_i dn_i+\sum_i E'_i dn'_i=0. \tag{10.36}$$

用α乘方程(10.34)，用α'乘方程(10.35)，用β乘方程(10.36)，并将它们引进方程(10.33)中，我们得到

$$\sum_i (\ln n_i/g_i+\alpha+\beta E_i)dn_i+\sum_i(\ln n'_i/g'_i+\alpha'+\beta E'_i)dn'_i=0,$$

上式要求(其理由与只有一种粒子的情况相同)：

$$\ln n_i/g_i+\alpha+\beta E_i=0,\ \ln n'_i/g'_i+\alpha'+\beta E'_i=0.$$

于是我们得到：

$$n_i=g_i e^{-\alpha-\beta E_i},\quad n'_i=g'_i e^{-\alpha'-\beta E'_i}$$

或者，利用关系式(10.28)和(10.29)来消去$e^{-\alpha}$和$e^{-\alpha'}$，得到

$$n_i=\frac{N}{Z}g_i e^{-\beta\varepsilon_i},\quad n'_i=\frac{N'}{Z'}g'_i e^{-\beta\varepsilon'_i}.$$

注意，我们用α和α'，因为每个分系统的粒子数分别守恒；但我们只用一个β，因为守恒的是总能量.

10.6 对于理想气体的应用

下一步我们要确定，在自然界中是否存在任何粒子系统，其集体行为类似于麦克斯韦-玻耳兹曼分布的预言. 到现在为止，我们提出这个分布，仅仅是作为一个大体上合理的理论结构. 经验证实，大多数气体，在较宽的温度范围内可以按照麦克斯韦-玻耳兹

曼统计法来描述。为简单起见，我们考虑由单原子分子组成的理想气体。这样，就不必计入分子间的力所引起的势能，也不必计入与分子内部的转动或振动相联系的能量，因而整个分子能量是平移动能；即方程(10.11)中的 E_i 为

$$E_i=\frac{1}{2m}p_i^2=\frac{1}{2}mv_i^2. \tag{10.37}$$

但是，如在例题 2.4 中所说明的，占有颇大体积的理想气体的分子动能，可以看作不是量子化的，而是具有一连续谱。因此，我们必须用一积分来代替求和，把方程(10.22)改写为如下形式：

$$Z=\int_0^\infty e^{-E/kT}g(E)dE, \tag{10.38}$$

式中 $g(E)dE$ 代替 g_i，并表示在 E 和 $E+dE$ 之间的能量范围内分子态的数目。这个数目起因于对于给定的能量，动量 p 仍可有不同取向。由例题 2.4 的方程(2.19)，我们有

$$g(E)dE=\frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3}E^{1/2}dE, \tag{10.39}$$

式中 V 是气体所占有的体积。因此，

$$Z=\frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3}\int_0^\infty E^{1/2}e^{-E/kT}dE.$$

能够求出上式右边的积分（见附录 Ⅳ）的值为 $\frac{1}{2}\sqrt{\pi(kT)^3}$。因此，

$$Z=\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}, \tag{10.40}$$

上式给出理想的单原子气体的配分函数作为温度和气体体积的函数。然后取上式两边的自然对数，得到

$$\ln Z=C+\frac{3}{2}\ln kT,$$

式中 C 包括其余所有的常量。把 $\ln Z$ 的这个值代入方程 (10.25) 中，得到分子的平均能量为

$$E_{平均}=\frac{3}{2}kT. \tag{10.41}$$

因此，处于统计平衡的理想气体的分子的平均动能，与这气体的绝对温度成正比．从历史上看，方程(10.41)是在十九世纪，远在统计力学出现之前，同气体分子运动论相联系而引入的．正是这个关系式曾暗示 β 等同于 $1/kT$．于是，由 N 个分子组成的气体的总能量为

$$U=NE_{平均}=\frac{3}{2}kNT.$$

于是我们得出结论：理想的单原子气体的内能只与它的温度有关系．这是我们从理想气体和温度的定义得出的直接结果．我们并不期望同样的关系式对于实在气体或其他物质也成立，因为它们的内能有一部分是势能，因而与分子的间距有关系；就是说，与这物体的体积有关系．

如果 N 是这种气体的摩尔数，$N_A=6.0225\times10^{23}\text{mol}^{-1}$ 是阿伏伽德罗数(它是一摩尔这种物质中的分子数，对于所有物质均相同)，则我们有 $\text{N}=N/N_A$．因此，

$$U=\frac{3}{2}\,\text{N}\,kN_AT=\frac{3}{2}\,\text{N}\,RT, \tag{10.42}$$

式中 R 叫做气体常数．

$$\begin{aligned}R&=kN_A=8.3143\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\\&=1.9860\ \text{cal}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\\&=5.1894\times10^{19}\text{eV}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.\end{aligned} \tag{10.43}$$

当用方程(10.39)所给出的 $g(E)dE$ 代替 g_i 时，表示分子在不同能量之间的分布的表达式(10.23)变为

$$dn=\frac{N}{Z}e^{-E/kT}g(E)\,dE=\frac{N}{Z}\,\frac{4\pi V(2\ \text{m}^3)^{1/2}}{h^3}E^{1/2}e^{-E/kT}dE,$$

上式中 dn 是能量在 E 和 $E+dE$ 之间的分子数．将方程(10.40)中的 Z 值代入上式，得

$$\frac{dn}{dE}=\frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}}E^{1/2}e^{-E/kT}, \qquad (10.44)$$

上式就是理想气体中分子能量分布的麦克斯韦公式. 这是统计方法在物理学中最早的应用之一. 这个公式原来是在 1857 年左右, 由 J. C. 麦克斯韦利用不同的推理推导出来的. 图 10-5 中示出在两个不同的温度下, 方程(10.44)的标绘图.

有时需要的是速度分布, 而不是能量分布. 注意到 $E=\frac{1}{2}mv^2$, 于是我们有

$$\frac{dn}{dv}=\frac{dn}{dE}\frac{dE}{dv}=mv\frac{dn}{dE}.$$

将 $E=\frac{1}{2}mv^2$ 代入方程(10.44)中, 得到

$$\frac{dn}{dv}=4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}v^2e^{-mv^2/2kT}, \qquad (10.45)$$

这就是理想气体中分子速度分布的麦克斯韦公式. 这个公式给出速度在 v 和 $v+dv$ 之间的分子数, 而不考虑运动方向. 图 10-6 中示出在两个不同温度下, 氧分子的速度分布.

麦克斯韦-玻耳兹曼统计法对于理想气体的适用性的决定性的检验, 是看实际上是否存在图 10-5 和图 10-6 所示的能量分布和速度分布. 一个间接的方法, 是分析化学反应的速率对温度的关系. 假定一种特定反应只有当碰撞分子的能量等于或大于 E_a 时, 才会发生. 于是, 在一给定温度下, 反应速率取决于能

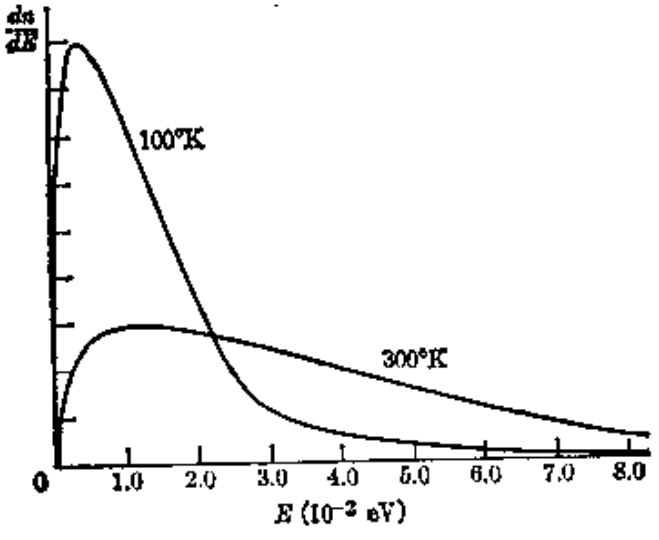


图 10-5 在两个温度下(100K 和 300K), 分子能量的分布. 由方程(10.44)可知, 这能量分布与分子的质量无关.

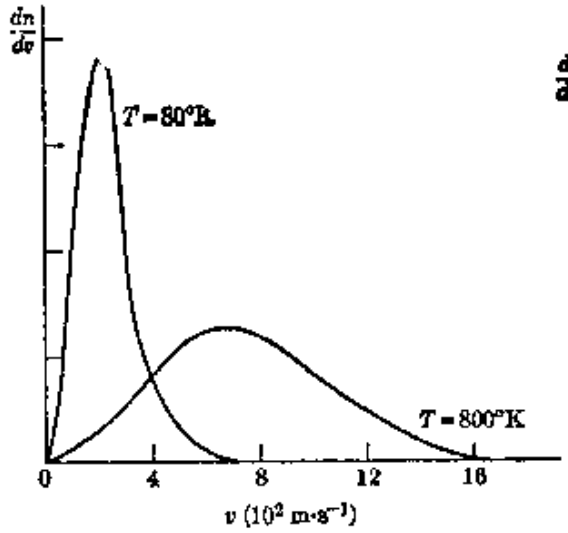


图 10-6　在两个温度下（80 K 和 800 K），氧的分子速度分布。由方程(40.45)可知，速度分布与分子的质量有关系。

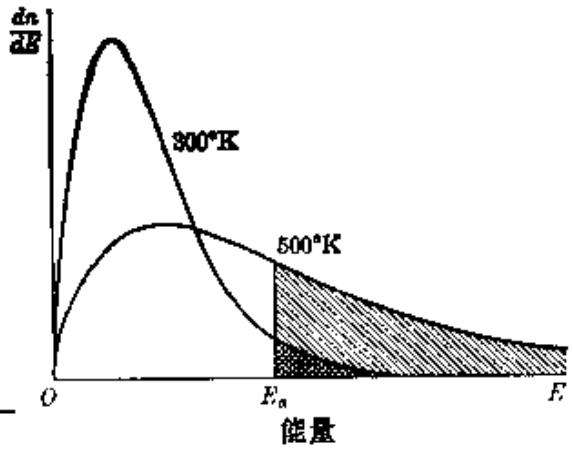


图 10-7　在两个不同温度下，能量大于 E_a 的分子的数目。每一种情况下的分子数由有荫影的面积表示。

量等于或大于 E_a 的分子的数目。对于两个不同的温度，这些数目由图 10-7 的低温和高温曲线下方有荫影的面积表示。我们注意到，在高温下可用的分子比低温下的多。通过适当的计算，我们能够预计这些额外分子的作用，因而能够将理论预计同实验数据加以比较。实验结果与方程 (10.45) 符合得极好；这就证实了麦克斯韦-玻耳兹曼统计法对于气体的适用性。

一个比较直接的验证方法，是实际“计数”每一能量和速度间隔中的分子数。为此目的，曾采用过若干种实验装置。图 10-8 中示出一种采用速度选择器的方法。两个开槽的圆盘 D 和 D' 以角速度 ω 转动，两盘上的槽错开一个角 θ。当气体分子从一个具有一定温度的炉子中飞出时(这个过程叫做泻流)，只有当它们的速度 $v=s\omega/\theta$ 时，它们才能通过这两个槽，并到探测器被接收。实际上槽有一定的宽度，通过槽的分子的速度在给定值左右有一范围 Δv。改变 ω 或 θ 时，就能改变到探测器被接收的分子的速度。如

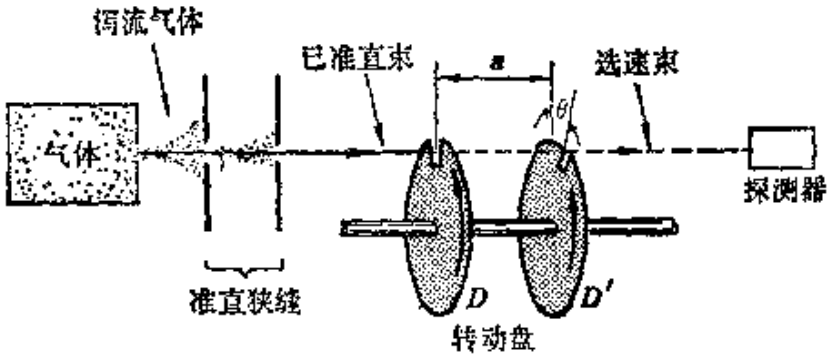


图 10-8 分子速度选择器.

果对不同的速度v进行若干次观察，就得到速度和能量的分布. 实验结果证实方程(10.44)和(10.45)所表示的麦克斯韦-玻耳兹曼统计法的预计.

在第 8.6 节中曾经说明，在核反应堆内的裂变过程中产生的中子，可用适当的减速剂使之减速，直至它们在反应堆温度下处于热平衡. 在这种情况下，热中子反应堆内中子的行为好象理想气体，它们的能量分布符合麦克斯韦定律，即方程(10.44)；就是说，热中子遵从麦克斯韦-玻耳兹曼统计法. 这个事实在核反应堆设计中是很重要的. 如果使从反应堆孔道中出来的中子通过一个类似于图 10-8 那样的选择器，就得到一单能中子束.

例题 10.7 试求在一给定温度下，气体分子的最可几能量和速度；这些值分别对应于 dn/dE 和 dn/dv 的极大值.

解 为了求出一定温度下方程(10.44)所给出的 dn/dE 的极大值，只需计算 $y=E^{1/2}e^{-E/kT}$ 的极大值. 因此，

$$\frac{dy}{dE}=\left(\frac{1}{2}E^{-1/2}-\frac{E^{1/2}}{kT}\right)e^{-E/kT}=0,$$

由上式得出 $E_{\text{最可几}}=\frac{1}{2}kT$. 这样，在室温下，$kT\sim0.025$ eV，$E_{\text{最可几}}\sim0.012$ eV.

类似地，为了求方程(10.45)所给出的 dn/dv 的极大值，我们必须计算 $y=v^2e^{-mv^2/2kT}$ 的极大值. 在这情况下，

$$\frac{dy}{dn}=\left(2v-\frac{mv^3}{kT}\right)e^{-mv^2/2kT}=0.$$

因此，$v_{最可几}=\sqrt{2kT/m}$。这个速度对应的能量是 $E=kT$，因而不同于 $E_{最可几}$。学生试说明这个差异的原因何在。

例题 10.8 试求理想气体中分子的平均速度（$v_{平均}$）和方均根速度（$v_{方均根}$）。

解 平均速度由下式定义：

$$v_{平均}=\frac{1}{N}\int_0^\infty vdn=\frac{1}{N}\int_0^\infty v\frac{dn}{dv}dv.$$

将方程(10.45)给出的 dn/dv 的值代入上式，得

$$v_{平均}=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^3e^{-mv^2/2kT}dv.$$

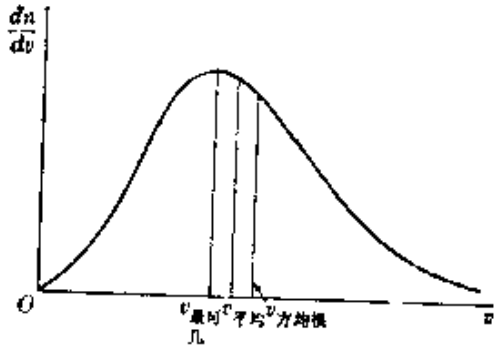


图 10-9 气体的最可几速度、平均速度和方均根速度。

我们首先令 $u=v^2$，因而 $du=2vdv$，把上式中的积分变换为如下形式：

$$\frac{1}{2}\int_0^\infty ue^{-(m/2kT)u}du.$$

然后将上式分部积分，结果为 $\frac{1}{2}(2kT/m)^2$，于是得到

$$v_{平均}=\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}=\left(\frac{2.55kT}{m}\right)^{1/2}=1.13\,v_{最可几}.$$

我们用 $v^2_{方均根}=(v^2)_{平均}$ 来定义方均根速度，并由下式求 v^2 的平均值：

$$(v^2)_{平均}=\frac{1}{N}\int_0^\infty v^2dn.$$

注意到 $v^2=2E/m$，我们也可将上式写作

$$(v^2)_{平均}=\frac{2}{m}\frac{1}{N}\int_0^\infty Edn=\frac{2}{m}E_{平均},$$

因为平均能量被定义为 $E_{平均}=(1/N)\int Edn$。但对于理想气体，根据方程(10.44)，$E_{平均}=\frac{3}{2}kT$。因此

$$v^2_{方均根}-(v^2)_{平均}=\frac{2}{m}\left(\frac{3}{2}kT\right)=\frac{3kT}{m},$$

$$v_{方均根}=\left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2}=1.25\,v_{最可几}.$$

图 10-9 中示出三个速度 $v_{最可几}$、$v_{平均}$ 和 $v_{方均根}$.

参 考 文 献

1. "What is Probability?" R. Carnap, *Sci. Am.* September 1953, page 128
2. "Thermodynamics, Statistics, and Information," L. Brillouin, *Am. J. Phys.* 29, 318 (1961)
3. "The Work of T. H. Berlin in Statistical Mechanics," M. Kac, *Physics Today*, October 1964, page 40
4. "New Approach to Statistical Mechanics," R. Weinstock, *Am. J. Phys.* 35, 710 (1967)
5. *Statistical Mechanics*, G. Rushbrooke. London:Oxford University Press, 1949
6. *Statistical Physics*, G, Wannier. New York:John Wiley, 1966, Chapters 1, 2, and 3
7. *Fundamentals* of *Statistical Thermodynamics*, R. Sonntag and G. Van Wylen. New York:John Wiley, 1966, Chapters 1 and 2
8. *Statistical Thermodynamics*, E. Schrödinger. Cambridge:Cambridge University Press, 1964, Chapters 1 and 2
9. *The Feynman Lectures on Physics*, Volume I, R. Feynman, R. Leighton, and M. Sands. Reading, Mass.:Addison-Wesley, 1963, Chapter 40

习 题

10.1 参考例题 10.2,如果把两个粒子,一个从上能级,一个从下能级,转移到中间的能级,试计算分布几率的变化.对于例题 10.3 中求出的最可几配分,重复上述计算.

10.2 在例题 10.2 中,利用关于 $\ln P$ 的方程(10.13),计算比值 P_2/P_1.

10.3 当例题 10.3 的系统处于统计平衡时,试确定它的温度.假定 $\epsilon=0.02$ eV.

10.4 试求自旋平行和反平行于磁场的电子数的比值作为温度的函数.对于温度 $T=10$K,300 K和 1000 K,计算这个比值.[提示:电子的自旋磁矩由 $\boldsymbol{M}_s=-2\mu_B\boldsymbol{S}$ 给出,见方程(3.33).]

10.5 (a) 证明放在磁场 $\mathscr{B}$ 中的电子气的配分函数为 $Z=2\cosh(\mu_s\mathscr{B}/$

kT)，式中 μ_B 为玻尔磁子．(b) 计算磁场中的电子气的磁能；然后证明自由电子的顺磁性对应于一磁化强度 $M=n\mu_B\tanh(\mu_B\mathscr{B}/kT)$，式中 n 是每单位体积中的电子数．(c) 求在极低和极高温度下配分函数和磁化强度的极限值．

10.6 一个粒子系统的可能的粒子能量为 $0,\epsilon,2\epsilon,\cdots,n\epsilon,\cdots$(a) 证明这系统的配分函数($g_i=1$)为

$$Z=(1-e^{-\epsilon/kT})^{-1}.$$

(b) 计算粒子的平均能量．(c) 试求当 ϵ 比 kT 小很多时平均能量的极限值．

10.7 考虑一个具有能量 $0,\epsilon,2\epsilon,\cdots,n\epsilon,\cdots$ 的粒子系统，画一标绘图，示出(a) 100 K,(b) 300 K,(c) 800 K 时的占有数，设能量 ϵ 的值为(a) 10^{-3}eV,(b) 0.01 eV．[提示：利用习题 10.6 中关于配分函数的结果．]

10.8 具有角动量 J 的原子(或分子)的磁矩由方程(3.40)给出：$\boldsymbol{M}=-\mu_B g\boldsymbol{J}$．(a) 当原子放在一方向平行于 Z 轴的磁场 $\mathscr{B}$ 中时，试求 J_z 值等于 $m\hbar$ 的原子的数目的表达式．(b) 证明这个原子系统的配分函数为

$$Z=\frac{\sinh\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)\mu_B g\mathscr{B}/kT\right]}{\sinh\left[\frac{1}{2}\mu_B g\mathscr{B}/kT\right]}$$

(c) 证明，对于 $j=\frac{1}{2}$，这个配分函数化为习题 10.5 中求出的电子的配分函数．

10.9 试求前题中考虑的原子的平均磁能．根据这个结果，证明在平行于磁场的方向上，原子的平均磁矩为 $M_{平均}=\mu_B g\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)\coth\left(j+\frac{1}{2}\right)x-\frac{1}{2}\coth\frac{1}{2}x\right]$，式中 $x=\mu_B g\mathscr{B}/kT$．试求：当 x 比 1 小很多或大很多时 $M_{平均}$ 的极限值．

10.10 在何温度下，一理想气体在 2×10^{-2} eV 处每单位能量范围内的分子数，等于在 1×10^{-2} eV 处的相应分子数的 $\frac{1}{4}$？

10.11 设一理想气体的温度为(a) 100 K,(b) 300 K,(c) 600 K，试求

在能量为 0.2 eV 和 0.02 eV 处单位能量范围内理想气体的分子数的比值.

10.12 对于 200 K 和 600 K 的 1 千摩尔的理想气体，算出足够多的点来，以便作出分子能量分布函数的标绘图.

10.13 (a) 计算在 300 K 下氧分子的方均根速度，平均速度和最可几速度. (b) 计算在 100 K, 300 K, 1000 K 和 10,000 K 下，氧分子的最可几速度.

10.14 (a) 计算在 300 K 下一个理想气体分子的平均平动动能. (b) 如果这气体是氢(H_2)、氧(O_2)或汞蒸气(Hg)，试计算其方均根速度. 试将所得氢和氧的结果，与这些气体中的声速加以比较.

10.15 试计算下列三种情况下的方均根速度：(a)2 K 下的氦原子，(b) 27°C下的氮分子，(c) 100°C下的汞原子.

10.16 在何温度下，一个理想气体分子的平均平动动能，等于一个具有同样质量的、带一个电荷的离子从静止开始通过电势差 (a) 1 V, (b) 1000 V, (c) 1,000,000 V 而被加速时，所得到的平动动能？忽略相对论性效应.

10.17 根据方程 (10.45)，令(a) $v=v_{平均}$ 和 $dv=0.2\,v_{平均}$；(b) $v=1.1v_{平均}$ 和 $dv=0.2\,v_{平均}$，试求速度在 $v_{平均}$ 和 $1.2\,v_{平均}$ 之间的理想气体的相对分子数.

10.18 证明速度分量在 v_x 和 v_x+dv_x，v_y 和 v_y+dv_y，v_z 和 v_z+dv_z 之间的理想气体分子的数目由下式给出：

$$dn=N(m/2\pi kT)^{3/2}\,e^{-mv^2/2kT}dv_x dv_y dv_z.$$

[注意，在这情况下，我们必须用 $dv_x dv_y dv_z$ 代替方程 (10.45) 中的积分元 $4\pi v^2 dv$. 应证明这种代换是正确的.]

10.19 证明速度的 X 分量在 v_x 和 v_x+dv_x 之间(不管 v_y 和 v_z 的值如何)的理想气体分子的数目为

$$dn=N(m/2\pi kT)^{1/2}e^{-mv_x^2/2kT}dv_x.$$

[提示：将习题 10.18 中求得的表达式对 v_y 和 v_z 积分；每一种情况下，积分的极限都是从$-\infty$至$+\infty$.]

10.20 对于一理想气体，利用习题 10.19 的结果，求(a) v_x，(b) v_x^2，(c) $|v_x|$的平均值.

10.21 误差函数 erf(x)由下式定义：

$$\mathrm{erf}(x)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-x^2}dx.$$

在表 10-1 中给出这个函数的一些值。利用习题 10.19 的结果，证明速度的 X 分量在 0 和 v_x 之间的理想气体分子的数目为

$$N(0,v_x)=N\mathrm{erf}(x),$$

式中 $x=(m/2\,kT)^{1/2}v_x$，而速度的 X 分量大于 v_x 的分子的数目为

$$N(v_x,\infty)=N\left[\frac{1}{2}-\mathrm{erf}(x)\right].$$

10.22 在理想气体中，速度的正 X 分量大于 $2\,v_{最可几}$ 的分子占百分之几？

表 10-1 erf (x) 的值*

x	erf(x)	x	erf(x)
0	0	1.6	0.4882
0.2	0.1113	1.8	0.4946
0.4	0.2142	2.0	0.4977
0.6	0.3019	2.2	0.4991
0.8	0.3711	2.4	0.4996
1.0	0.4214	2.6	0.4999
1.2	0.4552	2.8	0.5000
1.4	0.4762	3.0	0.5000

* 对于更大的 x 值，erf(x)的值保持恒定，取四位有效数字时，等于 0.5000.

10.23 对于理想气体，试计算速度沿 X 轴的分量(a) 小于 $v_{最可几}$，(b) 大于 $v_{最可几}$，(c) 小于 $v_{平均}$，(d) 大于 $v_{平均}$ 的分子的百分数。[提示：参看习题 10.21。]

10.24 在一理想气体中，速度的 X 分量在 $-v_{最可几}$ 和 $+v_{最可几}$ 之间的分子占百分之几？

10.25 试证明，对于一理想气体，速度在 0 和 v 之间的分子的数目由下式给出：

$$N(0,v)=2N\left[\mathrm{erf}(x)-\frac{1}{\sqrt{\pi}}xe^{-x^2}\right],$$

式中 $x^2=mv^2/2kT$. 还要求出速度大于 v 的分子的数目. [提示: 利用方程(10.45),并分部积分.]

10.26 对于一理想气体, 利用习题 10.25 的结果, 计算速度(a) 小于 $v_{最可几}$,(b) 大于 $v_{最可几}$,(c) 小于 $v_{平均}$,(d) 大于 $v_{平均}$ 的分子的百分数.

10.27 当温度为(a) 100K,(b) 1000K,(c) 10000K时, 试计算速度大于 $10^3 m\cdot s^{-1}$ 的氧分子所占的百分数. 再根据分布函数, 用图解法加以说明.

10.28 对于一理想气体,试利用习题 10.25 的结果, 求出能量大于 0.5 eV 的分子所占的百分数. 设温度为(a) 300K, (b) 600K, (c) 1000K. [提示:注意,在习题 10.25 中导出的表达式中,$x=(E/kT)^{1/2}$.]

10.29 试证明,每单位时间与容器壁单位面积碰撞的, 速度在 v 和 $v+dv$ 之间的气体分子的数目, 等于 $\frac{1}{4}v(dn/dv)dv$. 然后证明, 每单位时间与容器壁碰撞的分子的总数为 $\frac{1}{4}nv_{平均}$, 式中 n 在两种情况下都指单位体积的分子数. 注意,每单位时间与器壁单位面积碰撞的, 具有速度 v 并在与器壁法线成 θ 角的方向上运动的分子,是那些位于高度等于 $v\cos\theta$ 的柱形体积内的分子. 而且, 在立体角 $d\Omega$ 内运动的分子的分数为 $\frac{1}{4\pi}\frac{dn}{dv}dvd\Omega$, $d\Omega=2\pi\sin\theta d\theta$.

10.30 设在一盛有温度为 T 的气体的烘箱壁上开一个小孔. 证明, 单位时间从单位面积逃逸的,速度在 v 和 $v+dv$ 之间的分子数为

$$dn=\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}v^3e^{-mv^2/2kT}dv,$$

式中 N 表示烘箱单位体积内的总分子数. 求单位时间从单位面积逃逸的总分子数. 并证明,在出射束中,分子的平均速度和方均根速度为

$$v_{平均}=\frac{3}{8}\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}$$

和

$$v_{最可几}=\sqrt{4kT/m}.$$

将上述结果与烘箱内分子的对应值加以比较, 并对图 10-8 所示实验的结果进行临界计算. [提示:利用前题的结果.]

10.31 (a) 一个质量为 m 的粒子以温度 T 时的麦克斯韦分布的最可几速率运动，试证明这个粒子的德布罗意波长为 $\lambda=h/(2mkT)^{1/2}$，式中 k 是玻耳兹曼常数。(b) 一个中子以 20℃ 时的麦克斯韦分布的最可几速率运动，试计算它的德布罗意波长。试将这两个波长同固体中的原子间距加以比较。

10.32 试求在 300K 下，处于第一受激态的(a) 氢原子，(b) HCl 分子所占的百分数。

10.33 设一系统的分子的能量可表为两项之和，即 $E_i=E_{i,\text{平动}}+E_{i,\text{内}}$，式中 $E_{i,\text{平动}}$ 指平动的能量，$E_{i,\text{内}}$ 指内自由度（例如分子的转动和振动）的能量，或者指同电场或磁场相互作用的能量。如果 $g_{i,\text{平动}}$ 和 $g_{i,\text{内}}$ 分别为对应于这两种运动的内禀几率，则我们有 $g_i=g_{i,\text{平动}}+g_{i,\text{内}}$。试证明：(a) $Z=Z_{\text{平动}}Z_{\text{内}}$，式中 Z 是总配分函数，$Z_{\text{平动}}$ 和 $Z_{\text{内}}$ 是平移的和内部的配分函数；(b) $U=U_{\text{平动}}+U_{\text{内}}$。

第十一章　热　力　学

11.1　引　　论

在第十章中，我们为了处理由许多全同组元组成的系统而发展了一种统计模型，这叫做麦克斯韦-玻耳兹曼统计法．我们把这个模型应用于非相互作用粒子的一个特例，理想气体．但是，我们在自然界中见到的粒子彼此之间总是相互作用着的．因此，下一步就要讨论相互作用粒子的系集，例如固态、液态或气态中的原子或分子，甚至原子核中的核子．同样重要的是，我们要确定统计力学的预测和我们在宏观级上用实验方法测量或观察的量之间的相互关系．而且，我们要求出当一个系统同它的环境相互作用时（这是自然界中最常见的情况），会发生什么情况，而不是考虑一个处于统计平衡的孤立系统．

把统计力学与物质的宏观性质联系起来的这个物理学分支，叫做热力学．从历史上看，热力学这门科学是在十八和十九世纪（在统计方法被采用之前）发展起来的，当时对热和温度的概念还没有很好地理解．它逐渐形成一门相当严整而优美的理论，它的结论和方法对于工程目的而言是极为重要的（由于大约同时发展了热机）．由于卡诺、焦耳、开尔文等人的工作，热力学在十九世纪末达到了它的顶峰，正在这个时候，由于梅耶(Mayer)、玻耳兹曼、吉布斯(Gibbs)等人的工作，统计方法开始被采用．统计方法的发展及其在化学过程方面的应用，使得必须对热力学的表述加以修正．然而，从应用的观点来看，并无本质的改变．

在本章中，我们将根据统计力学的观点讨论热力学．

11.2 粒子系统的能量守恒

我们考虑一粒子系统，这些粒子既受它们之间的相互作用，又受外力的作用．例如，这个系统可以是一个氢分子（在这情况下，组元粒子是两个质子和两个电子）或者是含有大量氢分子的气体．在后一种情况下，组成这系统的粒子是氢分子；因此，在一级近似下，它们的内部结构可以忽略不计．设 E_{pij} 是粒子 i 和 j 的相互作用所引起的势能，则这系统的内势能为

$$E_{p内}=\sum_{\substack{所有的\\粒子对}}E_{pij}=E_{p12}+E_{p13}+\cdots+E_{p23}+\cdots \tag{11.1}$$

类似地，我们把粒子相对于这系统质心的动能[①]称为内动能；即

$$E_{k内}=\sum_{\substack{所有的\\粒子}}\frac{1}{2}m_iv_i^2=\frac{1}{2}m_1v_1^2+\frac{1}{2}m_2v_2^2+\frac{1}{2}m_3v_3^2+\cdots \tag{11.2}$$

注意，与动能对应的方程(11.2)，对于每一个粒子有一个项，而与势能对应的方程(11.1)，则对于每一对粒子有一个项[因为方程(11.1)仅涉及二粒子相互作用]．于是这系统的总内能 U 为

$$U=U_{k内}+E_{p内}. \tag{11.3}$$

在理想气体的情况下，不存在分子间的力，因而内能就是动能．在某些情况下，势能能够表示为单粒子项之和，如在第 10.2 节中所述．当粒子之间的势能（至一级近似）能够用每个粒子的平均势能来代替时，这是可能的．如果无外力作用在这系统的粒子上（即，如果这系统是孤立的，不受外界作用），则 U 不改变．换句话说：

一个孤立的粒子系统的内能保持恒定．

当有外力作用在这系统的粒子上时，内能一般地不保持恒定．设这系统开始时处于内能为 U_0 的态．外力使这系统的态连续地改

① 为了表示动能，我们必须定义一个参照系，否则动能的值就是不确定的．

变，所以经过一定时间之后，内能为U．我们用$W_{外}$表示在同一时间内作用在这系统的粒子上的外力所作的总功．这个功是许多项之和，每一个受外力作用的粒子都有一项．在这情况下，能量守恒要求：

$$U-U_0=W_{外}, \tag{11.4}$$

上式表示：

一个粒子系统的内能的变化，等于外力对这系统所作的功．

可能有这样的情况：即使有外力作用在这系统上，但它们的总功等于零：$W_{外}=0$．在这种情况下，内能没有变化；即$U=U_0$．如果对这系统作功($W_{外}$为正)，则它的内能增加($U>U_0$)，但如果由这系统作功($W_{外}$为负)，则它的内能减少($U<U_0$)．

11.3 多粒子系统；功

在热力学中，我们所讨论的系统是由很大数目的粒子组成的，因此，把外功当作对每个粒子所作的个别的功之和来计算时，有严重的困难．因此，曾发现把$W_{外}$表为两个项之和(都是统计性质的)是很方便的，一个项仍叫做功，而另一个项叫做热．在许多情况下，特别是当我们讨论热机时，最好是计算由这系统所作的外功$W_{系统}$，而不是计算对这系统所作的外功$W_{外}$．由于这两个功对应于相同的位移，但对应的力则大小相等而方向相反，所以这两个功大小相等，但符号相反，即$W_{系统}=-W_{外}$．以后，代替$W_{系统}$，我们将把由这系统所作的功写作W．

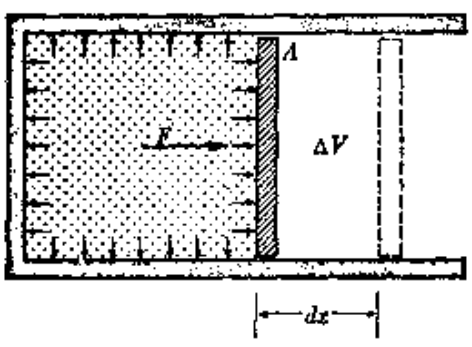


图 11-1 气体膨胀时所作的功．

例如，我们考虑一气缸内的气体(图11-1)．这气体能够通过它的分子与缸壁分

子碰撞和相互作用而同环境交换能量和动量．动量交换由每个分子在与壁碰撞的点上所作用的力来表示．这些个别的力在每一点上起伏，但由于在一大面积上有许多许多碰撞，所以总的效应能够用一个作用在整个面积上的平均力F表示．气体的压强p被定义为每单位面积上的平均力．在这情况下，设A为面积，则

$$p=F/A \quad 或 \quad F=pA. \tag{11.5}$$

如果这容器的一个壁是可移动的，例如图 11-1 中的活塞，则气体作用在活塞上的力，可使它产生一位移dx．在这情况下，这系统与外界的能量交换，可以用活塞发生位移时这个力所作的功来表示．因此，

$$dW=F\,dx=pA\,dx=pdV, \tag{11.6}$$

式中$dV=A\,dx$是气体体积的增量．在这情况下，如果体积从V_0变为V，则膨胀时气体对外所作的功为

$$W=\int_{V_0}^{V} pdV. \tag{11.7}$$

为了计算这个积分，我们必须知道p与V之间的关系．对于气体和其他一些物质，这个关系已经详细地研究过，我们以后还要讨论它．

显然，外界对气体所作的功为

$$W_{外}=-\int_{V_0}^{V} pdV. \tag{11.8}$$

我们现在回顾一下比较常用的压强单位．首先应当注意，压强的单位必须用力的单位除以面积的单位来表示．例如，在MKSC制中，压强的单位是牛顿每平方米，即$\mathrm{N\cdot m^{-2}}$．其他常用的单位是达因每平方厘米($\mathrm{dyn\cdot cm^{-2}}$)，和磅力每平方英寸($\mathrm{lbf\cdot in^{-2}}$)．另一个有用的单位是大气压，国际代号为 atm，其定义如下：

$$1\ \mathrm{atm}=1.013\times10^{5}\ \mathrm{N\cdot m^{-2}}=14.7\ \mathrm{lbf\cdot in^{-2}}.$$

大气压主要用来表示气体的压强．一个大气压近似地等于地球大

气作用在位于海平面的物体上的正常压强.

例题 11.1 一气体占有 0.30 m^3 的体积，压强为 $2\times10^5 N\cdot m^{-2}$. 使这气体膨胀到 0.45 m^3 的体积，而压强保持恒定. 试求这气体所作的功.

解 我们利用方程(11.7)，当压强 p 保持恒定时，

$$W=\int_{V_0}^{V} pdV=p\int_{V_0}^{V} dV=p(V-V_0). \tag{11.9}$$

这个结果适用于其体积在恒压强下改变的任何系统. 将数值代入，得到

$$W=3\times10^4 J.$$

例题 11.2 一气体在恒温下膨胀时，关系式 $pV=C$（常数）成立. 这就是玻意耳定律. 试求当体积由 V_1 膨胀到 V_2 时所作的功.

解 利用方程(11.8)，我们得到

$$W=\int_{V_1}^{V_2} pdV=\int_{V_1}^{V_2} C\frac{dV}{V}=C\ln\frac{V_2}{V_1}. \tag{11.10}$$

由此可见，所作的功取决于这两个体积的比值 V_2/V_1（叫做膨胀比）. 在设计内燃机时，压缩（或膨胀）比是决定发动机功率的因素之一.

11.4 多粒子系统；热

应当记住，方程(11.7)表示一宏观的平均值，它把气体分子与活塞中的分子之间的个别的能量交换都加起来. 但是，如何计算气体分子与保持不动的壁之间的相互作用所引起的能量交换？在这种情况下，用于计算活塞的 W 的方法不适用. 虽然我们仍可以确定一个平均力作用在壁上，但我们不能确定壁的平均位移. 在气体分子与壁之间的每一个别的相互作用中，作用着一个小的力，壁中的分子产生一小的位移. 如果我们能够计算每一个这样的无限小量的功，并把它们都加起来，我们就会得到这系统所作的外功. 但是，由于涉及大量的因素，这个方法显然几乎是不可能的. 因此，我们将定义一个新的、宏观的或统计的概念（叫做热）来说明这种功.

由于一系统的分子与其环境的分子之间的碰撞而发生的个别

的能量交换，引起在这系统与其环境之间交换外功或能量，这种外功或能量的平均值，如果不能宏观地表示为力×距离，则称之为热（用Q表示）．因此，Q是由许多很小的个别的外功之和所组成，这些很小的个别的外功不能集中地表示成平均力×平均距离．

根据我们所采用的符号规定，当热量Q对应于对这系统作净外功时，就认为Q是正的；而当Q对应于由这系统作净外功时，就认为它是负的．在第一种情况下，我们说热被这系统吸收，在第二种情况下，我们说热被这系统放出．

因为热对应于功，所以可以用焦耳(J)为单位表示它．然而，往往用卡路里(国际代号为cal)为单位表示热量．1948年正式通过的卡的定义为1 cal＝4.1840 J．最初是采用卡路里作为热测量的单位，当时对热的本质还没有清楚的了解．然而，卡路里只是测量功和能的另一个单位，而不单是热量的单位．

在这里，我们必须提醒读者注意，不要把热看作是一种新的或不同的能量形式，它只不过是给予有大量粒子参与时，功或能量转移的一种特殊形式的一个名称．在清楚地了解物质的相互作用和原子结构的概念之前，物理学家曾把能量分为两类：机械能，对应于动能和引力势能，和非机械能，后者又分为热能、化学能、电能、辐射等等．这种分法已不正确．现在的物理学家只承认动能和势能，只是势能有不同的表达式，它取决于有关的相互作用的物理性质；而热和辐射则是能量转移机制的两种表现．化学能只是一个宏观术语，用来描述同原子和分子中的电相互作用相联系的，在化学过程(即分子中原子的重新排布)中表现出来的能量．

11.5 热力学第一定律

在前面两节中我们看到，当我们处理由极大数量的粒子组成的系统时，我们应该把总外功表为两部分之和：$Q+W_{外}$．这里

$W_{外}$ 表示第 11.3 节中讨论过的，能够用平均力×距离来计算的那部分外功，而 Q 表示第 11.4 节中讨论过的，必须表示为热的那部分外功. 于是，表示能量守恒原理的方程(11.4)，必须写作如下形式：

$$U-U_0=Q+W_{外}, \tag{11.11}$$

上式表示：

一系统的内能的变化，等于这系统所吸收的热，加上对这系统所作的功.

方程(11.11)能够用图 11-2(a) 中的图来说明：这系统吸收热量 Q，对这系统作功 $W_{外}$. 二者之和 $Q+W_{外}$ 作为这系统的内能增量 $U-U_0$ 而被存储起来. 有时，特别是在工程应用中，我们不写出对这系统所作的外功，而是写出由这系统所作的外功 W；如前所述，这等于对这系统所作的功的负值. 令 $W_{外}=-W$，代替方程(11.11)，我们得到

$$U-U_0=Q-W. \tag{11.12}$$

方程(11.12)的说明如图 11-2(b)所示：这系统吸收热量 Q，由这系统作功 W，而差值 $Q-W$ 作为这系统的内能增量 $U-U_0$ 而被存储起来.

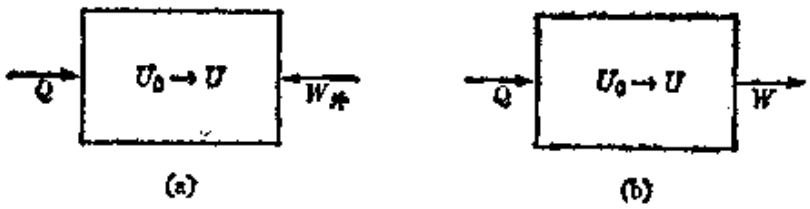


图 11-2　热、功和内能之间的关系.

与方程(11.11)和(11.12) 相联系的陈述，构成所谓热力学第一定律，它只不过是能量守恒定律应用于具有很大数目的粒子的系统，而外功被方便地分为两个统计的项：一个仍叫做功，而另一个叫做热.

我们可能注意到，根据内能的定义，一个系统的内能仅取决于这系统的态(不论这系统是否处于平衡态)，而不取决于这系统如何达到该态. 然而，只有当这系统处于平衡态，而且组成这系统的粒子遵从麦克斯韦-玻耳兹曼统计法时，才能用方程(10.24)来计算U；即

$$U=kNT^2\frac{d}{dT}(\ln Z).$$

另一方面，功W和热量Q都是与这系统从初态到末态时所经历的过程直接有关系的量. 就是说，当这系统从一给定的初态到达一给定的末态时，有若干个过程是可能的. 对于具有相同初、末态的所有过程，初内能和末内能的值U_0和U是相同的，所以$\Delta U=U-U_0$与过程无关. 但各个过程的热量Q和功W一般是不同的. 换句话说，把能量交换划分为热与功，是和过程有关系的.

当这系统经受一循环变化，即一个循环时，出现一种特别重要的情况. 这表示，在这过程的末尾，这系统回到它的初态. 因此，

$$U=U_0,\ \text{因而}\ \Delta U=U-U_0=0,$$

将上式代入方程(11.12)，得到

$$Q=W. \tag{11.13}$$

因此，在一循环中，这系统所吸收的热量Q，全部转化为这系统所作的功W. 这正是热机的工作原理；热机的用途在于循环地吸收热量和作功.

如果一系统所经受的变化是无限小的，则在方程(11.12)中我们必须用dU代替$\Delta U=U-U_0$，用$đQ$代替Q，用$đW$代替W. 于是我们得到下列表达式：

$$dU=đQ-đW. \tag{11.14}$$

这个方程表示热力学定律的微分形式. 注意，我们用$đQ$和$đW$(而不用dQ和dW)表示Q和W的无限小变化. 我们这样作的

理由是要强调，虽然U是态的函数，它的变化只取决于初、末态，但Q和W则是只与过程有关的量．利用数学的术语，我们说dU是确定这系统的态所用变量的恰当微分，而$đQ$和$đW$则不是．

在功$đW$是体积膨胀（或变化）所产生的情况下，由方程(11.8)，我们有$đW=pdV$，因而方程(11.14)变为

$$dU=đQ-pdV\,. \tag{11.15}$$

但我们要提醒读者，除膨胀时所作的功之外，还可能有其他种类的功，这些功作为该问题中变量的函数而有不同的表达式．例如，如果一电荷dq被一电动势V_g所移动，我们就必须写出$đW=V_g dq$．

11.6 过程的图示

为了宏观地描述由许多原子或分子组成的一个系统的平衡态，我们利用一些宏观的或统计的参量．最常见的参量是压强、温度和体积．我们也可以利用总内能，不过这不常见．如果这系统是由两种或更多种独立的物质组成的，那么，为了完全地确定这系统的态，我们还必须知道它们的相对含量．

描述一个平衡系统的态的宏观的或统计的变量，并不都是独立的．它们之间的关系可以用一个数学表达式来表示．这个表达式叫做物态方程(equation of state)．物态方程表征这系统的物理结构．例如，理想气体的物态方程(见第12.12节)为

$$pV=\mathrm{N}RT, \tag{11.16}$$

式中N是摩尔数，R是在方程（10.43）中定义的气体常数．统计物理学的最重要的问题之一，是推导不同种类的物质的态方程，因为关于态方程的知识具有巨大的理论的和实用的重要性．

我们用$f(p,V,T)=0$表示一种均匀物质的态方程．借助于一组坐标轴p,V,T(图11.13)，我们可以用一个面［叫做热力学面］来表示这个函数．一个系统的特定的平衡态，由p,V,T的一

定值所表征，对应于这个面上的一个点 S．如果这系统经受一个过程或变化，则它最后过渡到另一个平衡态 S'，S' 也在这个面上．一般地讲，在 $S\to S'$ 的变化中所占有的中间态，不是平衡态，因而不能用面

$$f(p,V,T)=0$$

上的点来表示．然而，如果这变化非常缓慢地发生（总是以无限小的步距进行，所以在每一步，这系统仅稍微受扰而稍微离开其平衡态），我们就可以合理地假定，在每一时刻这系统处于统计平衡中．这种类型的变化叫做可逆的．

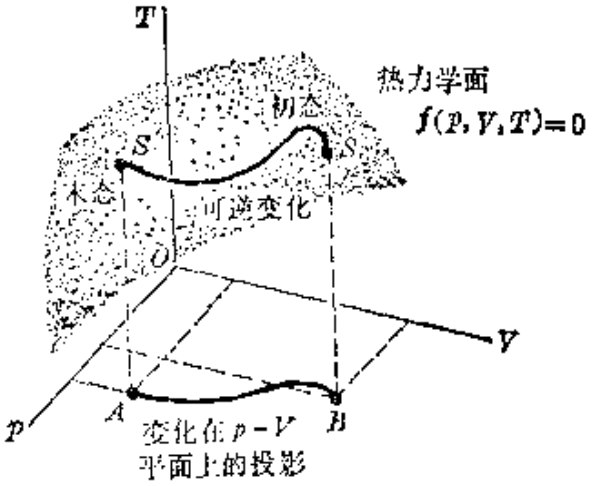


图 11-3　热力学面．

我们可以利用气体的膨胀来说明一可逆变化．设用许多个小砝码使图 11-4 中的活塞保持在固定的位置上，如图 11-4(a)所示．平衡时，被压缩气体的压强等于砝码所产生的压强，加上大气压强．如果我们移开一个砝码（把它滑动到一侧的平台上），则外压力减少一个小的量，气体的平衡稍微被扰动．于是，这气体经受一小的膨胀，直至（很快地）恢复平衡．当这个过程重复许多次时，这气体最后膨胀到图 11-4(b)所示的体积；这时，原来放在活塞上的砝码，被存放在图中所示的位置上．由于这个过程是非常缓慢地发生的，所以我们可以假定这气体连续地处在统计平衡中，因而这膨胀是可逆的．为了使这气体恢复到初态，我们必须作的事，就是按相反的顺序，把我们移开的那些砝码陆续再放回去．最后，气体处于它的初态，完成了一个循环，在周围环境中没有发生任何变化．换句话说，在一个全部由可逆变化组成的循环中，能够进行这样的安排，使得无论在这系统中，或者在周围环境中，都不

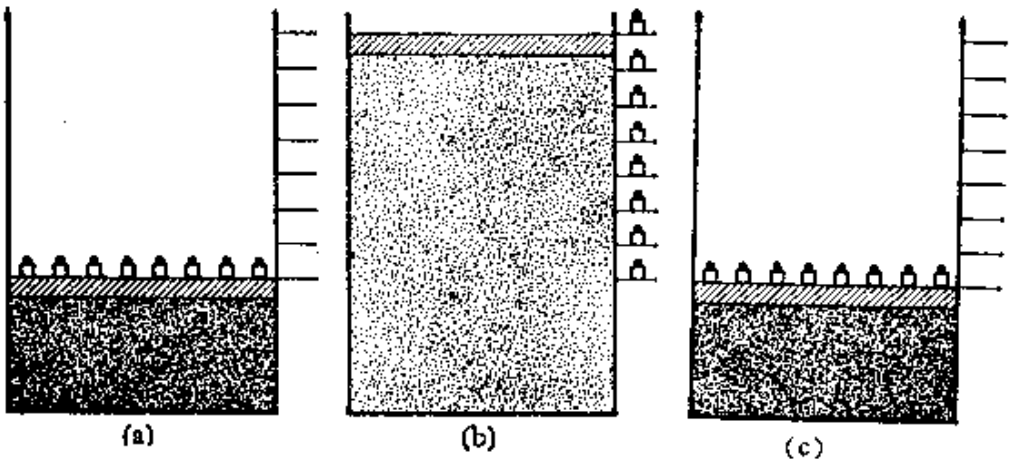


图 11-4　气体的可逆膨胀和压缩.

产生可观察的变化.

另一方面，当这系统在很大程度上离开平衡态时，就出现不可逆过程. 在这种过程中，诸如压强和温度这样一些统计的量，是不确定的. 最后，到这过程终结时，这系统回到平衡，处于由某一压力和温度所表征的一个新的态. 一般地讲，不可逆过程以很高的速率发生. 我们可以再一次利用气体的膨胀来说明一个不可逆过程. 图 11-5(a)中的气体与图 11-4(a) 中的相同，不过所有的砝码合并成一个，标记为 A. 注意，在上方还有一个砝码 B. 如果把砝码 A 突然移去，则外压力突然下降，气体迅速膨胀，在它的分子运动中出现很大的湍流，即这过程是不可逆的. 在这过程中，分子速度不遵从麦克斯韦-玻耳兹曼分布律. 最后，活塞停止在某一位置上，平衡终于恢复，气体具有明确的压强和温度，如图 11-5(b) 所示. 为了使这气体再回到它的初态，我们可以把砝码 B 移至活塞上面，这时活塞将向下移动，这个过程可能沿相反的方向重复以前的过程，也可能不重复. 最后，当平衡再次恢复时，这气体又处于它的初态，如图 11-5(c) 所示；这气体完成了一个循环. 然而，在环境中却产生了明显的变化. 原来处于上方的砝码 B，现在处于下方. 由此可见：在部分地或全部地由不可逆变化组成的一个循

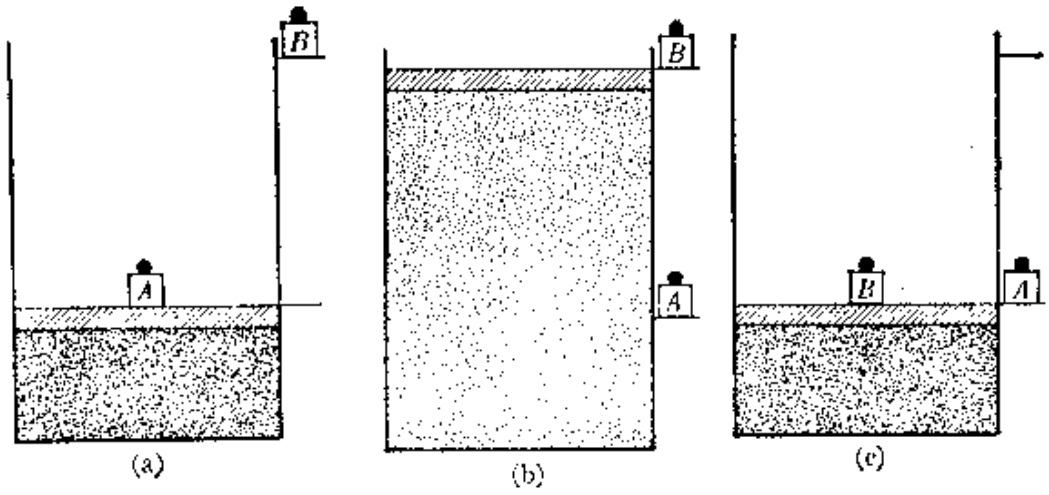


图 11-5 气体的不可逆膨胀和压缩.

环中，这系统回到它的初态，但在环境中却产生了一定的、可测量的变化.

显然，可逆变化能够用热力学面 $f(p,V,T)=0$ 上的一条把初态 S 和末态 S' 连接起来的线来表示，而一个不可逆过程则不能这样表示.

三个参量 p、V 和 T 不是独立的，因为它们必须满足态方程 $f(p,V,T)=0$. 因此，一般地只需用两个坐标来表示一个给定的过程. 一个常见的情况，尤其是在气体的情况下，是利用 p-V 图. 例如，在图 11-6 的 p-V 图中，示出从态 A（压强为 p_1，体积为 V_1）到态 B（压强为 p_2，体积为 V_2）的可逆变化. 每一时刻的温度可由态方程求出. p-V 图对于气体过程特别有用，因为气体过程与气体所作的功有密切关系，回顾方程(11.7)，我们注意到 pdV 是宽为 dV、高为 p 的一个长条的面积，因此，当这系统经过某一过程从态 A 变到态 B 时，所作的功由下式表示：

$$W_{A\to B}=\int_{V_1}^{V_2} pdV.$$

在这情况下，所作的功等于图 11-6 中与这个变化对应的曲线 AB

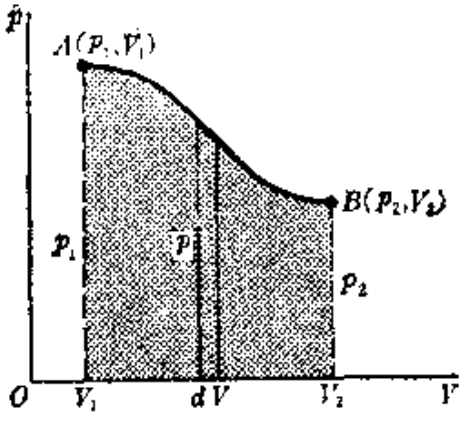


图 11-6　在 p-V 平面中可逆过程的功。这系统所作的功由阴影面积表示。

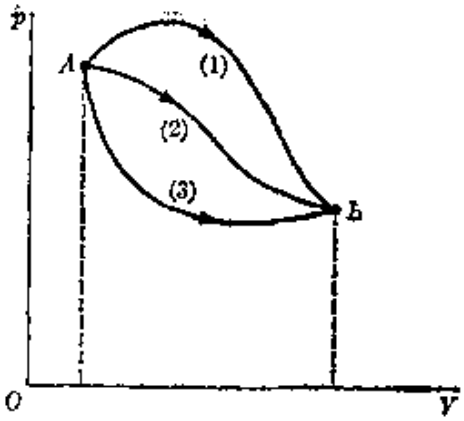


图 11-7　由态 A 到态 B 所作的功，与这系统所经历的过程有关系。

下方的面积。这个图可以帮助我们理解第 11.5 节中所讲的关于功与过程有关系这个论点。图 11-7 中示出对应于曲线 (1)，(2) 和(3) 的几种过程，这些过程都使这系统从态 A 变为态 B。由于每一曲线下方的面积不同，所以每一过程中所作的功也不同。这三个过程的初、末态均相同，因此，每一种情况下内能的变化 $\Delta U = U_A - U_B$ 是相同的。因此，与每个过程对应的热量 $Q = \Delta U + W$ 是不同的。如果这个过程是不可逆的，就不能用 p-V 图来表示它，因而功的计算也比较困难。

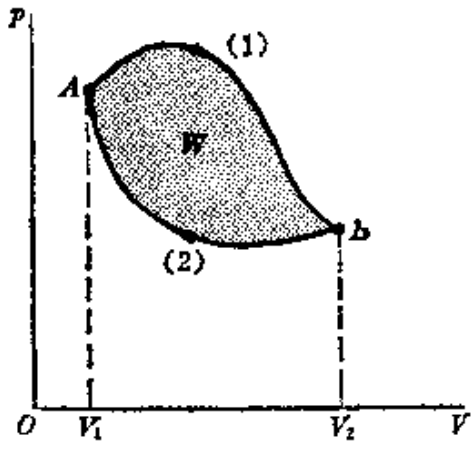


图 11-8　循环。在 p-V 图中，沿顺时针方向画这循环时，这系统所作的功等于这循环所包围的面积。

其次，我们考虑这样一个循环，在这循环中，这系统沿过程 (1) 从态 A 变为态 B (图 11-8)，然后沿过程(2)从态 B 变为态 A。从 A 到 B 时，这系统所作的功等于曲线(1) 下方的面积。由 B 回到 A 时，这系统所作的功等于曲线 (2) 下方的面积的负值，因为在这段过程中是对这系统作功。由此

可见，在这个循环中，由这系统所作的净功W，等于表示这个循环的曲线所包围的阴影面积，即，

$$W_{循环}=\oint pdV=\text{曲线(1)下方的面积}-\text{曲线(2)下方的面积}$$

$$=\text{曲线}A(1)B(2)A\text{所包围的面积}.$$

如在第11.5节中所指出的，热机消耗在一循环过程中吸收的热量而作功。如果这过程是可逆的，那么，一旦知道这循环的p-V图，就能够算出每个循环所作的功。这个功也等于在这循环中这系统所吸收的净热量。

11.7 一些特殊过程

我们来考虑一些特殊过程，而且只讨论膨胀引起作功的情况。在这种情况下，方程(11.15)适用于一无限小的过程，即$dU=đQ-pdV$。对于等容变化，即容积保持恒定的变化，有$dV=0$，于是方程(11.15)变为

$$dU_V=đQ_V,\quad V=\text{常数} \tag{11.17}$$

上式中用下角标V着重表示这个方程仅在体积恒定时才适用。对于一个有限的变化，我们将方程(11.17)积分[或者根据方程(11.12)，令$W=0$]，得

$$U-U_0=Q_V,\ V=\text{常数}.$$

所以，在等容变化中，内能的增量等于所吸收的热量，这是预料之中的，因为没有外功。

我们现在引入定容热容C_V，它等于在恒定的容积下，温度改变一单位时，一摩尔该种物质所吸收的热量。这样，我们就能利用方程(11.17)，并得到

$$C_V=\frac{1}{\mathrm{N}}\frac{đQ_V}{dT}=\frac{1}{\mathrm{N}}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \tag{11.18}$$

式中N是这系统中的摩尔数。在计算$\partial U/\partial T$时，必须指出V是恒

定的，因为我们也可能按另外的方式改变温度，从而导致按不同的方式改变内能．一般地讲，热容 C_V 不是恒定的，而是随温度变化的．由于 C_V 是每一种物质的特性，所以它是一个重要的宏观的或统计的量．

等压变化是压强保持恒定的变化．在这情况下，$dp=0$，我们可以用 $d(pV)$ 代替 pdV．把这个关系式引入方程(11.15)，得

$$dU=đQ_p-d(pV)_p,\quad p=\text{常数},$$

上式中用下角标 p 着重表示，这个方程仅在定压下才适用．因而有

$$đQ_p=dU_p+d(pV)_p=d(U+pV)_p=dH_p,\qquad p=\text{常数},\tag{11.19}$$

上式中，量

$$H=U+pV\tag{11.20}$$

叫做这系统的焓 (enthalpy)．对于一个有限的变化，将方程(11.19)积分，得

$$H-H_0=Q_p,\qquad p=\text{常数}.\tag{11.21}$$

因此，在定压变化中，焓的改变等于所吸收的热量．根据方程(11.9)，在定压变化中所作的功等于

$$W_p=p(V-V_0).\tag{11.22}$$

定压热容 C_p 被定义为，在恒定压强下，温度改变一单位时，一摩尔该种物质所吸收的热量．因此，

$$C_p=\frac{1}{\mathrm{N}}\frac{đQ_p}{dT}=\frac{1}{\mathrm{N}}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p.\tag{11.23}$$

注意，在 MKSC 单位制中，C_p 和 C_V 的单位都是 $\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$．然而，习惯上常用另一种单位，即 $\mathrm{cal\cdot{}^\circ C^{-1}\cdot mol^{-1}}$．在恒定大气压下，水的平均热容为 $18.00\ \mathrm{cal\cdot{}^\circ C^{-1}\cdot mol^{-1}}$．在历史上，卡最初被定义为，在恒定压强下使 1 克$\left(即\frac{1}{18}\ \mathrm{mol}\right)$水温度上升 1°C 所需的

能量.

等温变化是温度保持恒定的变化. 理想气体的内能$U=\frac{3}{2}$$NRT$只与温度有关系,因而在等温过程中其内能不变; 即$dU_T=0$. 因而方程(11.14)给出

$$đQ_T=đW_T \text{ 或 } Q_T=W_T, \qquad \text{仅对于理想气体.}$$

再说一遍,这个关系仅对理想气体的等温变化才成立.

绝热变化是这系统既不吸收也不放出热量的变化. 在这情况下,$đQ_a=0$,因而方程(11.14)给出

$$dU_a=-đW_a, \tag{11.24}$$

式中下角标表示绝热. 方程(11.24)表示,在一绝热变化中,系统将消耗其内能而作功. 因此,理想气体(以及大多数物质)的温度在绝热膨胀过程中必然下降,在绝热压缩过程中必然上升.

11.8 熵和热力学第二定律

在第十章中,我们求出一个系统的平衡配分,它取决于该系统的成分的性质,并对应于该系统的分子在不同的资用能态之间的最可几分布. 在这种条件下,P(或$\ln P$)有最大值. 如果这系统(虽然它是孤立的)不处于平衡态,则我们可以认为它所处的配分(或分布)的几率小于平衡配分的几率. 在适当的时候,这系统在它的成分或分子之间的相互作用之下,将会演变而达到具有最大几率的配分. 这时,这系统达到统计平衡;除非这系统受到外界作用的扰动,P(或$\ln P$)不可能进一步增大.

为了描述朝着具有最大几率的配分演变而趋向统计平衡这种自然趋势,发明了熵(S)这个重要概念. 熵被定义为

$$S=k\ln P, \tag{11.25}$$

为了便于以后写数学表达式,上式中引入了玻耳兹曼常数k. 因

此，一个系统的熵，正比于该系统所处态的配分几率 P 的对数．熵的这个定义适用于任意的配分或态，不论是平衡态还是非平衡态．这一点是和温度大不相同的；仅对于平衡配分或平衡态，才能定义温度．这个定义还表示一个系统的熵是该系统的态的性质，因此，

当一个系统从一个态变到另一个态时，该系统的熵的变化，和它所经历的过程无关，

因为熵的变化是由初配分和末配分的几率决定的．对于平衡态，熵显然能够表示成定义这个态的宏观变量的函数．一个系统（不论是否孤立的）的可逆变化（在这变化中这系统的熵不改变），叫做等熵变化．

当我们有两个几率为 P_1 和 P_2 的系统时，由这两个系统组合而得到的配分的总几率为 $P=P_1P_2$．于是，$\ln P=\ln P_1+\ln P_2$，$S=k\ln P=k\ln P_1+k\ln P_2=S_1+S_2$．可见，熵是一个可加性的量．这是熵的概念比几率的概念更便于运用的原因之一．

记住 S 的定义，并回忆第 10.2 节中关于统计平衡的态对应于最可几配分的论述，我们可以得出结论：一个处于统计平衡的孤立系统的熵，具有同该系统的物理条件相容的最大值．因此，当一孤立系统达到统计平衡之后，在这孤立系统中能够发生的过程，仅仅是那些同熵不改变（即 $dS=0$）这个要求相容的过程．这些过程显然是可逆过程，因为这孤立系统处于平衡态．另一方面，如果一个孤立系统不处于平衡态，则它将自然地沿着其熵增加的方向演变，因为这些过程使这系统过渡到具有最大几率的态，即统计平衡的态．因此，在一孤立系统中，发生几率较大的过程，是那些

$$dS\geqq 0 \tag{11.26}$$

的过程；如果这孤立系统最初不处于平衡态，因而发生的过程不可逆，则上式中的不等式成立．

在一孤立系统中可能发生的最可几过程，是熵增加或者

保持不变的过程.

这个说法必须按照统计的意义来理解，因为在一特定情况下，由于分子分布的起伏，一个孤立系统的熵可能减少，不过减少得越多，发生的几率就越小. 因此，当这系统朝着平衡态演变时，熵的变化可用图 11-9 中的不规则的图线来表示.

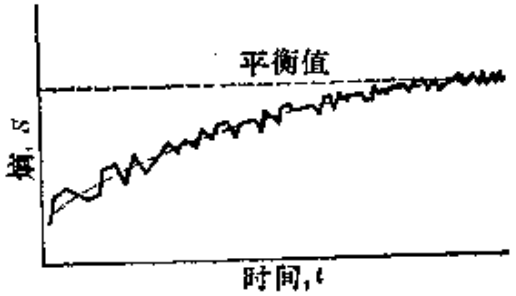


图 11-9 当一孤立系统朝着平衡态演变时，它的熵的变化情况.

热力学第二定律表达一个熟知的事实：在一孤立系统中，过程的发生有一个明确的趋势或方向，这个趋势由熵增加的方向决定.

输运现象，例如分子扩散和热传导，是永远朝着一定方向发生的过程的良好实例. 对这两种情况，都可以证明这系统的熵增加. 扩散沿着浓度趋于相等的方向发生，这导致一均匀系统. 相反的过程，即一个均匀的系统自发地变为一个不均匀的系统，对应于熵的减少；这种过程从未观察到. 例如，如果一滴墨水置于一个盛水容器中的 A 点(图 11-10 a)，则墨水分子在整个水中迅速扩散，因而经过若干时间之后，这水就呈现均匀的颜色(图 11-10 c). 在这过程中，这系统的熵增加. 然而，如果在一给定时刻，所有分子的速度被准确地反向，则全部墨水最后会在 A 点收集起来，从而导致

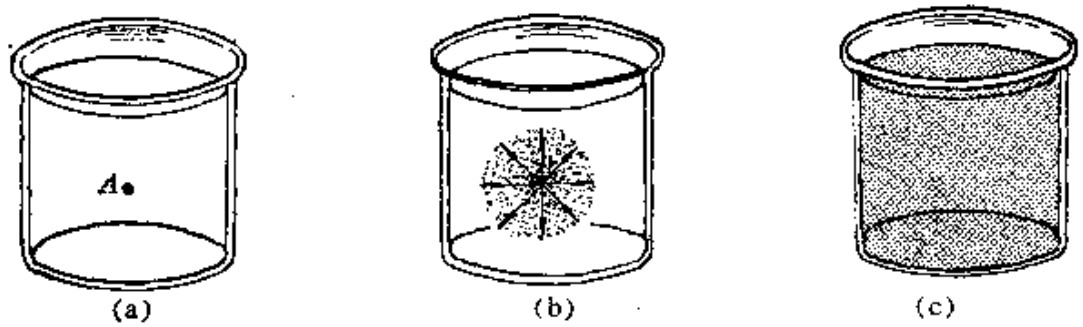


图 11-10 墨水在水中的不可逆扩散.

熵的减少．但这显然是一种非常不可几的情况，迄今从未观察到．另一方面，即使达到平衡之后，不同地方的水分子的浓度也可能有小的起伏．但是，在大多数情况下，这种起伏是不明显的．

如果一个系统不是孤立的，则它的熵可能由于同其他系统相互作用而减少，于是后者的熵也必然改变．但是，这个过程中所涉及的所有系统的所有熵变化的总和，必须满足方程(11.26)，$dS=0$ 适用于可逆过程，$dS>0$ 适用于不可逆过程．

例如，如果两个系统的组合是孤立的，而且总熵为$S=S_1+S_2$，则在这个组合系统中发生的过程，必须满足 $dS=dS_1+dS_2\geqq 0$．在这过程中，其中一个成分的熵可能减少，但整个系统的熵的净变化，必须为正或为零．

方程(11.26)所表示的热力学第二定律的巨大重要性，在于它指出了在整个宇宙中哪些过程发生的几率较大．因此，有许多过程，由于它们遵守其他定律，例如能量守恒定律，或许能够发生．然而，它们发生的几率非常之小，因为它们违背热力学第二定律，即条件(11.26)．

例题 11.3 一个处于统计平衡且遵从麦克斯韦-玻耳兹曼统计法的系统的熵．

解 利用麦克斯韦-玻耳兹曼统计法中 $\ln P$ 的表达式 (10.13) 和 $N=\sum_i n_i$，得到

$$S=k\ln P=\left[\sum_i n_i\ln g_i-\sum_i n_i\ln n_i+\sum_i n_i\right]$$

$$=-k\sum_i n_i\ln(n_i/g_i)+kN. \tag{11.27}$$

但由方程(10.23)，我们有

$$n_i=\frac{N}{Z}g_i e^{-E_i/kT}.$$

取上式的对数，得

$$\ln\frac{n_i}{g_i}=-\frac{E_i}{kT}-\ln\frac{Z}{N}.$$

因此，方程(11.27)变为

$$S=k\left[\sum_i n_i\frac{E_i}{kT}+\sum_i n_i\ln\frac{Z}{N}+\sum_i n_i\right]$$

$$=\frac{1}{T}\left(\sum_i n_iE_i\right)+k\left(\sum_i n_i\right)\ln\frac{Z}{N}+kN.$$

利用方程(10.1)和(10.2)，最后得到

$$S=\frac{U}{T}+kN\ln\frac{Z}{N}+kN=\frac{U}{T}+k\ln\frac{Z^N}{N!}. \tag{11.28}$$

例题 11.4 处于统计平衡的理想气体的熵.

解 已知理想气体的$U=\frac{3}{2}kNT$，在方程(10.40)中我们得到理想气体的配分函数为

$$Z=\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}.$$

把这些值代入方程(11.28)中，得到

$$S=\frac{5}{2}kN+kN\ln\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3N}.$$

这个结果叫做萨库尔-台特洛德(Sackur-Tetrode)方程. 这个方程可以写作另一种形式：

$$S=kN\ln(vT^{3/2})+S_0, \tag{11.29}$$

式中$v=V/N$是每个分子的体积，所有非变量的那些量都已包括在S_0中；即

$$S_0=\frac{5}{2}kN+kN\ln\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3}.$$

例题 11.5 理想气体自由膨胀时熵的变化.

解 当一盛有气体的容器与一空的容器连通时，这气体将进行自由膨胀. 这种过程是不可逆的，在到达末态之前的一段时间里，平衡被破坏. 这也是不可逆过程的单向性的一个例子，因为，当我们观察图 11-11 时我们就会看出，如果这气体开始时是在容器 1 中，并用某种方法（例如移去壁w）使它能够自由地膨胀到容器 2 中，则在短时间内这气体的分子将分布在组合体积 1+2 中. 然而，谁也不会期望，在以后的某一时刻，由于分子的运动，这

气体的所有分子又会集中到容器 1 中。这个过程是可能的，但它却是高度地不可几的。因此，在自然界中发生 $V\to 2V$ 的自由膨胀过程，而不发生相反的过程。根据热力学第二定律，前一种过程对应于这气体的熵增加，后一种过程对应于熵减少。

现在我们着手计算熵的变化。在第一种态中，这气体的熵为

$$S_1=kN\ln(vT^{3/2})+S_0.$$

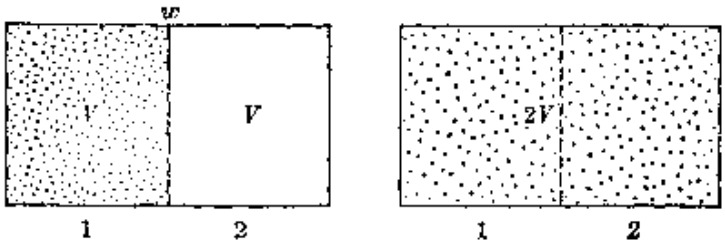


图 11-11

当平衡再建立之后，体积加倍，熵变为

$$S_2=kN\ln(2vT^{3/2})+S_0.$$

由于理想气体分子的平均动能没有改变，所以温度没有变化。分子仅仅在一较大的空间内运动。因此，在这过程中，熵的变化等于

$$S=S_2-S_1=kN\ln 2>0. \tag{11.30}$$

因此，这个（不可逆的）肯定会在自然界中发生的过程，导致这气体的熵增加。

然而，相反的过程，即假定这气体开始时占有整个容器（即体积 $2V$），然后在后来某一时刻只占有左边容器的体积 V 的过程，对应于熵减少，即

$$\Delta S'=S_1-S_2=-kN\ln 2<0. \tag{11.31}$$

因此，如果这气体是孤立的，则这过程虽然是可能的，但它自然地发生的几率非常小。的确，我们可以将气体等温地压缩，使其体积由 $2V$ 变为 V，对应的熵减少等于方程(11.31)所给出的值。但这需要一外界作用，因而在这情况下，必须考虑外界的熵变化，以便求出宇宙中总的熵变化。

从几率的观点来考察一下这同一情况，是有启发性的。根据定义(11.25)，我们有

$$S_2-S_1=k\ln P_2-k\ln P_1=k\ln\frac{P_2}{P_1}.$$

将此式与方程(11.30)加以比较，得到

$$\ln\frac{P_2}{P_1}=N\ln 2=\ln 2^N \quad 或 \quad \frac{P_2}{P_1}=2^N.$$

在一般情况下，气体分子的数目N是非常大的，因而P_2比P_1大很多。这说明为什么这气体以很快的速率自由地膨胀到体积$2V$。对于相反的过程，即$2V\to V$，我们得到$P_1/P_2=2^{-N}$，对于通常存在于任意一气体样品中的分子数N来说，这是一个非常小的量。因此，在某一时刻，所有分子由于它们的相互作用而再集中在左边的区域V中，这种情况的几率是非常小的(虽然这种情况是可能的)。当然，对于很小数目的分子(例如$N=1$或2)，我们有$P_1/P_2=\frac{1}{2}$或$\frac{1}{4}$。因此，有可能在短时间内，在左边的区域中观察到“所有的”分子(1个或2个)。当然，在这种情况下，统计方法是不必要的，是没有意义的，因为现在甚至有可能算出这个粒子（或这两个粒子）将在一方或另一方的准确时刻。

11.9 熵 和 热

我们现在必须看一下，熵与我们以前讲过的其他热力学量之间有什么关系。设一系统处于统计平衡，它由于同环境相互作用而经受一无限小的变化。这种相互作用引起配分数n_i和可能的能态E_i的变化。由于$U=\sum_i n_i E_i$，我们有

$$dU=\sum_i E_i dn_i+\sum_i n_i dE_i. \tag{11.32}$$

不论这个过程是否可逆，上面这个方程都成立。然而，在本节中，我将只讨论可逆变化，所以在每一时刻，这系统基本上处于统计平衡。在这种情况下，这过程必须足够慢，以便每一时刻分子的分布能够调节到对应的最可几配分。

观察方程(11.32)，我们注意到，第一项，即$\sum_i E_i dn_i$，对应于分子在资用能级之间重新分布所引起的内能的变化，而第二项对应于能级的变化所引起的内能的变化。我们首先分析第二项。在

第 2.5 节中，我们讨论了在宽为 a 的一维势箱中的一个粒子的定态，并求出能级的表达式为

$$E_n=\frac{\pi^2\hbar^2n^2}{2\,ma^2}.$$

如果宽度 a 改变一个量 da，则能级发生一相应的变化 dE_n，如图 11-12 所示. 在一个任意形状的、三维势箱中，也发生类似的能级变化. 所以，对于气体膨胀的情况，能量的变化 $\sum_i n_i dE_i$ 是容器的尺寸或体积变化所引起的，因此对应于我们所说的功. 回顾方程(11.14)，即 $dU=đQ-đW$，我们得出结论：这系统所作的功为

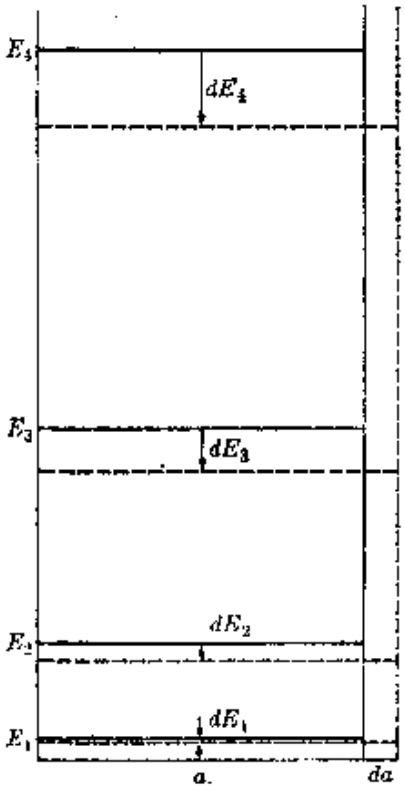


图 11-12 当一势箱的宽度改变时，势箱能级的变化.

$$đW=-\sum_i n_i dE_i. \qquad (11.33)$$

在方程 (11.33)中，用能级的变化（例如体积变化所引起的能级变化）表出这系统所作的功. 这就把一系统所作的功的统计定义，放在比我们在第 11.3 节中所给出的初步定义更坚实的基础上. 把方程(11.32)和 (11.33) 代入方程 $dU=đQ-đW$ 中，我们得出结论：必须把这系统所吸收的热量写作

$$đQ=\sum_i E_i dn_i. \qquad (11.34)$$

就是说，我们定义为热的这个统计的量，是系统能量的变化，这种能量变化是这系统的分子同环境交换能量而造成的能级之间的分子跃迁所引起的，这个结果与第 11.4 节中给出的热的定义在本质上是一致的.

在可逆过程中，在熵的变化、所吸收的热量和绝对温度之间，存在一个重要的关系．这个关系是

$$dS=\frac{đQ}{T}, \qquad \text{仅对于可逆过程．} \tag{11.35}$$

它是熵的定义(11.25)和所吸收的热量的定义(11.34)的直接结果．其证明将在例题 11.6 中给出．关系式(11.35)表示，熵的单位是 $J\cdot K^{-1}$ 或 $cal\cdot K^{-1}$．

根据方程(11.35)，我们有 $đQ=TdS$，可以把它代入方程(11.14)中，对于可逆过程，得出：

$$dU=TdS-đW. \tag{11.36}$$

当只作膨胀功时，上式变为

$$dU=TdS-pdV. \tag{11.37}$$

上式中用熵和体积的变化表示可逆过程中内能的变化．我们再说一遍，方程(11.14)是普遍有效的，而方程(11.36)和(11.37)只能用于可逆过程．

根据方程(11.37)，如果体积恒定，则 $dU_V=TdS_V$，或

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V=k\frac{\partial}{\partial U}(\ln P)_V .$$

能够证明，通常 P 是这系统的能量的一个增函数；就是说，只要体积保持不变，则能量越大，配分几率 P 也越大．因此，对于这种系统来说，绝对温度 T 是一个正的量．因此，$T=0$ 叫做绝对零度，因为在这种情况下，不会有低于绝对零度的温度．

从历史上看，物理学中熵概念的发展顺序，是和我们讨论的顺序相反的．在十九世纪中期，开耳芬，克劳修斯等人，认识到 $\frac{đQ}{T}$ 对于几种热力学计算是方便的．1865 年，克劳修斯引入熵这个名称来表示这样一个量，它在一可逆过程中的变化由方程(11.35)给出；即 $dS=đQ/T$．方程(11.25)，即 $S=k\ln P$，表示克劳修斯所

定义的熵与配分几率之间的关系，是L. 玻耳兹曼于1877年首次提出的. 当人们认识到从分子着眼研究热力学过程更带根本性之后，从理论的观点看来，玻耳兹曼的熵定义(而不是克劳修斯的定义)更为贴切.

关于绝对温度的符号的注释

在恒定体积下，几率 P 随总能量 U 的变化，可以直观地分析如下：设这个粒子系统封闭在一固定体积的箱子中. 于是可能的能级也是固定的. 因此，如果要增加这系统的能量，就必须使某些粒子从较低的能级转移到较高的能级. 我们假定，对于一给定的总能量，这个配分的占有数为 $n_1, n_2, n_3 \cdots$，如果这系统处于平衡态，则有 $n_1 > n_2 > n_3 > \cdots$. 为简单起见，还假定 $g_1 = g_2 = g_3 = \cdots = 1$. 于是，这个平衡配分的几率为

$$P = \frac{1}{n_1! n_2! n_3! \cdots}.$$

现在假定这系统的总能量 U 增加，而且这能量增加是由于一个粒子从能级 E_1 转移到能级 E_3 而达到的. 于是，新的配分几率为

$$P' = \frac{1}{(n_1-1)! n_2! (n_3+1)! \cdots}.$$

因此有

$$\frac{P'}{P} = \frac{n_1}{n_3+1}.$$

如果 n_1 至少比 n_3 大2单位(一般情况下，n_1 比 n_3 大很多)，则 $P' > P$. 因此，我们得出结论，一般地讲，在恒定体积下，P 随能量 U 而增加. 当然，在某些情况下，当总能量增加时，配分几率可能不改变，甚至可能减少. 特别是，当一系统的粒子只有有限数目的可达态时，能够证明，对于某些能量范围，P 可能是能量的递减函数. 这将导致在这些能量上有负绝对温度(见习题11.17).

例题 11.6 推导表示可逆变化中熵的改变与系统所吸收的热量之间的关系的方程(11.35).

解 设我们的系统遵从麦克斯韦-玻耳兹曼统计法；这个假定具有广泛的有效性. 在这情况下，一个平衡态的熵由方程(11.28)给出，即

$$S=\frac{U}{T}+kN\ln\frac{Z}{N}+kN,$$

对于一无限小的可逆变化(在这变化中粒子的总数保持不变),

$$dS=\frac{dU}{T}-\frac{U}{T^2}dT+kN\frac{dZ}{Z}. \tag{11.38}$$

根据麦克斯韦-玻耳兹曼统计法中配分函数的定义(10.22),$Z=\sum_i g_i e^{-E_i/kT}$,我们有

$$dZ=-\sum_i \frac{dE_i}{kT}g_i e^{-E_i/kT}+\sum_i \frac{E_i}{kT^2}g_i e^{-E_i/kT}dT.$$

然后利用方程(10.25),可写出

$$kN\frac{dZ}{Z}=-\frac{1}{T}\sum_i \frac{N}{Z}g_i e^{-E_i/kT}dE_i+\frac{1}{T^2}\sum_i \frac{N}{Z}g_i e^{-E_i/kT}E_i dT$$

$$=-\frac{1}{T}\sum_i n_i dE_i+\frac{1}{T^2}\sum_i n_i E_i dT=\frac{đW}{T}+\frac{U}{T^2}dT. \tag{11.39}$$

求上式中的最后结果时,利用了方程(10.2)和(11.33). 把方程(11.39)代入方程(11.38),得到

$$dS=\frac{dU}{T}+\frac{đW}{T}=\frac{dU+đW}{T}.$$

根据方程(11.14),我们有 $dU+đW=đQ$,于是最后得到

$$dS=\frac{đQ}{T},$$

上式就是把熵的变化与吸收的热量联系起来的关系式(11.35). 我们必须记住,方程(11.35)仅适用于可逆过程,因为我们的推导利用了平衡配分函数.

11.10 用熵来讨论过程

当一系统通过一可逆变化从态1过渡到态2时,由方程(11.35),我们得到熵的变化为

$$S_2-S_1=\int_1^2\frac{đQ}{T}. \tag{11.40}$$

由于熵只与系统的态有关系，所以上式右方的积分与这系统从态1过渡到态2时所经历的可逆变化无关. 因而 $\Delta S=S_2-S_1$ 也仅取决于初态和末态，而不取决于过程.

在一等温可逆变化中，T 是恒定的，因而方程(11.40)变为

$$S_2-S_1=\frac{1}{T}\int_1^2 \bar{d}Q=\frac{Q}{T}, \text{或 } Q=T(S_2-S_1),$$

仅对于等温可逆过程. (11.41)

由此可见，S_2-S_1 为正或为负，取决于吸热或放热，因为 T 是正的. 对于一绝热可逆变化，由于 $dQ_a=0$，方程(11.40)给出

$$S_2-S_1=0, \quad \text{即} \quad S=\text{常数}. \tag{11.42}$$

因此，在绝热可逆变化中熵不变，所以它们也是等熵的，然而，要注意，绝热的不可逆变化不一定是等熵的.

由方程(11.35)，我们还可以得出

$$Q=\int_1^2 TdS, \tag{11.43}$$

上式给出这系统通过可逆变化从态1变到态2时所吸收的热量. 这个积分取决于特定的变化. 事实上，这种可逆变化可以用图11-13所示的一条线来表示，在这个图中，纵轴对应于温度 T，横

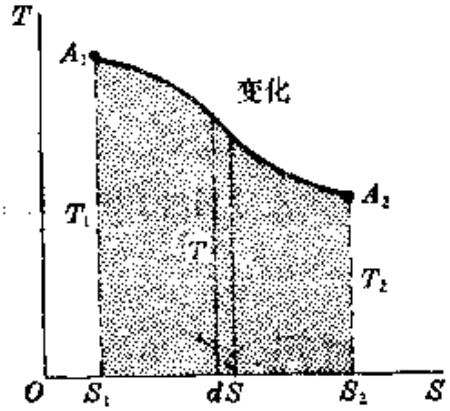


图 11-13 T-S 平面中可逆过程的示意图. 有阴影的面积表示在这过程中吸收的热量.

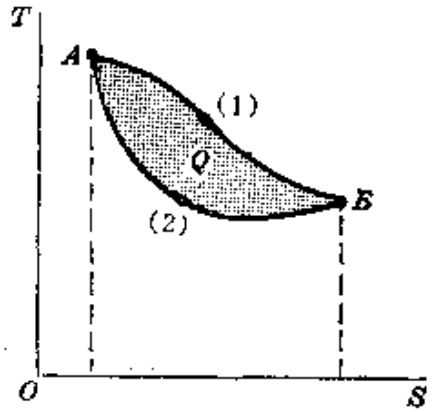


图 11-14 循环. 顺时针方向描绘这循环时，这系统所吸收的热量等于 T-S 图中这循环所围的面积.

轴对应于熵 S。于是 Q 就是从 S_1 到 S_2 的曲线下的面积。如果这变化是一个循环，例如 $A(1)B(2)A$（图 11-14），则由于回到初态，所以熵的变化为零，即 $S_2-S_1=0$，因而

$$\Delta S=\oint\frac{dQ}{T}=0,\text{可逆循环,} \tag{11.44}$$

而在这循环中这系统所吸收的净热量为

$$Q=\oint TdS=\text{在 }T\text{-}S\text{ 平面上，在这循环之内的面积}$$

$$=\text{在这循环中，这系统所作的功.} \tag{11.45}$$

在热力学计算中，这是一个非常重要的关系式。学生应当认识到，熵是一个变量，它和压强、体积或温度一样，可以用来描述过程。

例题 11.7 按卡诺循环工作的热机的热效率。

解 卡诺循环是由两个等温可逆变化和两个绝热可逆变化组成的一个循环。不论工作物质是什么，这循环都由图 11-15 中的矩形 $ABCD$ 表示。在这图中，AB 和 CD 是等温变化，而 BC 和 DA 是绝热的亦即等熵的变化。这循环是沿顺时针方向的，如图中箭头所示。我们用 T_1 和 T_2（设 $T_1>T_2$）表示这两个等温过程的温度。在较高温度 T_1 的等温过程 AB 中，熵增加，这系统吸收热量 Q_1；在较低温度 T_2 的等温过程 CD 中，熵减少，这系统放出热量 Q_2。在两个绝热变化中，熵保持恒定，这系统不和环境交换热量。根据方程(11.41)和(11.42)，在每一变化中，熵的改变是

$\Delta S_{AB}=Q_1/T_1$，　　等温的，吸收热量，

$\Delta S_{BC}=0$，　　绝热的，

$\Delta S_{CD}=-Q_2/T_2$，　　等温的，放出热量，

$\Delta S_{DA}=0$，　　绝热的。

在这循环中，熵的净变化为零，因而

$$\Delta S_{\text{循环}}=\frac{Q_1}{T_1}-\frac{Q_2}{T_2}=0 \quad \text{或} \quad \frac{Q_1}{T_1}=\frac{Q_2}{T_2}. \tag{11.46}$$

上式表示吸收的和放出的热量与对应的温度之间的关系。方程(11.46)对于经历一卡诺循环的任意物质都成立。不论这物质是否理想气体，因为关于这

物质的内部结构，我们没有作任何特殊假定。在气体的情况下，是通过一系列的膨胀和压缩来完成这种循环。

在这循环中，这系统所吸收的净热量为 $Q=Q_1-Q_2$。这也等于在这循环中这系统所作的功 W。根据方程(11.45)，我们可以写出

$$W=Q=\text{矩形 } ABCD \text{ 的面积}=(T_1-T_2)(S_2-S_1).$$

另一方面，

$$Q_1=T_1\Delta S_{AB}=T_1(S_2-S_1).$$

因此，一台按照卡诺循环工作的热机的效率（定义为每一循环中所作的功与在较高温度下吸收的热量之比）为

$$E=\frac{W}{Q_1}=\frac{(T_1-T_2)(S_2-S_1)}{T_1(S_2-S_1)}=\frac{T_1-T_2}{T_1} \tag{11.47}$$

这样我们看到，按可逆卡诺循环工作的热机的效率，与工作物质无关，仅取决于两个工作温度。这个结果通常叫做卡诺定理。

方程(11.47)还表示，绝对温度必需是一个正的量。这是因为，如果 T_2 为负，热机的效率就会大于 1(即>100%)，这是和能量守恒不相容的。除在热机方面的重要性之外，卡诺定理还表明，可逆热机可以用作温度计。为此目的，这热机必须在一标准温度和一待测温度之间工作。通过测定这热机的效率，并应用方程(11.47)，就可求出未知温度。

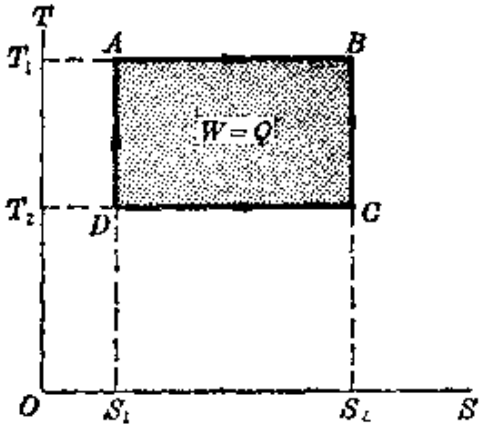


图 11-15　T-S 图中的卡诺循环。

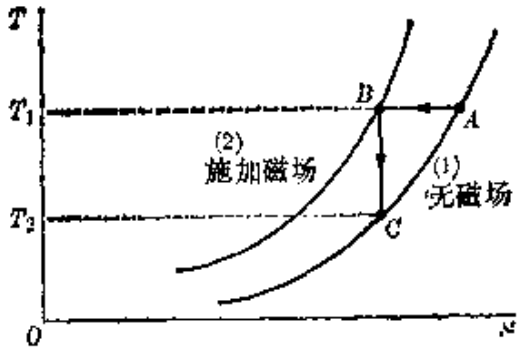


图 11-16　绝热去磁。

例题 11.8　关于绝热去磁冷却的讨论。

解　把一物质冷却到温度约为 10^{-3}K 的最重要的方法之一，是称为绝热去磁的方法。这里我们将只作定性的讨论，阐明所涉及的物理概念，而略去详

细的数学讨论。

一物质的熵程度不同地随温度而增加，如图 11-16 中的曲线 (1) 所示。如果这物质是顺磁性的，并施加一磁场，则这磁场产生一成序效应，趋向于使分子的磁矩沿磁场方向取向。这导致熵降低，如图 11.16 中的曲线(2)所示；这是因为磁场的作用导致分子的无序程度减少。

现在假定这物质开始时处于态 A (无磁场存在)，并等温地施加一磁场。这物质经历一变化 AB。然后，我们绝热地切断磁场。在这情况下，如果这过程是可逆的，则熵不改变，这系统经历一变化 BC，而终止在曲线(1)的点 C 上。与点 C 对应的温度 T_2，比初始温度 T_1 低很多。如果这个过程重复多次，就可达到非常低的温度。

参 考 文 献

1. "The Microscopic Interpretation of Entropy," D. Frisch, *Am. J. Phys.* **34**, 1171 (1966)
2. "Irreversibility in Simple Systems," A. Hobson, *Am. J. Phys.* **34**, 411 (1966)
3. "A Hundred Years of Entropy," M. Dutta, *Physics Today*, January 1968, page 75
4. "Concepts of Classical Thermodynamics," A. Buchdahl, *Am. J. Phys.* **28**, 196 (1960)
5. *Statistical Thermodynamics*, E. "Schrödinger. Cambridge:Cambridge University Press, 1964, Chapters 3, 4, and 5
6. *Statistical Physics*, G. Wannier. New York:John Wiley, 1966, Part I
7. *Fundamentals of Statistical Thermodynamics*, R. Sonntag and G. Van Wylen. New York:John Wiley, 1966, Chapter 4
8. *The Feynman Lectures on Physics*, Volume I, R. Feynman, R. Leighton, and M. Sands. Reading, Mass.:Addison-Wesley, 1963, Chapters 44, 45, and 46
9. *A Source Book in Physics*, W. Magie. Cambridge, Mass.:Harvard University Press;page 220 (Carnot), page 228 (Clausius), page 236 (Kelvin), page 262 (Boltzmann)

习　题

11.1　一气体保持 20 大气压的恒定压强，其体积从 $5\times10^{-3}\mathrm{m}^3$ 膨胀到 $9\times10^{-3}\mathrm{m}^3$. 试问，必须供给这气体多少热量，才能 (a) 维持它的内能恒定？(b)使它的内能的增量等于它所作的外功？用卡和焦耳表示所得结果.

11.2　一气体的初压强为 4 atm，其体积为 $4\times10^{-3}\mathrm{m}^3$. 设这气体膨胀时，$pV=$常数这个关系式成立. 在这种情况下，气体的温度，从而其内能，保持不变. 试计算当体积加倍时，这气体所作的功和所吸收的热量.

11.3　当一系统沿路径 ACB 从态 A 变到态 B 时(见图11-17)，这系统吸收 80 J 的热量，而且作了 30 J 的功. (a)设这系统沿路径 ADB 所作的功为 10 J，问吸收多少热量？(b)这系统沿一曲线路径从态 B 回到态 A. 对这系统所作的功为 20 J. 试问这系统是吸热还是放热？其数量是多少？(c) 设 $U_A=0, U_D=40$ J，试确定在过程 AD 和 AB 中吸收的热量.

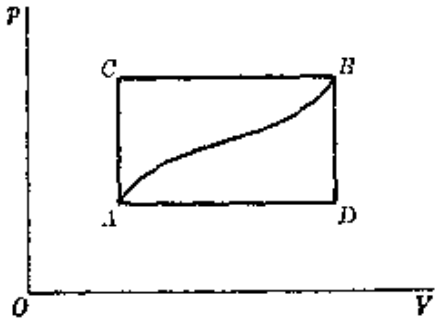


图 11-17

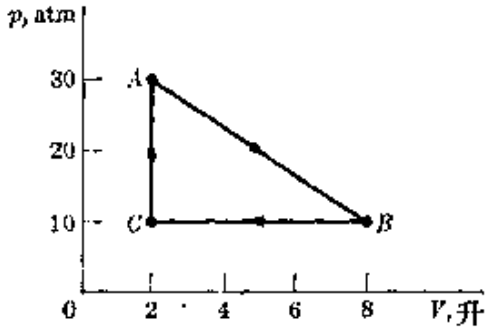


图 11-18

11.4　一气体经历图 11-18 中示出的循环. 这循环每分钟重复 100 次. 试确定所产生的功率. 数据如下：在 A 点压强为 $p=30$ atm，体积 $V=2$ 升；在 B 点，压强为 10 atm，体积为 8 升.

11.5　在同一张图上，对于三个不同的体积，标绘出描写理想气体的等容变化的线. 对于三个不同的压强和等压变化，重作此题；对于三个不同的温度和等温变化，重作此题.

11.6　证明理想气体在等温膨胀过程中所作的功为

$$W_T=\mathrm{N}RT\ln V_2/V_1=\mathrm{N}RT\ln p_1/p_2.$$

在这过程中吸收多少热量？[提示：利用方程(11.16)。]

11.7 大多数物质(在很低的温度下的情况除外)的热容 C_p 能够满意地用下列经验公式表示：

$$C_p = a + 2bT - cT^{-2},$$

式中 a,b 和 c 是常数，T 是绝对温度。(a)试计算（用 a,b,c 表出）在恒压强下把 1 摩尔物质的温度从 T_1 升高到 T_2 所需的热量。(b)求在温度 T_1 和 T_2 之间的平均热容。(c) 对于镁，这些常数的数值为 $a=25.7\times10^3$，$b=3.13$，$c=3.27\times10^5$，这时 C_p 的单位是 $\mathrm{J\cdot K^{-1}mol^{-1}}$。试计算镁在 300 K的热容，在 200 K 和 400 K 之间的平均热容。

11.8 恒定压强下的体胀系数定义为

$$\beta = (1/V)(\partial V/\partial T)_p,$$

等温体积弹性模量定义为

$$\kappa = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T.$$

试证明

$$(\partial\beta/\partial p)_T = -(\partial\kappa/\partial T)_p.$$

11.9 一气体由 N 个分子组成，其温度为 T，充满一体积为 V_1 的容器，用一个可移去的间壁使体积为 V_1 的容器与一体积为 V_2 的空容器隔开，当这间壁被移去时，这气体充满整个体积 V_1+V_2。试证明：(a) 这气体的温度保持不变，(b)熵的变化为 $\Delta S = kN\ln(1+V_2/V_1)$。(c)证明 ΔS 是正的。

11.10 a 和 b 表示两个不同的气体样品，它们处在相同的温度 T。它们分别由 N_a 和 N_b 个分子组成，分别充满体积为 V_1 和 V_2 的容器。这两个容器相邻，并由可移去的间壁隔开。当这间壁被移去，两种气体混合时，两种气体分子都充满体积 V_1+V_2。试证明：(a) 温度保持不变，(b) 熵的变化为 $\Delta S = kN_a\ln(1+V_2/V_1)+kN_b\ln(1+V_1/V_2)$。(c)证明 ΔS 是正的。

11.11 同一种气体的两个样品，其温度均为 T，分别由 N_1 和 N_2 个分子组成，并分别充满体积为 V_1 和 V_2 的相邻容器。这两个容器由一可移去的间壁隔开。当这间壁被移去时，我们得到一个由 N_1+N_2 个分子组成的，充满体积 V_1+V_2 的样品。证明：(a)温度保持不变，(b)熵的变化为

$$\Delta S = kN_1\ln\left[\frac{(V_1+V_2)N_1}{(N_1+N_2)V_1}\right]+kN_2\ln\left[\frac{(V_1+V_2)N_2}{(N_1+N_2)V_2}\right].$$

(c)证明，如果开始时这两种气体还具有相同的压强，则熵的变化为零。何

故?

11.12 亥姆霍兹自由能被定义为 $F=U-TS$. 证明

$$F=-kNT[\ln(Z/N)+1].$$

对于一理想气体，求出 F. 并证明方程(10.11)中定义的参量 α 等于 $-F/kNT$.

11.13 参考习题 10.33 中描述的那个系统，证明：(a) 这个系统的热容可以写作 $C_v=C_{v,\text{平动}}+C_{v,\text{内}}$，(b)这系统的熵能够写作 $S=S_{\text{平动}}+S_{\text{内}}$，这里

$$S_{\text{平动}}=\frac{U_{\text{平动}}}{T}+kN\ln\frac{Z_{\text{平动}}}{N}+kN,$$

$$S_{\text{内}}=\frac{U_{\text{内}}}{T}+kN\ln Z_{\text{内}}.$$

例如，这个结果适用于置于一磁场中的顺磁气体的热容的计算：

$$S_{\text{磁场}}=U_{\text{磁场}}/T+kN\ln Z_{\text{磁场}}.$$

11.14 一个系统由这样一些粒子所组成，这些粒子的内自由度对应于能量为 $0,\epsilon,2\epsilon,\cdots,n\epsilon,\cdots$ 的态，这里 n 从零变到无限大. 试求这系统的内自由度所引起的熵和热容. [提示：参看习题 10.6 和 11.13.]

11.15 一系统由这样一些粒子组成，这些粒子，除平移动能之外，由于它们的内自由度，只能处在能量为 $-\epsilon$ 和 $+\epsilon$ 的两个态之一. 试求粒子的内自由度所引起的这系统的熵和定容热容，作为这系统的绝对温度的函数. 画出这两个量随绝对温度变化的曲线. [提示：参看习题 11.13]. 运用这些结果计算磁场中电子气的磁熵及磁热容.

11.16 一个系统由 N 个分子组成，每个分子具有一角动量 j 和一回磁比 g. 将这系统置于一磁场 $\mathscr{B}$ 中. 证明，当达到平衡时，磁场所引起的熵为

$$S_m=-kNjx\left[\left(1+\frac{1}{2j}\right)\coth\left(j+\frac{1}{2}\right)x-\frac{1}{2j}\coth\frac{1}{2}x\right.$$

$$\left.+\ln\frac{\sinh\left(j+\frac{1}{2}\right)x}{\sinh\frac{1}{2}x}\right],$$

式中 $x=g\mu_B\mathscr{B}/kT$. 还要计算定容热容.

11.17 一系统中的粒子数为N。这些粒子只能处在能量为$+\epsilon$和$-\epsilon$的两个态之一，但这些粒子不具有平移动能。设这系统的总能量为U，试证明其绝对温度由下式给出：

$$\frac{1}{T}=\frac{k}{2\epsilon}\ln\frac{N-U/\epsilon}{N+U/\epsilon}.$$

证明，如果U为负(正)，则绝对温度为正(负)。例如，这个结果适用于下述情况：将自旋为$\frac{1}{2}$的一组粒子(电子)置于一磁场中，而且只考虑自旋-磁相互作用。[提示：首先证明

$$\ln P=N\ln 2-\frac{1}{2}(N+U/\epsilon)\ln(N+U/\epsilon)-\frac{1}{2}(N-U/\epsilon)\ln(N-U/\epsilon);$$

然后标绘$\ln P$作为U的函数。注意，U从$-N\epsilon$变到$N\epsilon$。]

11.18 氧分子具有自旋1，所以氧是顺磁气体。试确定置于一磁场$\mathscr{B}$中时氧的自旋配分函数。求出磁场所引起的氧气的能量，它的平均磁矩，它的自旋熵以及它的定容热容。

11.19 证明，在定压下将一物质可逆地加热时(假定比热保持不变)，它的熵的变化为

$$S_2-S_1={}_NC_p\ln(T_2/T_1).$$

将此结果应用于1 kg的水，将它从室温(298 K)加热到正常沸点(373 K)。

11.20 当一物质经历一相变(熔解、汽化、升华等等，或相反的过程)时，热量在定温下被吸收(或释出)。冰的熔解热为1440 cal·mol^{-1}，水的汽化热为9720 cal·mol^{-1}。设将1 mol的水，在1 atm的恒定压强下，从-20℃可逆地加热到150℃，试求其熵的变化。冰的热容为9.0 cal·K^{-1}·mol^{-1}，水蒸汽的定压热容为8.6 cal·K^{-1}·mol^{-1}。

11.21 如果ξ是变量x和y的函数，则有

$$d\xi=(\partial\xi/\partial x)_y dx+(\partial\xi/\partial y)_x dy.$$

于是由方程(11.37)，得到

$$T=(\partial U/\partial S)_V$$

$$p=-(\partial U/\partial V)_S.$$

通过微分：(a)$H=U+pV$，(b)$F=U-TS$(叫做亥姆霍兹自由能)和(c)$G=U+pV-TS$(叫做吉布斯自由能)，写出相应的表达式。

11.22　如果 $d\xi=Xdx+Ydy$ 是一恰当微分，从而 $X=(\partial\xi/\partial x)_y$，$Y=(\partial\xi/\partial y)_x$，则我们有 $(\partial X/\partial y)_x=(\partial Y/\partial x)_y$．给定热力学函数(a)$U$，(b)$H=U+pV$，(c)$F=U-TS$，(d)$G=U+pV-TS$，试由这些函数导出上述类型的关系式；这些关系式叫做麦克斯韦关系式．[提示：参看前题]

11.23　有一些热力学量是和粒子数（即系统的质量）成正比的，而另一些则和粒子数无关．第一类的量叫做广延量(extensive)，第二类的量叫做强度量．试确定下述各量中哪些是广延量，哪些是强度量：U、W、Q、p、V、T、S、H、$(\partial H/\partial p)_S$、$(\partial H/\partial S)_p$、$C_p$、$C_v$、$F=U-TS$、$G=U+pV-TS$．

11.24　证明 $C_p-C_v=\beta^2TV/N\kappa$．[提示：首先用 dT 和 dV 表出 dS．然后证明

$$(\partial U/\partial V)_T+p=T(\partial p/\partial T)_V.$$

关于 β 和 κ 的定义，参看习题11.8．]

11.25　设一物质在温度为 T 的平衡态，在压强 p 下处于两相，V_1 和 V_2 是每一相中 1 摩尔这种物质的体积．证明

$$L=T\left(\frac{dp}{dT}\right)(V_2-V_1),$$

式中 L 是摩尔相变热；即 1 摩尔物质从一相过渡到另一相时所吸收的热量．这个表达式叫做克拉珀龙方程．[提示：利用习题 11.22 中导出的关系式：$(\partial S/\partial V)_T=(\partial p/\partial T)_V$．]

11.26　1 摩尔温度为 25°C、压强为 1 atm的理想气体，在恒压下被加热，直至其体积增大到三倍．试计算(a)ΔU，(b)W，(C)Q，(d)ΔS，(e)ΔH，(f)ΔF，(g)ΔG．（关于 F 和 G 的定义，参看习题 11.21．）

11.27　当一摩尔冰在温度 0°C 和 1 atm 的压强下熔解时，试计算它的熵、焓和内能的变化．冰的密度为 0.9×10^3kg · m^{-3}，水的密度为 1.0×10^3 kg·m^{-3}．冰的熔解热为 1440 cal·mol^{-1}．

11.28　(a) 使 1 千克 0°C 的水与一 100°C 的大物体接触．当水达到 100°C 时，水的熵变化是多少？大物体的熵变化是多少？宇宙的熵变化是多少？(b) 如果先使这水与一 50°C的大物体接触，然后与一 100°C的大物体接触，使水的温度从0°C加热到100°C，那么水的熵变化是多少？宇宙的熵变化是

多少？(c)说明，怎样才能使水从 0°C 加热到 100°C，而宇宙的熵不发生变化。

11.29 使一个温度为 T_1、热容为 C_{p_1}、包含 N_1 摩尔的物体，与一个温度为 T_2、热容为 C_{p_2}、包含 N_2 摩尔的物体处于热接触。唯一可能发生的过程是热交换。这过程是可逆的，还是不可逆的？(a)证明，当达到热平衡时，共同的温度为

$$T=\frac{N_1C_{p_1}T_1+N_2C_{p_2}T_2}{N_1C_{p_1}+N_2C_{p_2}}.$$

证明温度 T 介于 T_1 和 T_2 之间。(b)证明，总的熵变化为

$$\Delta S=N_1+C_{p_1}\ln\frac{T}{T_1}+N_2C_{p_2}\ln\frac{T}{T_2}.$$

还要证明 ΔS 是正的。[提示：对于最后这个问题，假定 $T_1<T_2$，从而三个温度的顺序是 $T_1<T<T_2$。然后在上面 ΔS 的表达式中加、减 $N_2C_{p_2}\ln(T/T_1)$。]

11.30 把 0.1kg 温度为 90°C 的水，注入初始温度为室温(25°C) 的0.3 kg 的铝容器内。试计算，达到热平衡之后，铝的熵变化，水的熵变化，整个系统的熵变化。这过程是可逆的，还是不可逆的？

11.31 温度为 T_1 的一种液体，与温度为 T_2 的同样数量的同样液体混合。这系统是热绝缘的。证明宇宙的熵变化为

$$\Delta S=2NC_p\ln\frac{T_1+T_2}{2\sqrt{T_1T_2}},$$

并证明这必然是正的。

11.32 一摩尔 100°C 的水蒸汽在 1 atm 的压强下等温压缩而凝结时，试计算 W、Q、ΔU、ΔH 和 ΔS。水的汽化热为 9720cal·mol^{-1}。在这些条件下，水蒸汽的密度为 1.686 kg·m^{-3}。

11.33 温度为 300K、压强为 15 atm 的一升理想气体，等温膨胀到体积变为 10升。计算 W、Q、ΔU、ΔH 和 ΔS。

11.34 1 摩尔的硝基苯($C_6H_5NO_2$) 在210°C 和 1 atm 的压强下汽化。汽化热为9730cal·mol^{-1}。计算(a)Q，(b)W，(c)ΔH，(d)ΔU，(e)ΔS，(f)ΔF，(g)ΔG。

11.35 黑体辐射的能量密度 E 仅仅是温度的函数(回顾方程(1.8)]。又，各向同性辐射对一理想吸收面所施的压强为 $\frac{1}{3}E$。利用方程(11.37)，

证明 E 正比于 T^4，这正是斯忒藩-玻耳兹曼定律(例题 1.4)。[提示：在方程(11.37)中，写 $U=EV$，并注意 $dE=(dE/dT)dT$，然后应用习题 11.21 中用过的恰当微分的性质。]

11.36 证明，对于只作膨胀功的可逆循环，

$$\oint \frac{dW}{p}=0$$

注意此方程与方程(11.44)的相似性。

第十二章　气体的热性质

12.1 引　　论

在前两章中，我们已为讨论大块物质的一般性质（即大量原子或分子的集合体的机械的、电的、热的和化学的性质）打下一个基础。我们能够从两个相反的方向讨论这些性质。实验的方法要求作大量的实验室测量，并把诸如密度、比热、热导率、电导率、粘滞性、弹性模量、表面张力、热膨胀、化学反应速率等等，以及这些量对于外部因素（例如压强和温度，外加电场和磁场等）的依赖关系列成表。对于主要为了具体应用而想知道这些性质的人们来说，这是一种传统的方法。另一种方法是理论的方法。这种方法在于，根据原子或分子的结构，以及原子和分子之间的相互作用，来计算物质的宏观性质。虽然这些相互作用基本上是电磁的，但作了一些简化的、主要是唯象性质的假定（例如，假定一个合理的分子间势能）。由于所涉及的粒子数目很大，理论的方法要求利用统计的方法。

在本章中，我们将通过求解与气体的热性质有关系的一些有代表性的问题，来说明这种理论方法。把本章的方法推广到其他物态或专门课题，属于工程学、物理化学和应用物理学的范围，在本书中不拟讨论。

12.2 理想气体的物态方程

所有的粒子系统中，最简单的是理想气体。在本节中，我们将求出它的物态方程。在例题 11.6 中，我们推导出方程(11.39)，即

$$kN\frac{dZ}{Z}=\frac{đW}{T}+\frac{U}{T^2}dT. \tag{12.1}$$

这个方程把配分函数的变化与一系统所作的功及其温度变化联系

起来．在气体的情况下，唯一的功是膨胀功，我们有 $\bar{d}W=pdV$．而且有 $d(\ln Z)=dZ/Z$．于是我们可以把方程(12.1)改写成下列形式：

$$kNd(\ln Z)=\frac{pdV}{T}+\frac{UdT}{T^2}.$$

如果温度恒定，则 $dT=0$；求解 p，得到

$$p=kNT\left[\frac{\partial(\ln Z)}{\partial V}\right]_T, \tag{12.2}$$

上式中下角标 T 表示温度不变．方程(12.2)把一系统的压强同它的温度 T、体积 V 和内部结构(由 Z 表示)联系起来．因此，它给出一个形式为 $f(p,V,T)=0$ 的关系式．因而我们可以称方程(12.2)为系统的物态方程．

对于一理想气体，配分函数由方程(10.40)给出：

$$Z=\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}, \tag{12.3}$$

把上式代入方程(12.2)中，得出

$$p=\frac{kNT}{V}. \tag{12.4}$$

方程(12.4)是理想气体的物态方程．有时把它写作

$$pV=kNT. \tag{12.5}$$

由于 $R=kN_A=kN/\mathrm{N}$，式中 $\mathrm{N}=N/N_A$ 是气体的摩尔数，N_A 是阿伏伽德罗数，所以方程(12.5)又可写作

$$pV=\mathrm{N}RT. \tag{12.6}$$

我们能够用其他的，也许是更直接的方式，导出这个方程．在一种方法中，我们能够通过分析气体分子与容器壁碰撞时它们的动量的变化，来计算气体的压强．在另一种方法中，我们能够利用维里定理来证明，当分子间的力被略去不计时，方程(12.5)给出气体的压强①．在所有的推导中，都得到相同的结果，这个事实表明我们的方法的一致性．

① 例如，见本书第一卷(第一版，1968年)，第 9.13 节和例题 9.16．

关于温度测量的注释 在第 10.4 节中，我们把一个粒子系统的温度与一个粒子的平均能量联系起来。在方程(10.41)，即 $E_{k,平均}=\frac{3}{2}kT$ 中，理想气体的温度与气体分子的平均动能之间的关系，就更加明确。然而，我们现在必须考虑两个重要的问题：第一，在确定方程(10.23)时，我们引进了两个新的量，T(绝对温度)和 k(玻耳兹曼常数)，我们必须判定，能够独立地测量它们。第二，所有的人都有根据感觉经验的、直觉的温度概念，这由我们的冷、热感觉反映出来。我们都已习惯于用一个叫做温度计的装置所给出的数字，来度量温度。因此，我们必须把我们关于温度的统计定义与这个直觉的概念关联起来。

我们考虑质量为M、含有N个分子的气体。如果我们忽略分子间的力的作用，则物态方程由方程(12.5)给出；即 $pV=kNT$。假定我们使这气体与另外某一个物理系统（我们假定能够使它保持固定的温度）处于热平衡。这个系统可以是在 1 atm 的标准压强下水和冰的平衡混合物。这叫做水的正常凝固点。我们在这个固定温度下测量这气体的压强和体积，分别得到值 p_0 和 V_0。其次，我们决定给这个固定温度规定一个方便的（但却是任意的）值 T_0，T_0 也是这气体的温度。于是我们可以写出：$p_0V_0=kNT_0$。这就自动地确定了玻耳兹曼常数的值 $k=p_0V_0/NT_0$，因为，如果知道每个分子的质量，我们就能够求出N来。

当气体的压强为 p，温度为 V，且 $pV=kNT$ 时，我们利用标准值来消去因子 kN，得到

$$T=T_0(pV/p_0V_0),$$

上式给出T作为标准参考温度 T_0 和其他可测量的量的函数。这样，这部分气体就成为一个气体温度计。如果气体的体积保持恒定并等于 V_0，我们就有 $T=T_0(p/p_0)$，结果得到一个定容气体温度计。我们可以不用气体，而用其他物质作为温度计，例如，利用尺寸（体积或长度）随温度而变化的液体或金属。另外一些温度计利用电阻随温度而变化的导电体(例如铂丝)。由于这些物质的物态方程比较复杂，所以实际上我们用气体温度计来校准这些温度计。在此情况下，这温度计仅在校准点才和气体温度计一致。由于所选取的性质可能不随气体温度线性地变化，所以在中间温度可能有小的不一致。

我们可以根据几种观点来选取 T_0 的值。例如，我们可以选取另外一个在固定温度下发生的过程，例如在 1 atm 的标准压强下沸腾的水（这叫做水的正常沸点）。在这情况下，我们可以判定，这第二个参考点的温度，比取为水的正常凝固点的温度 T_0，要高出 100 单位，或 100 度。设 p_1 和 V_1 是在这新的温度下气体的压强和体积，则有 $p_1V_1=kN(T_0+100)$。由方程 $p_0V_0=kNT_0$ 中解出 kN，然后代入前面的方程中，得到

$$T_0=100\,p_0V_0/(p_1V_1-p_0V_0),$$

由上式能够求出用这个任意选取的温标时，T_0 应取的数值。通过这种类型的实验（以及利用不同方法的多种其他实验）而得到的 T_0 值为 $T_0=273.15$。单位是开尔文（K）。现在，宁愿根据定义，简单地规定水的正常凝固点的温度为 $T_0=273.15\,\mathrm{K}$。于是玻耳兹曼常数变为 $k=1.3805\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}$。

必须认识到，我们上面所讲的测量温度的方法，是以理想气体近似为基础的。如果我们使用不同的气体，则所得结果将不相同；这是因为，对于每一种气体，分子间力的效应是不同的[见下一节的方程(12.7)]。通常使用氢和氦。最好能有这样一个温标，它和用作测温媒质的物质无关。我们能够利用按卡诺循环工作的可逆热机（见例题 11.7）来实现这样一个温标。在这种情况下，热机的效率与热机中所使用的物质无关，由方程(11.47)给出，$E=(T_1-T_2)/T_1$。设 T_2 是我们的标准温度 T_0，T_1 是待测温度 T，则有

$$E=\frac{T-T_0}{T}.$$

因此，如果我们测量 E，就可求出 T。在实验方面曾发现，对于一台在水的正常沸点和凝固点之间工作的热机 $E=100/373$。如果对于这两个温度，我们取 $T-T_0=100$ 度，我们就又得到 $T_0=273\,\mathrm{K}$。用一台可逆热机所得到的温度，叫做热力学温度。这个方法是开尔文提出的。开尔文和焦耳都仔细作过一些实验，把定容氢温度计测得的温度同热力学温度加以比较。

12.3 实在气体的物态方程

当我们讨论实在气体时，必须考虑分子间的力和分子的有限尺寸。分子间的力，其力程是相当短的，并随分子间距离的增大而迅速减小。因此，每个分子所占的容积越大，即 V/N 越大，实

在气体的压强就越接近于理想气体的值，即方程(12.4)．这使我们联想到，可以按(V/N)的负幂，用下列级数表示实在气体的压强

$$p=\frac{\mathrm{N}RT}{V}+\frac{\mathrm{N}^2A}{V^2}+\frac{\mathrm{N}^3B}{V^3}+\frac{\mathrm{N}^4C}{V^4}+\cdots \qquad (12.7)$$

我们能够把方程(12.7)看作是实在气体的物态方程．$A, B, C,$ $\cdots$是每一种气体所特有的量，叫做第二，第三，$\cdots$维里系数．它们是温度的函数，并取决于分子间力的强度．在不同温度和体积下测量p，我们就能够用实验方法求出维里系数$A(T), B(T),$ $\cdots$．然而，为了找到关于维里系数与分子间力之间的关联的线索，我们必须求出某些理论上的关系．一个可能的办法是利用在力学教科书[①]中导出的维里定理．当应用于气体时，这个定理变为

$$pV=\mathrm{N}RT+\frac{1}{3}\left(\sum_{\substack{\text{所有的}\\ \text{分子对}}}\boldsymbol{F}_{ij}\cdot\boldsymbol{r}_{ij}\right)_{\text{平均}}, \qquad (12.8)$$

上式中$\boldsymbol{F}_{ij}$是分子j作用在分子i上的力，$\boldsymbol{r}_{ij}$是分子i相对于分子j的位矢，求和遍及所有的分子对．当把方程(12.8)同方程(12.7)加以比较时，我们得到

$$\frac{1}{3}\left(\sum_{\substack{\text{所有的}\\ \text{分子对}}}\boldsymbol{F}_{ij}\cdot\boldsymbol{r}_{ij}\right)_{\text{平均}}$$

$$=\mathrm{N}\left(\frac{\mathrm{N}A}{V}+\frac{\mathrm{N}^2B}{V^2}+\frac{\mathrm{N}^3C}{V^3}+\cdots\right), \qquad (12.9)$$

上式原则上使我们能够把维里系数$A, B, C, \cdots$与分子间的力关联起来，我们立即就会看到，统计力学使我们能够更简捷地计算出维里系数．然而，相互作用粒子系统的统计力学，比非相互作用粒子系统的统计力学要复杂一些，所以我们必须省略某些推

① 例如，见本书第一卷(第一版，1968年)，第9.12节．

导。

我们引进量 $\mathscr{Z}=Z^N/N!$，这个量叫做非相互作用粒子系统的巨配分函数。于是，注意到

$$\ln\mathscr{Z}=\ln(Z^N/N!)=N\ln Z-\ln N!$$

我们也可以把物态方程(12.2)写作

$$p=kT\left[\frac{\partial}{\partial V}(\ln\mathscr{Z})\right]_T . \tag{12.10}$$

对于理想气体，利用方程(12.3)，得

$$\mathscr{Z}_{\text{理想气体}}=\frac{1}{N!}\left[\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\right]^N . \tag{12.11}$$

当我们考虑实在气体，从而处理相互作用的分子时，我们必须把第 10 章中讨论过的统计力学方法推广，以包括内部势能 $E_p=\Sigma_{\text{所有的分子对}}E_{pij}$。这里我们不可能讲述这种推广的数学细节；在这里，指出下列结果就够了。在实在气体的情况下，巨配分函数 $\mathscr{Z}$ 具有下列形式：

$$\mathscr{Z}=\frac{1}{N!}\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\right]^N\iint_{\text{所有的分子}}\cdots\int e^{-E_p/kT}dV_1dV_2\cdots dV_N, \tag{12.12}$$

上式中 N 个体积积分对应于每一个分子有一个积分。这个看起来很难对付的表达式，实际是一理想气体的配分函数的一个很简单的推广。这是因为，对于一理想气体，我们必须使 $E_p=0$，于是 $e^{-E_p/kT}=1$。因此，这个多重积分变为

$$\iint_{\text{所有的分子}}\cdots\int dV_1dV_2dV_3\cdots dV_N=V\cdot V\cdot V\cdots=V^N, \tag{12.13}$$

因为每一个分子都可以在整个资用容积中找到。于是方程(12.12)变为

$$\mathscr{Z}_{\text{理想气体}}=\frac{1}{N!}\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\right]^N V^N=\frac{1}{N!}\left[\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\right]^N,$$

上式与方程(12.11)一致。

现在，回到方程(12.12)，我们必须把势能写作

$$E_p=\sum_{\substack{\text{所有的}\\ \text{分子对}}} E_{pij},$$

并利用一个合理的分子间势能的表达式。一旦知道 E_p 之后，在原则上我们就能算出 $\mathscr{Z}$ 的值。应用方程(12.10)，我们能够求出压强 p，并按体积 V 的幂的倒数把这结果展开。这样，我们就能够在分子间势能 E_{pij} 与维里系数 $A,B,\cdots$ 之间建立起一个关系。由于我们能够用实验方法确定维里系数 $A,B,\cdots$，所以这为我们根据一种尝试法(直至我们能够算出正确的维里系数)来研究分子间势能 E_{pij} 的形式，提供了非常有用的指导。在本节的其余部分，我们将说明这些方法中的一些。

我们考虑方程(12.12)中的多重积分，即

$$I=\underbrace{\int\int\cdots\int}_{\text{所有的分子}} e^{-E_p/kT}dV_1dV_2\cdots dV_N,$$

上式中

$$E_p=\sum_{\substack{\text{所有的}\\ \text{分子对}}} E_{pij},$$

这个求和中包含 $\frac{1}{2}N(N-1)$ 个项，这个数目是不同的分子对的总数。注意到

$$e^{(x+y+z\cdots)}=e^x\cdot e^y\cdot e^z\cdots,$$

我们得到

$$e^{-E_p/kT}=\prod_{\substack{\text{所有的}\\ \text{分子对}}} e^{-E_{pij}/kT},$$

上式中的符号 Π 表示所有出现的项的乘积。而且，

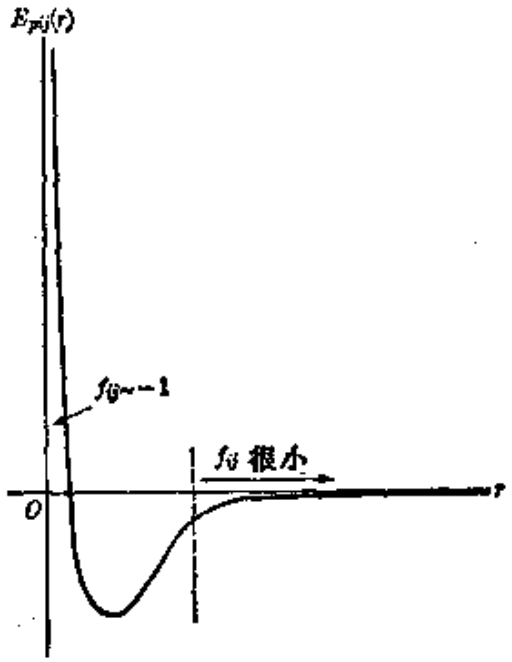


图 12.1 分子间势能。

当 E_{pij} 非常小时，指数因子实际上等于 1．但是(除非当分子非常靠近时)由于分子间力的作用距离非常短，所以 E_{pij} 非常小(见图 12-1)．这样，利用展开式 $e^{-x}=1-x+\frac{1}{2}x^2-\cdots$，我们能够写出

$$e^{-E_{pij}/kT}=1-\frac{E_{pij}}{kT}+\frac{1}{2}\left(\frac{E_{pij}}{kT}\right)^2\cdots=1+f_{ij}, \quad (12.14)$$

除非两个分子非常靠近时，f_{ij} 非常小．因此

$$e^{-E_p/kT}=\prod_{\substack{\text{所有的}\\\text{分子对}}}(1+f_{ij})=1+\sum_{\substack{\text{所有的}\\\text{分子对}}}f_{ij}+\cdots$$

上式中没有写出那些涉及 2，3，$\cdots$个 f_{ij} 的乘积的项；我们将忽略这些项．不过，在更详细的理论中，必须考虑它们．采用这种近似，我们可以把积分 I 写作

$$I=\int\int\cdots\int_{\text{所有的分子}}(1+\sum_{\substack{\text{所有的}\\\text{分子对}}}f_{ij}+\cdots)dV_1dV_2\cdots dV_N.$$

具有因子 1 的那个项，积分后显然给出 V^N，这和前面关于理想气体的结果(方程 12.13)一致．后继的项给出分子间力的贡献．这个求和中的 $\frac{1}{2}N(N-1)$ 个项都相同，因为对于所有的分子对，f_{ij} 有相同的形式．因此，我们可以把它们的贡献写作

$$\frac{1}{2}N(N-1)V^{N-2}\int_1\int_2 f_{12}dV_1dV_2, \quad (12.15)$$

在上式中，我们取了一对分子 1 和 2，因子 V^{N-2} 起因于对于其余 $N-2$ 个分子的体积积分．在计算这个二重积分时，我们可以先把原点选在分子 1 处，来完成在 dV_2 上的积分(图 12-2)．用 r 表示分子 1 和 2 之间的距离，于是可以写出

$$\int_1\int_2 f_{12}(r)\,dV_1dV_2=\int_1\left\{\int_2 f_{12}(r)4\pi r^2dr\right\}dV_1,$$

在上式中，由于这个问题的对称性，我们用 $dV_2=4\pi r^2dr$ 作为体积元．积分

$$\beta=\int_0^{\infty}f_{12}(r)4\pi r^2dr \tag{12.16}$$

与分子 1 的位置无关(只要它不靠近容器壁)，因而有

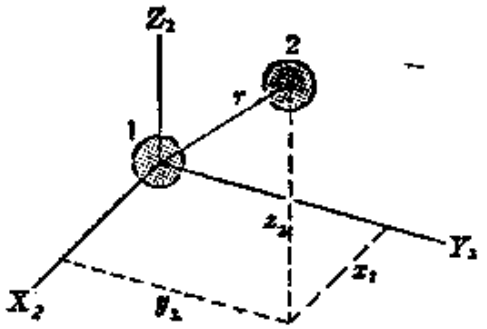


图 12-2

$$\int_1\int_2 f_{12}(r)dV_1dV_2=\int_1\beta dV_1=\beta\int dV_1=\beta V.$$

如果用 $\frac{1}{2}N^2$ 代替 $\frac{1}{2}N(N-1)$，[当N非常大时，这是一个有效的近似]，则方程(12.15)可以写作 $\frac{1}{2}N^2V^{N-1}\beta$，因而可把积分 I 写作

$$I=V^N+\frac{1}{2}N^2V^{N-1}\beta=V^N\left(1+\frac{N^2\beta}{2V}\right).$$

然而，如果把 $e^{-E_{12}/kT}$ 的展开式中其余的项加以考虑，则得 I 的结果为

$$I=V^N\left(1+\frac{N\beta}{2V}\right)^N.$$

前面的结果恰好是上述表达式的二项展开式的前两项．于是，实在气体的巨配分函数，即方程(12.12)，至一级近似，由下式给出：

$$\mathcal{Z}=\frac{1}{N!}\left[\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\right]^N\left(1+\frac{N\beta}{2V}\right)^N \tag{12.17}$$

应将这个表达式与理想气体的表达式，即方程(12.11)，加以比较．

方程(12.17)中最后的因子就是分子间的力对巨配分函数的贡献.

现在利用方程(12.10)来求出实在气体的物态方程. 由$\mathscr{Z}$的表式式(12.17),我们有

$$\ln\mathscr{Z}=N\ln V+N\ln\left(1+\frac{N\beta}{2V}\right)+F(T),$$

在上式中,我们把其余的项,即那些常数项,或者与温度有关系而不影响方程(12.10)中的导数的项,都包括在$F(T)$中. 现在我们来求上式中第二项的近似值. 在$x(\equiv N\beta/2V)$比1小得多(在标准温度和压强下,$N\beta/2V$的值约为10^{-4})这个假定下,利用$\ln(1+x)\sim x$. 于是得到

$$\ln\mathscr{Z}=N\ln V+\frac{N^2\beta}{2V}+F(T).$$

因此,

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}(\ln\mathscr{Z})\right]_T=\frac{N}{V}-\frac{N^2\beta}{2V^2},$$

把上式代入方程(12.10)中,得出

$$p=kT\left[\frac{N}{V}-\frac{N^2\beta}{2V^2}\right]=\frac{kNT}{V}-\frac{kTN^2\beta}{2V^2}.$$

但$N=\mathrm{N}N_A$,$R=kN_A$,所以我们可以把上式写作

$$p=\frac{\mathrm{N}RT}{V}-\frac{\mathrm{N}^2RTN_A\beta}{2V^2},\qquad(12.18)$$

上式就是,至一级近似,用维里形式表示的实在气体的物态方程. 我们注意到,在方程(12.18)中,我们只得到两项; 这是我们在计算$\mathscr{Z}$时所作的那种近似的结果. 当我们考虑到这些项时,就得出完全的维里展开式. 把方程(12.18)与方程(12.7)加以比较,我们看到,在我们的近似下,第二维里系数为

$$A(T)=-\frac{1}{2}RTN_A\beta,\qquad(12.19)$$

上式把分子间的相互作用(用β表示的)与维里系数$A(T)$(用实

验方法确定的)直接联系起来. 这就是分子间的相互作用与我们以前指出的维里系数之间的关系.

我们不拟继续讨论下去;我们上面所讲的内容,足以说明解决实在气体(广而言之,由相互作用分子组成的任何系统)的物态方程问题时所用的方法. 关于液体和固体的情况,更加复杂,本书不拟讨论.

例题 12.1 对于由半径为 r_0 的,非相互作用的硬球组成的气体,计算第二维里系数.

解 这是一种颇"不现实的"实在气体,因为我们假定,直到分子中心之间的距离为 $2r_0$ 时(这时开始出现强的推斥),才有分子间的力出现. 因此,$r>2r_0$ 时,分子间的势能是 $E_{p12}=0$,$r<2r_0$ 时,$E_{p12}=\infty$,因而 $r>2r_0$ 时,$f_{12}=0$,当 $r<2r_0$ 时,$f_{12}=-1$. 这种势能,通常称为"硬心"势能,如图 12-3 所示. 我们说这是一种不现实的势能,是因为它不能引起凝聚;因为它没有极小值,因而没有分子之间的稳定间距. 然而,它却给出一个简单的模型,用它能够检验我们的物理概念,而在数学上并不过分复杂. 把 f_{12} 的值引入方程(12.16)中,得到

$$\beta=\int_0^{2r_0}(-1)\,4\pi r^2dr=-\frac{4}{3}\pi(2r_0)^3=-\frac{32\pi r_0^3}{3}.$$

当我们把这个值代入方程(12.19)时,第二维里系数变为

$$A=RTN_A\left(\frac{16\pi r_0^3}{3}\right)=RTb,$$

上式中 $b=N_A(16\pi r_0^3/3)$,等于 1 摩尔中分子体积的 4 倍. 因此,至一级近似,由硬球组成的气体的物态方程为

$$p=\frac{NRT}{V}+\frac{N^2RTb}{V^2}.$$

例题 12.2 把前面例题的结果推广到下述情况:当 $r<2r_0$ 时,分子间的力是吸引力,不过很弱;当 $r<2r_0$ 时,开始出现非常强的推斥,使分子几乎象是不可入的硬球,

解 作为前一例题中所作计算的逻辑上的推广，当 $r>2r_0$ 时，我们可以引进相当弱的，但却是吸引的分子间的力，如图 12-4 所示。于是，我们可以继续假定 $r<2r_0$ 时，$f_{12}=-1$。但由方程(12.14)可知，如果 E_{p12}/kT 比 1 小很多，则当 $r>2r_0$ 时，我们可以写出 $f_{12}=-E_{p12}/kT$。因此，方程(12.16)给出

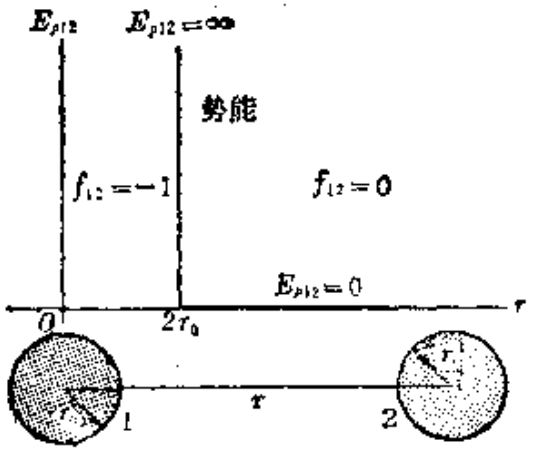


图 12-3 “硬心”分子间势能，在任何距离上都没有吸引力。

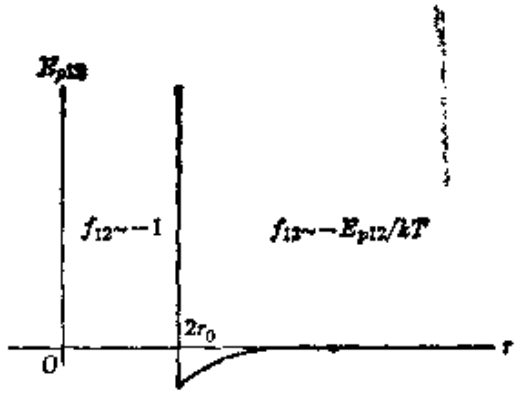


图 12-4 具有“硬心”的分子间势能，在较大距离上是弱吸引的。

$$\beta=\int_0^{2r_0}(-1)\,4\pi r^2dr+\int_{2r_0}^{\infty}(-E_{p12}/kT)4\pi r^2dr$$

$$=-\frac{32\pi r_0^3}{3}+\frac{a}{kT},$$

上式中

$$a=\int_{2r_0}^{\infty}(-E_{p12})4\pi r^2dr$$

是一个正的量，因为当 $r>2r_0$ 时，E_{p12} 是负的(见图 12-4)。把这 β 的表达式代入方程(12.19)中，利用前面对 b 的定义，并令 $a=\frac{1}{2}N_A^2\alpha$，得到第二维里系数 $A=RTb-a$。于是，利用方程(12.7)至一级近似，得到物态方程为

$$p=\frac{NRT}{V}+\frac{N^2(RTb-a)}{V^2}+\cdots \qquad (12.20)$$

对于许多实在气体，特别是在 V/N 值大的情况下，上面这个方程以相当好的准确度被满足。系数 a 和 b 叫做范德瓦耳斯常数。表 12-1 中列出几种实在气体的 a 和 b 的值。

表 12-1 范德瓦耳斯常数

物质	a, $N\cdot m^4\cdot kg^{-2}\cdot mol^{-2}$	b, $m^3\cdot kg^{-1}\cdot mol^{-1}$
氦	3.446×10^3	0.02370
氢	24.68	0.02661
氖	21.28	0.01709
氮	140.4	0.03913
氧	137.4	0.03183
氨	421.2	0.03707
二氧化碳	362.8	0.04267
二氧化硫	678.1	0.05636
水	551.9	0.03049

12.4 理想单原子气体的热容

在第 11.7 节中，我把一物质的定容热容和定压热容分别定义为

$$C_V=\frac{1}{N}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V,\quad C_p=\frac{1}{N}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p,\tag{12.21}$$

上式中$H=U+pV$是这种物质的焓. 热容作为几种实际计算中的系数，是很重要的；除此之外，一物质的热容的理论计算，还能提供一种方法，以检验为描述该物质而选取的模型的正确性. 在本节中，我们将计算一理想气体的热容，并将所得结果与实在气体的观测值加以比较，这样就能断定，在何种程度上理想气体模型是一良好的近似.

我们首先考虑一理想的单原子气体. 这种气体的内能是纯平动的动能，由$U=\frac{3}{2}NRT$给出. 利用方程(12.21)，得到

$$\begin{aligned}C_V&=\frac{3}{2}R=12.4715\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\\&=2.9807\ cal\cdot mol^{-1}\cdot{}^\circ C^{-1}.\end{aligned}\tag{12.22}$$

考虑方程(12.6)(即 $pV=\mathrm{N}RT$),我们得到一理想气体的焓为

$$H=U+pV=\frac{5}{2}\mathrm{N}RT.$$

于是,方程(12.21)给出

$$C_p=\frac{5}{2}R=20.7858\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$=4.9678\ \mathrm{cal\cdot mol^{-1}{}^{\circ}C^{-1}}. \qquad (12.23)$$

因此,所有理想的单原子气体,具有相同的热容,而与原子的结构无关. 由上面的结果,我们可以记下

$$C_p-C_V=R, \qquad (12.24)$$

可见,C_p 比 C_V 大出一个量 R. 其原因在于,C_V 只与内能的变化相联系,而 C_p 则除此之外,还要包括在恒压下温度升高 1 度时,气体的膨胀功. 很容易证明,这个功恰好等于 R. 当这气体的压强恒定时,$pdV=\mathrm{N}RdT$,如果温度增加 1 度,则所作的功为

$$W_p=\int pdV=\int_T^{T+1}\mathrm{N}RdT=\mathrm{N}R.$$

因此,这气体每摩尔所作的功为 R. 根据这种证明,我们可以看出,对于所有的理想气体,不论是否单原子的,方程(12.24)都能成立.

理想的单原子气体的热容之间的另一个关系是

$$\gamma=C_p/C_V=\frac{5}{3}=1.667. \qquad (12.25)$$

大多数单原子气体都相当精密地遵从这个关系,如表 12-3 (在本章末尾)所示.

例题 12.3 理想气体的物态方程作为压强、体积和熵的函数.

解 由于熵是气体的状态的性质,所以,就象压强、体积和温度一样,也能够用熵作为一个变量,来确定气体的状态. 由物态方程 $pV=\mathrm{N}RT$,我们有

$$\ln p+\ln V=\ln\mathrm{N}R+\ln T,$$

将上式微分,得

$$\frac{dp}{p}+\frac{dV}{V}=\frac{dT}{T}. \tag{12.26}$$

对于理想气体的情况，内能仅与温度有关系，我们有 $dU=\mathrm{N}\,C_V dT$. 因此，热力学第一定律，即方程(11.37)，$dU=TdS-pdV$，给出

$$\mathrm{N}\,C_V dT=TdS-pdV,$$

用 T 除上式，并利用物态方程，我们得到

$$\mathrm{N}C_V\frac{dT}{T}=dS-\mathrm{N}R\frac{dV}{V}. \tag{12.27}$$

在方程(12.26)和(12.27)之间消去 dT/T，并利用关系式 $C_p-C_V=R$，得到

$$\frac{dp}{p}+\gamma\frac{dV}{V}=\frac{dS}{\mathrm{N}C_V},$$

上式中 $\gamma=C_p/C_V$. 上式积分得

$$\ln p+\gamma\ln V=\frac{S}{\mathrm{N}C_V}+\ln(\text{常数})$$

或

$$pV^\gamma=(\text{常数})e^{S/\mathrm{N}C_V}, \tag{12.28}$$

上式就是用 p，V 和 S 表出的，理想气体的物态方程. 如果一个变化是绝热的和可逆的(即，如果它是等熵的)，则上式化为

$$pV^\gamma=\text{常数}. \tag{12.29}$$

这个方程在涉及气体的过程中有许多应用.

12.5 理想多原子气体的热容

如果气体不是单原子的，则当我们计算热容时，就必须考虑分子的结构. 多原子分子的能量由三项组成：平动能量、转动能量和振动能量，即①

$$E_{\text{分子}}=E_{\text{平动}}+E_{\text{转动}}+E_{\text{振动}}. \tag{12.30}$$

我们忽略分子的电子能量，因为这种能量难得参与气体的热激发.

①为简单起见，我们将假定，这三种能量是相加性的. 然而，严格地讲，在转动能和振动能之间有一些交叉项.

电子激发至少需要约 1 eV 的能量；这能量约等于室温下（298 K）的平均热动能的 40 倍，因此，需要约 10^4 K 的温度，才能使相当大数目的分子处于受激电子态中(见例题 10.4)。当然，在这种温度下，大多数气体分子由于碰撞而被离解。

另一方面，多原子分子的转动能量约为 10^{-4}eV，因此，即使温度比室温低很多，也能容易地使分子进入受激的转动能级。振动能在 10^{-3}eV 至 10^{-1}eV 的范围内，因此，在室温下，分子可能处于几个低受激振动态。

为了计算内部运动对多原子气体的热容的贡献，我们首先必须(利用统计的方法)求出气体分子在转动和振动态之间的分布。我们只讨论双原子气体这个最简单的情况。根据方程(5.12)，双原子分子的转动动能为

$$E_{\text{转动}}=\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I},$$

上式中 I 是这分子相对于通过质心的垂直轴的转动惯量，l 决定分子相对于质心的角动量。在第 5.7 节中曾说明，角动量可以有 $2l+1$ 个不同的取向，这些取向的能量都相同，所以方程(10.23)中使用的因子 g_i 等于 $2l+1$。于是，当我们利用麦克斯韦-玻耳兹曼统计法时，分子在资用转动态之间的平衡分布为

$$n_{\text{转动}}=\frac{N}{Z_{\text{转动}}}(2l+1)e^{-\hbar^2 l(l+1)/2IkT}=\frac{N}{Z_{\text{转动}}}(2l+1)e^{-l(l+1)\Theta_r/T}, \tag{12.31}$$

上式中 $\Theta_r=\hbar^2/2Ik$ 叫作转动特征温度。表 12-2 中列出几种双原子气体的 Θ_r 的值。观察这个表，可以看出，即使对于氢，Θ_r 的值也比室温低很多。对于三个 T/Θ_r 值，$n_{\text{转动}}$ 的值在图 12-5 中示出。当 T 增大时，受激转动态中的分子数也增加。

根据方程(10.22)中的一般的定义，转动配分函数 $Z_{\text{转动}}$ 为

$$Z_{\text{转动}}=\sum_l (2l+1)e^{-l(l+1)\Theta_r/T}. \tag{12.32}$$

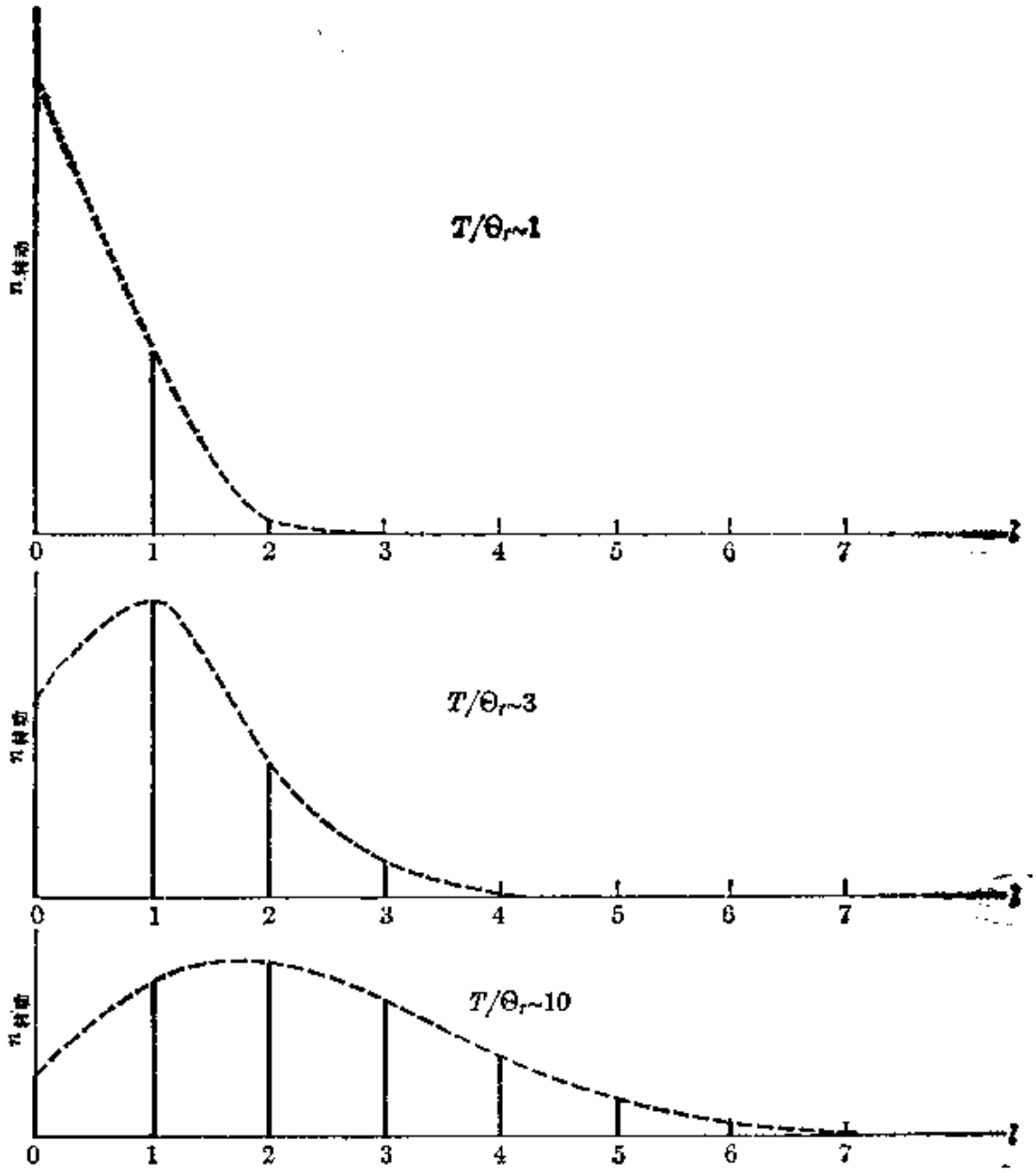


图 12-5　对于三个T/Θ_r值，双原子气体中转动能级的平衡占有数。

一旦算出转动配分函数 $Z_{转动}$ 之后，就能够利用方程(10.24)，求出这气体的转动能$U_{转动}$：

$$U_{转动}=kNT^2\frac{d}{dT}(\ln Z_{转动}). \tag{12.33}$$

这气体的总内能为

$$U=U_{平动}+U_{转动}=\frac{3}{2}NRT+U_{转动}, \qquad (12.34)$$

因为$U_{平动}=\frac{3}{2}NRT$. 其次，把方程(12.34)代入方程 (12.21)，以求出定容热容 C_V. 热容随温度而逐渐增大，如图 12-6 所示；这是因为，不仅增加分子的平动动能需要能量，而且，通过把更多的分子激发到受激转动态来增加分子的转动能，也需要能量. 图 12-6

表 12-2 双原子分子的转动和振动的特征温度

物　　质	Θ_r, K	Θ_v, K
氢	85.5	6140
一氧化碳	2.77	3120
氧	2.09	2260
氯	0.347	810
溴	0.117	470
钠	0.224	230
钾	0.081	140

表明，当温度比Θ_r高很多时，C_V 趋于水平，其渐近值为$\frac{5}{2}R$. 对于这种情况，我们能够说明如下：当温度比 Θ_r高很多时(因而Θ_r/T很小时)，有很大数目的转动态被占有. 而且，转动能级的间距与热能相比，变得非常小，因而我们能够用一积分代替方程 (12.32)中的求和，来计算 $Z_{转动}$. 我们还用 $2l$ 代替 $2l+1$，用l^2

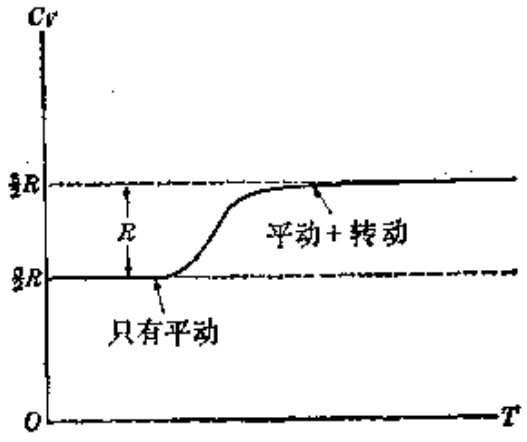


图 12-6 转动能级被激发所引起的双原子气体定容热容的变化情况.

代替 $l(l+1)$. 于是得到

$$Z_{\text{转动}}=\int_0^{\infty}2\,le^{-(\Theta_r/T)l^2}dl=T/\Theta_r.$$

这样，$\ln Z_{\text{转动}}=\ln T-\ln\Theta_r$，因而方程(12.33)给出

$$U_{\text{转动}}=kNT=\mathrm{N}RT, \tag{12.35}$$

因为 $kN=\mathrm{N}R$. 于是，当 $T\gg\Theta_r$ 时，总能量为

$$U=U_{\text{平动}}+U_{\text{转动}}=\frac{3}{2}\mathrm{N}RT+\mathrm{N}RT=\frac{5}{2}\mathrm{N}RT. \tag{12.36}$$

把方程(12.36)代入方程(12.21)，得

$$C_v=\frac{5}{2}R. \tag{12.37}$$

由此可见，当温度比 Θ_r 高很多时，双原子分子的转动动能对于理想双原子气体的定容热容的贡献为 R. 同样的结果也适用于由线性多原子分子组成的气体.

现在我们来计算理想双原子气体的振动能. 我们假定这振动是简谐的；按照方程 (5.16)，这种情况下的振动能级由 $E_{\text{振动}}=\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ 给出. 因此，当我们再次利用麦克斯韦-玻耳兹曼统计法和 $g_i=1$(它对应于这个情况)时，振动能级的平衡占有数为

$$n_{\text{振动}}=\frac{N}{Z_{\text{振动}}}e^{-(v+1/2)\hbar\omega/kT}=\frac{N}{Z_{\text{振动}}}e^{-(v+1/2)\Theta_v/T}, \tag{12.38}$$

上式中 $\Theta_v=\hbar\omega/k$，叫做振动特征温度. 表 12-2 中列出几种双原子分子的振动特征温度. 注意，在所有情况下，Θ_v 都比 Θ_r 大很多. 而且，在大多数情况下，Θ_v 都大于室温. 图 12-7 中示出三个 T/Θ 值下的 $n_{\text{振动}}$ 值. 当 T 增加时，受激振动能级上的分子数也增加；但因为 $\Theta_v>\Theta_r$，所以在许多转动能级已被占有的温度下，低受激振动能级才开始明显地被布居. 在某些情况下，当分子的能量低于其高振动能级对内能有显著贡献的能量时，分子已离解.

振动配分函数 $Z_{\text{振动}}$ 为

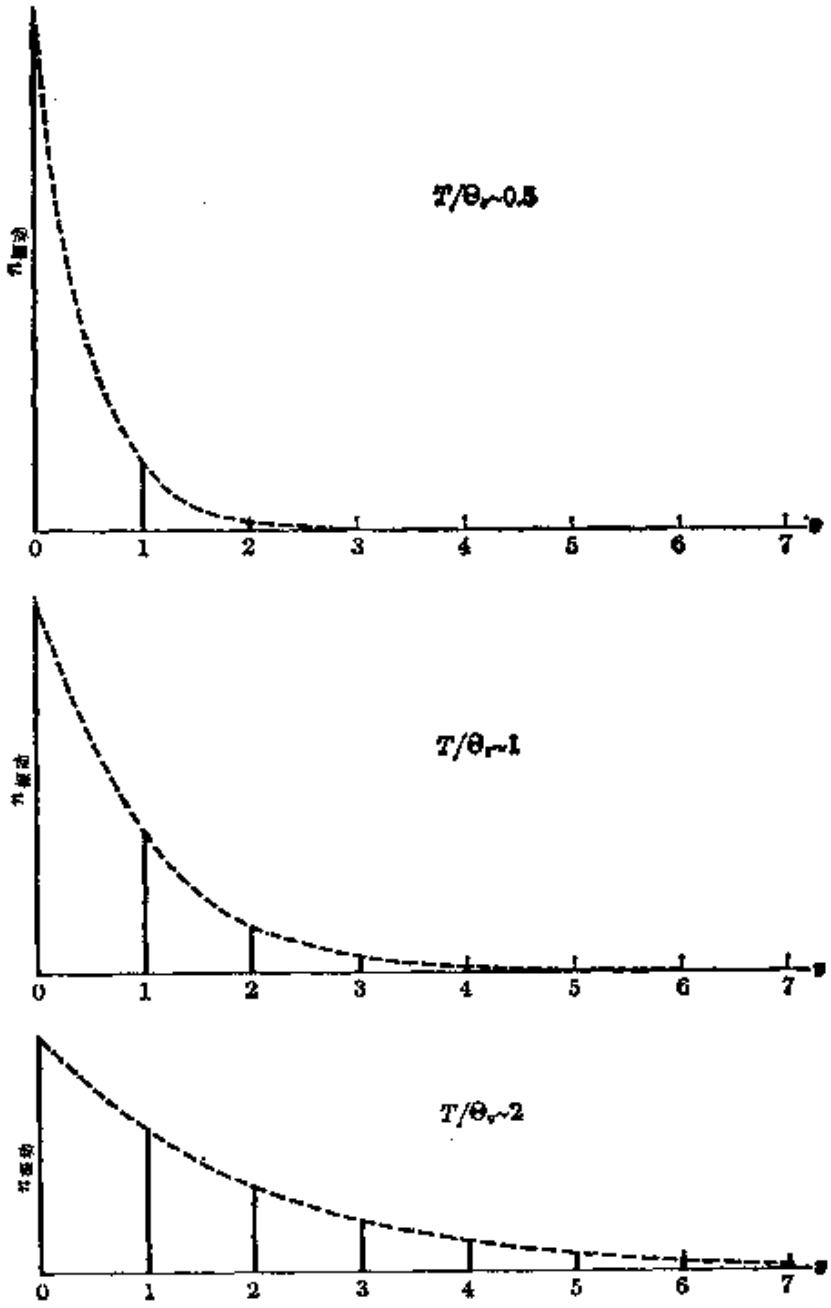


图 12-7　对于三个 T/Θ_v 值，双原子气体中振动能级的占有数.

$$Z_{振动}=\sum_v e^{-(v+1/2)\theta_v/T}=e^{-\theta_v/2T}\left(\sum_v e^{-v\theta_v/T}\right). \quad (12.39)$$

利用一无限递减几何级数之和的表达式，

$$\sum x^n = 1 + x + x^2 + x^3 + \cdots = \frac{1}{1-x}, \text{当} x < 1 \text{ 时},$$

并注意，在我们这情况下，$x = e^{-\Theta_v/T}$，得到振动配分函数为

$$Z_{\text{振动}} = \frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1-e^{-\Theta_v/T}}. \tag{12.40}$$

由这个结果，我们得到

$$\ln Z_{\text{振动}} = -\Theta_v/2T - \ln(1-e^{-\Theta_v/T})$$

和

$$\frac{d}{dT}(\ln Z_{\text{振动}}) = \frac{\Theta_v}{2T^2} + \frac{\Theta_v/T^2}{e^{\Theta_v/T}-1}.$$

根据方程(10.24)，这气体的振动能为

$$U_{\text{振动}} = kNT^2\frac{d}{dT}(\ln Z_{\text{振动}}) = \frac{1}{2}kN\Theta_v + \frac{kN\Theta_v}{e^{\Theta_v/T}-1}. \tag{12.41}$$

由第 5.8 节可知，$\frac{1}{2}k\Theta_v = \frac{1}{2}\hbar\omega$ 是一个分子的零点振动能，所以 $\frac{1}{2}kN\Theta_v$ 这一项是这气体的总零点振动能．这个恒定能量，它虽然可能相当大，但不影响任何只涉及能量差的过程．为了计算定容热容，我们必须把 $U_{\text{振动}}$ 加在 $U_{\text{平动}} + U_{\text{转动}}$ 上，并再次应用方程(12.21)．对于大的温度，量Θ_v/T 非常小；因此，利用近似式 $e^x = 1 + x + \cdots$(对于小的 x)，我们可写出

$$e^{\Theta_v/T} - 1 = \left(1 + \frac{\Theta_v}{T} + \cdots\right) - 1 = \frac{\Theta_v}{T} + \cdots, \tag{12.42}$$

于是方程(12.41)变为

$$U_{\text{振动}} = \frac{1}{2}kN\Theta_v + kNT = kNT(1 + \Theta_v/2T). \tag{12.43}$$

因此，当温度比Θ_v 大很多时，分子振动对内能的贡献为

$$U_{\text{振动}} = kNT = NRT. \tag{12.44}$$

这个能量恰好和方程(12.35)给出的转动能相同．在很高的温度下，总能量的渐近值为

$$U=U_{平动}+U_{转动}+U_{振动}=\frac{3}{2}\mathrm{N}\ RT+\mathrm{N}\ RT+\mathrm{N}RT=\frac{7}{2}\mathrm{N}RT,$$

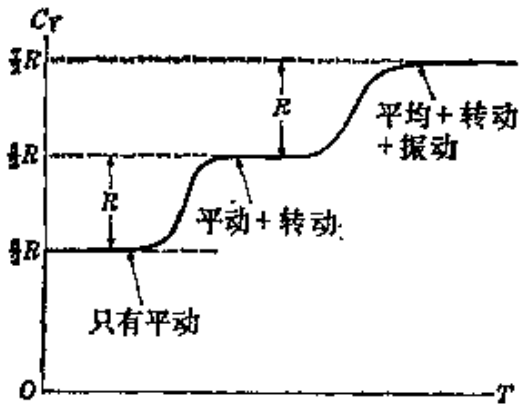


图 12-8 转动和振动能级的激发所引起的双原子气体的定容热容的变化情况.

对应于一总热容

$$C_V=\frac{7}{2}R. \qquad (12.45)$$

将此值与方程(12.37)加以比较,我们得出结论,在高温下,双原子分子的振动对双原子气体的热容的贡献为 R.

图 12-8 中示出,当温度增加时,双原子气体的 C_V 的一般变化趋势. 实验结果很好地证实了这种变化趋势.

12.6 能量均分原理

理想气体分子的平移运动所引起的平均动能为

$$E_{平均}=\frac{3}{2}kT. \qquad (12.46)$$

而平移运动是和确定一个分子的质量中心所需的三个坐标 x,y,z 联系着的. 于是我们可以假定,鉴于空间对称性,沿每一坐标轴的运动的平均动能为

$$\epsilon=\frac{1}{2}kT. \qquad (12.47)$$

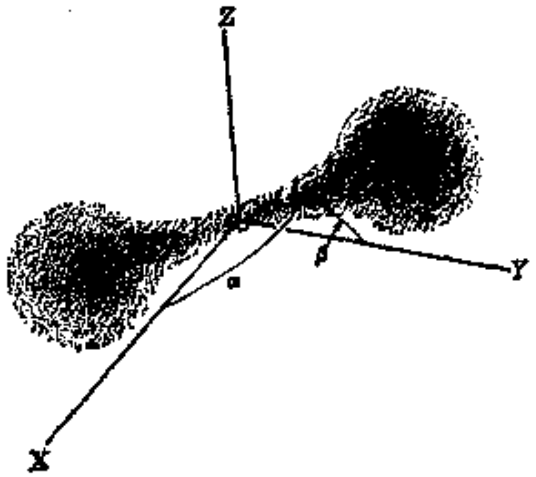


图 12-9 需用两个角来确定一线性分子在空间中的取向.

因此,如果一气体是被这样约束着,以致它的分子只能在一具有两个自由度(或坐标)的平

面内运动，我们就会期望分子的平均动能为 2ϵ，即 kT。

我们现在考虑一个双原子分子(或一线性分子)的转动。这个分子的轴的取向(图 12-9)，由此轴与任意两个坐标轴，例如 X 和 Y，所成的角 α 和 β 决定。于是，一个双原子分子(一般地，任意的线性分子)的转动具有两个自由度。因此，把方程 (12.47) 推广到一个分子的转动，我们可以预期，一个分子的平均转动能为

$$E_{\text{平均}}(\text{转动})=2\epsilon=kT,$$

因而，由双原子分子(或线性分子)组成的气体的总转动能量为

$$U_{\text{转动}}=NE_{\text{平均}}(\text{转动})=kNT=\mathrm{N}\ RT.$$

这个结果与方程(12.35)[它适用于比Θ，高很多的温度]中给出的结果一致。

类似地，一个双原子分子的振动运动只有一个自由度，因而这样一个分子的平均振动能应为 $\epsilon=\frac{1}{2}kT$；然而，在振动运动中，既有动能，又有势能，而且它们的平均值相等。因此，一个分子的平均振动能等于每个自由度的动能的两倍，即

$$E_{\text{平均}}(\text{振动})=2\epsilon=kT.$$

因而双原子气体的总振动能为

$$U_{\text{振动}}=NE_{\text{平均}}(\text{振动})=kNT=\mathrm{N}\ RT.$$

这个结果又与方程(12.44)[它适用于比Θ，高很多的温度]中给出的结果一致。

于是，我们可以确立一条很重要的法则，叫做能量均分原理：

在温度足够高，以致 kT 比和分子的某种自由度相联系的能级的间距大很多的情况下，每一自由度的平均分子能量为 $\frac{1}{2}kT$。(由于包括势能，振动运动的每一振动自由度贡献一能量 kT。)

这个原理将帮助我们把前一节中的讨论推广到多原子分子。

考虑一个多原子分子，它有三个平动自由度和f个内部自由度(转动和振动的自由度，而且把每一振动算作两个自由度)。在高温下，由这种分子组成的气体的平均分子能量由下式给出：

$$E_{平均}=(3+f)\epsilon=\frac{3+f}{2}kT,$$

因而这种气体的总内能为

$$U=NE_{平均}=\frac{3+f}{2}kNT=\frac{3+f}{2}\mathrm{N}RT.$$

在高温下，这气体的定容热容趋于下列值：

$$C_V=\frac{3+f}{2}R. \tag{12.48}$$

现在，根据方程(12.24)，$C_p-C_V=R$，即$C_p=C_V+R$，此式适用于所有的理想气体，不管它们的分子结构如何。如果我们利用方程(12.48)所表示的C_V，则得

$$C_p=\frac{5+f}{2}R. \tag{12.49}$$

在这情况下，比值$\gamma=C_p/C_V$有下列值：

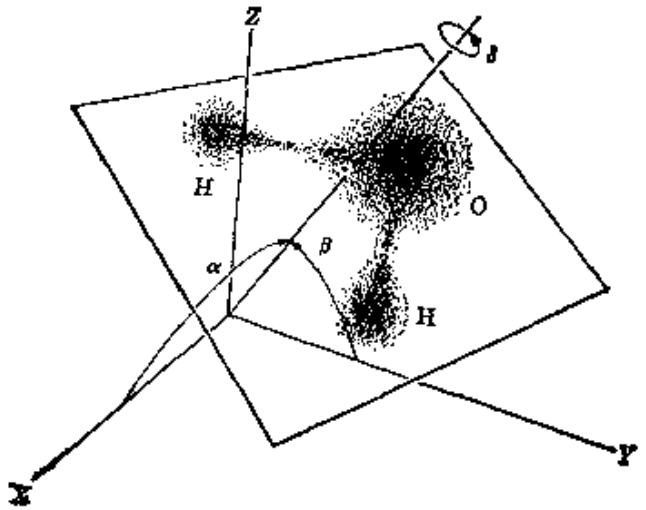


图 12-10　需用三个角来确定一个非线性分子(例如H_2O)在空间中的取向.

$$\gamma=\frac{C_p}{C_v}=\frac{5+f}{3+f}. \tag{12.50}$$

实际上，这些公式中的 f 仅对应于那样一些自由度，对于这些自由度来说，在给定的温度下有很大数目的受激态被占有．因此，如果 T 大于 Θ_r，但小于 Θ_v，则 f 仅对应于转动自由度．但如果 T 比 Θ_v 大很多，则 f 对应于所有的自由度．对于一单原子气体，$f=0$，$\gamma=\frac{5}{3}=1.67$，如以前在方程 (12.25) 中所指出的．对于一双原子气体(一般地，对于处于气态的任何线性分子)，在室温下(这时只考虑转动)，我们有 $f=2$，$\gamma=\frac{7}{5}=1.40$．如果这分子不是线性的，而是平面的，例如水(H_2O)，或者是三维的，例如氨(NH_3)，则有三个转动自由度，因为除确定轴的方向所需的角 α 和 β 之外，还需要一个角 δ 来确定绕这个轴的转角．这样，$f=3$，$\gamma=\frac{8}{6}=1.33$．因此，测定 γ 能够提供有关分子内部结构的重要知识．例如，表 12-3 中列出几种气体的 γ 值，由此表可知，H_2O 是平面的，

表 12-3　几种气体的 γ 值

物　质	γ	物　质	γ
氦	1.659	氯	1.355
氖	1.64	硫化氢	1.32
氩	1.668	水蒸汽	1.324
氢	1.410	氨	1.310
氧	1.401	二氧化碳	1.304
氮	1.404	乙　烯	1.255
一氧化碳	1.404		

而不是线性的，惰气都是单原子的($f=0$)．CO_2 分子是一个显著的例外，因为它虽然是线性的，但它的 $\gamma=1.304$，接近于平面分子

的 γ 值．我们知道 CO_2 是线性的，因为它的电偶极矩等于零．这种表观的差异可归因于下列事实：在 CO_2 中有一个弯曲振动模具有比较小的振动能量．这种振动增加两个自由度，因而 CO_2 的 γ 应接近于 $\frac{9}{7}=1.285$．

参 考 文 献

1. "The Definition of the Perfect Gas," P. Landsberg, *Am. J. Phys.* 29, 695 (1961)
2. "Energy Equipartition:A Restatement," W. Lawless, *Am. J. Physics* 32, 686 (1964)
3. *Introduction to Chemical Physics*, J. Slater, New York:McGraw-Hill, 1964, Chapters 9 and 12
4. *Statistical Physics*, G. Wannier. New York:John Wiley, 1966, Part I
5. *The Feynman Lectures on Physics*, Volume I, R. Feynman, R. Leighton, and M. Sands. Reading, Mass.:Addison-Wesley, 1963, Chapter 41
6. *Molecular Thermodynamics*, J. Fay. Reading, Mass.:Addison-Wesley, 1965
7. *A Source Book in Physics*, W. Magie. Cambridge, Mass.:Harvard University Press, 1963, page 247 (Bernoulli)

习 题

12.1 利用方程(12.20)所给出的气体的物态方程的维里展开式，计算当一气体等温地从体积 V_1 膨胀到 V_2 时，它所作的功．把这结果应用于 300 K 的 1 摩尔的氢，它的体积从 $3\times10^{-2}m^3$ 膨胀到 $5\times10^{-2}m^3$．将所得结果与用理想气体的表达式所得的值加以比较．

12.2 范德瓦耳斯提出的描述实在气体的经验方程是

$$\left(p+\frac{N^2a}{V^2}\right)(V-Nb)=NRT.$$

试写出这方程的维里形式，并与方程(12.20)比较．

12.3 实在气体的玻意耳温度是这样一个温度，在这温度下，第二维里

系数等于零. 证明玻意耳温度等于 a/Rb. 计算表 12-1 中列出的几种气体的玻意耳温度. [注:玻意耳温度是这样一个温度, 在这温度下, 至二级近似,一实在气体可以看作是遵从理想气体的方程.]

12.4 一物质的定压体胀系数被定义为

$$\beta=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

试求(a)一理想气体的 β 值,(b)遵从习题 12.2 中给出的范德瓦耳斯方程的实在气体的 β 值.

12.5 在恒温下一物质的体积弹性模量被定义为

$$\kappa_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

试求:(a)理想气体的 κ_T,(b)遵从习题 12.2 中给出的范德瓦耳斯方程的实在气体的 κ_T.

12.6 狄特里西(Dieterici)提出的关于实在气体的一个经验的物态方程是 $p(V-\mathrm{N}b)e^{\mathrm{N}a/VRT}=\mathrm{N}RT$. 写出这个方程的维里形式,并将所得结果与方程(12.20)加以比较.

12.7 用(a)压强和温度,(b)体积和温度,写出一理想气体的等熵过程的方程.

12.8 证明,一理想气体在等熵变化(即可逆绝热变化)过程中所作的功为

$$\mathrm{N}R(T_1-T_2)/(\gamma-1).$$

12.9 对于一理想气体,试比较一等熵变化和一等温变化在 p-V 图上同一点的斜率. 根据比较的结果,断定在理想气体的等熵膨胀中温度要下降. 试说明其原因.

12.10 在工作物质为理想气体的情况下,在 p-V 图上画出一卡诺循环. 证明,如果 V_1、V_2、V_3 和 V_4 是在每段变化末端这气体的体积,则有 $V_2/V_1=V_3/V_4$.

12.11 试计算在组成卡诺循环的每段变化中气体所作的功,并证明所作的净功为 $W=\mathrm{N}R(T_2-T_1)\ln V_2/V_1$. 然后验证方程(11.47)被满足. [提示:利用习题 12.10 的结果.]

12.12 一物质的绝热压缩系数被定义为

$$\kappa_s=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s.$$

试求理想气体的 κ_S. 弹性波在气体中的传播是一绝热过程，传播速度等于 $v=\sqrt{\kappa_s/\rho}$，式中 ρ 是密度。试说明，如何能够通过测量 v 而算出 γ. 证明 v 只取决于绝对温度。

12.13 300 K 的理想气体，在压强为 2 atm 时占有 0.5 m^3 的体积。这气体绝热地膨胀，直至其体积等于 1.2 m^3. 然后将这气体等压地压缩，直至回到它原来的体积。最后，使这气体的压强等容地增加，直至回到它的初态。(a)在 p-V 图中画出这个过程。(b)确定每段变化末端的温度。(c) 求出在这循环中所作的功。假定 $\gamma=1.4$.

12.14 300 K 的理想气体，在压强为 2 atm 时占有 0.5 m^3 的体积。这气体绝热地膨胀，直至其体积等于 1.2 m^3. 然后，这气体被等温地压缩，直至其体积与原来的体积相同。最后，使这气体的压强等容地增加，直至这气体回到它的初态。(a)在 p-V 图上画出这个过程。(b) 确定绝热膨胀末端的温度。(c)求出在这循环中所作的功。假定 $\gamma=1.4$.

12.15 一理想气体开始时处于 $T_1=300$ K，$p_1=3$ atm，$V_1=4$ m^3. 这气体等温地膨胀到体积为 16 m^3. 接着经过一等容过程而达到这样一个压强，以致一绝热压缩能使这气体回到它原来的态。假定全部过程都是可逆的，试完成下列各点：(a)在 p-V 图和 T-S 图上画出这个循环。用数值仔细地标明所有的端点。(b)计算每段过程中和整个循环中，所作的功和熵的变化。假定 $\gamma=1.4$.

12.16 在计算 $Z_{转动}$时，在方程(12.32)中曾以 $2l$ 代替 $2l+1$，以 l^2 代替 $l(l+1)$，试估计误差有多大。

12.17 在温度 $T=\Theta_r$ 和 $T=2\Theta_r$ 时，试计算处于基转动态($l=0$)和第一受激转动态($l=1$)的双原子气体分子的百分数。

12.18 当温度为 300 K 时，试将每一摩尔中处于第二受激转动态($l=2$)的氢分子数与每一摩尔中处于同样受激态的氯分子数，加以比较。

12.19 当温度为 300 K 时，试将每一摩尔中处于第二受激振动态($v=2$)的氢分子数与每一摩尔中处于同样受激态的氯分子数，加以比较。

12.20 考虑一摩尔的 CO 气体。当温度为室温(300 K)和 1000 K 时，试计算在前三个振动能态上的分子数。

12.21　证明，在恒定体积下，一气体的振动热容由下式给出：

$$C_{V,\text{振动}}=R\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2\frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT}-1)^2}.$$

求出 $T\ll\Theta_v$ 和 $T\gg\Theta_v$ 时的极限值.

12.22　利用习题 11.13 的结果，证明分子转动所引起的双原子气体的熵为

$$S_{\text{转动}}=kN[1+\ln(T/\Theta_r)].$$

[注：在同核分子的情况下，能够证明我们必须用 $T/2\Theta_r$；这是因为，由于分子的对称性，可区别的态减半.]

12.23　利用习题 11.13 的结果，证明分子振动所引起的双原子气体的熵为

$$S_{\text{振动}}=kN[(\Theta_v/T)(e^{\Theta_v/T}-1)-\ln(1-e^{-\Theta_v/T})].$$

证明，对于小的温度，$S_{\text{振动}}$趋于零，而对于大的温度，$S_{\text{振动}}$趋于值 $kN[1+\ln(T/\Theta_v)]$.

第十三章　量子统计法

13.1　引　　论

在第十章中，我们讨论了经典统计法；这种统计法的特征在于：一给定配分的几率的计算方法[由方程(10.8)给出)]和表示最可几(即平衡)配分的麦克斯韦-玻耳兹曼分布律(方程10.9)。当我们讨论经典统计法时，我们不考虑与粒子在不同态(这些不同态与粒子可进入的各能级相联系)之间的分布有关的任何对称性问题。然而，如我们在第四章中所讲的，对于一组粒子在资用波函数（这些波函数与各能态相联系)之间的不同分布方式的数目，可能有某些限制。显然，这些量子起源的限制，会影响一给定配分的几率。考虑这些对称性问题的理论，叫做量子统计法。有两种量子统计法。一种针对遵从不相容原理的，因而由反对称波函数描述的粒子。这种量子统计法，叫做费密-狄喇克统计法，因而这种粒子叫做费密子。第二种针对不受不相容原理约束的，因而由对称波函数描述的粒子。这种量子统计法，叫做玻色-爱因斯坦统计法，因而这种粒子叫做玻色子。在这两种量子统计法中，都假定粒子是全同的、不可区别的。在高温和低密度下，经典统计法和两种量子统计法给出几乎相同的结果。

在本章中，我们将简要地讨论这两种量子统计法，并将它们应用于几个重要的物理问题。

13.2　费密-狄喇克分布律

我们假设一个粒子系统的粒子是全同的、不可分辨的，并重新计算这个粒子系统的一个配分的几率。此外，我们还假定这些粒

子遵从不相容原理，因而不能有两个粒子处于同一个动力学的态，整个系统的波函数必然是反对称的．满足所有这些要求的粒子，叫做费密子，以纪念出生在意大利的美国物理学家恩里科·费密(Enrico Fermi,1901—1954)；他最先讨论了这些系统．在实验方面已经发现，所有自旋为$\frac{1}{2}$的基本粒子，都是费密子．

对于一个给定的配分，为了计算由费密子组成的系统的可能的、不同的、可辨别的排布方式，必须修改我们关于内禀几率或态几率 g_i 的定义．在量子统计法中，g_i 由对应于一给定能量的、不同量子态数目(即能态的简并度)给出．对于每一量子态，对应着一个粒子波函数．这些波函数又由一给定能级所对应的量子数的可能排布所决定．例如，对于不受磁力作用的，自旋为$\frac{1}{2}$的粒子，每个粒子可能处于自旋向上或向下$\left(m_s=\pm\frac{1}{2}\right)$的每一能态，因而 $g_i=2$．对于有心力场中的运动，能量与轨道角动量的取向无关，由此引起的简并度为 $2l+1$．$2l+1$ 就是这个能态的 g 值．在第 12.5 节中讨论分子的转动配分函数时，我们曾利用这个结果．如果粒子具有自旋，则总简并度为 $2(2l+1)$．除此之外，如果有若干个角动量态与同一个能量相容，如在库仑场中，则 g_i 有更大的值．由于不相容原理禁止两个粒子处于具有相同量子数的相同能态上，所以 g_i 给出能够容纳在一个能级上，而不违反不相容原理的粒子(费密子)的最大数目．因此，一个给定配分的 n_i 值，不能超过对应于每个能级的 g_i；即 $n_i\leqslant g_i$．

用 n_i 个粒子填充能级 E_i 时，我们注意到，可以把第一个粒子放在 g_i 个资用态的任意一个上；即我们能够赋与它 g_i 组资用量子数中的任意一组．因此，我们能够把第一个粒子放在 g_i 个不同的态之一中．第二个粒子能够放在其余 (g_i-1) 个态的任意一个之中，第三个粒子能够放在其余(g_i-2) 个态的任意一个之中，依此

类推，直到 n_i 个粒子都放在这个能级上。在能量为 E_i 的 g_i 个态之间排布 n_i 个粒子的不同方式的总数，等于

$$g_i(g_i-1)(g_i-2)\cdots(g_i-n_i+1),$$

上式可以写作下列形式：

$$\frac{g_i!}{(g_i-n_i)!}. \tag{13.1}$$

因此，用 $n_i!$ 除表达式 (13.1)，就能求出 n_i 个全同粒子在 g_i 个能量为 E_i 的态之间的不同的和可辨别的排布的总数为

$$\frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!}. \tag{13.2}$$

把所有资用能级的象方程(13.2)那样的表达式都乘起来，就能求出在能级 $E_1, E_2, E_3, \cdots$ 之间构成配分 $n_1, n_2, n_3, \cdots$ 的可辨别的不同方式的总数，从而得到这配分的几率为

$$p=\frac{g_1!}{n_1!(g_1-n_1)!}\cdot\frac{g_2!}{n_2!(g_2-n_2)!}\cdot\frac{g_3!}{n_3!(g_3-n_3)!}\cdots$$

$$=\prod_i\frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!}. \tag{13.3}$$

然后，象在第 10 章中讨论麦克斯韦-玻耳兹曼分布律那样，我们必须通过计算 $\ln P$ 的极大值来求出最可几配分。（在例题 13.1 中将作这种计算）。结果得到最可几配分对应于下列数字：

$$n_i=\frac{g_i}{e^{\alpha+\beta E_i}+1}; \tag{13.4}$$

这就是费密-狄喇克分布律。

上式中参量 β 所起的作用，和它在麦克斯韦-玻耳兹曼分布律（方程 10.9）中所起的作用相同。因此，我们再一次用方程(10.23)来定义处于统计平衡的费密子系统的温度；即

$$kT=1/\beta.$$

α 这个量仍由条件 $\Sigma_i n_i=N$ 决定。在大多数情况下，α 为一负量。

然而，人们通常定义一个量 ϵ_F，它具有能量的量纲，它和 α 的关系为

$$\epsilon_F = -\alpha kT.$$

于是方程(13.4)变为

$$n_i = \frac{g_i}{e^{(E_i-\epsilon_F)/kT}+1}. \quad (13.5)$$

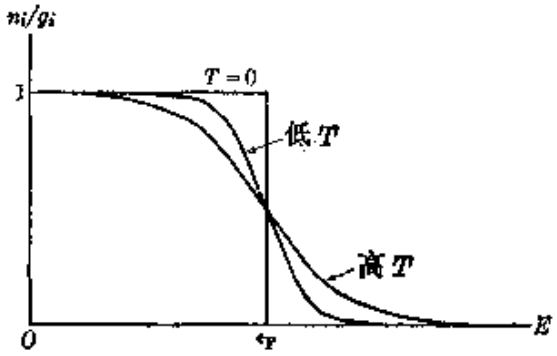


图 13-1 费密-狄喇克统计法中三个温度下的分布函数 n_i/g_i.

在大多数情况下，能量 ϵ_F 有正值，它在物理学应用中起着非常重要的作用；可以把它看作几乎与温度无关. 由方程(13.5)我们看出，当 $T=0$ 时，直至 $E=\epsilon_F$ 的所有能态全都被占有($n_i=g_i$)，而所有 $E>\epsilon_F$ 的态都是空的($n_i=0$). 这是因为

$$\lim_{T\to 0} e^{(E_i-\epsilon_F)/kT} = \begin{cases} 0 & \text{对于 } E_i-\epsilon_F<0, \\ \infty & \text{对于 } E_i-\epsilon_F>0. \end{cases}$$

图 13-1 中示出这种情况，图中画出不同温度下的分布函数 n_i/g_i. 作为对比，我们知道在麦克斯韦-玻耳兹曼统计法中，$T=0$ 时，所有的粒子都应处在基能级上. 在费密-狄喇克统计法中，不相容原理阻止粒子积聚在基能级上，因而 $T=0$ 时，粒子占有最下面的一些资用能级，直到能量 ϵ_F. 因此，能量 ϵ_F 表示这系统中的费密子的最大能量. 因此，ϵ_F 相当于我们在第6.4节中讨论金属中的自由电子时所引入的费密能，所以我们仍称它为费密能. 在较高的温度下，能量大于 ϵ_F 的态通过从较低能量的态转移粒子，而开始被占有. 然而，对于满足条件 $kT \ll \epsilon_F$ 的温度，基本上只有能量接近 ϵ_F 的那些态受到影响. 其原因在于，所有低能量的态全部被占有，不相容原理不允许再把一些费密子加到这些态中. 因此，如图 13-1 中的曲线所示，只有能量接近 ϵ_F 的那些费密子能够通过吸收较小的能量 kT 而移至较高的未被占有的态中. 满足条件 $k\Theta_F=\epsilon_F$ 的温度 Θ_F，叫做费密温度.

例题 13.1 推导费密-狄喇克分布律.

解 如在麦克斯韦-玻耳兹曼统计法(例题 10.1) 的情况下一样,这个问题是在 $\sum_i n_i = N$ 和 $\sum_i n_i E_i = U$ 的条件下,求 $\ln P$ 的极大值. 首先,我们利用斯特令近似 $\ln x! = x \ln x - x$,求 $\ln P$,得到

$$\ln P = \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i)\ln(g_i - n_i)].$$

其次,我们算出 $-d(\ln P)$,并使它等于零,以便求出 P 的极大值,

$$-d(\ln P) = \sum_i [\ln n_i - \ln(g_i - n_i)]dn_i = 0. \qquad (13.6)$$

把方程(13.6)与方程(10.15)和(10.17)[即 $\sum_i dn_i = 0$ 和 $\sum_i E_i dn_i = 0$,这两个方程在这情况下也成立]结合起来,即用 α 和 β 分别乘方程 (10.15) 和 (10.17),然后与方程(10.6)相加(回顾例题 10.1),得到

$$\ln n_i - \ln(g_i - n_i) + \alpha + \beta E_i = 0$$

或

$$\frac{n_i}{g_i - n_i} = e^{-\alpha - \beta E_i}.$$

解上式求 n_i,最后得到方程(13.4).

13.3 电 子 气

最有代表性的费密子系统,是金属中的电子,因为,如我们在第 4 章所看到的,电子遵从不相容原理. 在第 6 章中我们考虑了金属中电子的能级,并证明这些能级群集成能带. 在几乎所有的温度下,下面的能带都充满电子,因而我们不必考虑它们. 但上面的能带仅在某一能级以下部分地充满电子. 在此基础上,我们在第 6.4 节中引入费密能的概念.

我们只需考虑电子在上面的即未填充的能带(也叫导带)中,在连续的能级区域中的分布. 因此,我们把能量的零点放在导带底. 我们还假定,只要电子的能量在上面这个导带内,电子就能够在导体内自由地运动. 这是一个合理的假定,在第 6 章中已充分

说明这个假定是正确的. 此外，既然在这能带中电子的能谱几乎是连续的，在方程(13.5)中，必须用 $g(E)dE$ 代替 g_i，就象我们以前对于理想气体所作的那样. 因此，能量在 E 和 $E+dE$ 之间的电子的数目为

$$dn=\frac{g(E)dE}{e^{(E-\epsilon_F)/kT}+1}, \tag{13.7}$$

上式中能量 E 是从导带底量起的，$g(E)dE$ 表示在 E 和 $E+dE$ 之间的能量范围内态的数目. 我们仍利用方程 (10.39) 所给出的 $g(E)dE$ 的表达式. 但必须把它乘以 2，以便计及电子自旋的两个可能的取向(对于相同的能量，每个取向导致不同的态)；即

$$g(E)dE=\frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3}E^{1/2}dE. \tag{13.8}$$

如果把方程(13.8)代入(13.7)，我们就得到每单位能量范围内自由电子的数目为

$$\frac{dn}{dE}=\frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3}\frac{E^{1/2}}{e^{(E-\epsilon_F)/kT}+1}. \tag{13.9}$$

这就是自由电子，或更一般地讲，自由费密子的能量分布的费密-狄喇克公式. 图 13-2 中示出在 $T=0$，在低温下和在比 $\Theta_F=\epsilon_F/k$ 高很多的温度下，一费密子系统的能量分布. 在第 6.7 节中，我们在讨论电导率时，已定性地讨论过这个分布.

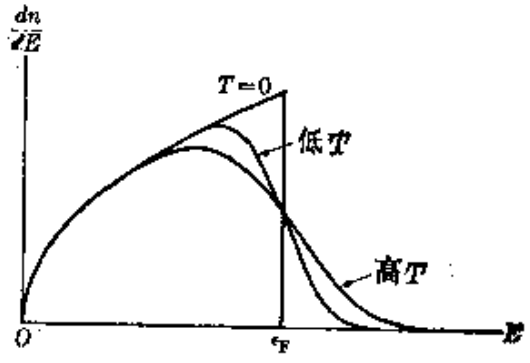


图 13-2 在三个温度下，一费密子系统的能量分布.

方程(13.9)对所有的能量积分的结果应给出导带中电子的总数 N，根据这个条件可求出费密能作为温度的函数. 假定 ϵ_F 几乎与 T 无关，我们可以计算 $T=0$ 时的

N值.（在第 6.4 节中作过这种计算.）结果是

$$\epsilon_F=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3}. \tag{13.10}$$

因此，如果我们知道每单位体积内传导电子的数目N/V，就能求出金属中电子的费密能. 表 13-1 中列出几种金属的 ϵ_F 的值和费密温度 Θ_F 的值.

表 13-1　几种金属的费密能和费密温度

金　　属	ϵ_F, eV	Θ_F, K
Li	4.72	5.5×10^4
Na	3.12	3.7
K	2.14	2.4
Cu	7.04	8.2
Ag	5.51	6.4
Au	5.54	6.4

例题 13.2　试确定在很低的温度下，一群（N个）费密子的总能量.

解　总能量U由下式给出：

$$U=\int E\,dn=\int E\frac{dn}{dE}dE.$$

由于温度非常低，作为一个好的近似，我们可以利用 $T=0$ 时的dn/dE 值，而这正是 $g(E)$. 因此，

$$\frac{dn}{dE}=\frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3}E^{1/2}.$$

于是，从 0 到 ϵ_F 积分，得到

$$U=\frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3}\int_0^{\epsilon_F}E^{3/2}dE=\frac{16\pi V(2m^3)^{1/2}}{5h^3}\epsilon_F^{5/2}.$$

利用方程(3.10)，可把上式写作

$$U=\frac{3}{5}N\epsilon_F,$$

这就是由N个费密子组成的一个系统的最小能量. 每个粒子的平均能量为

$$E_{平均}=\frac{U}{N}=\frac{3}{5}\epsilon_F.$$

例题 13.3 设在非常低的温度下，一个原子核中有两种费密子（中子和质子）系统，试确定这原子核中核子的动能。

解 我们可以利用方程 (13.10) 消去前一例题中所得U的表达式中的ϵ_F，而把U写作

$$U=\frac{3}{40}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2}{m}\frac{N^{5/3}}{V^{2/3}}.$$

在原子核的情况下，有两种粒子，中子和质子，它们的数目分别为N和Z，二者的体积都是V。因此，如果忽略两种粒子的微小的质量差异，则总动能为

$$U_t=\frac{3}{40}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2}{m}\frac{N^{5/3}+Z^{5/3}}{V^{2/3}}.$$

但（回顾方程 7.2）核体积为 $V=\frac{4}{3}\pi R^3=\frac{4}{3}\pi r_0^3 A$。所以

$$U_t=\frac{3}{40}\left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{2/3}\frac{h^2}{mr_0^2}\frac{N^{5/3}+Z^{5/3}}{A^{2/3}}=c\frac{N^{5/3}+Z^{5/3}}{A^{2/3}},$$

上式中

$$c=\frac{3}{40}\left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{2/3}\frac{h^2}{mr_0^2}\sim 3.74\times10^{-12}\text{J}=23.4\text{ MeV}.$$

我们知道 $A=N+Z$。另一方面，我们令 $D=N-Z$。于是有

$$N=\frac{1}{2}(A+D)\quad 和\quad Z=\frac{1}{2}(A-D),$$

因而有

$$N=\frac{1}{2}A\left(1+\frac{D}{A}\right)\quad 和\quad Z=\frac{1}{2}A\left(1-\frac{D}{A}\right).$$

把这些值代入 U 的表达式中，得到

$$U_t=2^{-5/3}cA\left\{\left(1+\frac{D}{A}\right)^{5/3}+\left(1-\frac{D}{A}\right)^{5/3}\right\}.$$

利用二项展开式$(1+x)^n=1+nx+\frac{1}{2}n(n-1)x^2+\cdots$，并记住 D/A 一般地比 1 小很多这个事实，我们得到

$$\left(1+\frac{D}{A}\right)^{5/3}=1+\frac{5}{3}\frac{D}{A}+\frac{5}{9}\frac{D^2}{A^2}+\cdots,$$

$$\left(1-\frac{D}{A}\right)^{5/3}=1-\frac{5}{3}\frac{D}{A}+\frac{5}{9}\frac{D^2}{A^2}-\cdots,$$

因此，至我们所取的近似级，

$$U_t=2^{-2/3}cA\left\{1+\frac{5}{9}\frac{D^2}{A^2}+\cdots\right\}=2^{-2/3}cA+(2^{-2/3}c)\frac{5}{9}\frac{(N-Z)^2}{A}+\cdots$$

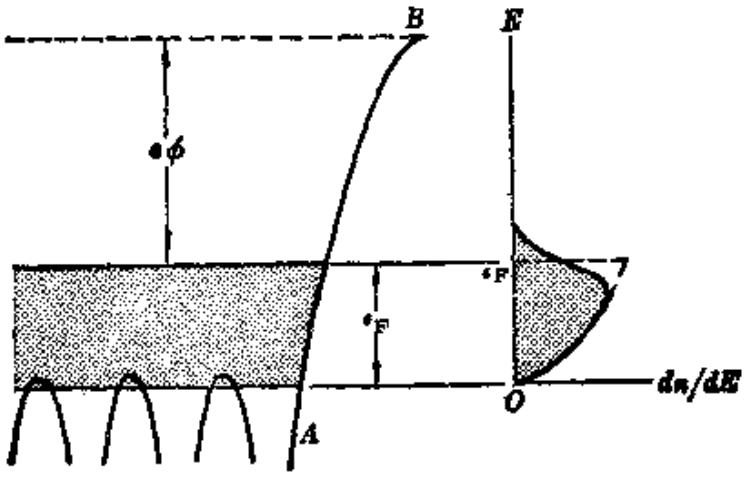
上式中第一项给出正比于粒子总数的能量，第二项的贡献正比于差值 $(N-Z)$。回顾第 7.5 节中的讨论，我们看出，第一项包括在总能量公式（方程 7.11）中与 A 成正比的项中，而第二项对应于 $a_4(N-Z)^2/A$，所以

$$a_4=\frac{5}{9}(2^{-2/3}c)=8.33\ \text{MeV}.$$

这个值约等于 a_4 的经验结果的 1/3。如果考虑到所用的粗糙模型，就不会对于这种不一致感到惊奇。

13.4 费密-狄喇克统计法对金属中电子的应用

我们现在要讨论金属中的一些物理效应，把费密-狄喇克统计法应用于金属中的自由电子，就能说明这些效应。图 13-3 中示出一个电子在金属内部和在金属表面的势能曲线。曲线 AB 表示表面附近的势能。在正常温度下，导带在费密能 ϵ_F 以下那部分基本上充满电子，如图 13-3(b)中的分布曲线所示。因此，为了从金属中取出一个电子，至少必须给这电子一个能量 $e\phi$，如图 13-3(a)所示。例如，这就是在光电效应（在第 1.4 节中讨论过）中发生的情况；在这效应中，仅当 $h\nu>e\phi$ 时，才有光电子发射出来。ϕ 这个



(a) (b)

图 13-3 室温下金属中的导带。

量叫做功函数。然而，在高温下，电子态的占有扩展到远高于 ϵ_F 的能量。如果温度足够高，有些电子将获得大于 $\epsilon_F + e\phi$ 的能量，并从金属中逃逸。这就是叫做热电子发射的过程，这种过程是电子管工作的基础。

利用费密-狄喇克分布律，来计算到达金属表面的、具有足够能量和适当运动方向、足以逃逸的电子的数目，我们能够求出从金属表面出来的热电子的电流密度 j 作为金属温度的函数。结果是

$$j=\frac{4\pi m_e}{h^3}(kT)^2 e^{-e\phi/kT}=AT^2e^{-e\phi/kT}, \qquad (13.11)$$

上式叫做里查孙-德西曼方程 (Richardson-Dushman equation)。由于几种原因，这个方程不被严格遵守。首先，金属表面的情况以及表面相对于金属晶体点阵的取向，对电子发射都有非常灵敏的影响。另外，当温度升高时，由于能量高于费密能级的电子数目增加，功函数改变。表 13-2 中列出几种金属的 ϕ 和 A 的实验值。麦克斯韦-玻耳兹曼统计法给出与方程 (13.11) 不同的温度关系；因此，热电子发射间接地证明电子遵从费密-狄喇克统计法。

表 13-2　根据方程(13.11)，由实验得到的功函数 ϕ 和热电子常数 A 的值

金　　属	ϕ, V	A, A·cm^{-2}·K^{-2}
Cs	1.8	120
Cr	4.4	48
W	4.5	75
Pt	6.2	32
Ta	4.1	55
Ni	4.6	30
Ca	3.2	60
Th	3.4	60
Mo	4.3	60

金属中费密能的存在的另一例证，是两种金属之间的接触电势差．设我们有两种金属A和B，它们之间没有电连接（图13.4 a)．无任何外电场的情况下，在金属之外电子的势能为零，两种金属各自的费密能级位于金属之外的势能下方，在能量为$e\phi_A$和$e\phi_B$处．我们设$\phi_B>\phi_A$．在这情况下，当两种金属未连接时，A

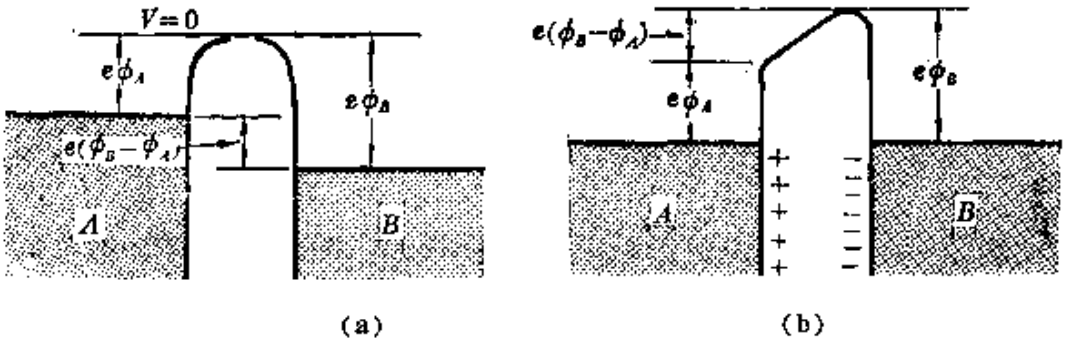


图 13-4　接触电势差的起源．

的费密能级高于B的费密能级．当两种金属有电连接后（图13-4 b)，来自A的能量较高的电子，将流（或扩散）到B中，填充B原来的费密能级上方的能级，而使A的导带中上部的能级变为空的．当A和B中导带上部的被占能级相等时，就达到平衡．因此，功函数较小的金属A变为带正电的，而功函数较大的金属B变为带负电的．这导致两金属之间出现一电势差，这电势差基本上等于$\phi_B-\phi_A$，并与实验值符合．达到平衡之后，当一电子越过两金属之间的空间，从一金属移至另一金属时，它的势能如图13-4(b)中的实线所示．

13.5　玻色-爱因斯坦分布律

经验表明，存在着由全同的和不可辨别的粒子组成的系统，这些系统不受不相容原理的约束．在这种粒子系统中，对于能够处于相同量子态的粒子的数目，没有限制．描写这种粒子系统的波函数，必定是对称的．满足这些要求的粒子，叫做玻色子［以印

度科学家 S. N. Bose(1894—1974)的名字命名]. 玻色首先研究了这种粒子的统计法. 在实验方面发现,具有整数自旋(0 或 1)的所有的粒子,都是玻色子. 例如氦核和介子就是玻色子;^4He 和 H_2 气体也遵从玻色-爱因斯坦统计法①

与费密-狄喇克统计法中一样,在玻色-爱因斯坦统计法中,g_i 也表示每一能级的简并度. 为了计算排布一玻色子系统(使之给出一给定的配分)的不同的、可辨别的方式的数目,我们首先计算 n_i 个粒子在与能级 E_i 对应的 g_i 个态之间的可辨别排布的数目(这些排布都导致对称的波函数). 这个排布数目等于 n_i 个全同客体能够在 g_i 个盒子当中分布的方式的数目(任一特定盒子中客体的个数不受限制). 为了求出这个数目,我们采取如下办法. 假定我们把 n_i 个粒子排成一行,并在适当的地方放置 g_i-1 根划分线,这样就把 n_i 个粒子分布在 g_i 个资用量子态中. 一个具体分布情况如下图所示:



粒子和划分线的可能排布的总数,等于一行中 n_i+g_i-1 个客体的排列数,即等于 $(n_i+g_i-1)!$. 但是,因为粒子是全同的和不可辨别的,所以,仅仅是粒子顺序不同的所有排列,均视为相同. 因此,我们必须用 $n_i!$ 来除上面这个数. 此外,划分线的一切排列也都给出相同的物理态. 因此,我们还必须用 $(g_i-1)!$ 来除上面这个数. 因此,n_i 个粒子在 g_i 个态之间的可辨别排布的总数等于

---

① 一个由 4 个费密子组成的原子核,例如 ^4He,一定是一个玻色子;这很容易理解. 考虑描写两个氦核的波函数. 要交换两个核,我们必须交换所有的费密子. 每次当我们交换两个费密子时,这系统的波函数都改号. 但是,由于这系统中有 4 对费密子,所以交换所有的费密子,不会改变波函数. 就是说,虽然这系统的波函数对于每一对费密子是反对称的,但对于两个核却是对称的. 这个道理适用于任意的"粒子"系统,只要组成这系统的"粒子"(核,分子,等等)是由偶数个费密子组成的. 在这种情况下,这种"粒子"的行为象玻色子一样.

$$\frac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!}. \tag{13.12}$$

和前面一样，把所有资用能级的如（13.12）那样的表达式都乘起来，就得到在能级 $E_1, E_2, E_3, \cdots$ 之间构成配分 $n_1, n_2, n_3, \cdots$ 的可辨别的不同方式的总数，结果得到这配分的几率为

$$P=\frac{(n_1+g_1-1)!}{n_1!(g_1-1)!}\cdot\frac{(n_2+g_2-1)!}{n_2!(g_2-1)!}\cdot\frac{(n_3+g_3-1)!}{n_3!(g_3-1)!}\cdots$$

$$=\prod_i\frac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!}. \tag{13.13}$$

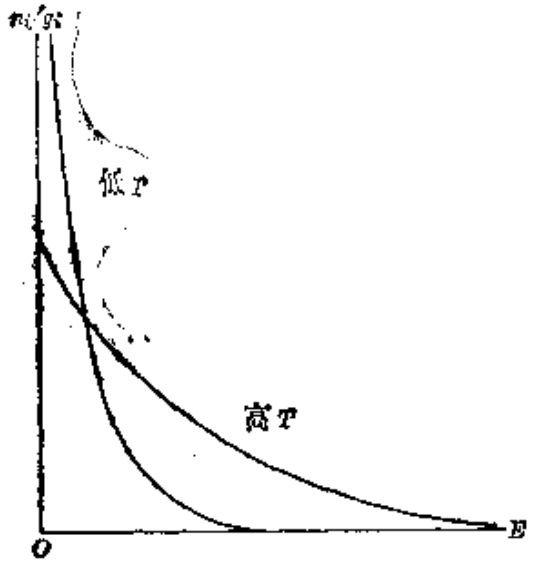


图 13-5 在玻色-爱因斯坦统计法中，在两个温度下的分布函数 n_i/g_i

下一步是通过计算 $\ln P$ 的极大值，来求最可几配分。（我们将在例题 13.4 中作此计算。）结果得到最可几配分对应于下列数字

$$n_i=\frac{g_i}{e^{\alpha+\beta E_i}-1}; \tag{13.14}$$

这就是玻色-爱因斯坦分布律。

这里的参量 β 所起的作用，与在麦克斯韦-玻耳兹曼分布律和费密-狄喇克分布律中相同，因此，我们再一次用方程(10.23)来定义处于热平衡的玻色子系统的温度；即

$$kT=1/\beta.$$

于是方程(13.14)变为

$$n_i=\frac{g_i}{e^{\alpha+E_i/kT}-1}. \tag{13.15}$$

和前面一样，常数 α 由条件 $\sum_i n_i = N$ 决定；玻色-爱因斯坦统计法中的 α，不象费密-狄喇克统计法中那样具有特殊意义．由于 n_i 不会是负数，所以 α 必定是正的．

玻色子的分布遵从图 13-5 中所示的趋势，图中画出两个温度下的分布函数 n_i/g_i．由于分母中的负号，与麦克斯韦-玻耳兹曼分布相比，玻色-爱因斯坦分布更倾向于强调较低的能级．

例题 13.4 推导玻色-爱因斯坦分布律．

解 和前面两种情况（例题 10.1 和 13.1）一样，这个问题在于，在条件 $\sum_i n_i = N$ 和 $\sum_i n_i E_i = U$ 之下，求 $\ln P$ 的极大值．首先利用斯特令公式计算 $\ln P$，得到

$$\ln P = \sum_i [(n_i + g_i - 1)\ln(n_i + g_i - 1) - n_i \ln n_i - (g_i - 1)\ln(g_i - 1)].$$

然后令 $d(\ln P)$ 等于零，求 P 的极大值．结果是

$$-d(\ln P) = \sum_i [-\ln(n_i + g_i - 1) + \ln n_i] dn_i = 0. \qquad (13.16)$$

下一步，用 α 乘方程(10.15)[即 $\sum_i dn_i = 0$，它表示粒子数守恒]，用 β 乘方程(10.17)[即 $\sum_i E_i dn_i = 0$，它表示能量守恒]，然后把它们和方程(13.16)结合起来；结果得到

$$-\ln(n_i + g_i - 1) + \ln n_i + \alpha + \beta E_i = 0.$$

如果我们假定 $n_i + g_i$ 比 1 大很多，则上式第一项中的 1 可以忽略不计，于是得到

$$\ln \frac{n_i}{n_i + g_i} = -\alpha - \beta E_i \quad 或 \quad \frac{n_i}{n_i + g_i} = e^{-\alpha - \beta E_i}.$$

解上式求 n_i，就得到方程(13.14)．

13.6 光 子 气

玻色-爱因斯坦统计法的最重要的应用，可能就是分析被陷获在一空腔中，与腔壁原子处于热平衡的电磁辐射．在第 1·3 节中

我们说过，这叫做黑体辐射．腔壁的原子不断地吸收和发射辐射，直至达到平衡，当辐射的吸收和发射速率相同时，就达到平衡．平衡时，被陷获的电磁辐射的频谱具有明确的能量分布；就是说，对于每一频率，都有一个对应的黑体辐射强度，它只取决于腔壁的温度，而和腔壁的材料无关．

在第 1.9 节中，我们看到，当电磁辐射与物质相互作用时，它的行为犹如它是由叫做光子的"粒子"组成的，每个光子具有动量 h/λ 和能量 $h\nu$，这里 λ 和 ν 分别为辐射的波长和频率．在这情况下，我们可以假定平衡黑体辐射的行为好象一种光子气．我们假定光子之间不相互作用，光子仅与腔壁的原子相互作用．由于光子是不可辨别的，而且没有任何东西能阻止许多光子具有相同的能量(经验告诉我们，每一频率上的辐射强度能够无限制地增加)，所以能够把光子看作是遵从玻色-爱因斯坦统计法的玻色子．

然而，在这种情况下，我们必须考虑一种特殊性：光子数不是恒定的，因为光子能够被腔壁的原子或者吸收或者发射．因此，必须撤消条件(10.15)，即 $\sum_i dn_i=0$；这表示参量 α 不是必要的．于是，在方程(13.15)中，必须令 $\alpha=0$，因而有 $n_i=g_i/(e^{E_i/kT}-1)$．此外，如果腔的尺寸比辐射的平均波长大很多，就可以把光子的能谱视为连续的，因为在这种情况下，相继的允许能值(或波长)之间的能量差非常之小[回顾图 2-10]．

在这些条件下，我们必须用 $g(E)dE$ 代替 g_i，而把方程(13.15)写作

$$dn=\frac{g(E)dE}{e^{E/kT}-1}. \tag{13.17}$$

因为光子的能量 E 与其频率 ν 之间的关系为 $E=h\nu$，所以我们可以引用一个函数 $g(\nu)$，使得 $g(E)dE=g(\nu)d\nu$，式中 $g(\nu)d\nu$ 表示在和能量范围 dE 对应的频率范围 $d\nu$ 中，振荡模的数目．我

们以前曾求出陷获在体积为V的空腔中的波的振荡模的数目（方程2.20）．但是，由于电磁波是横波，我们必须将方程(2.20)乘以2，以计及两个独立的偏振方向．因此，频率在ν和$\nu+d\nu$之间(或能量在E和$E+dE$之间)的黑体辐射中态的数目为

$$g(E)dE=g(\nu)d\nu=\frac{8\pi V}{c^3}\nu^2d\nu. \tag{13.18}$$

于是我们可把方程(13.17)写作

$$dn=\frac{8\pi V}{c^3}\frac{\nu^2d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}. \tag{13.19}$$

与频率范围$d\nu$中dn个光子对应的能量等于$(h\nu)dn$，因而每单位体积的能量为$(h\nu)dn/V$．最后，黑体辐射的能量密度分布$E(\nu)$由下式定义

$$E(\nu)=\frac{h\nu}{V}\frac{dn}{d\nu},$$

所以$E(\nu)d\nu$表示每单位体积中频率在ν和$\nu+d\nu$之间的辐射的能量．借助方程(13.19)，可把这个能量密度写作

$$E(\nu)=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1}. \tag{13.20}$$

这就是著名的普朗克辐射方程．在第1.3节中曾写出这个方程(方程1.8)，而未加证明；在图(1-5)中曾画出不同温度下这个方程的曲线．方程(13.20)与实验事实的符合，有力地支持了辐射是由遵从玻色-爱因斯坦统计法的光子所组成的这种设想．我们要提醒读者，正是黑体辐射的问题促使普朗克假定，当辐射与物质相互作用时，它以能量子（等于$h\nu$）的形式被吸收或被发射．然而，普朗克原来的推导并不完善，因为，一方面，他假定腔壁原子起着振子的作用，其能量为$E=nh\nu$，而不是$E=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu$；另一方面，他利用了麦克斯韦-玻耳兹曼统计法．令人惊奇的是，他的结

果是正确的．但是，如果把零点能$\frac{1}{2}h\nu$包括在普朗克的计算中，所得到的表达式就不再是令人满意的．直到几年之后，这个问题才找到如课文中给出的令人满意的证明．

例题 13.5 自发辐射跃迁和感应辐射跃迁的讨论．

解 在第 1.7 节中我们曾经说明，一个处于受激能级上的系统能够自发地降到一个较低的能级上，或者如果存在适当频率的辐射，则这系统能被感应(即受刺激)而跳到较低的能级上，同时发出辐射．

考虑两个能级 E_1和 E_2，它们分别被 N_1和 N_2个原子所占有(图 13-6)．与这两个能级之间的跃迁对应的光子，必须具有能量 $h\nu=E_2-E_1$．能级 E_2上的原子能够自发地跳到能级 E_1 上．我们称 A_{21} 为每单位时间对应的自发发射跃迁几率．如果存在频率为 ν 的辐射，其能量密度为 $E(\nu)$，则产生从E_1到 E_2的吸收跃迁．自然要假定，每单位时间这种跃迁的数目正比于能量密度 $E(\nu)$；就是说，每单位时间的感应吸收跃迁几率为 $B_{12}E(\nu)$，这里 B_{12}是每单位时间、单位辐射强度的跃迁几率．但是，这种辐射，由于它同能级 E_1上的受激原子相互作用，也引起从 E_2 到 E_1 的发射跃迁，每单位时间的感应发射跃迁几率为$B_{21}E(\nu)$．因此，从能级 E_2到 E_1，每单位时间的总发射几率为 $A_{21}+B_{21}E(\nu)$．如果在能级 E_2上有N_2个原子，则每单位时间从能级 E_2 跳到能级E_1的原子数等于 $[A_{21}+B_{21}E(\nu)]N_2$．与此同时，每单位时间从E_1跳到 E_2的原子数为$B_{12}E(\nu)N_1$．因此，每单位时间能级 E_2 上原子数的净变化，等于吸收所引起的增加率，减去发射所引起的损失率，即

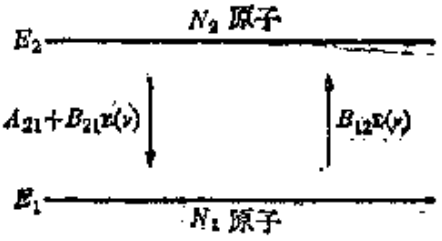


图 13-6 感应跃迁和自发跃迁

$$\frac{dN_2}{dt}=\underbrace{B_{12}E(\nu)N_1}_{\text{吸收}}-\underbrace{[A_{21}+B_{21}E(\nu)]N_2}_{\text{发射}},$$

而下面能级上原子数的变化率则与此相等而反号．当原子和辐射之间的平衡建立起来时，我们必须有$dN_2/dt=0$，即

$$B_{12}\,\mathrm{E}(\nu)N_1=[A_{21}+B_{21}\,\mathrm{E}(\nu)]N_2,$$

所以两个能级之间每单位时间的吸收跃迁和发射跃迁的数目相同. 如果原子处于热平衡中,并遵从麦克斯韦-玻耳兹曼统计法(在多数情况下,这是一个合理的假定),则有

$$N_1/N_2=e^{(E_2-E_1)/kT}=e^{h\nu/kT},$$

因此

$$B_{12}\,\mathrm{E}(\nu)e^{h\nu/kT}=A_{21}+B_{21}\,\mathrm{E}(\nu) \tag{13.21}$$

或

$$\mathrm{E}(\nu)=\frac{A_{21}/B_{12}}{e^{h\nu/kT}-B_{21}/B_{12}}.$$

将上式与方程(13.20)[它表示与物质平衡的辐射能密度]加以比较,得到

$$\frac{A_{21}}{B_{12}}=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3},\quad \frac{B_{21}}{B_{12}}=1,$$

这个结果是爱因斯坦于 1917 年首先求出的. 上面的第二个关系式表明,每单位时间的感应发射几率与感应吸收几率相等. 我们不能由这种计算求出 A_{21}、B_{21}和 B_{12}的值. 必须用量子力学的分析来推导它们的值.

根据方程(13.21)和 $B_{12}=B_{21}$,我们求出,当物质与辐射平衡时,自发发射几率 A_{21}和感应发射几率 $B_{21}\,\mathrm{E}(\nu)$之比为

$$\frac{\text{自发发射几率}}{\text{感应发射几率}}=\frac{A_{21}}{B_{21}\,\mathrm{E}(\nu)}=e^{h\nu/kT}-1. \tag{13.22}$$

因此,如果 $h\nu\gg kT$,则自发发射几率比感应发射几率大很多,因而后者可以忽略不计. 这个论断,在原子和分子的电子跃迁情况下,以及在原子核中的辐射跃迁情况下,都适用. 但是,如果 $h\nu\ll kT$,例如在微波频段,则感应的即受激的发射可能成为重要的.

感应发射是入射辐射对物质的原子(或分子)作用的结果. 因此,受迫的原子振荡相对于入射辐射有一恒定的周相差. 这表示,所有的原子同相地辐射,因而感应发射是相干的. 另一方面,自发跃迁是随机发生的,诸原子发生跃迁的时刻之间没有关联. 因此,原子辐射的周相是随机分布的. 在这种情况下,我们说自发辐射是非相干的.

例题 13.6 讨论微波激射器和激光器.

解 在前面的例题中已经说明,当辐射和物质处于热平衡时,由于每单

位时间内吸收跃迁和发射跃迁的总数相同，所以不发生净吸收或净发射。这种情况如图 13-7(a) 所示。虽然感应跃迁的几率可能小于自发跃迁的几率，但由于热平衡时低能级的布居数很大，所以吸收和发射相等。在一般情况下，辐射与物质的相互作用不一定处于热平衡，我们有

$$\frac{\text{发射速率}}{\text{吸收速率}}=\frac{[A_{21}+B_{21}\mathrm{E}(\nu)]N_2}{B_{12}\mathrm{E}(\nu)N_1}=\left(1+\frac{A_{21}}{B_{21}\mathrm{E}(\nu)}\right)\frac{N_2}{N_1},$$

式中 $\mathrm{E}(\nu)$ 表示入射辐射的能量分布。如果 E_2-E_1 足够小，以致比值 $h\nu/kT$ 非常小(例如，在室温下，在微波频段就出现这种情况)，则方程(13.22)表明，与 1 相比，$A_{21}/B_{21}\mathrm{E}(\nu)$ 可忽略不计。在这种情况下，我们可以写出：

$$\frac{\text{发射速率}}{\text{吸收速率}}\approx\frac{N_2}{N_1}.$$

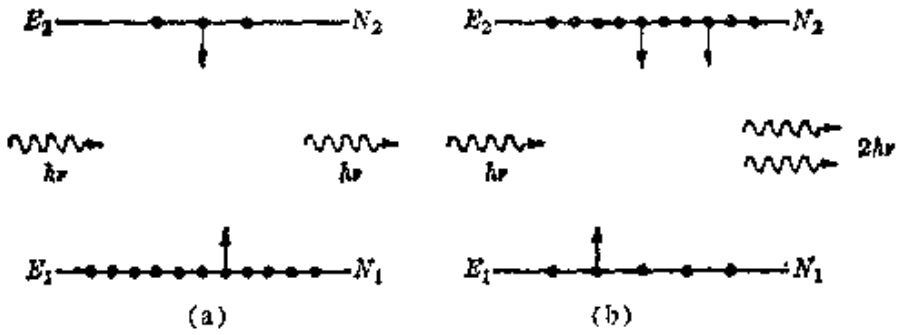


图 13-7　激光器和微波激射器的基本工作原理。

如果这物质处于热平衡，则 N_2 小于 N_1，因而发射速率也小于吸收速率。但是，如果用某种方法使受激能级和基能级的相对布居数反转，以致 N_2 大于 N_1，从而使得比值 N_2/N_1 大于 1，则发射速率大于吸收速率。换句话说，如果能量密度为 $\mathrm{E}(\nu)$ 的辐射通过这个系统，则出来的辐射所包含的频率为 ν 的光子，多于入射辐射(图 13-7 b)，这就导致这种频率的辐射的“放大”。当然，仅当 $E_2-E_1=h\nu$ 时，这才是正确的。由于去激发的原子比被激发的原子多，上能级开始贫化，这种放大作用就减少，直到重新建立起热平衡。因此，为了维持恒定的放大，必须用某种其他方法不断地补充上能级的原子，或者从下能级移去原子。完成这种功能的装置，按其工作所在的电磁波谱的频段，叫做微波激射器和激光器。

已经研究出几种能够使上能级稳定地过布居的方法。所有这些方法都需要消耗一些能量；一台微波激射器或激光器的效率是输出能量与输入能量

之比。一种典型的方法是光抽运，在这种方法中，连续地或者猝发地供给大量的能量，以便把这系统激发到较高的能级。当这系统回到基态时，一些受激原子衰变到亚稳态；相对于某一下面的能态而言，这些亚稳态可能易于被高度地布居，如图 13-8 所示。于是频率为 $\nu=(E_2-E_1)/h$ 的刺激辐射会引起所需的放大。

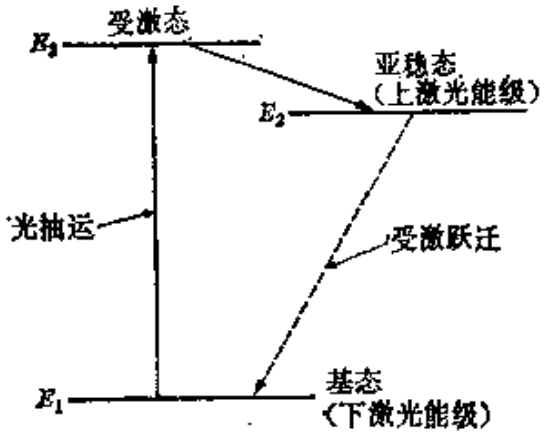


图 13-8　三能级激光器。

微波激射器和激光器，由于能够产生非常强的、相干的、单色辐射束，而非常有用。读者可能记得，当几个源同相地（即相干地）辐射时，合振幅是各个振幅之和。如果所有的源都相同，则有

$$\text{合相干振幅}=N\times\text{源振幅},$$

上式中 N 是源的数目。由于源的强度正比于振幅的平方，我们有

$$\text{合相干强度}=N^2\times\text{源强度}.$$

如果源的数目很大，则受激幅射可能非常强。另一方面，如果这些源非相干地辐射，则各个源强度线性地相加；即

$$\text{合非相干强度}=N\times\text{源强度}.$$

因此，在微波激射器和激光器中，受激的相干单色辐射，与自发的非相干辐射（这种辐射被称为这些装置中的噪声）相比，是非常强的。由于感应跃迁占强烈优势，微波激射器和激光器中的噪声相对地小于通常的放大器和振荡器中的噪声。每当非常低的噪声是最重要的要求时，例如，在射电天文学工作中，卫星通信和微波谱测定中，都使用微波激射放大器。

13.7　固体的热容

在第 6 章中已经说明，固体是大量原子（或分子）的有规则的聚集体。起因于原子（或分子）之间的电相互作用的强内聚力，使这些原子（或分子）保持有固定的平衡位置。原子的仅有的个体运动，是在它们的平衡位置附近的小振动。但是，原子之间的耦合是

如此之强，以致要使一个原子振动，必然扰动邻近的原子，终于会扰动整个晶体．因此，我们必须考虑固体的集体的振动激发，这情况类似于例题 6.2 中关于线性点阵的情况．

这些集体振动在固体中形成驻波．驻波的频率取决于这物体的形状和大小，在某种程度上类似于一空腔内的驻波．虽然可能的频率具有分立的频谱，但是，如果这物体同原子的尺寸相比要大得多，则这频谱可以看作是连续的．这些驻波的性质和通过一固体传播的弹性波相同，因此，它们的传播速度和弹性波的速度相同，也叫做声速．

在固体中有两种弹性波：纵波和横波．它们的传播速度分别为 v_l 和 v_t．为了求出在 ν 和 $\nu+d\nu$ 之间的频率范围内的不同振动模的数目，即 $g(\nu)d\nu$，我们必须分别计算纵模和横模．这样，对于横波，利用方程(13.18)，并用 v_t 代替 c，我们得到：

$$g_t(\nu)d\nu=\frac{8\pi V}{v_t^3}\nu^2 d\nu,$$

而纵波(它只有一个自由度)的振动模则只有横波的一半：

$$g_l(\nu)d\nu=\frac{4\pi V}{v_l^3}\nu^2 d\nu.$$

在每一表达式中，我们分别利用对应于纵波和横波的传播速度 v_l 和 v_t．于是，频率范围 $d\nu$ 中振动模的总数为

$$g(\nu)d\nu=g_l(\nu)d\nu+g_t(\nu)\,d\nu=4\pi V\left(\frac{1}{v_l^3}+\frac{2}{v_t^3}\right)\nu^2 d\nu. \tag{13.23}$$

在一连续媒质中，振动模的总数没有什么限制．但是，在一具有原子结构并且包含 N 个原子的固体中，任一振动模都必须用原子的 $3N$ 个位置坐标来描述．因此，这就限制了独立的振动模的总数(它必须等于 $3N$)．这又对最大振动频率加上一限制，因为，利用方程(13.23)，我们必须有

$$3N=\int_0^{\nu_0} g(\nu)d\nu=4\pi V\left(\frac{1}{v_l^3}+\frac{2}{v_t^3}\right)\int_0^{\nu_0}\nu^2 d\nu$$

或

$$3N=4\pi V\left(\frac{1}{v_l^3}+\frac{2}{v_t^3}\right)\frac{\nu_0^3}{3}, \tag{13.24}$$

上式决定截止频率 ν_0. (在例题 6.2 中讨论了晶体点阵振动中截止频率的存在.)利用方程(13.24),我们可把方程 (13.23) 写作下列形式:

$$g(\nu)d\nu=\frac{9N}{\nu_0^3}\nu^2 d\nu. \tag{13.25}$$

我们这里讨论的问题，与空腔内驻电磁波的问题非常相似. 那个讨论导致了第 13.6 节中引入的,分析黑体辐射用的光子气的概念. 这样，我们就可以把固体的振动模(它们必然是量子化的)与能量为 $h\nu$ 的"粒子"即声子组成的声子气联系起来. 声子的概念是在例题 6.2 中引入的. 由于所有的声子是全同的，而且对于同一能态中声子的数目没有限制,我们可以预期,处于热平衡的声子遵从玻色-爱因斯坦统计法. 而且，声子的数目不是固定的，因为它们的数目可能增加或减少,取决于振动模的能量是增加,还是减少. 因此,我们必须利用方程 (13.15), 令其中 $\alpha=0$ (就象前面对于光子气所作的那样)并且用方程 (13.25) 所给出的 $g(\nu)d\nu$ 代替 g_i. 于是,能量为 $E=h\nu$, 频率在 ν 与 $\nu+d\nu$ 之间的范围内，且与温度为 T 的固体点阵处于热平衡的声子数为

$$dn=\frac{g(\nu)d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}=\frac{9N}{\nu_0^3}\frac{\nu^2 d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}.$$

在频率范围 $d\nu$ 内,这固体的总振动能为

$$dU=h\nu dn=\frac{9Nh}{\nu_0^3}\frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT}-1},$$

因而这固体的总振动能为

$$U=\int_0^{\nu_0} h\nu dn=\frac{9Nh}{\nu_0^3}\int_0^{\nu_0}\frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}.$$

我们还应该把与每一振动模相联系的零点能加在上式的能量上. 然而,零点能与温度无关,在这里对我们来说是无关紧要的. 于是固体的定容热容为

$$C_V=\frac{1}{N}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{9N_Ah^2}{\nu_0^3kT^2}\int_0^{\nu_0}\frac{\nu^4e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT}-1)^2}d\nu. \quad (13.26)$$

把德拜温度 Θ_D 定义为 $k\Theta_D=h\nu_0$,或

$$\Theta_D=h\nu_0/k, \quad (13.27)$$

是很方便的. 表 13-3 中列出某些固体的 Θ_D 的值.

表 13-3 某些固体的德拜温度

物质	Θ_D, K	物质	Θ_D, K
Ag	225	Ge	366
Au	165	Na	159
C(金刚石)	1860	Ni	456
Cu	339	Pt	229

我们知道 $kN_A=R$,并令 $x=h\nu/kT$,可把方程(13.26)写作简化的形式

$$C_V=9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}dx. \quad (13.28)$$

图 13-9 中示出 C_V 对 T/Θ_D 的曲线. 如图中的实验点所示,大多数物质都惊人地准确地遵从这条理论曲线.

可以看出,在约等于 Θ_D 或更高的温度下,所有物质的热容几乎都达到值 $3R$. 这个结果叫做杜隆-珀替定律,是法国科学家杜隆(P. L. Dulong)和珀替 (A. T. Petit) 于十九世纪在实验方面首先观察到的. 这也符合能量均分原理,因为,当 $kT\gg h\nu_0=k\Theta_D$

时，每一自由度的振动能应为 $2\left(\frac{1}{2}kT\right)=kT$，对于每个原子的三个自由度，振动能为 $3\,kT$。因此，

$$U=N(3\,kT)=3\,kNT=3\,\mathrm{N}\,RT,$$

这对应于 $C_V=3\,R$，与杜隆-珀替定律一致。显然，其德拜温度比室温高很多的物质，在室温下显著地偏离杜隆-珀替定律。

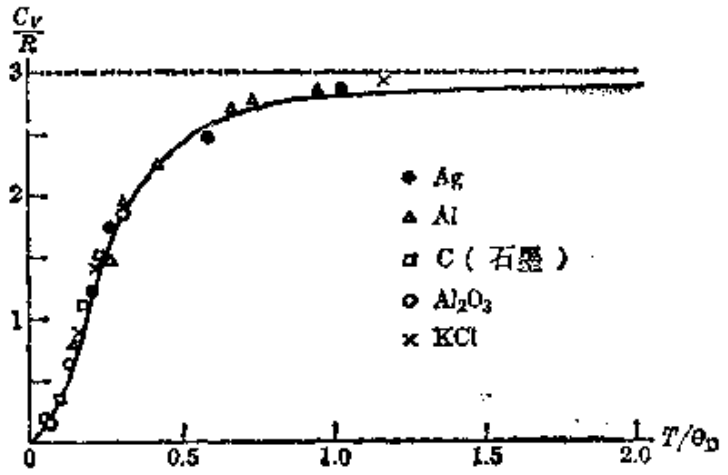


图 13-9　晶体点阵的热容作为温度的函数。

在这里，我们应当考虑一下，在金属的特殊情况下，当我们计算热容 C_V 时，是否应该考虑自由传导电子的能量。我们必定记得，自由电子遵从费密-狄喇克统计法，而且，仅当温度 T 满足条件 $kT\gg\epsilon_F$（式中 ϵ_F 是自由电子的费密能），即 $T\gg\epsilon_F/k=\Theta_F$（$\Theta_F$ 是费密温度）时，能量均分原理才适用于自由电子。但是，当我们观察一下表 13-1 中给出的 ϵ_F 和 Θ_F 的值时，就会看出，费密温度 Θ_F 如此之高，以致当金属在实验室中或在工业上被加热时，只有极少数电子被激发。因此，电子对金属热容的贡献是微不足道的。然而，我们必须注意，在很低的温度下（接近于绝对零度），由图 13-9 可以看出，这时 C_V 也非常小，电子对 C_V 的贡献是比较重要的。在这些温度下，被激发到费密能级 ϵ_F 上方的极少数电子，对内能的贡献大于集体点阵振动的能量。

13.8 量子统计法中的理想气体

所有的粒子或者遵从费密-狄喇克统计法，或者遵从玻色-爱因斯坦统计法．因此，即使是理想气体，也必须根据量子统计法的观点加以分析．我们首先考虑由遵从玻色-爱因斯坦统计法的粒子组成的理想气体（这是最常见的情况，因为分子或者具有零自旋，或者具有整数自旋）．能量在 E 和 $E+dE$ 之间的分子数 dn 由方程(13.15)给出，其中 g_i 用下式代替：

$$g(E)dE=\frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3}E^{1/2}dE$$

（上式就是方程 10.39）．因此

$$dn=\frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3}\frac{E^{1/2}dE}{e^{\alpha+E/kT}-1}.$$

如果我们令 $x=E/kT$，并且记得理想气体的配分函数的方程(10.40)，即 $Z=V(2\pi mkT)^{3/2}/h^3$，我们得到总的分子数为

$$N=\frac{2Z}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{x^{1/2}dx}{e^{\alpha+x}-1}. \tag{13.29}$$

我们知道，在玻色-爱因斯坦统计法中 α 为正，于是有

$$(e^{\alpha+x}-1)^{-1}=e^{-\alpha-x}(1-e^{-\alpha-x})^{-1}=e^{-\alpha}(e^{-x}+e^{-\alpha-2x}+\cdots),$$

把上式代入方程(13.29)中，得到

$$N=Ze^{-\alpha}\left(1+\frac{1}{2^{3/2}}e^{-\alpha}+\cdots\right).$$

作为一级近似，我们可以写出 $e^{-\alpha}=N/Z$，这个结果与我们在第10.3节中得到的相同．作为二级近似，我们可以写出

$$e^{-\alpha}=\frac{N}{Z}\left(1+\frac{1}{2^{3/2}}e^{-\alpha}+\cdots\right)^{-1}=\frac{N}{Z}\left(1-\frac{1}{2^{3/2}}\frac{N}{Z}+\cdots\right), \tag{13.30}$$

上式使我们能够求出 α 作为 N 和 T 的函数．气体的总能量为

$$U=\int_0^\infty E\,dn=\frac{2\,ZkT}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{x^{3/2}dx}{e^{\alpha+x}-1}$$

$$=\frac{3}{2}\,kTZe^{-\alpha}\left(1+\frac{1}{2^{5/2}}e^{-\alpha}+\cdots\right).$$

把方程(13.30)所给出的 $e^{-\alpha}$ 值代入上式，最后得到

$$U=\frac{3}{2}\,kNT\left(1-\frac{1}{2^{5/2}}\frac{N}{Z}-\cdots\right). \tag{13.31}$$

把上式与经典的即麦克斯韦-玻耳兹曼理想气体的结果加以比较，可以看出，在玻色-爱因斯坦统计法中，量子效应使气体的能量减少.

能够证明，气体的压强为(见例题 13.7)

$$p=\frac{kNT}{V}\left(1-\frac{1}{2^{5/2}}\frac{N}{Z}-\cdots\right) \tag{13.32}$$

由此可见，在玻色-爱因斯坦统计法中，理想气体的压强也小于经典的(即麦克斯韦-玻耳兹曼)理想气体的压强.

量子理想气体相对于经典理想气体的偏离，叫做气体简并(这里所用"简并"一词，与量子态的简并度无关). 注意到 N/Z 正比于 $(N/V)T^{-3/2}$，我们就会认识到，在低温和高密度下(即在凝点附近出现的情况)，气体的简并变得更为重要. 在标准温度和压强下，对于大多数气体，N/Z 约为 10^{-5}，因而气体简并可忽略不计；这表明，对于这些气体，能够有把握地利用麦克斯韦-玻耳兹曼统计法.

遵从玻色-爱因斯坦统计法的两种最轻的气体是 H_2 和氦. 对于 H_2，在它的正常沸点 20.4 K，N/Z 的值为 0.84×10^{-2}，对于 2.4 K 的氦，N/Z 为 0.139. 由此可见，在氦气中简并应能产生可观察的效应. 事实上，处于凝聚相的氦(叫做 He-II)的某种异常行为，被认为是完全的玻色-爱因斯坦简并所引起的.

在遵从费密-狄喇克统计法的理想气体(例如单原子的氦)的

情况下，结果很相似．然而，我们记得，在费密-狄喇克统计法中，α 可以是负的或者是正的，因此必须分别处理 $\alpha>0$ 和 $\alpha<0$ 的情况．对于这个情况我们不拟详细讨论．但是要指出，虽然遵从麦克斯韦-玻耳兹曼或者玻色-爱因斯坦统计法的理想气体，在绝对零度下的压强等于零，但遵从费密-狄喇克统计法的理想气体，其压强在绝对零度附近趋于有限值；就是说，存在一零点压强．其原因在于，即使在绝对零度下，一费密子系统也具有零点能 $U=\frac{3}{5}N\epsilon_F$（见例题 13.2）．回顾方程(11.37)：

$$dU=TdS-pdV,$$

当熵恒定时，我们有 $dU_S=-pdV_S$．因而有

$$p=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S. \tag{13.33}$$

因此，一费密子系统的零点压强为

$$p=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=-\frac{3}{5}N\frac{\partial\epsilon_F}{\partial V}.$$

但由方程(13.10)，我们有 $\ln\epsilon_F=-\frac{2}{3}\ln V+C$；因而 $\partial\epsilon_F/\partial V=-2\epsilon_F/3V$．于是得到费密-狄喇克气体的零点压强为

$$p=\frac{2}{5}\frac{N\epsilon_F}{V}. \tag{13.34}$$

例题 13.7 理想气体的压强作为内能和体积的函数．

解 根据方程(13.33)，一个粒子系统的压强可以用 $p=-(\partial U/\partial V)_S$ 来计算．但 $U=\Sigma_i n_i E_i$．在等熵过程中，占有数 n_i 必须保持恒定，因为，如在第 11.9 节中所说明的，熵(或热吸收)的变化是和诸 n_i 的变化联系着的．因此，$(\partial U/\partial V)_S=\sum_i n_i(\partial E_i/\partial V)$，因而

$$p=-\sum_i n_i\frac{\partial E_i}{\partial V}. \tag{13.35}$$

假定这理想气体是由处在一边长为 a、体积为 a^3 的立方箱子中的非相互作用粒子组成的，则能级由方程(2.17)给出：

$$E_i=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(N_1^2+N_2^2+N_3^2)=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}(N_1^2+N_2^2+N_3^2),$$

由上式得出

$$\frac{\partial E_i}{\partial V}=-\frac{2}{3}\frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{5/3}}(N_1^2+N_2^2+N_3^2)=-\frac{2}{3}\frac{E_i}{V}.$$

把上式代入方程(13.35)中，我们得到非相互作用粒子系统的压强为

$$p=\frac{2}{3}\sum_i\frac{n_iE_i}{V}=\frac{2}{3}\frac{U}{V}. \tag{13.36}$$

对于遵从麦克斯韦-玻耳兹曼统计法的理想气体，我们有$U=\frac{3}{2}kNT$，因而$p=kNT/V$，与方程(11.16)一致。对于玻色-爱因斯坦理想气体，我们必须用方程(13.31)所给出的U，于是得出前面在方程(13.32)中给出的结果。对于处于绝对零度的费密-狄喇克理想气体，$U=\frac{3}{5}N\epsilon_F$，$p=\frac{2}{5}N\epsilon_F/V$，这是方程(13.34)所给出的值。在不等于绝对零度的温度下，压强取决于α的符号；对于正α(在很高的温度下通常α为正)，费密-狄喇克理想气体的压强为

$$p=\frac{kNT}{V}\left(1+\frac{1}{2^{5/2}}\frac{N}{Z}-\cdots\right),$$

因而稍大于经典理想气体的压强。对于负α(在低温下α为负)，压强为

$$p=\frac{2}{5}\frac{N\epsilon_F}{V}\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^2-\cdots\right].$$

13.9 三种统计法的比较

在前一节中我们看到，在低浓度和高温下，理想气体中的量子效应是比较小的。现在，我们将这三种统计法加以比较，以确定它们给出不相上下的结果的范围。回顾方程(10.9)、(13.5)和(13.14)，即

(a) 麦克斯韦-玻耳兹曼，$n_i=g_ie^{-\alpha-E_i/kT}$，

(b) 费密-狄喇克，$n_i=\frac{g_i}{e^{\alpha+E_i/kT}+1}$，

(c) 玻色-爱因斯坦，$n_i=\frac{g_i}{e^{\alpha+E_i/kT}-1}$。

我们看出，这三个方程能够写作如下形式：

$$\frac{g_i}{n_i}+\delta=e^{\alpha+\varepsilon_i/kT},$$

上式中，对于麦克斯韦-玻耳兹曼统计法，$\delta=0$；对于费密-狄喇克统计法，$\delta=-1$；对于玻色-爱因斯坦统计法，$\delta=+1$．我们能够清楚地看出，如果 $g_i/n_i\gg1$，即如果 $n_i\ll g_i$，亦即对于稀疏的系统，则三种统计法给出几乎全同的结果．在高温下这是成立的（由于 α 随温度而增大）．因此，除很低温的情况之外，我们可以忽略大多数量子效应．这证明在许多情况下利用麦克斯韦-玻耳兹曼统计法是正确的．

参 考 文 献

1. "Thermodynamics and Quanta in Planck's Work," M. Klein, *Physics Today*, November 1966, page 23
2. "Evolution of Masers and Lasers," B. Lengyel, *Am. J. Phys.* 34, 903 (1966)
3. Resource Letter MOP-1 on Masers and on Optical Pumping," H. Moos, *Am. J. Phys.* 32, 589 (1964)
4. *Statistical Thermodynamics*, E. Schrödinger. Cambridge:Cambridge University Press, 1964, Chapter 13
5. *Statistical Physics*, G. Wannier. New York:John Wiley, 1966, Part I
6. *Fundamentals of Statistical Thermodynamics*, R. Sonntag and G. Van Wylen. New York:John Wiley, 1966, Chapters 7, 8, and 11
7. *The Feynman Lectures in Physics*, Volume I, R. Feynman, R. Leighton, and M. Sands. Reading, Mass.:Addison-Wesley, 1963, Chapters 41 and 42

习 题

13.1 费密能按下式随温度而变化：

$$\epsilon_F(T)=\epsilon_F\left\{1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{\Theta_F}\right)^2-\cdots\right\},$$

上式中 ϵ_F 是表 13-1 中给出的，$T=0$ 时 ϵ_F 的值．证明，在温度 $T\doteq\sqrt{3}\,\Theta_F/5\pi$ 时，改正项对应于费密能改变 1%．对于表 13-1 中列出的某些金属，

试估算这个温度；并且推断，在多大程度上，我们可以假定在绝对零度与室温之间费密能保持不变。

13.2 一种金属每立方厘米中有 10^{22} 个电子，试求 0 K时电子的平均速度和能量。

13.3 试证明，在温度 T 时，速度在 v 和 $v+dv$ 之间的费密子的数目等于

$$dN=\frac{8\pi Vm^3}{h^3}\frac{v^2}{e^{[(mv^2/2)-\epsilon_F]/kT}+1}dv.$$

13.4 试证明，速度分量在 v_x 和 v_x+dv_x，v_y 和 v_y+dv_y，v_z 和 v_z+dv_z 之间的费密子的数目为

$$dN=\frac{2\pi Vm^3}{h^3}\frac{dv_xdv_ydv_z}{e^{[(mv^2/2)-\epsilon_F]/kT}+1}.$$

13.5 试证明，沿 X 轴的速度分量在 v_x 和 v_x+dv_x 之间的费密子的数目为

$$dN_x=\frac{4\pi Vm^3}{h^3kT}\ln[e^{(\epsilon_F-mv_x^2/2)/kT}+1]dx.$$

[提示：利用积分 $\int_0^\infty(ae^x+1)^{-1}dx=\ln(1+1/a)$]。

13.6 利用习题 13.5 的结果，推导理查孙方程(13.11)。[提示：利用当 x 很小时，$\ln(1+x)=x$ 这个近似式。]

13.7 作为 $kT/e\phi$ 的函数，画出关于热电子发射的理查孙-德西曼方程的曲线。证明，热电子发射有最大值时的温度为 $T=e\phi/2k$。对于表 13-2 中列出的某些金属，试估算这个温度的值。

13.8 当用麦克斯韦-玻耳兹曼统计法（而不用费密-狄喇克统计法）来分析热电子流密度时，得到的表达式为

$$j=AT^{1/2}e^{-e\phi/kT}.$$

(a)推导这个方程。(b)画出 j 对 $kT/e\phi$ 的曲线，并与里查孙-德西曼方程的曲线加以比较，假定在这两种情况下 $\phi=3$ V。(c) 估算某些金属的温度 $\Theta=e\phi/k$，并确定，在室温下这两个方程是否给出明显可区别的结果。

13.9 证明方程(13.11)中常数 A 的理论值为 120 $A\cdot cm^{-2}\cdot K^{-2}$。

13.10 根据第 2 章中关于势阶的讨论，我们知道，有些电子即使它们的能量大于 $e\phi$，在到达金属表面时仍被反射回到金属中来。(a) 修改方程

(13.10)，以考虑这种效应．证明下述事实是正确的：A 的实验值(表 13-2)小于前一习题中给出的理论值．(b)求出铯和铬的反射系数．

13.11　能量 $E(E>\epsilon_F)$ 有什么值时，$n_i=g_ie^{-(E-\epsilon_F)/kT}$ 与方程(13.5)相差在 10% 以内？

13.12　对于习题(13.11)中指出的能量，代替方程(13.9)，我们能够写出

$$N(E)dE=\frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3}E^{1/2}e^{-(E-\epsilon_F)/kT}.$$

试证明，单位体积内，能量等于或大于一定值 $E_0(E_0>\epsilon_F)$ 的电子的数目为

$$\frac{8\pi V(2m^3)}{h^3}e^{\epsilon_F/kT}kT\left\{(\pi kT)^{1/2}\left[\frac{1}{2}-\mathrm{erf}\frac{E_0}{kT}\right]+E_0^{1/2}e^{-E_0/kT}\right\}.$$

[提示：参看习题 10.21．]

13.13　对于 $\epsilon_F=2.00$ eV 和 $\phi=3.00$ V 的一种金属．利用习题 13.12 的结果，求出在室温与 1000K 两种情况下，每单位体积内，能量等于或大于 $e\phi$ 的电子数目之比．[提示：参看习题 13.11.]

13.14　试求在 300K 的黑体辐射场中，每立方米内，频率在 ν_{max} 和 $1.05\nu_{max}$ 之间的光子数，这里 ν_{max} 对应于峰值能量密度．

13.15　假定光子的行为象是具有平均能量 kT 的经典振子．试求能量密度分布；这是在习题 1.9 中提到的瑞利 (Rayleigh)-吉恩斯 (Jeans) 定律．为什么，当我们作普朗克辐射定律的低频近似时，这个假定给出同样的能量分布？

13.16　假定光子遵从麦克斯韦-玻耳兹曼统计法，试求能量密度分布．这是在习题 1.9 中提到的维恩定律．为什么，当我们作普朗克辐射定律的高频近似时，这个假定给出同样的能量分布？

13.17　利用表 13-3，求出锗和金刚石中声子的最大频率和最小波长．与室温下(300K)中子的波长加以比较．

13.18　试求在 300K 下自发发射几率与感应发射几率之比，(a)对于微波频段，$\nu\approx10^{13}$ Hz，(b)对于光学频段，$\nu\approx10^{15}$Hz．

13.19　证明，在比 Θ_D 低很多的温度下，关于热容的德拜表达式为

$$C_V=\frac{12}{5}R\pi^4(T/\Theta_D)^3.$$

实验证实了在低温下 C_V 对 T^3 的依赖关系。[提示：在方程(13.28)中，令 $x=\Theta_D/T$，并注意可使上限等于无限大。]

13.20 根据下列关于镍和银的实验数据，确定这两种材料的德拜温度。它们的原子质量分别为59和108，密度分别为 $8.9\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$ 和 $1.05\times10^4\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$。

T, K	C_V, $\mathrm{cal\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	
	Ni	Ag
2	0.0041	0.00013
4	0.0080	0.0024
6	0.0132	0.0089
8	0.0186	0.0242
10	0.0238	0.0478
12	0.0304	0.0830
14	0.0379	0.134
16	0.0483	0.201

13.21 利用图13-9中的曲线，估算下列物质在室温下的热容：(a)钠，(b)金，(c)铜，(d)金刚石。并将所得结果与实验值加以比较。

13.22 (a)考虑由 N 个频率为 ν，遵从麦克斯韦-玻耳兹曼统计法的谐振子组成的系统。求这系统的定容热容。(b)爱因斯坦曾利用这个模型首先试图应用统计方法来说明固体的热容。试引入常数 $\Theta_E=h\nu/k$，把 C_V 表为 Θ_E/T 的函数。与德拜理论中的 C_V 表达式加以比较。试分析能够区分这两种理论的方法。[注：爱因斯坦的理论被舍弃，因为对于每种物质，不能找到一个 Θ_E 值，它能够在高温和低温下都给出与实验符合的结果。]

13.23 证明理想的玻色-爱因斯坦气体的定容热容由下式给出：

$$C_V=\frac{3}{2}R\left[1+\frac{1}{2^{7/2}}\left(\frac{N}{Z}\right)+\frac{4}{3^{5/2}}\left(\frac{N}{Z}\right)^2+\cdots\right],$$

上式中 Z 由方程(10.38)给出。试估算，在室温和1大气压下，气体简并对氦的热容的影响。

13.24 证明理想的费密-狄喇克气体的定容热容由下式给出：

$$C_V=\frac{1}{2}R\pi^2\left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)\left[1-\frac{3\pi^2}{10}\left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^2+\cdots\right].$$

试根据这个结果估算金属中自由电子所引起的热容。试证实，除在很低的温度下之外，与德拜理论所给出的点阵热容相比较，电子热容可忽略不计。

13.25 试证明，点阵热容与电子热容相等时的温度为

$$T_*=(5\Theta_D^2/24\pi^2\Theta_F)^{1/2}.$$

试估算某些金属的这个温度。证明，在温度低于 T_* 时，电子热容大于点阵热容，而当温度高于 T_* 时，则有相反的结果。[提示：利用习题 13.19 和 13.24 的结果。]

13.26 根据习题 13.24 中给出的，关于理想的费密-狄喇克气体的热容的表达式，证明，当 $\epsilon_F/kT\ll 1$ 时，这气体的熵为

$$S=(NR\pi^2/2)(kT/\epsilon_F)[1-(\pi^2/10)(kT/\epsilon_F)^2+\cdots].$$

13.27 试估算在标准温度和压强下，N_2 的 N/Z 的值，这里 Z 是经典配分函数。试确定在玻色-爱因斯坦气体的压强表达式(13.32)中，气体简并项的相对效应。还要确定它对这种气体的热容（在习题 13.23 中给出）的影响。

13.28 估算金属中电子气的零点压强。根据所得到的值，说明电子如何保留在金属内部。

13.29 证明，在量子统计法中，一粒子系统的熵由下式给出：

$$S=\frac{U}{T}+\alpha kN\pm k\sum_i g_i\ln(1\pm e^{-\alpha-\varepsilon_i/kT}),$$

式中正(负)号对应于费密-狄喇克（玻色-爱因斯坦)统计法。还要证明，在这两种情况下，如果 α 非常小，则 S 的表达式化为方程(11.28)。提示：首先利用方程(13.3)或(13.13)，证明

$$\ln P=\sum_i\pm g_i\left[\left(1\pm\frac{n_i}{g_i}\right)\ln\left(1\pm\frac{n_i}{g_i}\right)\pm\left(\frac{n_i}{g_i}\right)\ln\left(\frac{n_i}{g_i}\right)\right].$$

13.30 在量子统计法中，配分函数被定义为

$$Z_q=\pm\sum_i g_i\ln(1\pm e^{-\alpha-\varepsilon_i/kT}),$$

式中正(负)号对应于费密-狄喇克(玻色-爱因斯坦）统计法。证明粒子的总

数、总能量和熵分别由下列各式给出：

$$N=-(\partial Z_q/\partial\alpha)_T,$$

$$U=kT^2(\partial Z_q/\partial T)_\alpha,$$

$$S=kT(\partial Z_q/\partial T)_\alpha+\alpha kN+kZ_q.$$

[提示：关于最后这个关系式，参看习题 13.29 中给出的关于 S 的表达式。]

13.31 证明，当 α 很小时，$Z_q=e^{-\alpha}Z$，式中 Z_q 是习题 13.30 中定义的量子配分函数，Z 是方程(10.22) 中定义的经典配分函数。还要证明，习题(13.30) 中的第一个关系式化为一个恒等式，而第二和第三个关系式分别化为方程(10.24)和方程(11.28)。

13.32 证明光子气的配分函数为 $Z=(8\pi^6V/45)(kT/hc)^3$。然后证明，一光子气的总能量为 $U=(8\pi^5V/15)(kT)^4/(hc)^3$，熵为 $S=4U/3T$。[提示：注意，$\int_0^\infty x^3\ln(1-e^{-x})\,dx=-\pi^4/15$；利用习题 13.30 中给出的关系式。]

附　录

（补充材料）

Ⅰ．相对论性力学

我们考虑两个惯性观察者，O和O'，在作相对运动．设v是O'相对于O的速度，则O相对于O'的速度为$-v$．我们将使与O和O'相连的坐标轴XYZ和$X'Y'Z'$分别这样取向，即轴X和X'平行于相对速度v，轴Y和Y'互相平行．于是轴Z和Z'也互相平行(图 A-1)

设当O和O'重合时，在这共同的原点处产生一个光信号．如果c是观察者O测得的真空中的光速，则经过时间t后，观察者O看到，这个信号的波阵面是一个半径为r的球，所以当这波到达A点时，我们必须有$r=ct$，由于

$$r^2=x^2+y^2+z^2,$$

所以

$$x^2+y^2+z^2-c^2t^2=0\ (\mathrm{A.1})$$

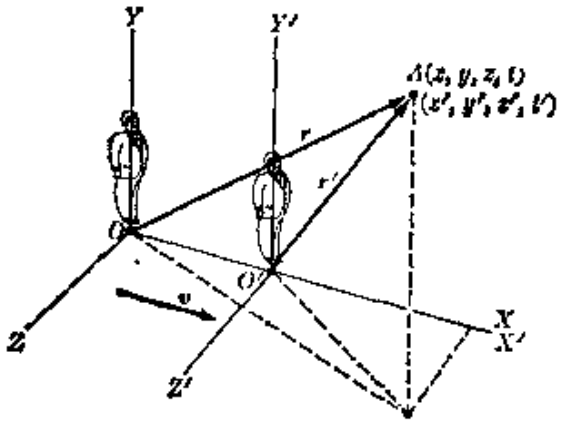


图 A-1　匀速相对平动的两个参照系．

对于所有的惯性观察者光速都相同，这被认为是一个基本原理．这个论断的实验基础是建立在迈克耳孙-莫雷实验之上．他们测定了在不同方向上光相对于地球的速度．他们发现，不论光的传播方向如何，实验结果都相同．因此，如果观察

者O'也测得在所有方向上光速为c(因而,对于O'而言,这信号的波阵面也是一个球),则光波到达A点时,他必然写出$r'=ct'$,即

$$x'^2+y'^2+z'^2-c^2t'^2=0 \qquad (A.2)$$

注意,不仅观察者O'所测得的点A的空间坐标,不同于O所测得的,而且O'所测得的光信号到达A点的时间,也不同于O所测得的时间.如果对于两个观察者光速相同,则这是必需的.

下一步的工作,是要找出一个变换,它把O和O'所测得的量(x,y,z,t)和(x',y',z',t')联系起来,并且给出两个事件的空间位移和时间间隔;这两个事件是:(1) 当O和O'重合时,发出一个光信号,(2) 这个信号到达A点.这两组量分别满足方程(A.1)和(A.2).这个问题的对称性表示,$y'=y$,$z'=z$.而且,由于对于观察者O而言,$OO'=vt$,所以必须有:对于$x'=0$(点O'),$x=vt$.这样我们就可以设$x'=k(x-vt)$,式中k是一个待定常数.由于t'不同于t,我们也可以设$t'=a(t-bx)$,式中a和b均为待定常数(对于伽利略变换,$k=a=1$,$b=0$).把所有这些都代入方程(A.2)中,得到

$$k^2(x^2-2vxt+v^2t^2)+y^2+z^2=c^2a^2(t^2-2bxt+b^2x^2),$$

合并同类项,得

$$(k^2-b^2a^2c^2)x^2-2(k^2v-ba^2c^2)xt+y^2+z^2=(a^2-k^2v^2/c^2)c^2t^2.$$

然而,这个方程必须全等于方程(A.1).所以

$$k^2-b^2a^2c^2=1,\quad k^2v-ba^2c^2=0,\quad a^2-k^2v^2/c^2=1.$$

解这三个方程,求k、a和b,得到

$$k=a=\frac{1}{\sqrt{1-v^2/c^2}} \quad 和 \quad b=v/c^2. \qquad (A.3)$$

因此,与光速不变性相容的变换是:

$$x'=(x-vt)/\sqrt{1-v^2/c^2},$$
$$y'=y, \qquad (A.4)$$

$$z'=z,$$

$$t'=(t-vx/c^2)/\sqrt{1-v^2/c^2}.$$

这一组关系式叫做洛伦兹变换. 由于在方程 (A.1)和(A.2) 之间建立起这种关系，当我们过渡到带撇的坐标系时，我们说洛伦兹变换使二次形式 $x^2+y^2+z^2-c^2t^2=0$ 保持不变. 当 $v\ll c$ 时，洛伦兹变换化为伽利略变换.

如果一个粒子相对于一个观察者为静止时，它的质量为 m_0，则当这个粒子相对于这个观察者以速度 $\boldsymbol{v}$ 运动时，它的动量为

$$\boldsymbol{p}=km_0\boldsymbol{v}=\frac{m_0\boldsymbol{v}}{\sqrt{1-v^2/c^2}}=m\boldsymbol{v}, \qquad (A.5)$$

式中

$$m=km_0=m_0/\sqrt{1-v^2/c^2} \qquad (A.6)$$

为这粒子相对于这个观察者的有效质量. 当 $v\ll c$ 时，表达式(A.5)化为非相对论性的动量表达式.

作用在一个粒子上的力被定义为

$$\boldsymbol{F}=\frac{d\boldsymbol{p}}{dt}=\frac{d}{dt}\left(\frac{m_0\boldsymbol{v}}{\sqrt{1-v^2/c^2}}\right).$$

计算一个粒子的动能时，我们利用 $\boldsymbol{v}=d\boldsymbol{r}/dt$ 和 $\boldsymbol{v}\cdot d\boldsymbol{v}=vdv$. 于是有

$$E_k=\int_0^v \boldsymbol{F}\cdot d\boldsymbol{r}=\int_0^v \frac{d}{dt}\left(\frac{m_0\boldsymbol{v}}{\sqrt{1-v^2/c^2}}\right)\cdot d\boldsymbol{r}$$

$$=\int_0^v \boldsymbol{v}\cdot d\left(\frac{m_0\boldsymbol{v}}{\sqrt{1-v^2/c^2}}\right).$$

进行分部积分，得

$$E_k=\frac{m_0v^2}{\sqrt{1-v^2/c^2}}-\int_0^v \frac{m_0vdv}{\sqrt{1-v^2/c^2}}$$

$$=\frac{m_0v^2}{\sqrt{1-v^2/c^2}}+m_0c^2\sqrt{1-v^2/c^2}-m_0c^2.$$

把上式中前两项合并，得到

$$E_k=\frac{m_0c^2}{\sqrt{1-v^2/c^2}}-m_0c^2=(m-m_0)c^2. \qquad (A.7)$$

因此，我们可以说，由于质量与速度之间有方程(A.6)所表示的关系，一个粒子的动能增加，可以看作是质量增加，$\Delta m=m-m_0$. 我们能够把这个解释推广：对于一个粒子系统的任何能量变化 ΔE，都有一个质量变化 Δm 与之相联系. 这两个变化之间的关系是：

$$\Delta E=(\Delta m)c^2. \qquad (A.8)$$

m_0c^2 这个量叫做粒子的静能，而

$$E=E_k+m_0c^2=\frac{m_0c^2}{\sqrt{1-v^2/c^2}}=mc^2 \qquad (A.9)$$

是这粒子的总能量. 这里所定义的粒子的总能量，包括动能和静能，但不包括势能.

把方程(A.5)和(A.9)结合起来，得到

$$\boldsymbol{v}=c^2\boldsymbol{p}/E. \qquad (A.10)$$

利用方程(A.5)消去方程(A.10)中的 v，得出

$$E=c\sqrt{m_0^2c^2+p^2}. \qquad (A.11)$$

由于 $E_k=E-m_0c^2=c\sqrt{m_0^2c^2+p^2}-m_0c^2$，所以，当速度 v 比 c 小很多时(或当 p 比 m_0c 小很多时)，我们有

$$E_k=\frac{1}{2m_0}p^2+\frac{3}{8}\frac{p^4}{m_0^3c^2}+\cdots, \qquad (A.12)$$

当 $p\ll m_0c$ 时，上式化为非相对论性的公式 $E_k=p^2/2m_0$.

当粒子的静质量为零时($m_0=0$，即光子和中微子的情况)，出现一重要的特殊情况. 在这种情况下，方程(A.11)化为

$$E=cp \quad 或 \quad p=E/c, \qquad (A.13)$$

把这结果代入方程(A.10)，得 $v=c$. 因此，一个具有零静质量的粒子，只能以光速运动，决不会在一惯性系中静止.

方程(A.11)也可以写作下列形式：

$$p^2-E^2/c^2=-m_0^2c^2.$$

由于 $\boldsymbol{p}$ 是一矢量，它相对于观察者 O 所用的 XYZ 参照系的分量为 p_x, p_y, p_z, 所以我们可把上式写作：

$$p_x^2+p_y^2+p_z^2-E^2/c^2=-m_0^2c^2. \tag{A.14}$$

相对于另一个观察者 O'(O' 以速度 $\boldsymbol{v}$ 相对于 O 而运动)，我们必须有

$$p_x'^2+p_y'^2+p_z'^2-E'^2/c^2=-m_0^2c^2. \tag{A.15}$$

方程(A.14)和(A.15)与方程(A.1)和(A.2)之间的相似性，暗示我们可以在空间坐标和时间的洛伦兹变换(A.4)中，作出下列对应：

$$p_x\longrightarrow x,\quad p_y\longrightarrow y,\quad p_z\longrightarrow z,\quad ct\longrightarrow E/c,$$

以便得出动量和能量的变换；即

$$\begin{aligned} p_{x'}' &= (p_x-vE/c^2)/\sqrt{1-v^2/c^2}\,,\\ p_{y'}' &= p_y,\\ p_{z'}' &= p_z,\\ E' &= (E-vp_x)/\sqrt{1-v^2/c^2}\,. \end{aligned} \tag{A.16}$$

如果我们有一不相互作用的粒子系统，我们就可以把这个系统的总动量写作 $\boldsymbol{P}=\Sigma_i\boldsymbol{p}_i$，并把总能量写作

$$E=\Sigma_i m_ic^2=Mc^2,$$

式中 $M=\Sigma_i m_i$. 虽然在相对论性动力学中，不可能定义质量中心，我们仍可根据方程(A.10)定义一质心速度或系统速度 $\boldsymbol{v}_c$：

$$\boldsymbol{v}_c=c^2\boldsymbol{P}/E=\boldsymbol{P}/M. \tag{A.17}$$

在一个相对于 O 以速度 $\boldsymbol{v}_c$ 运动的参照系中，这系统的总动量为零(这叫做零动量参照系或 C 参照系). 这一陈述可证明如下：设观

察者 O' 相对于 O 以速度 v 沿平行于 $\boldsymbol{P}$ 的方向运动. 在这情况下，根据我们选取坐标轴的惯例，我们有 $P_x=P$，$P_y=P_z=0$ 和 $P'_{x'}=P'$，$P'_{y'}=P'_{z'}=0$. 因此，方程(A.16)中第一个关系式给出

$$P'=k(P-vE/c^2). \qquad (A.18)$$

如果观察者 O' 是在 C 参照系中，他必须有 $P'=0$. 这要求 $v=c^2P/E$，而这等于方程(A.17)中定义的速度 v_c.

Ⅱ. 碰　撞

在一个孤立的粒子系统(即不受任何外力或外界作用的粒子系统)中，相对于一惯性参照系的总动量和总能量，均保持恒定. 这两个守恒定律不是独立的，因为，根据能量和动量的洛伦兹变换(A.16)，在所有惯性系中动量守恒，也要求能量守恒. 我们现在就应用这些守恒定律来分析碰撞.

当两个粒子互相接近时，它们的相互作用改变它们的运动，引起动量和能量的交换. 在这情况下，我们就说发生了碰撞. 在某些碰撞(例如核反应和化学反应)中，终末粒子并不与初始粒子全同. 当初始粒子与终末粒子相同时，这碰撞叫做散射.

在一碰撞实验中，我们通常准确地知道碰撞之前粒子的运动，因为这运动取决于这个实验是如何准备的. 例如，一个粒子可以是一个质子或电子，它在一静电加速器中被加速，另一粒子可以是一个原子，它在实验室中实际上是静止的. 然后我们观察末态，即两个粒子在远离它们的碰撞区域(图 A-2)之处的运动. 另一方面，如果我们知道两个粒子之间的力，那么，只要知道初态，我们就可以预言其末态. 因此，碰撞实验的分析，提供了关于碰撞粒子之间的相互作用的宝贵知识. 这就是为什么物理学家对碰撞实验这样感兴趣的原因之一.

由于在碰撞中只有内力起作用，所以动量和能量都守恒. 设 $\boldsymbol{p}_1$ 和 $\boldsymbol{p}_2$ 为碰撞前每个粒子的动量，$\boldsymbol{p}'_1$ 和 $\boldsymbol{p}'_2$ 为碰撞后的动量，动

量守恒定律要求

$$\boldsymbol{p}_1+\boldsymbol{p}_2=\boldsymbol{p}_1'+\boldsymbol{p}_2'. \tag{A.19}$$

能量守恒要求

$$E_1+E_2=E_1'+E_2', \tag{A.20}$$

式中每一能量都由方程(A.11)给出，所以我们可以写出：

$$c\sqrt{m_1^2c^2+p_1^2}+c\sqrt{m_2^2c^2+p_2^2}=c\sqrt{m_1'^2c^2+p_1'^2}+c\sqrt{m_2'^2c^2+p_2'^2}. \tag{A.21}$$

适当地处理方程(A.19)和(A.21)，我们可以求出粒子的末动量作为初动量的函数。然而，这个代数运算，一般地讲颇为复杂。

我们记得，$E=E_k+m_0c^2$，式中 E_k 是动能；因此，代替方程(A.20)，我们可以写出

$$E_{k1}+m_1c^2+E_{k2}+m_2c^2=E_{k1}'+m_1'c^2+E_{k2}'+m_2'c^2.$$

我们引进一个量 Q，它被定义为碰撞过程中动能的变化：

$$Q=(E_{k1}'+E_{k2}')-(E_{k1}+E_{k2})=(m_1+m_2-m_1'-m_2')c^2. \tag{A.22}$$

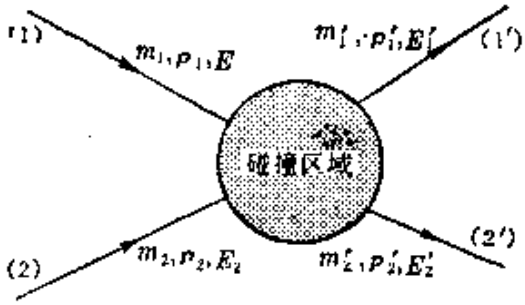


图 A-2 在所有的碰撞中，总动量与总能量守恒。

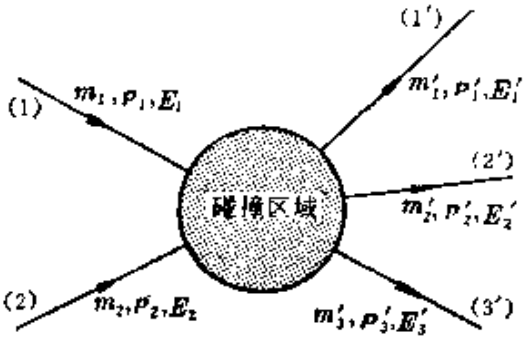


图 A-3 即使粒子数不守恒，动量与能量也守恒。

因此，Q 也等于碰撞过程中静能的变化。如果 $Q=0$，则在这碰撞过程中动能守恒，这种碰撞叫做弹性碰撞。如果 $Q<0$，则动能减少(或质量增加)，我们有第一类非弹性碰撞，也叫做收能碰撞。如果 $Q>0$，则粒子的动能增加(或质量减少)，我们有第二类非弹性碰撞，叫做放能碰撞。

当一碰撞过程中产生的粒子多于两个时，(图 A-3)，上述定

义变为

$$Q=(\sum E_k)_{末}-(\sum E_k)_{初}=[(\sum m_i)_{初}-(\sum m_i')_{末}]c^2. \quad (A.23)$$

当$Q<0$时，为使这种碰撞能够发生，入射粒子的动能必须具有一最小阈值．我们可以根据所产生的粒子在C参照系中都是静止的这一事实，来计算在L参照系(即实验室参照系)中的阈动能．这阈动能的表达式已在例题 9.3 中算出．

对于较低能量的核反应，所有的粒子一般地都可以按非相对论性的方法处理，所以 $E_k=p^2/2m$．我们考虑一个事例，在这事例中，一个静质量为 m_1、动量为 $\boldsymbol{p}_1$ 的入射粒子，同一个静质量为 m_2、在实验室中静止(即 $\boldsymbol{p}_2=0$) 的原子核 (称之为靶) 碰撞，如图 A-4(a)所示．碰撞后所产生的粒子的运动如图 A-4(b)所示．

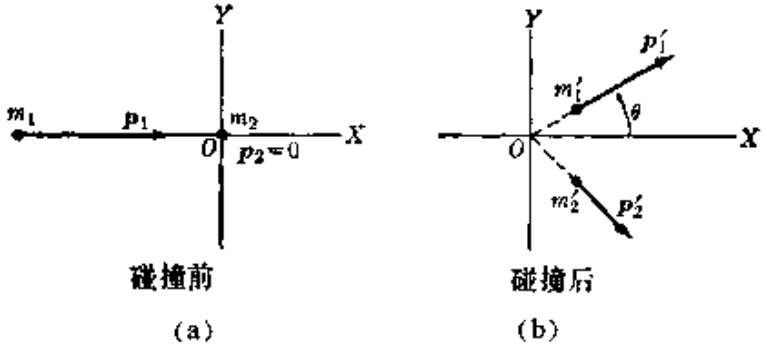


图 A-4　碰撞前、后，相对于 L 参照系粒子的动量之间的关系．

由动量守恒得出 $\boldsymbol{p}_1=\boldsymbol{p}_1'+\boldsymbol{p}_2'$ 或 $\boldsymbol{p}_2'=\boldsymbol{p}_1-\boldsymbol{p}_1'$．因此，

$$p_2'^2=(\boldsymbol{p}_1-\boldsymbol{p}_1')^2=p_1^2+p_1'^2-2p_1p_1'\cos\theta.$$

利用 Q 的定义(A.22)，我们有

$$Q=\frac{p_1'^2}{2m_1'}+\frac{p_2'^2}{2m_2'}-\frac{p_1^2}{2m_1}$$

$$=\frac{p_1'^2}{2m_1'}-\frac{p_1^2}{2m_1}+\frac{1}{2m_2'}(p_1^2+p_1'^2-2p_1p_1'\cos\theta)$$

或

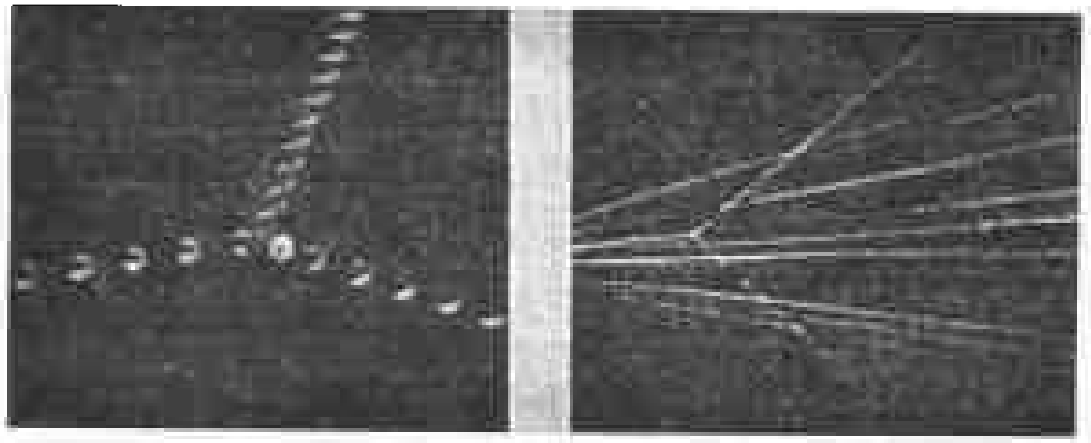
$$Q=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{m_1'}+\frac{1}{m_2'}\right)p_1'^2+\frac{1}{2}\left(\frac{1}{m_2'}-\frac{1}{m_1}\right)p_1^2-\frac{p_1p_1'}{m_2'}\cos\theta.$$

记住 $E_k=p^2/2m$，我们能把上式写作

$$Q=E_{k1}'\left(1+\frac{m_1'}{m_2'}\right)-E_{k1}\left(1-\frac{m_1}{m_2'}\right)-2\frac{\sqrt{m_1m_1'E_{k1}E_{k1}'}}{m_2'}\cos\theta\ .$$

(A.24)

这个结果叫做Q方程，在原子核物理学中有许多应用。当碰撞是弹性的($Q=0$)，而且所有的粒子都相同($m_1=m_1'=m_2=m_2'$)时，能量守恒给出 $p_1'^2+p_2'^2=p_1^2$，而根据动量守恒，$\boldsymbol{p}_1=\boldsymbol{p}_1'+\boldsymbol{p}_2'$，我们有 $p_1'^2+p_2'^2+2\,\boldsymbol{p}_1'\cdot\boldsymbol{p}_2'=p_1^2$。把这些结果结合起来，我们得到 $\boldsymbol{p}_1'\cdot\boldsymbol{p}_2'=0$，即 $\boldsymbol{p}_1'$ 垂直于 $\boldsymbol{p}_2'$。因此，在 L 参照系中，碰撞后两个粒子沿互相垂直的方向运动。这可在图 A-5(a)的照片中看出，这照片中示出两个弹子球（其中一个开始是静止的）的碰撞。图 A-5(b) 示出两个氦核在云室中的碰撞；入射的氦核是一个来自放射性物质的 α 粒子，而靶氦核来自云室中的气体，在这两种情况下，碰撞后两个粒子都沿互相垂直的方向运动。



(a)　　(b)

图 A-5　(a) 两个同样的弹子球的碰撞。
(b) 两个 α 粒子的碰撞。
在两种情况中，都各有一个粒子在 L 参照系中静止；两粒子相碰后的动量在 L 参照系中成 90° 角。

另一有趣的情况是这样一个俘获过程，在这过程中，一个质量为 m_1、动量为 $\boldsymbol{p}_1$ 的粒子同一个质量为 m_2 的静止粒子碰撞，结果产生一质量为 M 的粒子。在这情况下，$\boldsymbol{p}_1=\boldsymbol{p}_M$，$Q=E_{kM}-E_{k1}$。

但

$$E_{kM}=p_M^2/2M=p_1^2/2M=E_{k1}(m_1/M)。$$

因此

$$Q=-E_{k1}(1-m_1/M)。\qquad (A.25)$$

量$-Q$是所形成的粒子的激发能，例如，在一核反应中，一个复核的激发能。在大多数情况下，$M\approx m_1+m_2$，因而有

$$Q=-E_{k1}\frac{m_2}{m_1+m_2}。\qquad (A.26)$$

当一个粒子爆炸或者衰变为两个或者更多的碎片时，就发生与俘获相反的过程，这叫做爆炸。例如，当一个手榴弹爆炸时，当一个粒子衰变为几个其他粒子时，或者当一个原子核发生裂变时，都发生这种过程。我们将考虑一质量为m的粒子开始时在L参照系中是静止的这个情况；在这情况下，L参照系与C参照系重合。如果这个粒子分成两个质量为m_1和m_2的碎片，因而$Q=(m-m_1-m_2)c^2$，则在非相对论性的近似下，我们有

$$0=\boldsymbol{p}_1+\boldsymbol{p}_2 \text{ 和 } Q=p_1^2/2m_1+p_2^2/2m_2。$$

根据第一个方程我们断定：$\boldsymbol{p}_1=-\boldsymbol{p}_2$，或$p_1=p_2$。由此可见，两个碎片朝相反的方向运动，其动量的大小相等。第二个方程给出

$$Q=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)p_1^2=\frac{1}{2\mu}p_1^2,$$

式中$\mu=m_1m_2/(m_1+m_2)$是两个粒子的折合质量。因此，$p_1=p_2=(2\mu Q)^{1/2}$，两个碎片带有确定的动量飞开。这两个粒子的动能也是确定的，并由下式给出：

$$E_{k1}=\frac{p_1^2}{2m_1}=\frac{m_2}{m_1+m_2}Q,\quad E_{k2}=\frac{p_2^2}{2m_2}=\frac{m_1}{m_1+m_2}Q\ (A.27)$$

如果按相对论性的方法来处理这些粒子，则所得结果为：

$$E_{k1}=\frac{m-m_1+m_2}{2m}Q,\quad E_{k2}=\frac{m-m_2+m_1}{2m}Q。$$

如果初始粒子分成多于两个的碎片，则它们的动量和能量并

不具有唯一的值．守恒方程为

$$0=\sum_i \boldsymbol{p}_i \quad 和 \quad Q=\sum_i E_{ki},$$

这些方程能被 $\boldsymbol{p}_i$ 的若干个值所满足．在爆炸或衰变成三个碎片的特殊情况下，

$$0=\boldsymbol{p}_1+\boldsymbol{p}_2+\boldsymbol{p}_3,\quad Q=E_{k1}+E_{k2}+E_{k3},$$

能够用一简单的图示法，来表示三个粒子之间动量的可能的分布．我们画一个高为Q的等边三角形(图A-6)；从任一点 P 至三角形的三条边的垂直距离，表示在一给定的衰变中三个碎片的能量值．此外，动量守恒要求点 P(在非相对论性情况下)位于这三角形的

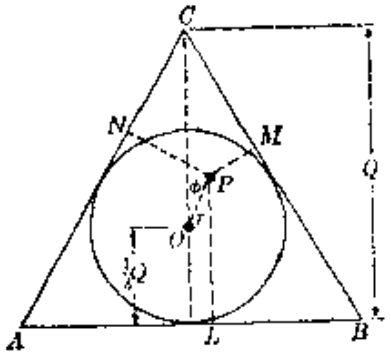


图 A-6 三粒子崩裂的达利兹图．

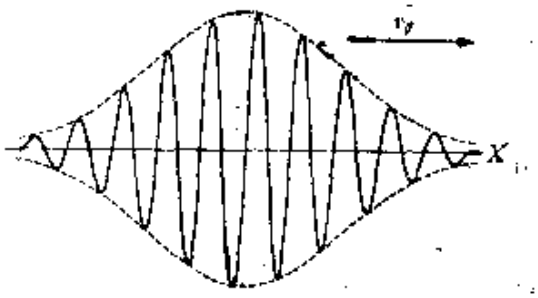


图 A-7 波脉冲．

内接圆$\left(半径为\frac{1}{3}Q\right)$中(在相对论性情况下，这曲线与圆稍有偏离)．这种表示法，叫做达利兹图，广泛地用于确定一个粒子的某种特定衰变方式是否衰变为三个粒子．为了证明我们的论述，应注意到 $p_1+p_2\geqslant p_3$ 是必然的，而且三个能量可以表示为

$$E_{k1}=PN=\frac{1}{3}Q+r\cos\left(\phi-\frac{2}{3}\pi\right),$$

$$E_{k2}=PM=\frac{1}{3}Q+r\cos\left(\phi+\frac{2}{3}\pi\right),$$

$$E_{k3}=PL=\frac{1}{3}Q+r\cos\phi.$$

Ⅱ. 群 速 度

我们考虑一个谐波，它可以用 $\xi=A\sin(kx-\omega t)$ 或复数表达式 $\xi=Ae^{i(kx-\omega t)}$ 来描述. 这个波具有角频率 ω 和波长 $\lambda=2\pi/k$. 量 $v=\omega/k$ 叫做相速度. 然而，这不一定是我们分析一波运动时所观察到的速度. 如果我们有一连续的谐波（或者，如有时所说的，有一无限长的波列，如上面的表达式所表示的情况），则这波有一个波长和一个频率. 但是，这种性质的波不适于传递信号，因为一个信号意味着某种东西从某一时刻开始，并在后来某一时刻终止. 就是说，这种波必须具有类似于图 A-7 所示那种形状. 具有这种形状的波，叫做脉冲. 因此，如果我们测量信号被传递的速度，我们实质上指的是这个脉冲的行进速度.

我们乍一看可能要说：这个速度正是相速度 $v=\omega/k$，因为这是波的传播速度. 然而，这里出现一个重要的因素. 图 A-7 中画出的波或脉冲，不是谐和的，因为沿 X 轴的方向振幅不是恒定的. 因此，必须对这个波进行傅立叶分析. 当我们这样作时，发现它实际上包含若干个频率和波长. 当然，如果传播速度与频率无关（即如果没有色散），则这脉冲的所有傅立叶分量以相同的速率行进，因而我们可以说这脉冲的速度与波的相速度相同. 但是，在一色散媒质中，每一傅立叶分量有它自己的传播速度，因此，我们必须对这种情况进行更详细的分析.

为简单起见，我们考虑这样一个脉冲，它能够分解为两个频率 ω 和 ω'，而且 ω 和 ω' 几乎相等，因而 $\omega'-\omega$ 非常小. 我们还假定它们的振幅相同. 在这种情况下，利用正弦波，我们得到

$$\begin{aligned}\xi&=A\sin(kx-\omega t)+A\sin(k'x-\omega' t)\\&=A[\sin(kx-\omega t)+\sin(k'x-\omega' t)]\\&=2A\cos\frac{1}{2}[(k'-k)x-(\omega'-\omega)t]\times\end{aligned}$$

$$\times \sin\frac{1}{2}[(k'+k)x-(\omega'+\omega)t].$$

由于 ω 和 ω' 以及 k 和 k' 几乎相等，我们可以用 ω 代替 $\frac{1}{2}(\omega'+\omega)$，用 k 代替 $\frac{1}{2}(k'+k)$，于是有

$$\xi=2A\cos\frac{1}{2}[(k'-k)x-(\omega'-\omega)t]\sin(kx-\omega t). \quad (A.28)$$

方程(A.28)代表一个振幅被调制的波动. 调制由下列因子给出：

$$2A\cos\frac{1}{2}[(k'-k)x-(\omega'-\omega)t].$$

这在图A-8中示出. 调制振幅本身对应于一个波动，其传播速度为

$$v_g=\frac{\omega'-\omega}{k'-k}=\frac{d\omega}{dk}, \quad (A.29)$$

v_g 叫做群速度. 这就是图A-8中虚线所代表的振幅波的传播速度. 如果我们记得 $\omega=kv$，则方程(A.29)变为

$$v_g=v+k\frac{dv}{dk}. \quad (A.30)$$

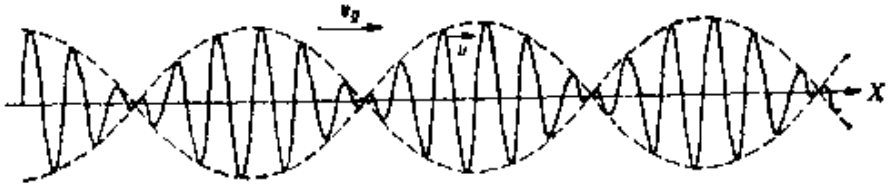


图 A-8 相速度和群速度.

如果我们用复数记号表示这个波，能够得到同样的结果.

如果相速度与波长无关，则 $dv/dk=0$，因而 $v_g=v$. 因此，在非色散媒质中，相速和群速之间没有差别，如同我们在前面所推断的. 但在色散媒质中，群速度可能大于或者小于相速度. 于是我们可以推断，图A-7中脉冲的极大值以群速度 v_g 传播. 在量子

力学中，定域在区域 Δx 中的一个粒子，由一个波包表示，因而粒子的速度(它相当于信号速度)与群速度相同.

虽然我们仅就两个频率的情况推导了方程(A.30)，但这方程也适用于脉冲包含的频率在 $\omega-\Delta\omega$ 到 $\omega+\Delta\omega$ 的范围内的情况. 但是，我们必须提醒读者，这个问题实际上比这里的说明更复杂，有关它的详尽讨论超出本书的范围.

Ⅳ. 一些有用的积分

在第10章中出现一个具有形状 $I=\int_0^\infty e^{-ax^2}dx$ 的积分. 我们现在来计算这个积分. 如果代替变量 x，我们利用符号 y 作为积分变量，则可写出 $I=\int_0^\infty e^{-ay^2}dy$. 把这两个表达式乘起来，我们得到

$$I^2=\int_0^\infty\int_0^\infty e^{-a(x^2+y^2)}dxdy.$$

这个二重积分可以看作遍及 XY 平面的第一象限. 如果不用直角坐标(x,y)，而采用极坐标(r,θ)，这个二重积分的结果必定保持相同. 由于 $x^2+y^2=r^2$，我们有

$$I^2=\int_0^{\pi/2}\int_0^\infty e^{-ar^2}r\,dr\,d\theta=\frac{\pi}{2}\int_0^\infty e^{-ar^2}r\,dr=\frac{\pi}{4a}.$$

因此，

$$I=\int_0^\infty e^{-ax^2}dx=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}. \qquad (A.31)$$

把上式相继对 a 微分，得到

$$\int_0^\infty x^2e^{-ax^2}dx=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{a^3}}, \qquad (A.32)$$

$$\int_0^\infty x^4 e^{-ax^2}dx=\frac{3}{8}\sqrt{\frac{\pi}{a^5}},\qquad (A.33)$$

依此类推．另一方面，通过直接积分，我们得到

$$\int_0^\infty xe^{-ax^2}dx=\frac{1}{2a}\qquad (A.34)$$

对 a 求方程(A.34)的微分，得到

$$\int_0^\infty x^3 e^{-ax^2}dx=\frac{1}{2a^2}.\qquad (A.35)$$

Ⅴ．斯特令公式

在第 10 章和第 13 章中，我们曾几次遇到表达式 $\ln x!$（这里 x 是一整数）．当 x 非常大时，$\ln x!$ 的一个适用的近似是

$$\ln x!=x\ln x-x,\qquad (A.36)$$

上式叫做斯特令公式．这个公式容易证明如下：

$$\ln x!=\ln 1+\ln 2+\ln 3+\cdots+\ln(x-1)+\ln x$$

$$=\sum_1^x \ln x,\qquad \text{只要 } x \text{ 是一整数．}$$

但是，如果 x 非常大，我们就能够用一个积分来代替求和，而不会有很大的误差，并写出

$$\ln x!\approx\int_1^x \ln x\,dx.$$

令 $u=\ln x$，$dv=dx$，经分部积分，最后得到

$$\ln x!=x\ln x-x+1.$$

同 x 相比时 1 可忽略不计，因而得到方程(A.36)．

Ⅵ．拉格朗日未定乘子

这是一种方法，用来求一个多变量（这些变量不全是独立的，而是受某些关系式的约束）的函数 $F(x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n)$ 的临界

点．例如，假定$\phi_1(x_1, x_2, \cdots, x_n)=0$和$\phi_2(x_1, x_2, \cdots, x_n)=0$表示这些约束．于是我们只有$(n-2)$个独立变量．$F(x_1, x_2, \cdots, x_n)$的临界点指的是$x_1, x_2, \cdots, x_n$的一组值，在这组值上，对于这些变量的小变化，$dF=0$．但是，

$$dF=\frac{\partial F}{\partial x_1}dx_1+\frac{\partial F}{\partial x_2}dx_2+\cdots+\frac{\partial F}{\partial x_n}dx_n=0 \qquad (A.37)$$

并不表示$\partial F/\partial x_i=0$，因为$dx_1, dx_2, \cdots, dx_n$不是独立的．确切地说，它们受下列条件的约束：

$$d\phi_1=\frac{\partial \phi_1}{\partial x_1}dx_1+\frac{\partial \phi_1}{\partial x_2}dx_2+\cdots+\frac{\partial \phi_1}{\partial x_n}dx_n=0 \quad (A.38)$$

$$d\phi_2=\frac{\partial \phi_2}{\partial x_1}dx_1+\frac{\partial \phi_2}{\partial x_2}dx_2+\cdots+\frac{\partial \phi_2}{\partial x_n}dx_n=0 \quad (A.39)$$

我们用两个任意的量α和β分别乘方程(A.38)和(A.39)，并把它们和方程(A.37)相加．结果得到

$$\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial F}{\partial x_i}+\alpha\frac{\partial \phi_1}{\partial x_i}+\beta\frac{\partial \phi_2}{\partial x_i}\right)dx_i=0.$$

由于我们现在有$n+2$个变量(α和β是任意的)，这表示

$$\frac{\partial F}{\partial x_i}+\alpha\frac{\partial \phi_1}{\partial x_i}+\beta\frac{\partial \phi_2}{\partial x_i}=0, \quad i=1,2,\cdots,n. \quad (A.40)$$

这一组n个方程使我们能够求出F的一个临界点$x_1, x_2, \cdots, x_n$，作为α和β的函数．代入$\phi_1=0$和$\phi_2=0$中，可求出α和β，因而我们能够算出$x_1, x_2, \cdots, x_n$．这就是在例题10.1、13.1和13.4中，在粒子数守恒和能量守恒的条件(约束)下，求一粒子系统的最可几配分所用的方法．

Ⅶ．粒子的探测方法

涉及基本粒子或核过程的分析，需要一些方法，这些方法不仅能够显示出一个粒子通过某一区域，而且还使我们能够得到有关

某些运动学性质的信息．我们需要知道粒子的通过时间、运动方向、速度、动量或能量，以及一些内禀性质，例如电荷、质量或自旋的方向．没有哪一种探测方法能够给出关于所有这些量的信息．一般地，都是将几种探测装置组合起来使用，以便在一给定的实验中得到所需的信息．

探测方法取决于带电粒子通过一物质时产生的效应．带电粒子通过物质时会引起该种物质的分子被激发和电离．几乎所有用于探测带电粒子的仪器都是根据这种电离性质．类似的仪器能够用于探测不带电的辐射(例如X射线和中子)，因为不带电的粒子能够通过碰撞而把能量传给带电粒子，于是后者引起电离．在不同类型的仪器中，产生电离的材料不同，观察或测量电离的方式也不同．

许多仪器利用在气体中产生的电离．必须把形成的正、负离子分离并收集起来；这是因为，如果正、负离子靠得很近，它们就会在很短的时间内复合，而不能获得显示所测粒子出现的电效应．离子的分离和收集需要电场，根据电场强度是弱是强或中等的，而有不同的仪器．也能够在液体或固体中产生电离．当电离发生在含过饱和蒸汽的气体中，过热的液体中，或者照相乳胶中时，能够观测粒子的径迹．

某些液体或固体材料具有发光的性质，叫做磷光体．当粒子撞击磷光体时，用于分子激发和电离的那一部分能量，以可见光或紫外光的形式再发射出来．有时，这种光能够目视观测，或者必须用更灵敏的装置来探测．我们将讨论一些常用的探测方法，不过不作详细的讨论．

***A*．闪烁法**　在1900年发现α粒子在硫化锌、氰亚铂酸钡和金刚石中引起发光．这种发光由大量的单个闪光所组成，能够用一放大镜来观察它们．仔细的实验表明，每个α粒子产生一次闪烁，所以计得的闪烁次数，直接给出落在探测屏上的α粒子的数

目．可以用一台放大率约为 30 的显微镜进行计数．能够得到好的精确度，不过要费很大力气．在有其他辐射存在时，这种方法对于计数 α 粒子特别有用，这是因为硫化锌屏对于 β 和 γ 射线是比较地不灵敏的．1910 年卢瑟福曾用这种方法分析了薄箔中的原子核对 α 粒子的散射．

由于发现了对 β 和 γ 射线灵敏的、新的发光材料，而且研制出探测发光用的高效率光电倍增管，闪烁计数器的应用大大改进．新的材料包括：无机盐，主要是含微量杂质作为发光激活剂的碱金属卤化物（例如铊激活的碘化钠或碘化钾）；晶态有机材料，例如萘、蒽和芪；有机化合物的溶液，例如，溶于二甲苯的三联苯．光电倍增管代替了显微镜和观察者，把来自磷光体的闪烁变成放大的电脉冲，后者能够用适当的电子仪器进行计数或者加以分析．现代的闪烁计数器每秒钟能够探测和记录几百万个闪光，能够用于强辐射的情况．

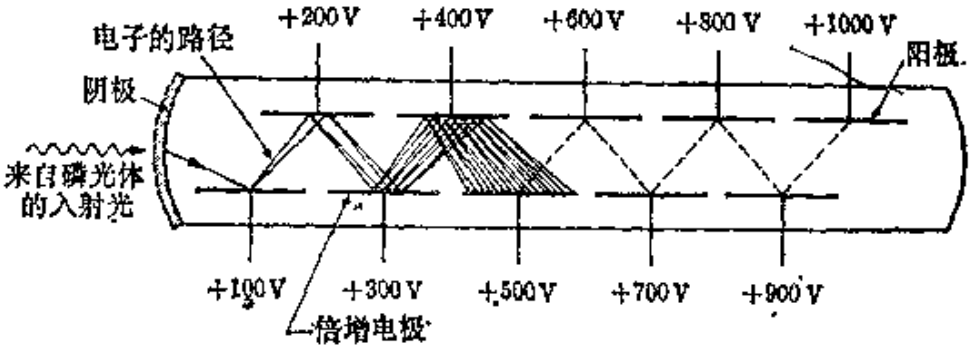


图 A-9　光电倍增管示意图．

光电倍增管的示意图如图 A-9 所示．来自发光材料的光投射在阴极（通常是用锑和铯制成的）上，并通过光电效应而射出电子．光电倍增管有若干个电极，叫做倍增电极，在它们上面施加逐步升高的电势．光电子被阴极和第一倍增电极（相对于阴极而言，它的电势为正的）之间的电场加速，并投射在倍增电极上．被加速的电子把足够的能量传给倍增电极中的电子，而使一些电子射出．在倍

增电极上每投射一个电子，可以产生多达十个的次级电子.这些次级电子在电场作用下投射在第二倍增电极上. 当电子从一个倍增电极到另一个而被加速时，这个过程重复，因而电子电流被放大. 阳极上的输出电流或脉冲，可比原来从阴极发射的电流大一百万倍以上. 每一个粒子投射到磷光体上就产生一个脉冲，这些脉冲被馈给一电子系统而被计数. 也已研制出能够测量入射粒子能量的电子系统. 这种仪器叫做闪烁能谱计. 闪烁探测器的示意图如图A-10 所示.

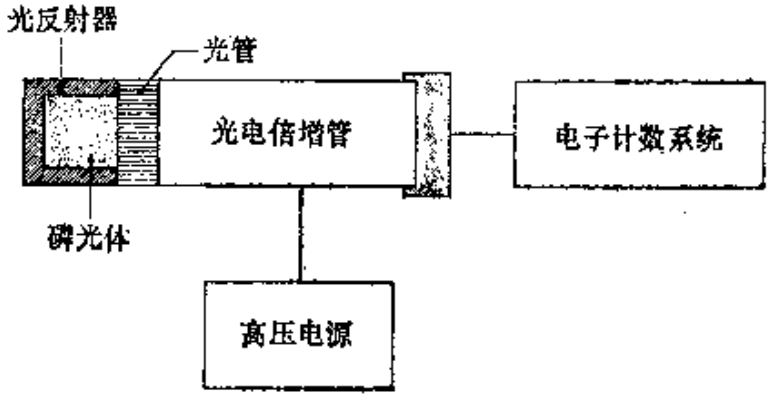


图 A-10　闪烁探测器的示意图.

***B*. 电离仪器：电离室、正比计数器和盖革-弥勒计数器.** 这些探测器的原理都是在气体中产生电离，并用电场来分离和收集离子. 这三种系统的差别可借助图 A-11 来说明，图中示出一圆筒形导电室，在它的轴上有一同导电室绝缘的中央导电电极. 室内充以压强为 1 atm 或更小的气体.通过电阻 R 在室壁和中央电极之间维持一电压 V. 中央电极相对于室壁处于正电势.

假定这气体中出现电离，是由于一带电粒子通过这气体. 每一离子对是由一个正离子和一个电子组成的. 对于一给定的初电离，收集到的离子对的数目是外加电压的函数. 图 A-11(b)中的曲线(1)和(2) 表示在两种不同的致电离辐射（例如一 α 粒子和一 β 粒子，或者两个能量不同的 β 粒子）的情况下，离子收集的总量

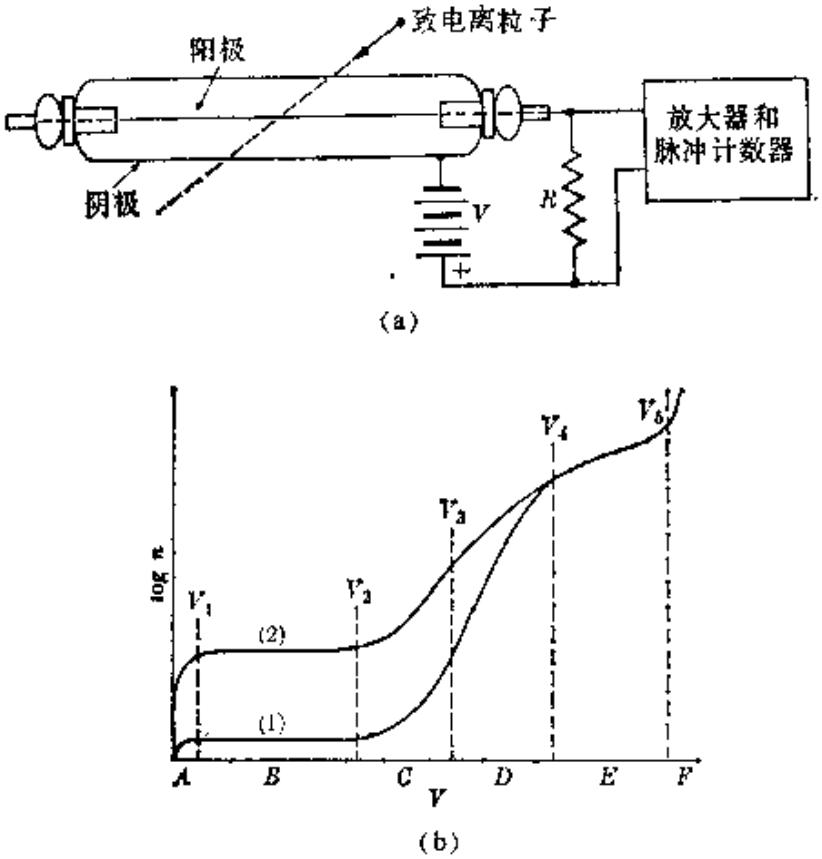


图 A-11 (a) 充气的计数器和连属的电路（示意图）. (b) 在中央电极上收集的离子对的数目随电压变化的曲线[曲线(1)和(2)是两个不同的事例，它们所产生的初级离子对的数目相差很大].

作为外加电压的函数. 为方便起见，用离子对数目 n 的对数作为纵坐标. 如果没有电压加在电极上，离子就会复合，在计数器上就不会出现脉冲. 当电压增加时，比如说增加到几伏特，由于复合而损失离子对的过程和由于在电极上收集而消除离子的过程之间进行竞争，有一些电子将会到达中央电极. 在电压为 V_1(约 10V) 时，由于复合而损失的离子可忽略不计，产生的所有电子都到达中央电极. 当 V 继续增加时，n 保持恒定，直至电压达到 V_2. V_2 可以是几十伏特，或者几百伏特，取决于实验的条件. 在 V_1和 V_2之间的区域B中，收集的离子对的数目与外加电压无关，曲线是水平的，这个区域叫做电离室区.

由于一种叫做气体倍增或气体放大的现象，当电压增加到高于V_2时，n又增加. 初级电离中释放的电子，在到达阳极之前获得足够的能量，以致当它们和气体分子碰撞时能够产生附加的电离，因而n几乎随着V而按指数律增加. 每个初始电子产生一次小规模电子"雪崩"；这些次级电子大部分是在中央电极附近释出的. 在V_2以上，两条曲线(对应于不同的初始电离)的行为是值得注意的. 在直至V_3的某一电压范围内，每个电子独立地作用着，产生它自己的雪崩，而不受其他电子的存在所影响. 因此，曲线(1)和(2)仍然是平行的，二者的n有恒定的比值. 在V_2和V_3之间，即在区域C中，所收集的离子对的数目与初始电离成正比. 这是正比计数器工作区.

电压高于V_3时，气体倍增效应很快地增加，由于有更多的电子产生雪崩，这些雪崩开始彼此相互作用；一个雪崩的正离子空间电荷阻止下一个雪崩的发展. 初始电子较多的放电(曲线2)比初始电子较少的放电(曲线1)先受到影响，而且没有后者增加得那么快. 曲线(1)和(2)相互趋近，最后在外加电压V_4处相迁. V_3和V_4之间的区域D是有限正比区. 电压高于V_4时，收集的电荷与引发它的电离无关，曲线(1)和(2)变为等同的. 气体倍增使离子的总数增加到这样一个值，此值受电离室和外电路的特性所限制. V_4以上的区域E是盖革-弥勒计数器工作区. 此区在电压V_5处终止，在这里放电趋向于无限期地传播下去；V_5标志着有用电压范围的末端，V_5以上的区域F是连续放电区. 按照气体离子在计数器电场中的行为，研制了三种探测仪器.

1. 电离室　电离室在电压区B中工作，它的特点是把粒子通过时起初释出的所有电子全部收集起来，而无气体放大. 在一定条件下，电离室能产生一个其大小和这些电子的数目成正比的脉冲. 利用电离室，通过测量电离率，能够测量致电离辐射的强度.

2．正比计数器　它在电压区 C 中工作，它的特点是其气体放大与初始电子的数目无关．因此，虽然利用了气体倍增，但脉冲总是正比于初始电离．利用这种计数器，既能计数单个的事例，又能确定这样一些粒子的能量，这些粒子不能产生足够的离子，以致在区域 B 中不能引起可探测的脉冲．因此，正比计数器适合于对 β 辐射作脉冲式测量，对于这种应用来说，电离室是不够灵敏的．

3．盖革-弥勒计数器　也叫盖革计数器或 G-M 计数器．它在电压区 E 中工作，其特点是放电在计数器的整个长度上发生，结果产生的脉冲大小与初始电离无关．它特别适用于轻度致电离的粒子，例如 β 粒子或 γ 射线．G-M 计数器通常由一管子及沿管轴安装的金属丝（例如钨）组成，管内充以压强约 2 至 10 cmHg 的气体．这种计数器可以是用金属（例如铜）作成的管子，或者是封固在一玻璃管内的金属圆筒；适用的气体是 90% 的氩和 10% 的乙醇的混合物．加上一电势差（可在 800 和 1200 V 之间），使管子相对于金属丝处于负电势．

在 G-M 区，离子的初始雪崩所触发的旁效应，引起从管壁释出次级电子而产生连续放电．这些次级电子的产生，是由于，比如说，当一正氩离子在阴极的金属表面上被中和时，释放出相当多的能量，这能量可用来从阴极表面逐出一个电子．当这些电子向中心电极运动时，它们产生新的电离，从而使放电维持下去．为了使计数器为一新来的粒子作好准备，必须使这放电停止或“猝灭”．这种猝灭作用可以在每次计数之后，用电子学的方法降低电压 V 来完成．但是，通常是靠气体本身实现猝灭．如果，比如说，这气体是氩和 10% 的酒精的混合物，则由于氩离子和乙醇分子碰撞时发生电荷交换，到达阴极的正离子是乙醇离子，它们一般地不从阴极表面释出电子；放出的能量被用于破裂乙醇分子，当初始雪崩到达电极之后，放电很快就停止．雪崩中产生的光子也能释出次级电子．乙醇分子吸收光子，而不释出电子．

以上讨论的各种电学仪器中的离子，不论其数目是否倍增，都被收集起来，并产生一电压脉冲，其大小可以小至 10 μV. 用电子脉冲放大器接收这些小电压，并把它们放大，通常达到 5 至50V 范围. 这些放大了的脉冲，必须按某种方式计数，从而能测量它们的速率. 计数器上指示的脉冲数目表示进入电极之间的空间的粒子的数目. 有另外的电子装置可以测量脉冲的大小，后者给出入射粒子的能量. 因此，人们不仅要记录一个脉冲的出现，而且要把脉冲按其大小加以分类(利用电子鉴别电路)，或者按它们到达的时间间隔加以分类(利用电子定时电路). 这时探测器成为装有适当电子仪表的电路的一部分.

C. 中子探测 能使中子在物质中停止的大多数过程，都可以用来探测中子，因为这些过程将促使带电粒子运动，这可以是初级效应，也可以是发射一个 γ 量子之后的次级效应. 探测中子所用的方法是：

(1) 中子引起的核反应产生的带电粒子反应产物(质子，α 粒子等)，

(2) 在某些重元素中引起的裂变，

(3) 中子与原子核，特别是氢原子核之间的弹性碰撞，使原子核运动，

(4) 某些稳定同位素俘获中子而被变为发射 β 和 γ 射线的放射性同位素(激活法).

中子探测器的典型例子是探测慢中子的硼计数器. 这是一种气体计数器，其内壁衬以硼，或者计数器内充以 BF_3 气体，最好是富含^{10}B 的气体，有关的反应是$^{10}B\,(n,\alpha)^{7}Li$. α 粒子和^{7}Li 反冲核都具有短射程，所以在大多数事例中它们都停止在气体中，释出的全部能量转变为电离和原子激发. 计数器工作在正比区，因而相当容易鉴别中子引起的事例和 γ 射线或宇宙射线本底所引起的事例. 用于慢中子探测器的其他反应的例子是$^{6}Li\,(n,t)\,^{4}He$,

$^{14}N(n,p)^{14}C$ 和$^{113}Cd(n,\gamma)^{114}Cd$.

在快中子探测器中也利用核反应，但是，效率不如在慢中子硼计数器中那样高，因为没有一种快中子截面赶得上^{10}B对慢中子的截面. 由于BF_3计数器对慢中子是如此有效而简便，所以制作快中子计数器的一种很自然的方法，就是用石腊把BF_3计数器包围起来；快中子在石腊中由于弹性碰撞而减速，因而能够成为慢中子而扩散到计数器中. 用镉屏蔽能够制成对慢中子不灵敏的、理想的快中子计数器.

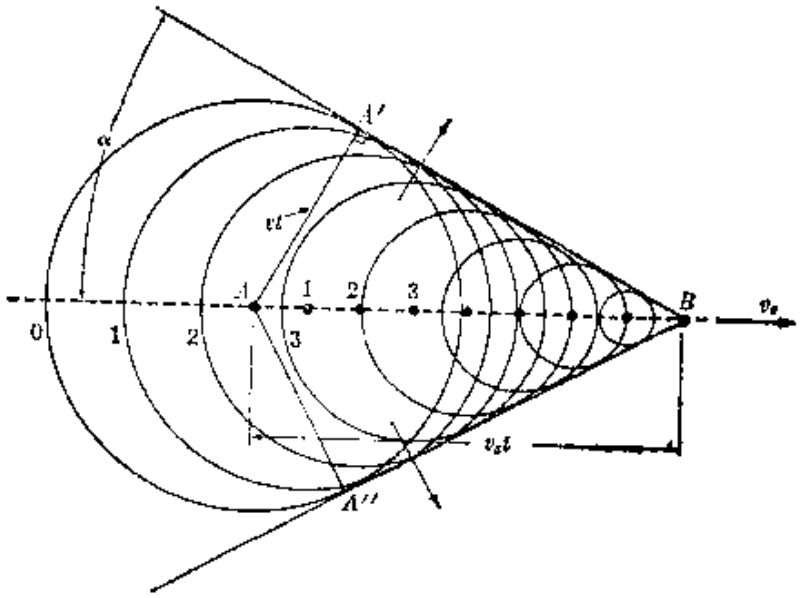


图 A-12 切伦科夫辐射中的光波阵面.

***D*. 切伦科夫计数器** 光在透明的物体或液体中的速度由$v=c/n$给出，式中n是折射率. 如果一个带电粒子通过这种媒质运动，其速度大于v(即大于光在这种媒质中的速度)，则带电粒子在其附近通过的媒质原子，被带电粒子瞬时电极化而放出光来，在这过程中，电场对原子的微扰产生一瞬态偶极矩，于是后者引起电磁波的发射. 为什么仅当速度超过$v=c/n$时才发射这种光，是因为只有在这种情况下，沿径迹的所有原子发出的光才会是相干的. 图 A-12 中示出怎样由粒子路径上各点发出的元波构成一

个波阵面．对于给定的粒子速度v_s，光在一圆锥内发射，圆锥的顶角α由$\sin\alpha=v/v_s=c/nv_s$给出．相当大一部分切伦科夫辐射是在光谱的可见部分，这一部分也近似地对应于光电倍增管的最高灵敏度区．已制成各种类型的切伦科夫探测器，在这些探测器中，只有在一特定方向上发射的光才被记录下来．这种探测器是对速度敏感的装置．显然，仅对于$v_s>c/n$的粒子才能使用它．

***E*. 云室** 云室是对辐射进行基本研究的最重要的仪器之一．这种仪器在1912年首次使用，根据的是威耳孙(C.T.R.Wilson)的发现：对于过饱和水蒸汽的凝结来说，离子起着核的作用．在一云室中，由于活塞的迅速运动而使含饱和水蒸汽的气体膨胀，这种膨胀是绝热的，使温度降低．冷却作用足以克服体积增加的效应而绰绰有余，因而空气中的水蒸汽变为过饱和的．如果致电离射线进入云室，则它产生的离子起着水蒸汽凝结点的作用，因而这射线的路径表现为一条由雾组成的、细的径迹．大多数膨胀云室中的气体是空气与水汽的混合物，或者是氩气与酒精汽的混合物，压强为1 atm．

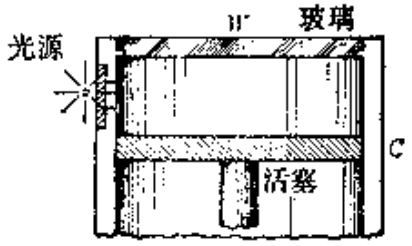


图 A-13 威耳孙云室示意图．

图A-13中示出表明云室原理的示意图．一圆筒C的一端用玻璃窗W封闭，另一端用一金属活塞封闭．云室中有小量的水使空气保持饱和．当活塞向下拉时，如上所述，空气中的水汽变成过饱和的，因而当有致电离辐射存在时，就有雾径迹形成．用一光源从侧面将径迹照亮，并通过玻璃窗观察或照相．然后用活塞和金

属环之间的电场将这些离子清除．活塞又回到原来的位置上，使云室为另一次辐射猝发作好准备．

云室使人们能够把致电离辐射的实际路径拍摄下来，然后从容地进行分析，以便研究带电粒子和单个原子之间的相互作用．已经对原来的云室做了许多改进．例如，为了获取大量的照片，曾设计出一些装置，使膨胀能够自动地重复，并连续地拍照．如果同时拍摄两张立体照片，则能再现粒子在空间中的路径．

当一云室放在一电磁铁的极部之间时，能够区别正、负带电粒子．根据粒子在磁场中的路径的曲率，能够确定粒子电荷的符号和动量的大小．不同的粒子产生不同类型的径迹．例如，象 α 粒子那样重的、慢的粒子，产生粗的、浓密的径迹，偶而具有清晰的、小角度的弯曲，特别是在径迹末端附近（由于碰撞所引起的突然偏转）．慢电子产生细的、珠串状的、曲折的径迹，因为它们经受许多次散射；而快粒子，不论轻的还是重的，则产生细的珠串状径迹．

***F*. 气泡室**　对于高能粒子来说，云室的一个缺点是气体的密度不够大，不能在云室内发生可观数目的相互作用．更重要的，可能是每次膨胀之后，云室的恢复时间很长（约几十秒钟）．因此，在基本粒子的研究中，云室几乎都被气泡室所代替；气泡室可以说是一个反云室．气泡室内盛有液体，其压强和温度使它恰好处在其沸点之下．如果压强突然减小，则这液体变成过热的，并开始产生气泡，尤其是在离子周围形成气泡．在氢气泡室中，过热的液氢（20K）是粒子所通过的媒质．在带电粒子的路径上留下的离子成为液氢的蒸发核，这轨迹作为一串气泡能够进行观察或拍照．当与质子有强烈相互作用的粒子通过气泡室时，发生反应，能够对入射粒子的轨迹和反应产物进行研究．如果将气泡室放在磁场中拍照，则能够从照片上测量不同带电粒子的电荷和动量．

***G*. 火花室**　高能探测器方面的最新发明之一是火花室．它由许多彼此绝缘的金属片组成，金属片之间留有约几毫米宽的、均

匀的、充氖的间隙．每隔一片接地．给夹在中间的金属片加上短电压脉冲（0.5μs），其大小使得在气体电离处会发生火花．一个穿透粒子留下的一串离子会触发这种火花；所有金属片之间的火花的照片，能给出穿透粒子路径的轮廓．

***H*. 照相乳胶** 一个致电离粒子通过照相板乳胶时，留下一条由许多敏化的溴化银颗粒组成的径迹．已研制出特殊的照相乳胶，叫做核乳胶．核乳胶在溴化银含量（可高达照相乳胶中溴化银含量的四倍）、颗粒大小和乳胶厚度各方面与光学乳胶有所不同．象云室那样，显影后的照相底板记录下粒子的径迹，对这些径迹进行分析，就能得到各种信息．计数各个径迹，能够得出进入底板中的粒子的数目．详细分析这些径迹，能够得出关于粒子的质量、电荷和能量的信息．照相乳胶比云室优越之处，在于乳胶是固体的，所以径迹短，它的灵敏性是持久的，而不只限于偶而重复的、短暂的间隔．从另一方面看，各种探测室能够用符合电路来控制，以便记录特殊事例，而乳胶则做不到这一点．

单数习题答案

第一章

1.1 (b) $1\ eV=1.6\times10^{-19}\ J$, $5\times10^{4}\ eV=8.01\times10^{-15}J$, $1\ MeV=1.6\times10^{-13}\ J$

(c) $0.004\,c, 0.299\,c, 0.814\,c$

1.3 $1.78\times10^{3}\ J$

1.7 (a) $\frac{1}{3}\times10^{-9}T$ (b) $1.33\times10^{-6}W\cdot m^{-2}$

(c) $4.22\times10^{-15}J\cdot m^{-3}$ (d) $1.4\times10^{-23}m^{-2}\cdot kg\cdot s^{-1}$

(e) 167 W

1.9 $E(\nu)=(8\pi h\nu^{3}/c^{3})e^{-h\nu/kT}$; $E(\nu)=8\pi kT\nu^{2}/c^{3}$

1.11 4100 K; $0.214\ J\cdot m^{-3}$

1.13 (a) 1.70×10^{19} 电子$\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}$ (b) $3.0\times10^{-9}W\cdot m^{-2}$

(c) $1.76\times10^{-19}\ J$

1.15 (a) $4.555\times10^{14}Hz$ (b) 1.88 eV (c) $4.1274\times10^{-15}\ J\cdot s\cdot C^{-1}$

1.17 (a) $1.024\times10^{-10}\ m$ (b) $4.71\times10^{-17}J$,相对于入射方向为 44.3。

1.19 $166.8\ keV=2.67\times10^{-14}\ J$, $7.43\times10^{-12}\ m$

1.23 (a) 5.03×10^{21} 光子$\cdot m^{-3}$ (b) 2080 光子$\cdot m^{-3}$

1.25 (a) $1.24\times10^{-8}\ m$ (b) $1.24\times10^{-6}\ m$ (c) $1.24\times10^{-4}\ m$

1.27 (a) 4.892 eV (b) 6.7064 eV, 4.8922 eV, 3.9614 eV, 2.2723 eV, 2.1465 eV

1.29 $2.65\times10^{15}Hz$, $1.13\times10^{-7}\ m$

1.31 $3.1\times10^{-11}\ m$

1.33 超过结合能 $7.5\times10^{-9}\ eV$

1.37 127

1.39 $1.05\times10^{-4}\ m$, $2.39\times10^{-5}\ m$, $8.77\times10^{-5}\ m$

1.41 (a) 8 (b) 40 (c) 100

1.43 7.98 cm, 8.06 cm

1.47 5°47′

1.49 (a) 对于质子:3.9 m, 对于一个电子:$7.3\times10^{3}\ m$

(b) 对于两种情况都为任意精确

1.53 1.03×10^{9} Hz 或 4.26×10^{-6} eV；5.15×10^{14} Hz 或 2.13 MeV

1.55 (a) $\Delta E_k=-4E_k/A$

第二章

2.3 能级间的能量差 (a) 增加，(b) 减小

2.5 3.8×10^{3} MeV；$E_{引力}=6.34\times10^{-17}$ eV，

$E_{库仑}=1.44\times10^{4}$ MeV

2.13 (a) $(ma^2/2\pi\hbar^2)dE$ (b) $(a^2p/2\pi\hbar^2)dp$

2.15 (a) 8.27×10^{-13} eV (b) 2.48×10^{-12} eV (c) 1.34×10^{-3} eV

2.21 22.7 MeV

2.23 (a) $B=[-A(\alpha^2+k^2)\sinh\alpha a]/R$，$C=A(k^2-ik\alpha)e^{-\alpha a}/R$，

$D=-A(k^2+ik\alpha)e^{\alpha a}/R$，$A'=-2A(ik\alpha)e^{-ika}/R$，

式中 $R=(\alpha^2-k^2)\sinh\alpha a-2ik\alpha\cosh\alpha a$

(b) $B=-iA(k'^2/k^2-1)\sin k'a/R'$，$C=-A(k'/k+1)e^{-ik'a}/R'$

$D=-A(k'/k-1)e^{ik'a}/R'$，$A'=-2A(k'/k)e^{-ika}/R'$，

式中 $R'=i(k'^2/k^2+1)\sin k'a-2(k'/k)\cos k'a$

2.25 $E<E_0$：$\psi_4=Ae^{-ikx}+Be^{ikx}$，$\psi_3=Ce^{\alpha'x}+De^{-\alpha'x}$，

$\psi_2=Ee^{\alpha'x}+Fe^{-\alpha'x}$，$\psi_1=Ge^{-ikx}$；

$E_0<E<E'_0$：ψ_4 和 ψ_3 与上面相同，$\psi_2=Ee^{ik'x}+Fe^{-ik'x}$，$\psi_1$ 与上面相同；

$E>E'_0$：ψ_4 与上面相同，$\psi_3=Ce^{ik'x}+De^{-ik'x}$，$\psi_2=Ee^{ik'x}+Fe^{-ik'x}$，$\psi_1$ 与上面相同

2.27 $E<E_0$：$\psi_1=Ae^{ikx}+Be^{-ikx}$，$\psi_2=Ce^{-\alpha x}+De^{\alpha x}$，

$\psi_3=Ee^{ikx}+Fe^{-ikx}$，$\psi_4=Ge^{-\alpha x}+He^{\alpha x}$，

$\psi_5=Ie^{ikx}$；

$E>E_0$：ψ_1、ψ_3 和 ψ_5 与上面相同，$\psi_2=Ce^{ik'x}+De^{-ik'x}$，

$\psi_4=Ge^{ik'x}+He^{-ik'x}$。

2.29 (a) $(-\hbar^2/2m)d^2\psi/dx^2-\mathscr{E}x\psi=E\psi$，(b) 无

2.31 (d) $-E_0+\hbar(\alpha E_0/2m)^{1/2}$

2.39 对于 d/dx：(a) 是，ik (b) 是，α (c) 不是

对于 d^2/dx^2：(a) 是，$-k^2$ (b) 是，α^2 (c) 是，$-k^2$

2.41 对于 $n=0$: $0, \hbar/2\,m\omega, 0, \frac{1}{2}m\hbar\omega$;

对于 $n=1$: $0, \hbar/6\,m\omega, 0, \frac{17}{6}m\hbar\omega$

2.43 $\mathbf{L}_x=-i\hbar(y\partial/\partial x-z\partial/\partial y)$; $\mathbf{L}_y=-i\hbar(z\partial/\partial x-x\partial/\partial z)$;
$\mathbf{L}_z=-i\hbar(x\partial/\partial y-y\partial/\partial x)$

2.45 $\sqrt{\hbar/2m\omega}, 0/-i\sqrt{\frac{1}{2}\hbar m\omega}, 0$

2.47 $\Delta n=\pm1, \pm3, \pm5, \cdots$

第三章

3.1 $\omega=4.134\times10^{15}/n^3\ s^{-1}$; $E_p=-4.36\times10^{-18}/n^2$ J;
$E_k=2.18\times10^{-18}/n^2$ J

3.3 (a) 8.22×10^6 圈 (b) 1.95×10^4 圈

3.5 $\Delta\lambda_{H-D}=1.78$ Å, $\Delta\lambda_{H-T}=2.38$ Å

3.9 (a) $6.58\times10^{15}/n^3$Hz (b)$6.58\times10^{15}\left(n-\frac{1}{2}\right)/[n(n-1)]^2$Hz

3.17 $\mathbf{L}_x=-i\hbar[-\sin\phi\partial/\partial\theta-(\cot\theta\cos\phi)\partial/\partial\phi]$;

$\mathbf{L}_y=-i\hbar[\cos\phi\partial/\partial\theta-(\cot\theta\sin\phi)\partial/\partial\phi]$

3.29 $2a_0$

3.33 $\Delta E_p=\frac{2}{3}A$; $\Delta E_d=\frac{2}{3}A, \frac{2}{15}A$; $\Delta E_f=\frac{2}{3}A, \frac{2}{15}A, \frac{2}{35}A$,

式中 $A=2|E_n|Z^2\alpha^2/n$

3.35 是($\Delta\lambda=8.2\times10^{-11}$m)

3.37 2.41×10^{-21} N; 0.042 mm

3.39 2.8×10^9Hz

第四章

4.1 -57.8 eV, -55.9 eV, -55.2 eV; 相对于 He^+ 离子(-54.4 eV) 这些是 -3.4 eV, -1.5 eV, -0.8 eV

4.3 $\psi_{1s^2 2s} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}\chi_+(1) & \psi_{1s}\chi_+(2) & \psi_{1s}\chi_+(3) \\ \psi_{1s}\chi_-(1) & \psi_{1s}\chi_-(2) & \psi_{1s}\chi_-(3) \\ \psi_{2s}\chi_+(1) & \psi_{2s}\chi_+(2) & \psi_{2s}\chi_+(3) \end{vmatrix}$

4.5 $\psi_{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \psi_s\chi_+(1) & \psi_s\chi_+(2) & \psi_s\chi_+(3) \\ \psi_p(+1)\chi_+(1) & \psi_p(+1)\chi_+(2) & \psi_p(+1)\chi_+(3) \\ \psi_p(0)\chi_-(1) & \psi_p(0)\chi_-(2) & \psi_p(0)\chi_-(3) \end{vmatrix}$

4.7 见表 4-1

4.11 (a) ^2S (b) ^2P, ^2D ^4S (c) ^2S, ^2D, ^2P, ^4P (d) ^2P (e) ^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^4S, ^4P, ^4F, ^4G (f) ^1S ^1P, ^1D, ^1F, ^1G, ^3S, ^3P, ^3D, ^3F, ^3G

4.15 0, 0, 0, $\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$; 0, 1, 1; 1, 1, 2; 1, 3, 4; 2, 2, 1; 0, 2, 2; $\frac{5}{2}$, 3, $\frac{9}{2}$

4.19 钙: $\frac{1}{2}$; 铝: $\frac{1}{3}$

4.21 6439 Å 和(6439±0.26) Å

4.25 8.58 Å

4.27 锂: 2 s, −5.315 eV; 2 p, −3.54 eV; 3 s, −2.01 eV
钠: 3 s, −5.120 eV; 3 p, −3.028 eV; 4 s, −1.967 eV
(3 d在−1.52 eV)

4.29 铝: 1.9 keV, 115 eV; 氧: 1.1 keV, 46 eV

4.31 铝: 8.40 Å, 1470 eV; 钾: 3.59 Å, 3452 eV;
铁: 1.74 Å, 7121 eV; 镍: 1.55 Å, 7965 eV;
锌: 1.34 Å, 9221 eV; 钼: 0.664 Å, 18,700 eV;
银: 0.525 Å, 23,600 eV

4.33 (b) 8.3 keV, 1.495 Å

第五章

5.1 (a) −16.25 eV (b) 10.95 eV (c) 15.43 eV

5.3 61.06 kcal·mol^{-1}

5.7 (b) $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g 2p)^4(\sigma_u 2p)^2(\sigma_g 3s)^2(\sigma_u 3s)^2(\sigma_g 3p)^2(\pi_u 3p)^4(\pi_g 3p)^2$; $^3\Sigma_g^-$

5.9 (a) Li^+H^- (b) H^+I^-

5.11 5.45 eV

5.13 8.37 eV;6.45 eV

5.23 5.06×10^{-30} m·C;0.33

5.25 17.7 Å

5.27 2.83 Å

5.29 对于 $H^{35}Cl$: (a) 21.5015 cm^{-1} (b) 2.6658×10^{-3} eV,7.9974×10^{-3} eV (c) 6.45×10^{11} Hz (4.651×10^{-1} m), 12.900×10^{11} Hz (2.326×10^{-4} m) (d) 21.50 cm^{-1}

5.31 (a) $E_{转动}=[l(l+1)+\frac{1}{4}m^2]\hbar^2/2I$,

(b) $E_{转动}=[l(l+1)-\frac{1}{6}m^2]\hbar^2/2I$

5.35 1.906×10^3 N·m^{-1}

5.37 5.162×10^2 N·m^{-1};0.1861 eV

第六章

6.1 3.686 eV

6.3 6.371 eV/分子

6.5 3×10^{15} Hz

6.9 6.934×10^5 kg·s^{-2};4.885×10^{15} s^{-1},6.026×10^{15} s^{-1}

6.11 4.560×10^{28} 原子·m^{-3};8.498×10^{28} 原子·m^{-3},
1.660×10^{28} 原子·m^{-3}

6.13 3.151 eV;4.445 eV

6.17 $m_i^*=\hbar/2a_i$ 和 $\partial^2x_i/\partial t^2=2Fa_i/\hbar^2$,式中 i 分别代表 x,y,z。

6.21 (a) $n\pi/2a$ (b) $\hbar^2/(2\beta a^2\cos ka)$

6.23 4.811×10^{-12} m

6.25 约为 10^6 中 1 个原子

6.27 3.63×10^{-14} s;1.39×10^6 m·s^{-1};1.98×10^7 m^{-1};
5.05×10^{-8} m

6.29 10 a

6.33 1.057×10^{-10} m^3·C^{-1};62.1°

6.35 1.66 μm

第七章

7.5 3.62×10^{-15} m；6.90×10^{-15} m；8.28×10^{-15} m

7.7 ^{28}Si，^{26}Si，^{30}Si

7.13 0.85 MeV；0.76 MeV，是

7.15 ^{7}Li：39.24 MeV，5.61 MeV·核子$^{-1}$；

^{16}O：127.62 MeV，7.98 MeV·核子$^{-1}$；

^{57}Fe：499.90 MeV，8.77 MeV·核子$^{-1}$；

^{176}Lu：1417.97 MeV，8.06 MeV·核子$^{-1}$

7.17 13(^{27}Al)；28(^{64}Ni)；36(^{82}Kr)；52(^{125}Te)；72(^{180}Hf)

7.19 5.062×10^{-3} amu

7.21 1.0078217 amu，2.014100 amu，15.99492 amu

7.27 2.16×10^{-15} m

7.29 3.62×10^{4} 粒子·s^{-1}

7.31 2.80×10^{-15} m

7.33 0.150 b

7.35 (a) ^{2}H：$(1s_{1/2})_p(1s_{1/2})_n$；^{3}H：$(1s_{1/2})_p(1s^2_{1/2})_n$

^{3}He：$(1s^2_{1/2})_p(1s_{1/2})_n$；^{4}He：$(1s^2_{1/2})_p(1s^2_{1/2})_n$；

^{12}C：$(1s^2_{1/2}\ 1p^4_{3/2})_p(1s^2_{1/2}\ 1p^4_{3/2})n$；

^{13}C：$(1s^2_{1/2}\ 1p^4_{3/2})_p(1s^2_{1/2}\ 1p^4_{3/2}\ 1p_{1/2})_n$

(b) 0 或 1；$\frac{1}{2}$；$\frac{1}{2}$；0；0；$\frac{1}{2}$

7.37 $A=50$，222 keV；$A=100$，74 keV；$A=150$，38.2 keV

第八章

8.1 (a) 7.86×10^{-18} s^{-1} (b) 5.27×10^{11} s^{-1}；(c) 112 年

(d) 1.32×10^{4} s^{-1}

8.9 28 mg　8.13 m_u

8.17 $Q_{\beta^+}=0.64$ MeV；$Q_{\beta^-}=0.565$ MeV；

$Q_{EC}=1.66$ MeV

8.19 18.63 keV

8.23 (a) $^{24}_{11}$Na (b) $^{30}_{15}$P (c) $^{32}_{15}$P (d) γ (e) $^{3}_{1}$H (f) $^{116}_{49}$In (g) $^{65}_{29}$Cu

(h) γ

8.27 $^{12}C(p,\gamma)^{13}N$; $^{12}C(d,\gamma)^{14}N$, $^{12}C(d,p)^{13}C$,
$^{12}C(d,n)^{13}N$, $^{12}C(d,\alpha)^{10}B$; $^{12}C(\alpha,\gamma)^{16}O$

8.29 (a) 27.98245 amu (b) 23.98676 amu
(c) 27.98192 amu (d) 24.98586 amu

8.31 (a) 1.535 MeV (b) 2.34 MeV

8.33 一条直线

8.35 (a) 1.74×10^{14} 原子 (b) 22 b

8.37 1.806×10^{-8}

8.39 2.77 cm

8.41 188 MeV

8.43 1.2×10^{-6} kg·s^{-1}; 2.6 年

8.45 ^{232}Th: 4.95 MeV; ^{238}Th: 6.11 MeV;
^{233}U: 5.85 MeV; ^{234}U: 5.26 MeV;
^{239}Pu: 6.45 MeV; ^{240}Pu: 5.41 MeV

8.47 7.28 MeV; 2.92×10^{13} W

8.49 1.28×10^{11} 年

第九章

9.1 (a) 3.7 (b) 5.26×10^{8}

9.3 (a) 2.53 keV (b) 2.85×10^{-18} m (c) $^{110}_{47}Ag$

9.5 静质量: 502 MeV, E_k: 680 MeV

9.7 7480 MeV

9.9 对于图 9-10: 1840 MeV;
对于图 9-11: 1810 MeV

9.15 (a) 0.511 MeV (b) 前向: 1.44 MeV, 后向: 0.58 MeV

9.17 (a) 8.3 GeV (b) 68 GeV

9.19 143.8 MeV

9.21 (a) $\mathscr{T}_\pi=1, \mathscr{T}_p=\frac{1}{2}, \mathscr{T}_\Lambda=0,\ \mathscr{T}_K=\frac{1}{2}$

(b) $\mathscr{T}_\pi=1, \mathscr{T}_p=\frac{1}{2}, \mathscr{T}_\Lambda=0, \mathscr{T}_\pi=1$

不能发生, 因为$\mathscr{T}$, $\mathscr{T}_z$ 和$\mathscr{S}$不守恒

9.23 (a) $p^+ + p^+ \to p^+ + \Lambda^0 + K^+$

$\mathscr{T}_z$:	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
$\mathscr{T}$:	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
$\mathscr{S}$:	0	0	0	−1	+1

$\mathscr{T}_z$、$\mathscr{T}$和$\mathscr{S}$都守恒.

9.25 $\mathscr{T}_z$、$\mathscr{T}$和$\mathscr{S}$守恒;2710 MeV

9.33 $\vec{\mathscr{E}}$保持不变;$\vec{\mathscr{B}}$变为$-\vec{\mathscr{B}}$.

第十章

10.1 0.206;1.014

10.3 3480 K

10.5 (b) $U=-\mu_B \mathscr{B} N \tanh(\mu_B \mathscr{B}/kT)$ (c) 当 $T\to 0$ 时 $Z\to 2$ $M\to -\mu_B^2 \mathscr{B} n/kT$;当 $T\to\infty$时,$Z\to\infty$,$M\to -\mu_B n$

10.9 $U=-\mu_B \mathscr{B} g\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)\coth\left(j+\frac{1}{2}\right)x-\frac{1}{2}\coth\frac{1}{2}x\right]$

10.11 $(E_1/E_2)^{1/2}e^{-(E_1-E_2)/kT}$ (a) 6.3×10^{-9} (b) 0.395 (c) 2.54

10.13 (a) $4.8\times10^3\,m\cdot s^{-1}$,$4.4\times10^3\,m\cdot s^{-1}$,$3.9\times10^3\,m\cdot s^{-1}$,

(b) $2.5\times10^3\,m\cdot s^{-1}$,$3.9\times10^3\,m\cdot s^{-1}$, $7.12\times10^3\,m\cdot s^{-1}$,$2\cdot25\times10^4\,m\cdot s^{-1}$

10.15 (a) $1.11\times10^3\,m\cdot s^{-1}$ (b) $5.16\times10^3\,m\cdot s^{-1}$ (c) $2.16\times10^3\,m\cdot s^{-1}$

10.17 (a) 0.166 (b) 0.163

10.23 (a) 42% (b) 8% (c) 43.8% (d) 6.2%

10.27 (a) 0% (b) 35% (c) 93%

10.31 (b) $\lambda=h/(2\,mkT)^{1/2}=1.81\times10^{-10}$ m

第十一章

11.1 (a) 8.1×10^3 J (b) 1.62×10^4 J

11.3 (a) 60 J (b) 70 J;放出 (c) $Q_{ad}=50$ J,$Q_{ab}=10$ J

11.7 (a) $Q=a(T_2-T_1)+b(T_2^2-T_1^2)+c\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$

(b) $C_{p\text{平均}}=a+b(T_2+T_1)-c/T_1T_2$

(c) $\Delta S=a\ln(T_2/T_1)+2b(T_2-T_1)-c/T_1T_2$

(d) $24.0\times10^3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $23.6\times10^3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

11.15 $S_{内}=-kN\left[\frac{\epsilon}{kT}\tanh(\epsilon/kT)-\ln 2\cosh(\epsilon/kT)\right]$;

$C_{V内}=kN\ln 2\cosh(\epsilon/kT)$

11.19 (b) $224.5\ \text{cal}\cdot\text{K}^{-1}$

11.21 (a) $T=(\partial H/\partial S)_p$, $V=(\partial H/\partial p)_S$

(b) $p=-(\partial F/\partial V)_T$, $S=-(\partial F/\partial T)_V$

(c) $V=(\partial G/\partial p)_T$, $S=-(\partial G/\partial T)_p$

11.23 p, T 和$(\partial H/\partial S)_p$是强度量，其余各量都是广延量。

11.27 $\Delta S=L/T=5.28\ \text{cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;

$H=L=1440\ \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$;

$\Delta U=\Delta H-p\Delta V=1440.05\ \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$

11.33 $3.49\times10^3\text{J}$; $3.49\times10^3\text{J}$; 0; 0; $11.6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

第十二章

12.1 $W=\text{N}RT\ln(V_2/V_1)-\text{N}^2(RTb-a)\left[\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right]+\cdots$;

1427.3 J

12.5 (a) $\kappa_T=1/p$ (b) $\kappa_T=V^2(V-\text{N}b)^2/\{\text{N}RTV^3-2\text{N}^2a(V-\text{N}b)^2\}$

12.7 (a) $p^{(\gamma-1)/\gamma}T=C$ (b) $TV^{\gamma-1}=C$

12.13 (b) $T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}$, $T_2=212\ \text{K}$, $T_3=88.5\ \text{K}$

(c) $3.25\times10^4\ \text{J}$

12.15 (b) $W_{12}=16.90\times10^5\ \text{J}$; $W_{23}=0$; $W_{31}=-13.02\times10^5\ \text{J}$;

$W_T=3.88\times10^5\ \text{J}$, $\Delta S_{12}=5.39\times10^3\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$,

$\Delta S_{23}=-5.39\times10^3\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$; $\Delta S_{31}=0$; $\Delta S_T=0$

12.17 $T=\Theta_r$, $l=0$:36.9%, $l=1$:43.2%;

$T=2\Theta_r$, $l=0$:30.2%, $l=1$:55.3%

12.19 1.2×10^6 个 H_2 分子，2.65×10^{21} 个 Cl_2 分子

第十三章

13.11 $2.20\,kT$

13.15 $E(\nu)=(8\pi\nu^2/c^3)kT$

13.27 2.09×10^{-7}

索 引

（按汉语拼音字母顺序排列）

A

锕系 actinium series 370

α粒子 alpha particle 369

α衰变 alpha decay 376

氨分子(NH_3) ammonia molecule 93

氨分子反转运动的波函数 wave functions for inversion motion of ammonia molecule 94

氨分子振动能级表 table of vibrational energy levels of NH_3 molecule 96

安德森,C.(Anderson, 1905～) 428

爱因斯坦,A. (Einstein, 1879～1955) 603

B

八重法 eightfold way 476

巴耳末,J. (Balmer, 1825～1898) 130

巴耳末公式 Balmer formula 128

靶[恩] barn 325

半导体 semiconductor 293

半金属 semimetal 295

半衰期 half-life 371

半值厚度 half-value thickness 56

饱和 saturation 330

贝特循环 Bethe cycle 410

本征函数 proper function 107
本征值 proper value 107
本质简并度 essential degeneracy 132
本质简并度表 table of essential degeneracy 131
苯分子 benzene molecule 237,238
冰 ice 264,265
β胡萝卜素分子 β-carotene molecule 257
β衰变 β decay 381
玻尔,N. (Bohr, 1885～1962) 130
玻尔公式 Bohr formula 24
玻尔磁子 Bohr magneton 148
玻尔半径 Bohr radius 126
玻耳兹曼,L. (Boltzmann, 1844～1906) 491,544
玻耳兹曼常数 Boltzmann constant 500
玻意耳定律 Boyle's law 524
玻意耳温度 Boyle temperature 582
玻恩,M. (Born, 1882～) 269
玻色,S. (Bose, 1894～) 597
玻色-爱因斯坦分布律 Bose-Einstein distribution law 596,598
玻色子 boson 596
玻色-爱因斯坦统计法 Bose-Einstein statistics 597
柏格曼系 Bergmann series 195
剥裂反应 Stripping reaction 392
波函数 wave function 59
波函数的归一化和正交性 normalization and orthogonality of wave functions 73,74
波函数的宇称 parity of wave function 137
波函数的杂化 hybridization of wave functions 229
不相容原理 exclusion principle 177,179
不可逆变化 irreversible transformation 530
不稳定粒子的衰变方式 decay modes of unstable particles 434
布喇开系 Brackett series 129

布喇格条件 Bragg condition 39
布喇格散射 Bragg scattering 285
布洛赫定理 Bloch's theorem 282
布里渊区 Brillouin zones 284,285
部分宏观截面 partial macroscopic cross section 394

C

CP 操作 CP operation 462
CPT 操作 CPT operation 464
查德威克,J. (Chadwick, 1891～) 398
场致电子发射 field electron emission 93
超荷 hypercharge 454
超精细分裂 hyperfine splitting 364
成对效应 pairing effect 323
成对能量 pairing energy 332
重叠积分 overlap integral 214
氚 tritium 410
穿透轨道 penetrating orbit 141
磁偶极矩 magnetic diople moment 323

D

大气压 atmosphere (atm) 523
达利兹图 Dalitz diagram 631
戴维孙,C. (Davisson, 1881～1958) 39
氮循环 nitrogen cycle 423
单色能量密度 monochromatic energy density 7
单(一)态 singlet 172
氘 deuterium 410
氘核 deutron 328,337
导体 conductor 293
导带 conduction band 277

德拜 debye (D) 224
德拜温度 Debye temperature 608
德拜温度表 table of Debye temperatures 608
德拜-谢乐花样 Debye-Scherrer pattern 38
德鲁德-洛仑兹理论 Drude-Lorentz theory 302
德布罗意,L. (de Broglie, 1892～) 36
德布罗意波长 de Broglie wavelength 36
第一代星体 first-generation star 416
第二代星体 second-generation star 416
狄特里西方程 Dieterici equation 583
电磁场 electromagnetic field 4
电磁辐射 electromagnetic radiation 4
电磁相互作用 electromagnetic interaction 4
电磁多普勒频移 electromagnetic Doppler shift 49,57
电导率 conductivity 301
电离能 ionization energy 84
电离室 ionization chamber 641
电离势 ionization potential 33
电离层 ionosphere 33
电荷守恒 conservation of charge 456
电荷反射 charge reflection 456
电荷共轭 charge conjugation 461
电荷交换碰撞 charge-exchange collision 206,221
电偶极子 electric dipole 6
电偶极矩 electric dipole moment 6
电偶极跃迁 electric dipole transition 104
电偶极跃迁选择定则 selection rule for electric dipole transition 104
电四极矩 electric quadrupole moment 324
电容率 electrical permittivity 314
电子 electron 424
电子俘获 electron capture 382
电子气 electron gas 590

电子偶产生 electron pair production 431
电子偶湮没 electron pair annihilation 429
电子-正电子偶 electron-positron pair 34
电子自旋 electron spin 130
电子态符号表 table of electronic states 154
电阻率 resistivity 302
点阵动量 lattice momentum 286
点阵振动 lattice vibration 270
等离子体 plasma 409
等熵变化 isentropic transformation 536
等温变化 isothermal transformation 535
等温体积弹性模量 isothermal bulk modulus 551
等效电子项的表 table of terms of equivalent electrons 187
等压变化 isobaric transformation 534
等容变化 isochoric transformation 533
丁二烯分子 butadiene molecule 234
定态 stationary state 23,101
定压热容 heat capacity at constant pressure 534,569
定容热容 heat capacity at constant volume 533,569
定容气体温度计 constant-volume gas thermometer 559
动量守恒 conservation of momentum 454
独立粒子模型 independent particle model 168
独立粒子壳模型 independent particle shell model 353
杜隆-珀替定律 Dulong-Petit law 608
多重态(项) multiplet 186,450
多重性 multiplicity 186,175
多极跃迁 multipole transition 359
对应原理 correspondence principle 135
对易子 commutator 119

E

厄密多项式 hermite polynomial 115

厄密算符 hermitian operator 107
俄歇效应 Auger effect 200
二维势箱 two-dimensional potential box 114
二氧化碳分子 carbon dioxide molecule 246

F

F 心 F-center 309
发光 luminescence 309
发射光谱 emission spectrum 23
范德瓦耳斯常数 van der Waals constants 568,569
范德瓦耳斯物态方程 van der Waals equation of state 582
范德瓦耳斯力 van der Waals force 569
范德瓦耳斯常数表 table of van der Waals constants 569
反键和成键波函数 antibonding and bonding wave function 211
反粒子 antiparticle 427
反质子 antiproton 433
反中微子 antineutrino 358
反斯托克斯线 antistokes line 248
放射系 radioactive series 370
放射性强度 activity 372
费密,E. (Fermi, 1901～1954) 385,587
费密能 Fermi energy 279
费密能表 table of Fermi energy 280,592
费密温度 Femi temperature 592,589
费密温度表 tabbe of Fermi temperature 592
费密速度 Fermi velocity 305
费密子 Fermion 587
非束缚态 unbound state 124
非弹性碰撞 inelastic collision 28
非弹性散射 inelastic scattering 393
分波 partial wave 341
分布几率 probability of distribution 488

分子波函数 molecular wave function 218
分子轨函数 molecular orbital (MO) 209
分子中的电子跃迁 electronic transitions in molecule 250
分子转动 molecular rotation 239
分子固体 molecular solid 264
分子振动 molecular vibration 242
分子 molecule 205
辐射俘获 radiative capture 34
辐射跃迁几率 radiative transition probability 359
辐射通量密度 radiation emittance 11
复核 compound nucleus 392
负绝对温度 negative absolute temperature 544
夫兰克,J. (Franck, 1882～) 29,253
夫兰克-康登原理 Franck-Condon principle 253

G

γ射线 gamma ray 359,370
盖耳曼,M. (Gell-mann, 1929～) 476
钙的能级 energy levels of calcium 196
盖革-弥勒计数器 Geiger-Müller counter 642
感应发射跃迁几率 induced emission transition probability 602
感应辐射跃迁 induced radiative transition 602
革末,L. (Germer, 1896～) 39
功 work 522
功函数 work function 13,280,595
功函数值表 table of values of work function 595
共价键 covalent bond 223
共价固体 covalent solid 261
共轭分子 conjugated molecule 234
共振 resonance 23,396,425,467
共振吸收 resonance absorption 49
固体中的辐射跃迁 radiative transition in solid 306

固体中的X射线发射 X-ray emission in solids 307
固体的热容 heat capacity of solids 605
光电效应 photoelectric effect 12
光抽运 optical pumping 605
光致裂变 photofission 401
光致核反应 photonuclear reaction 34
光致电离 photoionization 33
光子 photon 424,426
光子的自旋 spin of photon 426
光致裂变阈能表 table of threshold energies for photofission 402
光子气 photon gas 599
归一化条件 normalization condition 62
规范变换 gauge transformation 456
轨道波函数 orbital wave function 170
轨道磁偶极矩 orbital magnetic dipole moment 147
广延量 extensive quantity 554

H

哈密顿函数 Hamiltonian 107
亥姆霍兹自由能 Helmholtz free energy 558
氦II helium II 611
氦的能级 energy levels of helium 174
氦燃烧 helium burning 415
海森伯,W.(Heisenberg, 1901～) 42
海森伯测不准原理 Heisenberg uncertainty principle 42,43
焓 enthalpy 534
含时薛定谔方程 time-dependent schrödinger equation 99
行列式波函数 determinantal wave function 179
核角动量 nuclear angular momentum 322
核结合能 nuclear binding energy 328
核回磁比 nuclear gyromagnetic ratio 324
核相互作用 nuclear interaction 317,334

核磁偶极矩 nuclear magnetic dipole moment 355
核磁子 nuclear magneton 323
核半径 nuclear radius 321
核反应 nuclear reaction 391
核反应的Q值 Q of a nuclear reaction 393
核反应堆 nuclear reactor 407
核自旋 nuclear spin 322
核子 nucleon 316
核素 nuclide 317
核受激振动态 nuclear excited vibrational state 358
核运动能量改正表 table of energy correction for nuclear motion 127
核素性质表 table of properties of nuclides 326
核子同量异位素 nucleon isobar 477
赫兹,G. (Hertz, 1887～) 29
赫兹,H. (Hertz, 1857～1894) 11
黑体辐射 blackbody radiation 6
洪德定则 Hund's rules 183,187
宏观截面 macroscopic cross section 35
宏观散射截面 macroscopic scattering cross section 305
红巨星 red giant 416
化学能 chemical energy 525
回磁比 gyromagnetic ratio 150
火花室 spark chamber 646
幻数 magic number 348
霍耳效应 Hall effect 315

J

j-j 耦合 j-j coupling 177
吉布斯,J. (Gibbs, 1839～1903) 491
吉布斯自由能 Gibbs free energy 553
几率密度 probability density 59,61
集体转动 collective rotation 357

集体振动 collective vibration 358
集体激发 collective excitation 357
激光器 laser 603
激发能 excitation energy 29
基态 ground state 23
基本粒子 elementary or fundamental particle 424
基本粒子表 table of fundamental particles 426
甲烷分子 methane molecule 230
价带 valence band 277
价电子 valence electron 192
简并(度) degeneracy 75
简正振动 normal mode of vibration 246
减速剂 modulator 407
角波函数 angular wave function 135
角波函数表 table of angular wave functions 136,137
角动量态符号表 table of designations of angular momentum states 131
角动量守恒 conservation of angular momentum 455
角动量的量子化 quantization of angular momentum 130
交换简并性 exchange degeneracy 170
交换积分 exchange integral 177
焦耳效应 Joule effect 304
截面 cross section 394
接触电势差 contact potential difference 596
结合能 binding energy 84
介原子 mesic atom 464
介子 meson 425
介子和重子的奇异数表 table of strangeness of mesons and baryons 450
介子和重子的超荷和同位旋表 table of hypercharge and isotopic spin of mesons and baryons 450
金属 metal 266,293
金刚石 diamond 261
紧束缚近似 tight-binding approximation 291

晶体点阵 crystal lattice 260
经典转折点 classical turning point 83
精细结构 fine structure 175
精细结构常数 fine structure constant 146
径向薛定谔方程 radial schrödinger equation144
径向波函数 radial wave function 139
径向波函数表 table of radial wave function 139
静能 rest energy 624
镜象核 mirror nuclei 333
居里 curie (Ci) 372
居里,P. (Curie, 1859～1906) 372
居里,M. (Curie, 1867～1934) 372
巨配分函数 grand partition function 562
矩阵元 matrix element 112
聚变 fusion 408
聚变反应堆 fusion reactor 409
绝对温度 absolute temperature 500
绝缘体 insulator 293
绝热变化 adiabatic transformation 535
绝热压缩系数 adiabatic compressibility 583
绝热去磁 adiabatic demagnetization 548

K

K介子 kaon 436,438
卡诺循环 Carnot cycle 547
卡诺定理 Carnot's theorem 548
卡 c alorie 525
开氏度 degree Kelvin 500
康普顿,A. H. (Compton, 1892～1962) 15
康普顿效应 Compton effect 15
康普顿波长 Compton wave length 16
康登,E. (Condon, 1902～) 253

壳层模型 shell model 348
可逆变化 reversible transformation 529
克拉珀龙方程 Clapeyron's equation 554
克莱因-戈登方程 Klein-Gordon equation 166
克利奇菲耳德循环 Critchfield cycle 411
空穴 hole 289
空间量子化 space quantization 132
库仑激发 Coulomb excitation 30,359
库仑积分 Coulomb integral 177
库仑散射 Coulomb scattering 344,345
库仑散射截面 Coulomb scattering cross section 344
夸克 guark 474
扩散 diffusion 537

L

LS 耦合 L-S coupling 184
拉格朗日未定乘子 Lagrange undetermined mutipliers 497,635
兰姆移位 Lamb shift 159
喇曼,C. V. (Raman, 1888～) 247
喇曼效应 Raman effect 247
喇曼散射 Raman scattering 247
赖曼系 Lyman series 129
朗德因子 Landé factor 159
朗之万公式 Langevin's formula 504
劳厄斑花样 Laue spot pattern 39
勒让德多项式 Legendre polynomial 162
冷却剂 coolant 407
离子 ion 121
离子键 ionic bond 223
离子晶体 ionic crystal 262
离解 dissociation 32
离解能 dissociation energy 84,227,243

理想气体的熵 entropy of an ideal gas 539
理想气体中分子能量分布的麦克斯韦公式 Maxwell's formula for the energy distribution of the molecules in an ideal gas 509
理想气体的物态方程 equation of state of an ideal gas 557,558
理想单原子气体的配分函数 partition function of an ideal monatomic gas 508
理查孙-德西曼方程 Richardson-Dushman equation 595
理德伯常数 Rydberg constant 123
理德伯常数表 table of Rydberg constants 125
粒子数守恒 conservation of the number of particles 70
粒子衰变方式表 table of particle decay modes 436
李政道, T. D. (Lee, 1926～) 458
立方势箱中的能级和简并度表 table of energy levels and degeneracies in a cubical potential box 76
裂变材料性质表 table of properties of fissionable materials 404
裂变 fission 330,401
连续和分立谱 continuous and discrete spectrum 83,84
连续能谱 continuous energy spectrum 26
链式反应 chain reaction 407
量子算符表 table of quantum operators 109
量子力学原理 principles of quantum mechanics 109
磷光 phosphorescence 310
零点压强 zero-point pressure 612
零点能 zero-point energy 73
零点振动能 zero-point vibrational energy 243,225
洛伦兹变换 Lorentz transformation 623
罗素-桑德斯耦合 Russell-Saunders coupling 185
氯化氢分子 hydrogen chloride molecule 242,245,246
氯化钠分子 Sodium chloride molecule 223
卢瑟福, E. (Rutherford, 1871～1937) 347
螺旋性 helicity 428

M

马提生定则 Mathiessen's rule 306
马德隆常数 Madelung constant 269
漫线系 diffuse series 195
麦克斯韦, J. C. (Maxwell, 1831～1879) 491
麦克斯韦关系式 Maxwell relation 554
麦克斯韦-玻耳兹曼分布 Maxwell-Boltzmann distribution 495,501
μ 子素 muonium 482
摩尔相变热 molar heat of change of phase 554
莫尔斯势 Morse potential 225
莫塞莱, H. G. (Moseley, 1887～1915) 204
穆斯堡尔, R. L. (Mössbauer, 1929～) 50
穆斯堡尔效应 Mössbauer effect 50

N

n 型半导体 n-type semiconductor 298
钠的精细结构 fine structure of sodium 195
内能 internal energy 521
内动能 internal kinetic energy 521
内势能 internal potential energy 521
内禀导电性 intrinsic conductivity 297
内禀几率 intrinsic probability 494
内曼, Y. (Ne'eman, 1925～) 476
能带 energy band 275,276
能量滤器 energy filter 40
能级宽度 width of energy levels 48
能量均分 equipartition of energy 578,579
能量均分原理 principle of equipartition of energy 578,579
能量守恒 conservation of energy 456
能量的量子化 quantization of energy 72
能隙表 table of energy gaps 297

O

偶 gerade or even 216
偶的产生 pair production 34
欧姆定律 Ohm's law 302
Ω^- 实验 omega-minus experiment 478

P

p-n 结 p-n junction 298
p 型半导体 p-type semiconductor 298
p-V 图 p-V diagram 532
π 介子 pion 424,437
π 键 π-bond 232
泡利, W. (Pauli, 1900～1958) 197
泡利自旋顺磁性 Pauli's spin paramagnetism 280
泡利不相容原理 Pauli's exclusion principle 197
帕邢系 Paschen series 129
帕芬德系 Pfund series 129
配分函数 partition function 495
碰撞参量 impact parameter 341
膨胀比 expansion ratio 524
铍的能级 energy levels of beryllium 197
平衡配分 equilibrium partition 496
平均速度 average velocity 513
平均寿命 average lifetime 105
普朗克, M. (Planck, 1858～1947) 7
普朗克辐射定律 Planck's radiation law 9

Q

Q 方程 Q-equation 629
奇 ungerade 或 odd 216
奇异数 strangeness 453

奇异数守恒 conservation of strangeness 453
期望值 expectation value 110
气泡室 bubble chamber 646
气体常数 gas constant 509
气体温度计 gas thermometer 559
气体简并 gas degeneration 611
汽化热 heat of vaporization 553
切伦科夫计数器 Cerenkov counter 644
氢分子 hydrogen molecule 219,218
氢分子离子 hydrogen molecule ion 206
氢线系 hydrogen series 129
氢原子 hydrogen atom 122
氢的能级 energy levels of hydrogen 125
氢的径向波函数 radial wave functions of hydrogen 139
氢的光谱 spectrum of hydrogen 128
氢键固体 hydrogen-bond solids 263
轻子 lepton 425
轻子量子数 lepton quantum number 448
轻子守恒 conservation of leptons 448
强度量 intensive quantity 554
强子 hadron 450
强相互作用 strong interaction 317
球谐函数 spherical harmonics 136
全同粒子 identical particles 491,586
缺陷 imperfection 267,304
群速度 group velocity 632

R

热 heat 522
热电子常数表 table of values of thermionic constant 595
热电子发射 thermionic emission 595
热中子 thermal neutrons 40

热力学 thermodynamics 520
热力学面 thermodynamic surface 529
热力学第零定律 zeroth law of thermodynamics 505
热力学第一定律 first law of thermodynamics 525
热力学第二定律 second law of thermodynamics 535
热力学温度 thermodynamic temperature 560
热机效率 efficiency of a thermal engine 548
热平衡 thermal equilibrium 504
热容比 heat capacity ratio 570
热容比表 table of ratios of heat capacities 583
韧致辐射 bremsstrahlung 5
刃型位错 edge dislocation 267
熔解热 heat of fusion 553
瑞利-吉恩斯辐射定律 Rayleigh-Jeans radiation law 53,616
锐线系 sharp series 194
弱玻色子 weak boson 476
弱相互作用 weak interaction 388

S

s 散射 s-scattering 344
萨库尔-台特洛德方程 Sackur-Tetrode equation 539
塞曼，P. (Zeeman, 1865～1943) 147
塞曼效应 Zeeman effect 147
算符 operator 106
散射 scattering 393
散射幅 scattering amplitude 340
色心 color center 309
斯忒潘，J. (Stefan, 1835～1893) 11
斯忒潘-玻耳兹曼定律 Stefan-Boltzman law 11
斯特令公式 Stirling's formula 496,635
斯托克斯线 Stokes line 248
斯莱脱，J. C. (Slater, 1900～) 191

闪烁计数器 scintillation counter 638
闪烁能谱计 scintillation spectrometer 639
熵 entropy 535
射程 range 419
声速 sound velocity 606
声频支 acoustical branch 272
声子 phonon 273
声子气 phonon gas 607
剩余电阻率 residual resistivity 306
剩余相互作用 residual interaction 353
实 core 或 kernel 192
实验室参照系 laboratory or L-frame of reference 31
实在气体的巨配分函数 grand partition function for a real gas 562
石墨 graphite 266,267
势垒 potential barrier 88
势垒穿透 barrier penetration 88
势箱 potential box 70
势阶 potential step 65
势壁 potential wall 68
势阱 potential well 81
施密特线 Schmidt line 356
施主 donor 298
史特恩-革拉赫实验 Stern-Gerlach experiment 150
弛豫时间 relaxation time 302
时间反转 time reversal 463
时间平移 time translation 455
寿命 lifetime 48
受激发射 stimulated emission 105
受激态 excited state 23
受主 acceptor 298
输运现象 transport phenomena 537
束缚态 bound state 124

衰变几率 decay probability 373
双重态(线) doublet 157
双原子分子的电偶极矩表 table of electric dipole moments of diatomic molecules 224
双原子分子的键长 bond lengths of diatomic molecules 224
双原子分子的离解能表 table of dissociation energy of diatomic molecules 224
双原子分子的转动和振动常数表 table of rotational and vibrational constants for diatomic molecules 240
σ 键 σ-bond 232
速度选择器 velocity selector 512
水分子 water molecule 227
水分子的振动能级 vibrational energy levels in water molecule 248

T

态几率 state probability 587
碳的能级 energy levels of carbon 188,189
碳循环 carbon cycle 410
弹性散射 elastic scattering 393
汤川, H. (Yukawa, 1907～) 335
汤川势 Yukawa potential 335
汤姆孙, G. P. (Thomson, 1892～) 37
特征X射线 characteristic X-ray 197
体胀系数 coefficient of cubical expansion 551
体积弹性模量 bulk modulus 311
填隙原子 interstitial atom 267
同步加速辐射 synchrotron radiation 5
同核分子 homonuclear molecule 216
同核双原子分子的电子组态表 table of electronic configurations of homonuclear diatomic molecules 221
统计平衡 statistical equilibrium 489
同量异位素 isobar 317,319

同位素 isotope 319
同位旋 isotopic spin 或 isobaric spin 或 isospin 450
同位旋守恒 conservation of isotopic spin 449
同位旋转动 isotopic spin rotation 456
同位旋空间 isotopic spin space 160
同质异能素 isomer 362
同质异能跃迁 isomeric transition 362
同质异能区 island of isomerism 362
同中子异荷素 isotone 319
钍系 thorium series 370
蜕变常数 disintegration constant 371

W

W 粒子 W-particle 424
外策克结合能公式 Weiszöcker formula for nuclear binding 332
外功 external work 526
微分截面 differential cross section 341
维恩，W. (Wien, 1864～1928) 10
维恩位移律 Wien's displacement law 10
维里系数 virial coefficients 561
微波激射器 maser 603
温度 temperature 499
温度计 thermometer 559
温度的测量 measurement of temperature 559
稳定的和长寿命的核素数目表 table of number of stable and long-lived nuclides 354
吴健雄 (C. S. Wu, 1913～) 459
误差函数 error function 516
误差函数表 table of values of error functions 517
物态方程 equation of state 528
物质场 matter field 36
物质场振幅 matter field amplitude 59

无质量的玻色子 massless boson 425

Y

X

X 射线谱 X-ray spectrum 22
X 射线衍射 X-ray diffraction 39
吸收限 absorption edge 199
吸收谱 absorption spectrum 23
系统的物态方程 equation of state of the system 558
陷阱 trap 310
线状谱 line spectrum 128
线性吸收系数 linear absorption coefficient 35
项 term 185
相变 change of phase 553
相对丰度 relative abundance 412
相对论性薛定谔方程 relativistic Schrödinger equation 166
相对论性能量修正 relativistic energy correction 145
相干或瑞利散射 coherent or Rayleigh scattering 247
相空间 phase space 46
相速度 phase velocity 41
相移 phase shift 87
泻流 effusion 511
协同产生 associated production 453
谐振子 harmonic oscillator 78
谐振子波函数表 table of wave functions of harmonic oscillator 80
选择定则 selection rule 104
虚光子 virtual photon 476
虚粒子 virtual particle 475
薛定谔，E. (Schrödinger, 1887～1961) 62
薛定谔方程 Schrödinger equation 62
循环 cycle 527
循环变化 cyclic transformation 527

Y

亚稳态 metastable state 134
压强 pressure 523
湮没 annihilation 429,430
杨振宁 (C. N. Yang, 1922～) 458
氧的能级 oxygen energy levels 190
乙炔分子 acetylene molecule 233,234
乙烷分子 ethane molecule 230
乙烯分子 ethylene molecule 232
异核分子 heteronuclear molecule 222
引力子 graviton 424
宇称 parity 96,97,325,457
宇称操作 parity operation 462
宇称守恒 conservation of parity 458
宇称不守恒 nonconservation of parity 459,460
宇宙线 cosmic ray 441
阈能 threshold energy 442
阈动能 threshold kinetic energy 30
元素的电离能 ionization energy of the elements 178
原子质量 atomic mass 230
原子质量单位 atomic mass unit 230
原子序数 atomic number 121
原子的电子组态表 table of electronic configuration of atoms 182
原子核的统一模型 unified model of the nucleus 354
原子光电效应 atomic photoelectric effect 33
原子轨函数的线性组合 (LCAO) linear combination of atomic orbitals 209
铀系 uranium series 370
铀系表 table of the uranium series 372
有效质量 effective mass 288
有效质量表 table of effective mass 289

跃迁几率 transition probability 48,103
云室 cloud chamber 645

Z

杂质 impurity 267
噪声 noise 605
曾纳效应 Zener effect 288
照相乳胶 photographic emulsion 647
折合质量 reduced mass 124
振动-转动相互作用 vibration-rotation interaction 245
振动-转动跃迁 vibration-rotation transition 244
振动的特征温度 characteristic temperature for vibration 575
振动的特征温度表 table of characteristic temperature for vibration 574
正比计数器 proportional counter 641
正电子 positron 34,382,424
正交 orthogonal 107
正氦 orthohelium 174
正氢 orthohydrogen 254
质量数 mass number 121
质量亏损 mass defect 420
质心参照系 center of mass frame of reference or C-frame of reference 31
质心速度 velocity of center of mass 31
质子 proton 424
质子-反质子湮没 proton-antiproton annihilation 430
质子-质子循环 proton-proton cycle 411
中子 neutron 424
中子的发现 discovery of neutron 397
中子俘获 neutron capture 393
中子探测器 neutron detector 643
中子衍射 neutron diffraction 40
中子-质子散射 neutron-proton scattering 339

中微子 neutrino 424,385
中微子探测实验 neutrino detection experiment 388
重核裂变能力表 table of fissionability of heavy nuclei 402
重子 baryon 425
重子量子数 baryon quantum number 449
重子守恒 conservation of baryons 449
仲氦 parahelium 174
仲氢 parahydrogen 254
轴矢量和极矢量 axial and polar vector 457
主线系 principal series 194
主序列星 main sequence star 416
转动的动能 kinetic energy of rotation 240
转动的特征温度 characteristic temperature for rotation 572
转动的特征温度表 table of characteristic temperature for rotation 574
自发辐射跃迁 spontaneous radiative transition 602
自发跃迁几率 spontaneous transition probability 602
自发发射 spontaneous emission 105
自发裂变 spontaneous fission 403
自发衰变 spontaneous decay 434
子核 daughter nucleus 370
自旋波函数 spin wave function 142
自旋角动量 spin angular momentum 150
自旋磁偶极矩 spin magnetic dipole moment 150
自旋-轨道相互作用 spin-orbit interaction 155,349
自旋回磁比 spin gyromagnetic ratio 324
自洽场 self-consistent field 489
自由度 degree of freedom 378,379
自由膨胀 free expansion 539
自由电子模型 free electron model 277
总内能 total internal energy 521
总宏观截面 total macroscopic cross section 394
总散射截面 total scattering cross section 343

组态 configuration 177
最大重叠原理 principle of maximum overlap 227
重可几配分 most probable partition 496
最可几速度 most probable velocity 512
最可几能量 most probable energy 512

基 本 常 数 表

常　　数	符　　号	值
光　　速	c	$2.9979\times10^{8}\mathrm{m\cdot s^{-1}}$
基本电荷	e	$1.6021\times10^{-19}\mathrm{C}$
电子的静质量	m_e	$9.1091\times10^{-31}\mathrm{kg}$
质子的静质量	m_p	$1.6725\times10^{-27}\mathrm{kg}$
中子的静质量	m_n	$1.6748\times10^{-27}\mathrm{kg}$
普朗克常数	h	$6.6256\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}$
	$\hbar=h/2\pi$	$1.0545\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}$
电子的荷质比	e/m_e	$1.7588\times10^{11}\mathrm{kg^{-1}\cdot C}$
量子电荷比	h/e	$4.1356\times10^{-15}\mathrm{J\cdot s\cdot C^{-1}}$
玻尔半径	a_0	$5.2917\times10^{-11}\mathrm{m}$
康普顿波长：		
电子的	$\lambda_{C,e}$	$2.4262\times10^{-12}\mathrm{m}$
质子的	$\lambda_{C,p}$	$1.3214\times10^{-15}\mathrm{m}$
里德伯常数	R	$1.0974\times10^{7}\mathrm{m^{-1}}$
玻尔磁子	μ_B	$9.2732\times10^{-24}\mathrm{J\cdot T^{-1}}$
阿伏伽德罗数	N_A	$6.0225\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}}$
玻耳兹曼常数	k	$1.3805\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}$
气体常数	R	$8.3143\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$
理想气体正常体积 (STP)	V_0	$2.2414\times10^{-2}\mathrm{m^3mol^{-1}}$
法拉第常数	F	$9.6487\times10^{4}\mathrm{C\cdot mol^{-1}}$
库仑常数	K_e	$8.9874\times10^{9}\mathrm{N\cdot m^2\cdot C^{-2}}$
真空电容率	ϵ_0	$8.8544\times10^{-12}\mathrm{N^{-1}\cdot m^{-2}C^2}$
磁常数	K_m	$1.0000\times10^{-7}\mathrm{m\cdot kg\cdot C^{-2}}$
真空磁导率	μ_0	$1.3566\times10^{-6}\mathrm{m\cdot kg\cdot C^{-2}}$
引力常数	γ	$6.670\times10^{-11}\mathrm{N\cdot m^2\cdot kg^{-2}}$
在海平面和赤道处的重力加速度	g	$9.7805\mathrm{m\cdot s^{-2}}$