

理论物理基础



VERSION 1.01

开篇说明

2024 年，北京大学物理学院准备对所谓的四大力学（理论力学、电动力学、热力学统计物理、量子力学）课程进行改革。改革的初始设定是希望在相继的两个学期中的两门课程中能够基本涵盖原先在 4 门课程中的最核心内容。本人受学院的委托，开始考虑如何将这四门课程的内容，按照一个合理的顺序纳入到两门课程之中。这两门课程就命名为理论物理基础 I 和理论物理基础 II，前者涵盖了理论力学和电动力学—或者可以称为经典物理部分；后者则涵盖热力学统计物理和量子力学。

多年来，作者一直在尝试将理论物理课程协调统一的工作。主要是在我们处理的具体物理问题中，往往不会是仅仅涉及某一门单独课程的内容，而是一个比较综合的物理问题。因此，有必要在课程的讲述过程中，就让学生意识到这一点。这样他们才能在将来遇到具体的问题时不会感到茫然。也正是基于这样的理念，本人多年来也尝试讲授了多门的理论物理课程，也是希望能够传递“万物一理”的理念。因此，这次的课程调整也促使我将以往教学中的这些内容整合在一起。

很显然，这个教学计划的调整将涉及到很多的方面：首先一个关键的问题是，哪些内容是属于最核心的内容；其次的问题还有哪些内容又是属于辅助和加深理解的内容？这两个问题显然都是仁者见仁、智者见智的问题。不同的教师会给出不同的回答。不仅如此，即使是完全确立了具体的内容归属，紧接着就涉及到如何将这些内容合理地、以最简洁的方式安排在相应的课程之中的问题：这并不容易，因为理论物理基础课程的总课时只有原先四大力学课程的一半。与此同时，课程还需要向前兼顾普通物理内容的改革—其课时也明显地缩减，这使得原先四大力学中不必讲述的很多基础内容（比如热力学的内容）需要进行阐述—以及向后衔接到底后续的进一步四大力学单独课程。因此，目前大家看到的这个版本的讲义，就是在经历了上述考虑之后我所给出的一个初步版本。显然，讲义的内容以及具体的安排还要随着课程的不断滚动进行而进一步调整，因此在其基本成型之前，恳请读者勿将其外传到校园网之外，以免造成不良影响。

我将四大力学的基础内容分为了两大部分：理论物理基础 I 中的经典物理部分（涵盖理论力学和经典电动力学）和理论物理基础 II 中的量子物理部分（涵盖统计物理和量子力学初步）。它们将分别讲述近代理论物理中最重要的两个理论框架—狭义相对论和量子力学。讲义的内容很大程度上取材于本人以往教授过的多门课程的讲义或教材—这主要指理论力学、电动力学、热力学统计物理；量子力学部分的内容则参考了我与清华大学材料学院韦丹教授的合著的《量子物理与量子场论》的相关部分。但为了使得整个讲义可读性，我尽可能地加上了交互的引用，以使得整个讲义更有整体性。虽然如此，讲义的撰写时间是比较紧迫的、因此难免有考虑不周之处，欢迎大家批评指正。

最后，我要感谢北京大学物理学院各个系所的老师，特别是从事四大力学教学小组的各位老师：许富荣、冯旭、赵鹏巍、邵立晶、陈弦、孟策、朱守华、刘佳、刘克新、檀时钠、宋慧超、李定平、黄华卿、杨志成、朱世琳、陈斌、曹庆宏、王垡、李新征等。在与他们的多次讨论中，我获得了不少有益的启示。本讲义的第一部分首先是孟策老师作为参考在 2024 年秋季学期使用；第二部分则由我本人在 2025 年春季学期使用。最后，当然要感谢使用本讲义的北京大学物理学院的同学们，他们指出了不少讲义中的疏漏之处，这些我在后续会持续更新。

刘川，二零二五年二月于帝都



目 录

第一章	概论	1
1	广义的力学体系、约束与广义坐标	4
2	虚功原理和达朗伯原理	7
第一部 经典物理部分		
分析力学与经典电动力学		10
第二章	力学体系的作用量与运动方程	11
3	狭义相对论的时空观	12
4	最小作用量原理	16
4.1	最小作用量原理	16
4.2	力学体系的运动方程	18
5	相对论性自由粒子的作用量	20
6	粒子与外场的相互作用	23
7	非相对论极限	26
8	对称性与守恒律	28
8.1	时间平移与能量守恒	29
8.2	空间平移与动量守恒	29
8.3	空间转动与角动量守恒	30
8.4	尺度变换	31
8.5	分立对称性	32
9	哈密顿力学概要	33
9.1	哈密顿正则方程	33
9.2	刘维尔定理	36
9.3	泊松括号	37

第三章	分析力学的三类典型的应用	40
10	中心力场与开普勒问题	40
10.1	两体中心力场问题的简化	40
10.2	开普勒问题	42
10.3	有心势中的散射问题	44
11	刚体的运动规律	47
11.1	刚体的平动与转动	48
11.2	刚体的转动惯量与动能	52
11.3	刚体转动的动力学方程	54
12	多自由度系统的简谐振动	55
12.1	动能和势能的对角化与多自由度系统小振动的解	56
12.2	多自由度系统小振动的初值问题求解	57
12.3	具体的例子	60
12.4	非谐效应	62
第四章	连续介质力学	65
13	一维振动与波	65
13.1	一维弦上的波	66
13.2	弦上的波与能量守恒	68
13.3	边条件：波的反射与透射	69
13.4	驻波：伯努利解	72
14	晶格谐振与三维连续介质力学	73
14.1	晶格谐振理论简述	73
14.2	从晶格谐振理论到连续弹性理论	76
第五章	电磁场与麦克斯韦方程	79
15	协变形式和三维形式的麦克斯韦方程	80
15.1	协变形式的麦克斯韦方程	80
15.2	三维形式的麦克斯韦方程与电磁单位制	81
15.3	国际制中的真空麦克斯韦方程	85
16	麦克斯韦方程的对称性	86
17	介质中的麦克斯韦方程	88
17.1	线性介质中的麦克斯韦方程组	88

17.2	各种介质的简单介绍	90
17.3	介质边界处的边界条件	93
18	电磁规律中的守恒律	94
第六章	静态电场与磁场	98
19	静电势、静磁势与泊松方程	99
20	导体组与电流圈组的能量：电容与电感	100
21	唯一性定理与静电镜像法	103
22	泊松方程的分离变量解法	106
22.1	直角坐标中的拉普拉斯方程的解：指数函数或三角函数	106
22.2	柱坐标中的拉普拉斯方程的解：贝塞尔函数	107
22.3	球坐标中的拉普拉斯方程的解：球谐函数	108
22.4	球坐标中的例子	109
23	静电边值问题的数值解法	111
23.1	简单的网格法	112
23.2	有限元方法	114
24	静电与静磁多极展开	116
第七章	电磁波的传播	121
25	均匀平面电磁波的基本性质	121
26	电磁波在介质表面的折射与反射	124
27	电磁波在导电介质中的传播	128
28	介质色散的经典模型	130
29	波包在色散介质中的传播：群速度	133
30	波导与谐振腔	135
30.1	麦克斯韦方程按照横向和纵向的分离	135
30.2	金属波导	137
30.3	谐振腔	139
30.4	介质波导与光纤	139
第八章	电磁波的辐射	141
31	推迟格林函数与李纳一维谢尔势	141
32	谐振电荷和电流分布的电磁辐射	147

33	电偶极、磁偶极和电四极辐射	149
33.1	电偶极辐射	149
33.2	磁偶极辐射	151
33.3	电四极辐射	152
34	拉摩公式与汤姆孙散射	153
35	相对论性加速电荷的辐射	155
36	切伦可夫辐射	157
37	辐射阻尼	159

第二部 量子物理部分

统计物理与量子力学	161
------------------	-----

第九章	热力学基本规律的简介	162
38	热力学体系及平衡态的描写	163
39	热力学过程和功	164
40	热力学第一定律、第二定律和熵	166
40.1	理想气体及其卡诺循环	167
40.2	热力学第二定律和熵	169
40.3	卡诺定理和绝对热力学温标	171
40.4	克劳修斯不等式和熵	172
40.5	熵增加原理	174
41	热力学基本微分方程和均匀系的热力学关系	174
42	相变及多元系的热力学	179
42.1	平衡判据与单元复相系的相平衡条件	179
42.2	相图和克拉珀龙方程	181
42.3	多元均匀系的热力学基本方程	183
42.4	多元系的复相平衡及相律	185
42.5	化学反应	186

第十章	统计系综	189
------------	-------------	-----

43	经典系综理论的基本概念	190
44	量子统计与经典统计	193
44.1	量子力学对系统的描述及其对统计的影响	193

44.2	量子统计向经典统计的过渡	197
45	三种基本系综与热力学公式	198
45.1	微正则系综	198
45.2	正则系综与巨正则系综	201
45.3	热力学公式	203
46	近独立子系的统计分布	205
第十一章 统计物理的具体应用		210
47	经典理想气体	210
47.1	单原子分子理想气体	210
47.2	双原子分子理想气体及其热容量	212
47.3	混合理想气体及其化学反应	214
48	理想玻色气体	216
48.1	弱简并理想玻色气体与玻色爱因斯坦凝聚	217
48.2	光子气体与黑体辐射	219
48.3	声子气体与固体低温热容量	223
49	理想费米气体	226
49.1	弱简并的理想费米气体	226
49.2	强简并的理想费米气体	227
50	相变的统计物理理论	231
第十二章 量子力学的建立		234
51	量子力学建立前夕的实验与旧量子论的发展	235
51.1	物质构成方面的实验	235
51.2	物理量量子化以及光谱学方面进展	236
51.3	玻尔模型和旧量子论的建立与发展	236
52	量子力学理论框架的建立	239
第十三章 量子力学的基本理论框架		244
53	希尔伯特空间	245
54	表象理论	248
55	波函数与薛定谔方程	250
55.1	坐标表象与波函数	251

55.2	动量表象与空间平移算符	252
55.3	含时薛定谔方程	254
55.4	定态本征问题	257
56	泊松括号与绘景的等价性	258
56.1	从薛定谔绘景到海森堡绘景	259
56.2	泊松括号与对易括号	260
57	密度矩阵	261
57.1	密度算符	261
57.2	量子正则系综与巨正则系综	263
58	有限维空间与无穷维空间中的矩阵之差别	264
第十四章 量子力学的初等应用		266
59	一维势阱问题	266
59.1	一维无限深势阱	267
59.2	一维有限深势阱的束缚态	267
59.3	一维有限深势阱或势垒的散射问题	270
60	一维谐振子	272
61	角动量和转动算符	275
61.1	角动量的本征值和本征态	276
62	有心力场中的量子态	278
62.1	束缚态本征方程和力学量的完全集	278
62.2	有心力场中的散射问题与分波法	282
62.3	三维球形方势阱	285
62.4	氢原子的量子态	286
63	电子的自旋自由度	288
64	关于多自由度系统的量子理论	291

第一章 概论

物

理学拥有非常久远的历史，理论物理学因此也就拥有了几乎同等久远的历史。如果说人们关于整个物质世界的构成及其相互作用规律的认识构成了物理学的全部，那么理论物理就是对多年来人类理性认知到的物质世界规律的理论总结。作为一门实验科学，物理学的根本在于实证，但人类关于世界的理性思考从来就不曾缺席过。在历史上有两次非常明显的理论物理的“爆发时期”：一个是以牛顿为代表的科学的复兴时期或称为近代物理学时期；另一个就是二十世纪发展起来的、以相对论和量子论为代表的现代物理学时期；前者开创了以牛顿力学和麦克斯韦电磁理论为代表的经典物理，后者则建立了以量子论为代表的量子物理。

本讲义是介绍理论物理基础的概论性教程，大致覆盖了近现代一直到 20 世纪 20 年代的物理学理论的梗概。在开始正式的介绍之前，有必要对理论物理的整体框架—这大致包括其发展的时间线以及所研究的对象这两个方面—做一个更加明确和清晰的交待。

¶ 发展时间线

首先从时间线方面来看，本书中所指的近代时期，主要是指牛顿发展的作为自然科学基础的牛顿力学，拉格朗日、欧拉、哈密顿等人发展起来的分析力学以及电磁学方面的经典麦克斯韦理论的时期，其时间跨度从 16,17 世纪一直持续到 19 世纪中后期。到十九世纪末，经典物理的理论框架已经基本成型，以至于汤姆逊志得意满地宣称，(经典) 物理的大厦已经基本建成，除了他认为的两朵乌云之外。虽然这仅仅代表他个人的观点，但基本上距离当时的事也并不很远。本讲义中所谓的现代时期，则主要是指从十九世纪中叶已经逐步成型的热力学和统计物理方面的研究，其中既包含宏观 (热力学) 又包含微观 (统计物理) 的方法，恰恰是这些横跨宏观和微观的对比性研究，再加上其他的一系列重要的发现最终直接导致了二十世纪初量子理论的出现和量子力学理论框架的建立。理论物理的各主要理论框架的发展时间线见图 1.1。我们看到，近代和现代物理的两个发展时期是有一个重叠的，即大约在十九世纪中期附近一直延伸到二十世纪。量子论初始的突破相当多地都源于热力学统计物理方面的研究。这也充分说明了人类对于理论物理体系的发展总体趋势上是连续的，突破性的理论并不是凭空产生的，而是基于原有的经典理论。本讲义也将理论物理的讲授分为两个大的部分或两大板块：经典物理板块和量子物理板块。

从现代的理论物理学的发展历史角度来看，它主要包括从十九世纪末到二十世纪时期内发展起来的相对论和量子论这两大理论框架。如前所述，现代的理论物理不可能凭空产生，它是从历史上经典的理论物理框架中逐渐生长出来的；是物理学家当时基于经典的理



图 1.1: 理论物理中各理论框架发展的时间线。

论物理理论无法解释某些重要的实验现象，只能再对原有理论框架升华的自然逻辑结果。仅仅讲述这两个板块中的任何一个而忽略另外一个都将是不完整的。当然，由于课时上的限制，这个课程的讲授顺序并不是完全按照真正的历史发展顺序进行的。事实上，在两个板块的讲述过程中，都存在大量的、并不按照时间顺序的“蒙太奇”情况。但是我们力求在整体的逻辑上是连续的，没有跳跃，以便于读者接受。

按图 1.1 中显示的框架，理论物理基础的课程自然地分为两个板块：一个是经典物理板块：它主要包括经典力学—特别是分析力学的理论框架和经典电动力学理论（主要是麦克斯韦电磁理论）；另一个就是量子物理板块：它将包括从经典物理向量子物理过渡的热力学统计物理以及 1920 年代发展起来的量子力学。这两个板块将分别安排在理论物理基础 I, II 两个部分之中相继讲授。读者应当注意到了，这样的两板块的划分方式实际上涵盖了原来的所谓“四大力学”课程的全部内容。也就是说，我们将原先的四大力学两两合并，分为了经典物理和量子物理两个板块；其中经典物理中不仅包括了处理质点系统的理论力学，也包括了处理经典的电磁场的经典电动力学；而量子物理板块还包括了引发量子力学诞生的统计物理学（这是可以从微观和宏观两个角度研究同一个系统的物理学理论）。现代理论物理的两个标志性理论—相对论和量子论—将分别放在经典物理板块和量子物理板块中介绍。从历史上看，狭义相对论的最直接导入因素恰恰就是经典的麦克斯韦电磁理论；它将光和电磁波统一在了一起，爱因斯坦对伽利略相对性原理的推广最终使得光的特殊传播媒介—以太的概念被彻底地扬弃。从这个角度来讲，在经典物理板块中包含狭义相对论是恰当的，这同时可以很好地兼顾经典的粒子和经典场的动力学。

显然，理论物理基础课程不可能涵盖理论物理课程的全部。作为一个基础概论性的课程，它对很多经典物理和量子物理的讨论都将是框架性的，并没有很多具体而鲜活的实例。更加细致和具体的讨论只能够仰仗更加专门的四大力学课程中进行讲述。另一方面，自 1920 年代以后发展的更深入和现代的物理学理论也完全没有涉及，其典型代表是图 1.1 中提及的非相对论性和相对论性的量子场论：比如固体物理理论、原子分子理论、核物理理论、以及粒子物理中的标准模型理论等等，这些内容将放在后续的其他本科或研究生的专门课程之中讨论。经典物理板块中的相对论也仅包含了狭义相对论，并没有涉及广义相对论的内容，这也将在专门的课程中讲述。总之，本课程将只介绍理论物理中最基础性、框架性的内容，这将是物理学专业本科必修的内容。有志于从事相关方面研究—特别是理论性研究—的读者应当去参研相关的后续课程。

¶ 研究对象

上面的讨论更多地注重于经典物理和量子物理的时间线的发展。另一方面，图 1.1 中所列经典物理和量子物理的研究对象也是十分值得关注的。16-17 世纪时，以牛顿为代表的科学家是从天体的运行规律中领悟到的自然哲学的数学原理，而 18-19 世纪的物理学理论的发展则更多地与人类的第一次和第二次工业革命中的主要成就相关联：比如热机与热力学的研究对象相关，而电机则与电动力学的研究对象相关。以基础物理学的语言来说，无论是经典物理还是量子物理，其研究对象大致都可分为两类：一类是分立的质点（或者称为粒子）或质点系（一系列粒子），另一类则是连续分布的介质或者场——其中连续介质往往可被视为一系列分立粒子的连续极限，而场则被视为是按照时空（如果它被认为是连续的）分布的某种函数。这两类研究对象的划分在几百年来的物理学中一直没有特别大的变化。经典物理和量子物理的区别仅仅在于如何看待这些力学的自由度——无论是粒子还是场——的动力学行为。这从某种意义上解释了，为什么这些内容有时候被称为四大力学。因为从原始的词义来说，力学（mechanics）这个词义不仅仅特指机械性的运动，同时还包含了影响运动的机制的含义。因此，对于各种自由度（包括质点、质点系和场）的动力学机制的研究都可以视为是一种广义的力学。事实上，从这种广义力学的意义上来理解，几乎所有的物理学都可以算作是某种特殊的“力学”。

¶ 具体内容安排

下面简单说明一下这两门课程涉及内容的具体安排。对于经典物理的理论物理基础 I，将首先从分析力学的基本理论框架开始。然后，这个理论框架将首先被运用到少数自由度的分立的质点或质点系的经典力学体系：开普勒问题、刚体的运动、多自由度系统的小振动问题；随后，我们将介绍非常大自由度的连续分布介质中的力学体系，典型的例子是一维弦的振动以及三维弹性体的运动；在这之后，我们将处理电磁场的动力学，这就是经典的麦克斯韦电磁理论。此外我们还会介绍电磁理论的重要应用：静态电场和磁场的情况，电磁波的传播与辐射以及带电粒子与电磁场的相互作用等。

在量子物理的理论物理基础 II 中，我们将首先介绍人们关于宏观物体热现象的理论——热力学理论，这也曾是研究这类现象的主流理论框架；随后我们将基于近代原子论的观点引入统计物理的基本概念——统计系综理论。将宏观的热力学与原子论的统计物理概念结合，就可以分别从宏观和微观两个角度来研究同一个系统。在引入了统计物理的基本假设之后，统计物理的系综理论可以用于讨论早期量子论中黑体辐射、固体热容量、原子谱线、康普顿散射等问题；正是这些物理现象的涌现以及对其机制的探索最终导致了 1925 年量子力学的诞生。在复习了导致量子力学的重要实验现象以及旧量子论之后，我们将主要介绍现代量子力学理论框架，并讨论其最为简单的应用，这将包括：一维谐振子、三维的有心力场以及氢原子的量子力学理论。最后，对多自由度体系的量子理论有一定的了解，我们将简单介绍一下多电子原子以及分子的量子理论。

1 广义的力学体系、约束与广义坐标

¶ 分析力学处理的力学体系可以是复杂且多样性的：它可以是由分立的多个质点所构成的质点系—它由 N 个具有质量的质点构成；也可以是由不可数的、连续分布的质点所构成的连续介质—例如一根具有质量和张力分布的弦；还可以是随时空中分布的一个经典场—例如流体力学中的速度场或经典的电磁场。前两类的体系与最后一类的区别在于：前两类广义力学体系的动力学自由度都是刻画具有质量的实物粒子的集合之某种坐标；而最后一类（经典场）的动力学变量则是按照时空坐标分布的场本身。这恰恰体现了这个宇宙之中物质存在的两种基本形态：实物粒子和场。场也是物质存在的一种常见的基本形态，这一点读者通过对电磁学的学习应当已经有了基本了解：就像实物粒子一样，场也具有能量、动量、角动量等等物质的基本属性。事实上，在后续量子化之后，场和实物粒子可以完全和谐地统一在量子场的框架之下。

为了描写上述纷繁复杂的广义的力学体系，人们引进了所谓的广义坐标的概念。广义坐标脱胎于人们对于复杂的机械系统的力学研究。考察一个有 N 个质点构成的机械力学系统。这 N 个质点的直角坐标 $\mathbf{x}_i(t), i = 1, \dots, N$ 总是可以用来描写该质点系。但由于其各个质点之间可能存在某种约束，因此使用普通的直角坐标往往并不恰当，也不方便。约束的存在使得原先各质点的直角坐标间必须满足一系列的约束条件。这些约束条件可以包含很多类别，但是最为简单和常见的类型称为完整约束。此时 $3N$ 个 $\mathbf{x}_i(t)$ 之间并不独立，而是需满足 k 个独立的等式—它们仅仅包含坐标而不包含速度—所确定的约束条件：

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1(\mathbf{x}_1(t), \dots, \mathbf{x}_N(t); t) = 0, \\ \vdots \\ \phi_k(\mathbf{x}_1(t), \dots, \mathbf{x}_N(t); t) = 0, \end{array} \right. \quad (1.1)$$

这样一来，实际上只有 $f = 3N - k$ 个分量是独立的。因此，更为方便的选择是直接使用完全独立的、恰当选择的另一系列变量： q_1, q_2, \dots, q_f 来唯一地描述一个广义的力学系统。这就是该力学系统的广义坐标，其中的 f 被称为该力学体系的自由度数。广义坐标对于时间的微商被称为广义速度。为了简化记号，我们将用： $q = (q_1, q_2, \dots, q_f)$ 来统一标记力学体系的所有广义坐标，相应的广义速度则简记为： $\dot{q} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f)$ 。力学体系的完整约束（1.1）也可以等价地表达为：

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_1(q_1, q_2, \dots, q_f, t), \\ \vdots \\ \mathbf{x}_N = \mathbf{x}_N(q_1, q_2, \dots, q_f, t), \end{array} \right. \quad (1.2)$$

需要注意的是，只有在完整约束下，我们可以选择广义坐标的数目就等于力学系统的自由度数目。所有不满足完整约束条件的约束被统称为非完整约束。最典型的情形是在约束的等式之中除了包含各个质点的坐标之外，还包含不可消去的、对各个速度的依赖。此

时式 (1.1) 中的 k 个约束条件需要推广为:

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1(\mathbf{x}_1(t), \dots, \mathbf{x}_N(t); \dot{\mathbf{x}}_1(t), \dots, \dot{\mathbf{x}}_N(t); t) = 0, \\ \vdots \\ \phi_k(\mathbf{x}_1(t), \dots, \mathbf{x}_N(t); \dot{\mathbf{x}}_1(t), \dots, \dot{\mathbf{x}}_N(t); t) = 0, \end{array} \right. \quad (1.3)$$

在这中情况下, 我们选取的广义坐标 $q = (q_1, \dots, q_{f+r})$ 的数目往往大于力学体系的实际自由度数目 f 。也就是说, 此时选取的系统广义坐标中必定包含 $r > 0$ 个“冗余的自由度”。描写系统的力学性质必须由 q —它包含外 $f+r$ 个坐标再加上 r 个冗余的约束条件共同加以确定(因此, 体系的真正自由度数目仍然是 f)。最小的冗余自由度数目 r 的取决于该力学体系非完整约束 (1.3) 的具体形式。 r 实际上等于约束 (1.3) 中独立的、无法化为完整约束的个数; 一般而言: $0 \leq r \leq k$, 其中 $r=0$ 实际上对应于完整约束的情形。

在机械力学的范畴中, 典型的非完整约束的例子有在水平面纯滚的刚体问题。在这类问题中, 纯滚的约束条件往往会同时涉及坐标和速度; 并且其中的速度依赖并无法完全消去。也就是说, 这些约束条件具有式 (1.3) 的形式。

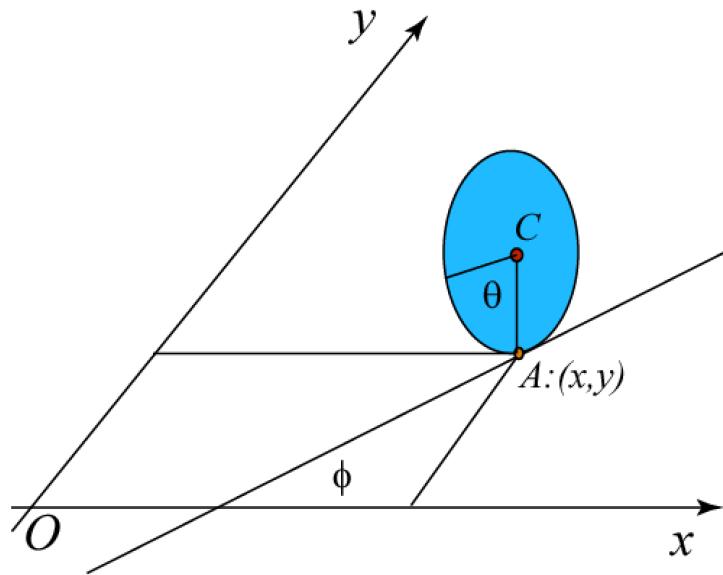


图 1.2: 一个在二维平面上纯滚动(无滑动的滚动)的圆盘。这是一个非完整约束的典型例子。

例题 1.1 二维平面上垂直纯滚的均匀圆盘 考虑一个半径为 a 的均匀圆盘, 它在二维平面(取为 $x-y$ 平面)上无滑动地纯滚。为了简单起见, 假定圆盘中心(质心) C 点与圆盘和平面的接触点 A 之间的连线永远垂至于 $x-y$ 平面, 参见图 1.2。下面来分析它的力学自由度和约束的情况。

解: 我们可以取 A 点的坐标 (x, y) 为两个广义坐标来描写圆盘质心的位置。但是这还不足以完全确定圆盘的位置。另外一个需要知道的物理量是圆盘平面在 $x-y$ 平面的

投影与 x 轴之间的夹角 ϕ 。除此以外，我们如果选定圆盘上面一个固定的点 B ，圆盘中心与 B 的连线 (CB) 与圆盘中心到 $x-y$ 平面的垂线 (也就是 CA) 之间的夹角 θ 。如果圆盘永远与 $x-y$ 平面垂直运动，那么显然给定了 x, y, ϕ, θ 之后，圆盘的位置就唯一地确定了。我们可以选取这 4 个参数为圆盘的 4 个广义坐标。

但是，上面的讨论还没有考虑到纯滚的条件。如果圆盘不能够在平面上滑动，那么显然上述几个广义坐标所对应的广义速度之间有联系。这个条件可以表述为：

$$\dot{x} = a\dot{\theta} \cos \phi, \quad \dot{y} = a\dot{\theta} \sin \phi,$$

或者等价地写为：

$$dx = ad\theta \cos \phi, \quad dy = ad\theta \sin \phi, \quad (1.4)$$

也就是说，广义坐标 x 和 y 的微分完全由广义坐标 θ 的微分以及另外一个广义坐标 ϕ 确定。它们不是独立的。于是，这个力学系统中，尽管我们可以选取 4 个广义坐标，它的独立的自由度数目只是 $4 - 2 = 2$ 个。最为糟糕的是，公式 (1.4) 所体现的约束无法积分出来。也就是说，它无法转换成仅仅包含坐标的一个约束。这个约束中势必包含广义速度。这也就是我们前面提到的非完整约束。因此，对于这个系统，尽管系统的自由度数目是 2，我们没有办法仅仅取两个广义坐标，而必须选取 4 个广义坐标，因为两个约束条件 (1.4) 中含有速度 (非完整约束)。应当说，这个例子中讨论的仍然是非完整约束中比较好处理的一类。事实上，这个问题是可以利用拉格朗日方程和推广的最小作用量原理来处理的 (参见第 ?? 节的讨论，那里我们会给出这个力学问题的完全解)。实际的应用中可能还会出现更加复杂的约束，例如由不等式描写的约束。

如果我们令 ϕ 永远只能取常数，这时约束条件 (1.4) 可以积分出来，使之变为完整约束。这时，圆盘实际上只是一条一维的直线上纯滚，它的自由度数目是 1。这时，实际上我们也可以只取一个广义坐标。在另一个极端下，如果圆盘可以发生滑动，那么上面讨论的约束条件根本不存在，系统变成完全没有约束的力学体系，其自由度数目是 4。而真正的纯滚，只好为自由度数为 2 的圆盘取 4 个广义坐标 x, y, ϕ, θ 。

搞定

通过上述机械力学的例子，我们说明了一个力学体系的广义坐标、自由度、完整约束、非完整约束等概念。对于经典场作为广义力学体系的情形，非完整约束的例子也是会出现的。最典型的例子是具有规范对称性的矢量场 (比如电磁场) — 其中的规范对称性实际上就体现为一种冗余性；换句话说，我们选择的描写电磁场的四矢势 $A_\mu(x)$ 并不都是物理上可直接观测到的，在经典层面，真正能够测量的是其对应的电磁场。

¶ 通过本节的介绍性讨论我们看到，当一个机械力学系统包含约束时，虽然系统真实的自由度数目往往减少，但是由于有未知的“约束力”的出现，该力学问题反而变得更加棘手了。对于前面讨论过的完整约束的力学体系，或者是上面例子中这类非完整约束的力学体系，历史上，人们基于牛顿定律，提出了虚功原理 (或其推广达朗伯原理) 专门来处理这类具有约束的机械力学问题；基于虚功原理或达朗伯原理，在选取恰当的广义坐标后，可直接导出一个含约束的机械力学体系的广义坐标所满足的经典运动方程 — 这就给出著名的欧拉-拉格朗日方程，参见第 2 节的介绍。这实际上也是分析力学中拉格朗日力学的

历史源起。但以更加现代的观点来看，正如我们前面曾指出的那样，一个广义的力学问题所涉及的自由度往往不只是机械的自由度；它们还有可能还包含其他非机械的自由度，比如热力学的或电磁的自由度等；抑或是虽然仍是机械的力学自由度，但是它却涉及了高速的相对论性粒子的自由度等等。总之，如果我们希望将原有的、非相对论性的机械力学规律推广到上述这些更广泛的物理学自由度，我们就需要一个比原有机械牛顿定律更加宽泛和基本的原理。这个原理将可以帮助我们导出一个更为一般的广义力学体系的经典运动方程。这其实是我们下一章即将讨论的变分原理—最小作用量原理。

2 虚功原理和达朗伯原理

¶ 前一节对于有约束的力学系统及广义坐标的引入作了简要的介绍。本节中我们介绍适用于机械力学系统的虚功原理和达朗伯原理，并由其出发导出完整约束体系的拉格朗日方程。

首先考虑一个处于力学平衡的、有约束的机械力学体系。考虑某个时刻 t 系统坐标的一个微小的、与运动方程和约束条件都兼容的虚拟位移： $\delta \mathbf{x}_i$ 。这称为该力学系统的一个虚位移。如果作用在质点 i 上的力为 \mathbf{F}_i ，由于每一个质点都处于力学平衡，显然 $\mathbf{F}_i = 0$ 。因此我们有：

$$\sum_i \mathbf{F}_i \cdot \delta \mathbf{x}_i = 0 . \quad (1.5)$$

我们现在将作用于粒子 i 上的力 \mathbf{F}_i 分为两个部分： $\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^{(a)} + \mathbf{F}_i^{(c)}$ ，其中 $\mathbf{F}_i^{(a)}$ 是所谓的主动力，也就是除去约束引起的力之外的所有力； $\mathbf{F}_i^{(c)}$ 称为约束力，它完全是由于约束条件引起的力。于是我们有：

$$\sum_i \mathbf{F}_i^{(a)} \cdot \delta \mathbf{x}_i + \sum_i \mathbf{F}_i^{(c)} \cdot \delta \mathbf{x}_i = 0 ,$$

现在我们假设我们的约束永远满足：

$$\sum_i \mathbf{F}_i^{(c)} \cdot \delta \mathbf{x}_i = 0 . \quad (1.6)$$

也就是说约束力的虚功之和为零。这包含了相当多的一类完整约束。例如，如果粒子只能在一个曲面上运动，那么约束力一定沿曲面法线方向（假定没有滑动摩擦力），而虚位移一定沿切向，因而其虚功为零。在此条件下我们得到：

$$\boxed{\sum_i \mathbf{F}_i^{(a)} \cdot \delta \mathbf{x}_i = 0 .} \quad (1.7)$$

即所有主动力的虚功之和也为零。这个结论被称为静力学中的虚功原理。由于所有的虚位移 $\delta \mathbf{x}_i$ 并不独立（有约束），因此我们并不能由此得出所有的主动力都为零。虚功原理的好

处在于，它仅仅涉及到主动力（已知的）的虚功，而不涉及未知的约束力。因此可以方便地运用到有约束的静力学问题中。

如果我们考察的力学系统并不处于力学平衡，那么我们可以将力学的系统的运动方程 $\mathbf{F}_i = 0$ 替换为牛顿方程 $\mathbf{F}_i - \dot{\mathbf{p}}_i = 0$ 。于是虚功原理推广为：

$$\sum_i (\mathbf{F}_i^{(a)} - \dot{\mathbf{p}}_i) \cdot \delta \mathbf{x}_i = 0 . \quad (1.8)$$

这个公式通常被称为达朗伯原理 (d'Alembert's principle)。这个原理首先由法国学者达朗伯 (d'Alembert, Jean le Rond, 1717-1783) 发现，它也可以看成是分析力学的一个基本原理，在物理上它与无耗散的牛顿定律等价。

现在假定我们仅仅考虑完整约束的力学体系。对这类力学体系我们可以选取独立的广义坐标 q_i ，其数目恰好等于体系的自由度数目，即公式 (??) 成立。从上述达朗伯原理出发，利用公式 (??) 进行换元，我们可以将达朗伯原理中的虚位移用广义坐标 q 的变分写出：

$$\delta \mathbf{x}_i = \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial q_j} \delta q_j . \quad (1.9)$$

其中我们引用了爱因斯坦求和规则，即重复的指标意味着求和。于是主动力的虚功为：

$$\mathbf{F}_i^{(a)} \cdot \delta \mathbf{x}_i = \mathbf{F}_i^{(a)} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial q_j} \delta q_j = Q_j \delta q_j , \quad (1.10)$$

其中我们定义了广义力：

$$Q_j = \mathbf{F}_i^{(a)} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial q_j} . \quad (1.11)$$

达朗伯原理中的另外一项涉及动量的时间导数。我们也将它换为广义坐标及其时间导数表达：

$$\dot{\mathbf{p}}_i \cdot \delta \mathbf{x}_i = m_i \ddot{\mathbf{x}}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial q_j} \delta q_j \quad (1.12)$$

现在注意到：

$$m_i \ddot{\mathbf{x}}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial q_j} = \frac{d}{dt} \left(m_i \dot{\mathbf{x}}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial q_j} \right) - m_i \dot{\mathbf{x}}_i \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial q_j} \right) . \quad (1.13)$$

另一方面：

$$\mathbf{v}_i = \frac{d \mathbf{x}_i}{dt} = \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial t} , \quad (1.14)$$

从而我们有：

$$\frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial \dot{q}_j} = \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial q_j} . \quad (1.15)$$

这些关系带入到公式 (1.13) 中，我们得到发现达朗伯原理可以写为：

$$\left[\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial T}{\partial q_j} - Q_j \right] \delta q_j = 0 . \quad (1.16)$$

对于完整约束，由于我们取的各个 q_j 是完全独立的变量，因此达朗伯原理要求：

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial T}{\partial q_j} = Q_j . \quad (1.17)$$

这就是著名的欧拉-拉格朗日方程（的一种形式）。如果主动力是由一个不依赖于速度的势能 V 给出的：

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}_i} , \quad (1.18)$$

其中 V 只是各个坐标的函数，那么上面定义的广义力可以写为：

$$Q_j = -\frac{\partial V}{\partial q_j} , \quad (1.19)$$

于是前面给出的欧拉-拉格朗日方程可以写为：

$$\boxed{\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial L}{\partial q_j} = 0 .} \quad (1.20)$$

其中我们定义的系统的拉格朗日量 L 为系统的动能与势能的差：

$$L = T - V , \quad (1.21)$$

这部分回答了前面提及的事情，对一个保守的机械力学体系，它的拉格朗日量可以取为动能减去势能。于是我们看到，只要得到了系统的拉格朗日量，我们就可以直接写出系统的含有真实自由度的运动方程 (1.20)。

第一部
经典物理部分
分析力学与经典电动力学

第二章

力学体系的作用量与运动方程

本章提要

- 狭义相对论的时空观: 标量、四矢量、张量、张量场
- 最小作用量原理及其含义
- 粒子的作用量: 相对论性自由粒子的作用量
- 粒子与外场的相互作用
- 非相对论近似
- 对称性: 空间平移、时间平移、空间转动与分立对称性
- 哈密顿力学概要: 正则方程、刘维尔定理与泊松括号

前

一章我们简介了近现代理论物理发展的大致脉络及分类。我们还简要介绍了广义的力学体系的概念以及约束对力学的影响。如果需要给出一个广义力学的运动规律, 我们需要一个更加广义的原理。本章中我们将开始介绍经典物理中分析力学的理论框架, 这个理论框架可以将我们熟悉的、狭义的牛顿机械力学的理论框架推广到所有经典的粒子或者经典的场, 正是这种推广使得分析力学的理论框架构成了串联现代理论物理各个分支的一个总框架: 在此框架下, 我们将首先介绍狭义相对论的时空观, 随后将介绍与此相适应的最小作用量原理以及由此导出的一般的广义力学体系之经典运动方程。有趣的是, 经典分析力学大致包含两个完全等价的理论框架: 一个是拉格朗日力学, 另一个是哈密顿力学。本章将主要讨论前者, 后者的简要介绍将在本章的最后一节给出。这两个理论框架在经过适当的量子化后都可以导致量子理论。

3 狹义相对论的时空观

无论是粒子(质点)还是场,其动力学总是在一个特定的时空背景之上发生的,这个时空背景就被称为参照系。从大的时空尺度来看,我们所处的宇宙是均匀和各向同性的。相互做匀速直线运动的一系列参照系被称为惯性参照系,或简称惯性系。按照定义,惯性系实际上是牛顿力学定律在其中严格成立的参照系。物理的规律虽然是基于某个特定的参照系来描述的,但物理规律本身并不依赖于匀速的惯性参照系的选取,这就是伽利略提出的相对性原理。

以读者所熟知的牛顿力学为例,其力学规律是建立在伽利略时空观基础上的;而相对论力学则是以狭义相对论的时空观为基础的。不同的惯性参照系中,物理量的数值并不一定相同,但体现物理量相互关系的基本物理规律是共同的。这一原理在伽利略时空观和狭义相对论时空观中同样成立。本节中,我们简要讲述狭义相对论时空观的基本要点,特别是不同的物理量在各个惯性系之间的变换关系,这些将为后面引入相对论性的分析力学理论框架奠定基础。

爱因斯坦的狭义相对论是建立在相对性原理和光速不变原理基础上的时空观。在这种时空观中,时间和空间不可分割地统一在了一起,它们构成了所谓的闵可夫斯基时空,或闵氏时空(Minkowski spacetime)。不同参照系之间时空坐标的变换—即著名的洛伦兹变换—可以看成是闵氏时空中不同坐标系(参照系)之间的变换(或者说“转动”)。

在洛伦兹变换下具有“确定”变换规则的物理量统称为张量。张量可以按照其独立指标个数的多少(这又被称为张量的阶)分为不同阶数的张量。最简单的张量—也就是零阶张量—在洛伦兹变换下不变,它们又被称为洛伦兹标量。最为典型的标量是两点(或者说两个事件)之间的不变间隔的平方, Δs^2 :

$$\Delta s^2 = (c\Delta t)^2 - (\Delta \mathbf{x})^2 = (c\Delta t)^2 - (\Delta x)^2 - (\Delta y)^2 - (\Delta z)^2. \quad (2.1)$$

这实际上 是不同参照系下光速不变原理的直接要求。

在闵氏时空中,空间和时间坐标一起构成了洛伦兹四矢量,也就是一阶张量,它们具有一个张量指标。与通常三维欧几里德空间不同的是,为了能够更好地体现四维时空中的不变性,我们将区别两种不同变换规则的洛伦兹四矢量。¹ 我们将闵氏空间中的时空坐标用一个四维空间的矢量来标记。具体地说,我们令:

$$x^0 = ct, x^1 = x, x^2 = y, x^3 = z. \quad (2.2)$$

我们将使用 x^μ 来统一标记列矢量 $(x^0, x^1, x^2, x^3)^T$, 并称它为逆变四矢量(或逆变矢量)。

¹ 从原则上讲,在狭义相对论中也可以在所有四矢量的零(时间)分量中引入纯虚数单位 i 。这样以来可以不必区分协变四矢量和逆变四矢量,也可以不必引入度规张量 $\eta_{\mu\nu}$ 。不过,虽然对于狭义相对论来说这也许比较方便,但对于广义相对论来说,引入度规是不可避免的。所以我们采用了引入度规和两种四矢量的讲述方法。

用它的时间分量与空间分量表达，一个逆变四矢量可以写成：

$$x^\mu = (x^0, \mathbf{x}) = (x^0, x^1, x^2, x^3) . \quad (2.3)$$

我们约定：逆变四矢量的指标出现在其相应符号的右上角。张量右上角的指标因此也被称为逆变指标或上标。与逆变四矢量相对应，我们称

$$x_\mu = (x^0, -\mathbf{x}) = (x^0, -x^1, -x^2, -x^3) . \quad (2.4)$$

为一个协变四矢量。一个协变四矢量的指标是在其符号的右下角。它和相应的逆变四矢量的时间分量相同，空间分量相差一个负号。这些处于物理量符号的右下角的张量指标因此被称为协变指标或者下标。

从形式上讲，一个协变四矢量 x^μ 和与其相应的逆变四矢量 x_μ 之间可以通过升高或降低指标的操作来相互转换。启用爱因斯坦求和规则，即对于重复的指标隐含求和：

$$x_\mu = \eta_{\mu\nu} x^\nu , \quad x^\mu = \eta^{\mu\nu} x_\nu . \quad (2.5)$$

其中 $\eta_{\mu\nu}$ 称为闵氏空间的度规张量，而 $\eta^{\mu\nu}$ 为度规张量的逆，也就是说它们满足：

$$\eta_{\mu\beta} \eta^{\beta\nu} = \delta_\nu^\mu , \quad (2.6)$$

其中 δ_ν^μ 为 Kronecker 符号，它在两个指标 μ, ν 相同时为 1，不同时则为零。在狭义相对论的闵氏时空中，度规张量 $\eta_{\mu\nu}$ 和它的逆 $\eta^{\mu\nu}$ 的每个分量其实都相等，也就是说这时 $\eta_{\mu\nu}$ 自己就是自己的逆。它们的表达式为：²

$$\eta_{00} = \eta^{00} = 1 ; \quad \eta_{ii} = \eta^{ii} = -1 , \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.7)$$

它们的其余非对角分量皆为零。大家不难验证，公式 (2.5) 其实与我们前面给出的逆变、协变四矢量的定义是完全一致的，只不过换了一种更为“文明”的写法而已。

¶ 在公式 (2.5) 中，我们将度规张量 $\eta_{\mu\nu}$ 中的一个协变指标与逆变四矢量 x^ν 的逆变指标取为相同并按照爱因斯坦求和规则对其求和，这样的操作称为指标的缩并 (contraction)。在引入了协变矢量和逆变矢量后，所有的缩并一定是在一个协变指标和一个逆变指标之间进行。也就是说，总是一个上标和一个下标缩并，而绝不会有两个上标或两个下标的缩并。同时，被缩并掉的一对指标由于已被求和掉了，因此它们已经不再具有矢量指标的含义了。正因如此，它们也被称为傀标。一对傀标原则上可以替换成任意的字母，只要仍然是重复的指标 (即保持被求和的状态) 就可以了。

² 闵氏时空中的度规的定义并不统一，有的书中采用的 $\eta_{\mu\nu}$ 的定义与我们这里的定义正好相差一个负号。

指标的缩并的一大优势是可以用来构造洛伦兹标量。例如，利用度规张量、逆变四矢量以及它相应的协变四矢量，闵氏空间中的两个无限接近的点（事件）之间的不变间隔平方 ds^2 可以写成下列等价形式中的任何一种：

$$ds^2 = dx^\mu dx_\mu = \eta_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu = \eta^{\mu\nu} dx_\mu dx_\nu . \quad (2.8)$$

它在任意的洛伦兹变换下是不变的标量。它可以看成是闵氏空间中无穷接近的两点（两个事件）之间的“距离”的平方，只不过这种距离是以 $\eta_{\mu\nu}$ 为度规计算的，因此距离的平方并不一定总是正的。具体来说，如果 $ds^2 > 0$ ，这两个事件的间隔被称为类时的；如果 $ds^2 < 0$ ，这两个事件的间隔被称为类空的；而如果 $ds^2 = 0$ ，这两个事件的间隔被称为类光的。

将任何一个协变四矢量 A_μ 与任意一个逆变四矢量 B^μ 相乘并且缩并它们的指标，我们也得到一个洛伦兹标量，它被称为这两个四矢量的内积：

$$A \cdot B = A^\mu B_\mu = A_\mu B^\mu . \quad (2.9)$$

我们前面提到的不变间隔的平方 (2.8) 就是坐标间隔四矢量 dx 与它自己的内积。因此从数学上讲，逆变四矢量的矢量空间与协变四矢量的矢量空间实际上构成了相互对偶的矢量空间。用逆变指标和协变指标的语言来说，只要我们将一个逆变指标和一个协变指标缩并，假定我们的物理量中再没有其他的矢量指标，我们就一定得到一个洛伦兹标量。一般来说，将一个任意多个指标的张量的一个上标与一个下标缩并，我们就得到了一个阶数减少 2 的张量。

¶ 前面已经提到，狭义相对论中的四矢量具有明确的变换规则。以 x^μ 为例，在不同参照系之间的洛伦兹变换下我们有：

$$x'^\mu = \Lambda^\mu{}_\nu x^\nu , \quad (2.10)$$

其中 $\Lambda^\mu{}_\nu$ 是洛伦兹变换的矩阵。³ 一个一般的洛伦兹“转动”变换十分类似于一个“四维空间”中的广义转动。它可以分解为六种基本“转动”的合成。这六种“转动”分别对应于在 0-1, 0-2, 0-3 平面内的转动（它们又被称为在相应空间方向的推促）和在 1-2, 1-3, 2-3 平面内的转动。这后三种转动就是普通三维空间内的转动。对于同学们熟悉的 S' 参照系（坐标为 x'^μ ）相对于 S 参照系（坐标为 x^μ ）沿 x 轴方向以匀速 v 运动的情况，我们称之为沿着 x 轴的一个推促，其洛伦兹变换矩阵 $\Lambda^\mu{}_\nu$ 具有如下的形式：

$$\begin{pmatrix} x'^0 \\ x'^1 \\ x'^2 \\ x'^3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma & -\beta\gamma & 0 & 0 \\ -\beta\gamma & \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x^0 \\ x^1 \\ x^2 \\ x^3 \end{pmatrix} , \quad (2.11)$$

³请注意洛伦兹变换矩阵 $\Lambda^\mu{}_\nu$ 的两个指标的安排。我特别注意将上下两个指标错开，避免排在一列上（如 Λ^μ_ν ）。这样我们可以利用 $\eta_{\mu\nu}$ 或 $\eta^{\mu\nu}$ 将第一或第二个指标进行升降（例如： $\Lambda_{\mu\nu}$ 或 $\Lambda^{\mu\nu}$ ），由于一般 $\Lambda^{\mu\nu} \neq \Lambda^{\nu\mu}$ ，因此两个指标的前后顺序是不可调换的。

其中 $\beta = v/c$, $\gamma = 1/\sqrt{1-\beta^2}$ 。这也就是大家在普通物理中见到的形式。

事实上，我们可以将变换规则 (2.10) 视为逆变四矢量的定义。换句话说，凡是在两个参考系中按照洛伦兹变换 (2.10) 的形式变换的四个量就定义了一个逆变四矢量。利用度规张量降低指标，我们可以得到其相应的协变四矢量 (x_μ) 的变换规则。类似地，一个具有任意个上标或下标的张量在洛伦兹变换下的变换规则就是它的每一个上标(下标)都按照相应的逆变(协变)四矢量的变换规则来变。例如，一个张量 $A^{\mu\nu}{}_{\rho\sigma\kappa}$ 具有两个上标和三个下标，那么它在洛伦兹变换下的规则应当是：

$$A'^{\mu'\nu'}{}_{\rho'\sigma'\kappa'} = \Lambda^{\mu'}{}_\mu \Lambda^{\nu'}{}_\nu \Lambda^{\rho'}{}_\rho \Lambda^{\sigma'}{}_\sigma \Lambda^{\kappa'}{}_\kappa A^{\mu\nu}{}_{\rho\sigma\kappa}. \quad (2.12)$$

请大家特别注意上式中的上下标安排。它符合我们前面所说的，一定是一个上标和一个下标缩并。同样的，这个式子实际上可以看成是型如 $A^{\mu\nu}{}_{\rho\sigma\kappa}$ 的张量的定义。

前面提到的任意两个四矢量的内积都是在洛伦兹变换下不变的事实对于洛伦兹变换矩阵 Λ 有所限制。这个限制的数学描述就是：

$$\Lambda_{\mu\alpha} \Lambda^{\mu\beta} = \delta_\alpha^\beta. \quad (2.13)$$

事实上，所有满足这个条件的变换矩阵构成一个群，它被称为洛伦兹群。

¶ 为了后续运用方便，我们有时候会缩写四矢量的指标而用一个简单的 x 来替代完整的四矢量 x^μ 。如果一个物理量是时空点 $x \equiv x^\mu$ 的函数，我们称之为场。场按照其在洛伦兹变换下的变换性质又可以分为标量场 $\Phi(x)$ 、矢量场 $A^\mu(x)$ 、张量场 $F^{\mu\nu}(x)$ 等。一个重要的性质就是对于时空的偏微商算符可以作用在场上，从而构成多一个指标(协变或逆变)的场。利用偏微商的锁链法则和洛伦兹变换所满足的性质 (2.13) 可以证明：

$$\partial_\mu \equiv \frac{\partial}{\partial x^\mu} = \left(\frac{\partial}{c\partial t}, \frac{\partial}{\partial x^1}, \frac{\partial}{\partial x^2}, \frac{\partial}{\partial x^3} \right) = \left(\frac{\partial}{c\partial t}, \nabla \right), \quad (2.14)$$

实际上是一个具有协变指标(下标)的微分算符。因此，如果我们有一个标量场 $\Phi(x)$ ，那么对它的时空梯度 $\partial_\mu \Phi(x)$ 就是一个协变四矢量场。当然，我们可以利用度规张量升高指标得到具有逆变指标的微分算符： $\partial^\mu = \eta^{\mu\nu} \partial_\nu = \partial/\partial x_\mu$ ，它与矢量场可以进行点乘缩并、叉乘和并矢的运算。时空梯度算符本身也可以与自身缩并成一个二阶微分算符，这一般称为达朗伯算符：

$$\square = \partial^\mu \partial_\mu = \frac{\partial^2}{c^2 \partial t^2} - \nabla^2. \quad (2.15)$$

更多场的时空微分的讨论我们会在后面涉及到电磁场时再进行。

¶ 由于真空中的光速总是出现在与相对论相关的各种物理之中，因此我们从本节往后我们将选取速度的单位使得

$$c = 1, \quad x^0 = ct = t. \quad (2.16)$$

这样的好处是不言而喻的，同时这也与国际计量委员会 (CIPM) 所倡导的趋势相符。

4 最小作用量原理

前一节讨论了狭义相对论时空(或闵氏时空)的几何学,本节我们来开始讨论在此时空背景上一个广义的力学体系的动力学。正如第1节末提到的,我们需要一个适用性更加广泛的原理以导出一个广义的力学体系的经典运动方程。

一个广义的力学体系的所有广义坐标 q 构成了一个“空间”,称为该力学体系的位型空间。如果仅仅考虑完整约束的情形,该“空间”的维数就等于系统的自由度数目,即独立的广义坐标的数目。力学体系的位型空间一般不是平直的线性矢量空间,并且其拓扑结构也往往不是平庸的。简单的例子就是约束在一个二维球面上运动的质点,那么其位型空间是一个二维球面。此时质点的广义坐标可以取为该质点所在的经度和纬度。在数学上,这类“空间”被称为微分流形(differentiable manifold)。因此一个在二维球面上运动的质点的位型空间是一个具有二维球面拓扑的二维微分流形。更精确和现代的称谓应当将位形空间改称为位型流形(configuration manifold),不过在本讲义中我们仍将沿用位型空间这一比较传统的称呼。

相应的一个力学体系的广义速度 \dot{q} 实际上也构成一个“空间”。并且这个空间原则上是与该力学体系的位型空间不同的空间。例如,对于上面提到的在一个二维球面上运动的质点,其位型空间是一个二维球面;但其广义速度对应的空间则是在球面上每一点的一个切平面。这两种东西捆绑在一起就构成一个新的数学结构,称为力学体系位型空间(流形)的切丛(tangent bundle)。当然,如果我们仅仅考虑一个在三维平直空间的质点,其广义坐标(取为直角坐标)所在位型空间和其广义速度的空间完全一样,都是三维平直的欧几里德空间。

4.1 最小作用量原理

¶ 现在我们将叙述经典分析力学中最为重要的原理。经典力学体系的运动规律可以完全概括在这个原理中,这就是最小作用量原理(least action principle),又称为哈密顿原理。最小作用量原理在经典力学乃至整个物理学中的重要地位怎么强调都不为过。

定理 2.1 力学体系具有一个与其运动相关的物理量称为作用量 S ,它是一个洛伦兹标量。如果一个力学体系在给定的时刻 t_1 和 t_2 分别由给定的广义坐标 $q^{(1)}$ 和 $q^{(2)}$ 描写;那么该力学体系的作用量 S 可以表达为联结初末态两个位型之间的各种可能轨道的泛函:

$$S[q(t)] = \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt, \quad q(t_1) = q^{(1)}, \quad q(t_2) = q^{(2)}, \quad (2.17)$$

这里的函数 $L(q, \dot{q}, t)$ 称为体系的拉格朗日量(或拉格朗日函数),该力学体系在时刻 t_1 和 t_2 之间联结广义坐标 $q^{(1)}$ 和 $q^{(2)}$ 的真实运动轨道—即其经典运动方程所给出的轨道—是使得体系的作用量 S 取极小值的那个轨道。⁴

⁴仅就导出运动方程而言,我们只需要它是一个极值点。但是为了保证至少在自由粒子情形下的质量为正

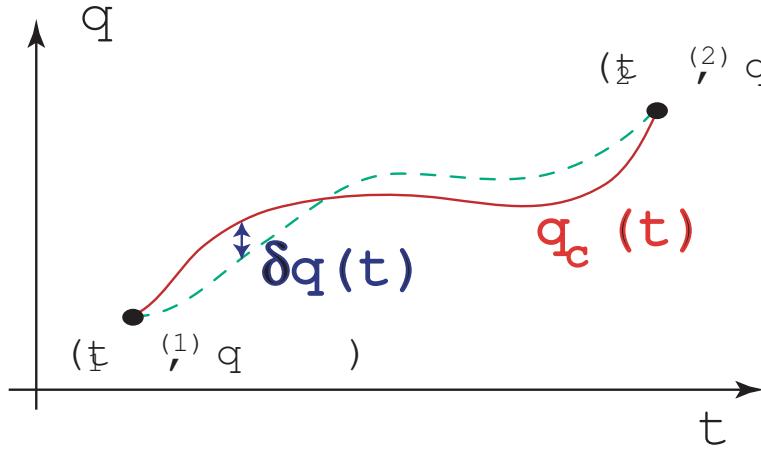


图 2.1: 最小作用量原理示意图。对于给定系统在位型空间的起始点和终止点, 系统真实的 (也就是运动方程所描述的) 轨道 $q_c(t)$ (图中红色轨道) 一定使得作用量取极小值。也就是说, 如果我们考虑真实轨道 $q_c(t)$ 附近的一个无穷小变分 $\delta q(t)$, 作用量对于轨道的一级变分为零。

最小作用量原理是分析力学 (乃至整个理论物理) 最重要的原理之一。因此, 我们有必要将其含义更为详细地阐述一下, 参考图 2.1。这个原理实际包含了以下三重含义:

- 第一, 对于任何一个力学体系都可以写出它的一个作用量 S , 它是一个洛伦兹标量。这个条件实际上是与后面提到的力学体系的真实运动一定使得作用量取极小相一致的。经典力学中, 力学体系的真实运动是唯一的 (决定论)。因此, 在一个参照系中得到的力学体系的运动轨道, 变换到另一个参照系中应当也是真实的运动轨道。要保证这一点的最简单的选择就是作用量在洛伦兹变换下是一个不变的标量。这个假设使得由最小作用量原理推出的经典力学方程自动地与狭义相对论兼容。
- 第二, 在初始和终止时刻 t_1 , t_2 和位型空间中的位置 $q^{(1)}$ 和 $q^{(2)}$ 给定的情形下, 体系的作用量是系统各种可能轨道 $q(t)$ 的泛函, 它是系统的拉格朗日量对时间的积分。由于时间在狭义相对论中并不是洛伦兹标量, 因此一个力学体系的拉格朗日量本身也不是洛伦兹标量。但是, 在非相对论极限下, 时间与空间分离, 这时系统的作用量和拉格朗日量都是 (三维意义下的) 标量。值得指出的是, 系统的拉格朗日量只依赖于广义坐标和广义速度, 不依赖于广义坐标的更高阶的时间微商, 这一点实际上是沿袭了牛顿力学的思想: 即给定力学体系的初始位置、初始速度就足以确定一个力学体系以后的运动。
- 第三, 在起始点和终止点都固定的情况下, 系统真实的运动轨道 $q_c(t)$, 如果我们将其与其他所有可能的轨道相比, 一定是使得系统的作用量 S 取极小值的轨道 (参考

值, 这才要求该极值是极小值而不是极大值。同时, 对于最一般的力学运动而言, 也并不能保证真实的运动方程总是给出极小值, 但可以保证它是一个极值点, 尽管对于多数情况而言, 它的确是极小值.

图 2.1)。下面变分法的计算和讨论告诉我们，这个轨道一般是唯一的，这正是经典力学决定论的体现。

¶ 最后我们指出，上述对于最小作用量原理的讨论是对于一系列分立的广义坐标 $q_i, i = 1, \dots, f$ 来进行的。如果我们考虑的是按照时空分布的连续多的动力学自由度—这包括连续介质的力学和经典场论系统—那么随着体系的动力学自由度由 q_i 扩展为 $q(\mathbf{x})$ ，其中 \mathbf{x} 相当于原先的指标 i ，只不过它可以遍及三维连续空间的某个区域 Ω 。 $q(\mathbf{x})$ 则代表位于空间点 \mathbf{x} 处的某个动力学自由度 q 。此时该力学体系的拉格朗日函数 L 也相应地化为一个空间体积分：

$$\begin{aligned} q_i &\Rightarrow q(\mathbf{x}), \quad \dot{q}_i \Rightarrow \dot{q}(\mathbf{x}), \\ L(q, \dot{q}, t) &= \int_{\Omega} d^3\mathbf{x} \mathcal{L}[q(\mathbf{x}), \dot{q}(\mathbf{x}), t], \end{aligned} \quad (2.18)$$

其中的 $q(\mathbf{x})$ 是按照空间 \mathbf{x} 连续分布的体系动力学自由度； $\mathcal{L}[q(\mathbf{x}), \dot{q}(\mathbf{x}), t]$ 则代表了 \mathbf{x} 处单位体积的拉格朗日密度，它称为拉格朗日密度。这方面的例子包括随空间分布的各种场：温度场、速度场、电磁场等等。此时上述的最小作用量原理仍然适用。具体来说，图 2.1 仍然可以适用，只是我们需要将相应的广义坐标 q 理解为具有相应自由度的多维坐标而已。具体来说，此时我们需要将初始和终止时刻的给定动力学坐标 $q^{(1)}$ 和 $q^{(2)}$ 也拓展为 $q^{(1)}(\mathbf{x})$ 和 $q^{(2)}(\mathbf{x})$ 。此时体系的作用量则由下式给出：

$$S[q(\mathbf{x}, t)] = \int_{t_1}^{t_2} dt \int_{\Omega} d^3\mathbf{x} \mathcal{L}[q(\mathbf{x}), \dot{q}(\mathbf{x}), t], \quad q(\mathbf{x}, t_1) = q^{(1)}(\mathbf{x}), \quad q(\mathbf{x}, t_2) = q^{(2)}(\mathbf{x}), \quad (2.19)$$

特别值得注意的是，由于作用量 S 和四维积分的体积元 $dtd^3\mathbf{x} = d^4x$ 都是洛伦兹标量，这说明连续场系统的拉格朗日密度 \mathcal{L} 一定也是一个洛伦兹标量。概括来说，在场系统的分析力学描述中，场 $q(\mathbf{x})$ 本身才是这个体系的动力学自由度，而空间位置 \mathbf{x} 更像是一个指标，实际上它就是从分立情形的 q_i 中的 i 拓展而来的。理解这一点对于我们后面统一地处理分立系统和连续系统会很有帮助。

4.2 力学体系的运动方程

¶ 从上述最小作用量原理出发，利用变分法就可以求出力学体系的运动方程，此即欧拉-拉格朗日方程。由于推导的过程非常雷同，为了符号简单一些，我们下面仅仅就一系列分立的广义坐标的情形进行论证。

为此我们将力学体系的真实运动轨道记为 $q_c(t)$ ， $q_c(t_1) = q^{(1)}$ ， $q_c(t_2) = q^{(2)}$ 。我们考虑力学体系的一个对于其真实轨道的假想的微小偏离： $q(t) = q_c(t) + \delta q(t)$ 。由于该力学体系的初始和终止位型已经确定，我们考虑的微小偏离必定满足： $\delta q(t_1) = \delta q(t_2) = 0$ 。力学体系的轨道对于给定的真实轨道的微小偏离 $\delta q(t)$ 在数学上称为对真实轨道的变分。它不同于微分之处在于它本身仍是时间的任意无穷小函数。

如果系统对于其真实轨道的变分 $\delta q(t)$ 是一个 (一阶) 无穷小; 那么最小作用量原理要求, 这种变分所带来的系统的作用量的一阶变化必定为零, 即真实轨道对于系统的轨道的一阶变分来说是一极值点 (extremum):

$$\delta S \equiv \int_{t_1}^{t_2} L(q_c + \delta q, \dot{q}_c + \delta \dot{q}, t) dt - \int_{t_1}^{t_2} L(q_c, \dot{q}_c, t) dt = 0 . \quad (2.20)$$

当 δq 为无穷小量, 我们有:⁵

$$\delta S = \int_{t_1}^{t_2} dt \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i \right) ,$$

这里拉格朗日量被看成是 q 和 \dot{q} 的函数, 因此上式中的偏微分也应当在此意义下来理解。同时, 由于我们考虑的是系统在其真实轨道附近的变分, 因此上面公式中的偏微商应当取其真实轨道 $q_c(t)$ 处的值。现在注意到:

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta q_i \right) - \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \right] \delta q_i .$$

带入后第一项的完全微分变为在边界点的函数值之差:

$$\delta S = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta q_i \Big|_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} dt \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \delta q_i = 0 . \quad (2.21)$$

在端点处由于我们要求: $\delta q(t_1) = \delta q(t_2) = 0$, 因此上式中第一项的贡献为零。由于第二项必须对于任意的 $\delta q_i(t)$ 都等于零, 又由于各 $\delta q_i(t)$ 是完全独立的变分, 唯一的可能是上式括号中的量 (对每一个 i) 都恒等于零,⁶ 于是我们就得到了力学体系的真实运动的轨道所满足的方程:

欧拉-拉格朗日方程 (Euler-Lagrange Equation)

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0 , \quad i = 1, 2, \dots, f . \quad (2.22)$$

这就是著名的欧拉-拉格朗日方程 (Euler-Lagrange equation)。它是一个经典力学体系的广义坐标所满足的二阶常微分方程。

最小作用量原理和变分法告诉我们, 一旦给定了一个力学体系的拉格朗日量 (作用量), 体系的运动就由欧拉-拉格朗日方程决定。所以, 我们可以说经典力学体系的性质完全由其拉格朗日量 (作用量) 所确定。正是在此意义上我们说一个经典力学体系的拉格朗日量 (作用量) 集成了该力学体系的所有重要力学信息。

⁵ 这里我们运用了爱因斯坦求和规则: 即所有重复的指标隐含着求和。所以, 下面这个公式中的指标 i 要对系统所有自由度数求和。

⁶ 这个事实在数学上被称为变分学基本引理。

现在我们定义该力学体系中与某个广义坐标 q_i 共轭的广义动量，它又称为正则动量：

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}. \quad (2.23)$$

注意，与一个广义坐标 q_i 共轭的广义动量 p_i 恰好就是在变分计算时边界项中 δq_i 前面的系数，参见公式 (2.21)。利用广义动量，力学体系的运动方程也可以写成：

$$\frac{dp_i}{dt} = \frac{\partial L}{\partial q_i}. \quad (2.24)$$

由于这个式子与通常的牛顿力学方程的类似性，方程的右边，即 $\partial L / \partial q_i$ ，又被称为相应的广义力。

¶ 在经典力学中，所有的物理都体现在力学体系的经典运动方程中。换句话说，即使系统的拉格朗日量或作用量改变了，只要体系的经典运动方程仍然保持不变，该系统的物理就没有改变。这个事实意味着一个经典力学体系的拉格朗日量本身的数值并没有什么绝对的意义，只是由它导出的经典运动方程—即欧拉-拉格朗日方程 (2.22)—才有绝对的意义。例如，我们完全可以在拉格朗日量上加上一个任意给定函数对于时间的全微分：

$$L'(q, \dot{q}, t) = L(q, \dot{q}, t) + \frac{df(q, t)}{dt}, \quad (2.25)$$

显然，对于 L' 来说，其作用量比 L 的作用量多出 $f(q, t)$ 在终止和初始时刻的差。但由于我们考虑的变分 $\delta q(t)$ 在端点处为零，因此加入 df/dt 并不改变最小作用量原理所确定的力学体系的经典运动方程。即 L' 与 L 所确定的运动方程是完全一样的，因此两者在经典力学范畴内是完全等价的。这个事实我们在后面还会多次用到。

5 相对论性自由粒子的作用量

¶ 前两节我们讨论了狭义相对论的时空观以及经典力学中具有普遍性的最小作用量原理。本节中，我们将这两者结合起来讨论相对论性的力学问题。从最小作用量原理出发讨论广义力学体系的优势在于，从最小作用量原理所蕴含的洛伦兹不变性出发，再加上一些对称性考虑，我们几乎可以唯一地确定出一个相对论性自由粒子的作用量或拉格朗日量。

在相对论时空观中，一个粒子运动的轨道被称为世界线。一个世界线可以用(四个)参数方程： $x^\mu = x^\mu(\tau)$ 来给出。⁷ 这里 x^μ 是点粒子的坐标四矢量； τ 是描写世界线上的参数(一个洛伦兹标量)。⁸ 作为洛伦兹标量，自由粒子的作用量只可能具有下列形式：

$$S = -mc \int ds = -m \int ds = -m \int d\tau \left(\frac{dx^\mu}{d\tau} \frac{dx_\mu}{d\tau} \right)^{1/2}. \quad (2.26)$$

⁷ 如果你愿意，你可以从 $x^0 = ct = x^0(\tau)$ 中将 τ 反解出来代入到 $x^i(\tau)$ 中，就给出粒子的三维坐标作为时间的轨道方程。但是在相对论中，实际上运用四维参数形式的世界线方程更为方便，因为在相对论的情形下时间并不是洛伦兹标量。

⁸ 这里 τ 可以取为粒子的“原时”： $d\tau = ds/c = ds$ ，但也可以是任何其他的世界线参量。

其中 $ds = (dx_\mu dx^\mu)^{1/2}$ 为该粒子的不变间隔。它也可以写成对世界线参数 τ 的微分形式。另外一种说法是，自由粒子的作用量正比于它的世界线的“长度”。⁹ 一个自由粒子的作用量必定具有这种形式的原因是，时空平移不变性（自由粒子）要求拉格朗日量不能依赖于时空坐标；洛伦兹标量表明几乎我们必须选择 ds ，因为这是一个自由粒子唯一具有的标量。前面的因子 m 完全是为了使得作用量具有大家约定俗成的量纲。¹⁰ 这里 $c = 1$ 是真空中的光速（洛伦兹标量）；参数 m 必须也是一个洛伦兹标量，它是一个与所考虑的粒子的惯性性质有关，且具有质量量纲的物理量。我们称之为粒子的静止质量。我们随后会说明它一定是大于零的。

¶ 粒子的世界线可以用粒子的固有时 τ 来描写，也可以用其他的标量参数来描述。例如，我们可以引入另一个参数 $\tilde{\tau}(\tau)$ ，来重新参数化粒子的世界线：

$$x^\mu = x^\mu(\tau) = x^\mu[\tau(\tilde{\tau})], \quad \tau = \tau(\tilde{\tau}), \quad (2.27)$$

这个变换称为粒子世界线的重参数化变换。在重参数化变换下，我们发现上面的自由粒子的作用量 (2.26) 是不变的，即它也可以写为：

$$S = -mc \int d\tilde{\tau} \sqrt{\left(\frac{dx^\mu}{d\tilde{\tau}}\right) \left(\frac{dx_\mu}{d\tilde{\tau}}\right)}. \quad (2.28)$$

因此描写粒子世界线的参数 τ 可以是粒子的固有时，也可以是固有时的任意单调增函数，而自由粒子的作用量 (2.26) 在其世界线的重新参数化变换 (2.27) 下不变。这就是所谓的重参数化不变性（reparametrization invariance）。

¶ 下面我们来考察作用量 (2.26) 所导出的运动方程—即相对论性自由粒子的欧拉-拉格朗日方程。这个运动方程可以由两种方式来获得。一种是采用三维形式，即首先写出拉格朗日量，然后利用普遍的欧拉-拉格朗日方程 (2.22) 得出；另一种方法则是采用四维协变的形式，对作用量 (2.26) 取变分。下面我们将分别利用这两种方法来导出自由粒子的运动方程。

首先利用三维形式的拉格朗日量来讨论。为此我们注意到： $ds = \sqrt{c^2 dt^2 - d\mathbf{x}^2} = cdt \sqrt{1 - \mathbf{v}^2/c^2}$ ，因此我们得到一个相对论性自由粒子的拉格朗日量为：

$$L(\mathbf{v}) = -mc^2 \sqrt{1 - \frac{\mathbf{v}^2}{c^2}} = -m\sqrt{1 - \mathbf{v}^2}. \quad (2.29)$$

我们立刻得到粒子的广义动量为：

$$\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{v}} = \frac{m\mathbf{v}}{\sqrt{1 - \mathbf{v}^2}}. \quad (2.30)$$

这正是大家已有所了解的一个相对论性粒子的动量。粒子的运动方程为：

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = 0. \quad (2.31)$$

⁹这里的长度是在闵氏空间中以 $\eta_{\mu\nu}$ 为度规的长度。

¹⁰具体来说，作用量具有能量乘以时间的量纲；因此拉格朗日量具有能量的量纲。

它的的解实际上是匀速直线运动。这里我们顺便可以证明，匀速直线运动的轨道的确使得系统的作用量取极小值，只要质量参数满足 $m > 0$ 。¹¹ 这意味着粒子的静止质量一定是非负的实数。¹²

下面我们利用四维协变的形式的变分法来导出运动方程：

$$\delta S = -m \int \delta \sqrt{dx_\mu dx^\mu} = -m \int \frac{(d\delta x_\mu dx^\mu)}{\sqrt{dx_\mu dx^\mu}} = m \int ds \delta x_\mu \frac{d}{ds} \left(\frac{dx^\mu}{ds} \right) = 0, \quad (2.32)$$

其中我们在分部积分时已经扔掉了边界项。由于 δx_μ 是任意的变分，因此我们得到粒子的运动方程的四维协变形式为：

$$\frac{d^2 x^\mu}{ds^2} = 0. \quad (2.33)$$

容易验证这个形式实际上与 (2.31) 是完全一致的。利用四维协变形式的变分法，我们还可以获得相对论性粒子的四动量，它是与四维广义坐标 x_μ 所对应的四维广义动量 p^μ 。正如第 20 页提到的，这可以从分部积分的边界项中 δx^μ 前面的系数获得：

$$p^\mu = m \frac{dx^\mu}{ds} = \left(\frac{E}{c}, \mathbf{p} \right) = (E, \mathbf{p}), \quad (2.34)$$

其中的空间分量就是前面得到的粒子的相对论性动量 \mathbf{p} (2.30)；其零分量则是该粒子的相对论性能量 E ：

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{\mathbf{v}^2}{c^2}}} = \frac{m}{\sqrt{1 - \mathbf{v}^2}}. \quad (2.35)$$

正因为如此，粒子的四动量又被称为能量-动量四矢量。显然，它们构成了具有确定变换规则的四矢量。¹³ 一个静止质量是 m 的粒子的四动量 p^μ 与自身的内积是一个洛伦兹标量。简单的计算告诉我们，这个标量就是爱因斯坦给出的能动量关系：

$$p^\mu p_\mu = E^2 - \mathbf{p}^2 = m^2, \Rightarrow E^2 = \mathbf{p}^2 + m^2. \quad (2.36)$$

¶ 以上的讨论限于一个自由粒子的情形。下面我们考虑多个自由粒子组成的系统的作用量。所谓多个自由粒子，乃是指这些粒子之间的运动完全是独立的。也就是说，每一个粒子的运动方程中应当完全不包含其他粒子的广义坐标或广义速度。要实现这一点最简单的选择就是假定无相互作用的粒子体系的作用量是各个粒子作用量的简单相加：

$$S = - \sum_i m_i \int \sqrt{\eta_{\mu\nu} dx_i^\mu dx_i^\nu}, \quad (2.37)$$

其中 m_i 表示粒子 i 的静止质量。每个粒子的运动方程仍满足自由粒子运动方程。

¹¹如果 $m < 0$ ，那么运动方程给出的轨道则变成极大值了。

¹²零质量的粒子原则上是允许的。它们永远以光速运动。当然，要利用最小作用量原理讨论零质量粒子，我们不能直接利用公式 (2.26)。

¹³由于也是四矢量，因此能量动量四矢量的变换规则与时间坐标四矢量的变换规则完全相同，也是按照我们所熟悉的洛伦兹变换 (2.10) 来变。

6 粒子与外场的相互作用

¶ 现在我们来考虑一个相对论性的粒子与外场的相互作用。此时我们需要区分外场在洛伦兹变换下的性质。如果外场本身是一个洛伦兹标量（这样的外场被称为标量场），那么一个相对论性的粒子与它的相互作用可以写成：

$$S = -m \int ds e^{\Phi(x)}, \quad (2.38)$$

这里积分是沿着粒子的世界线 $x^\mu(s)$, $\Phi(x) = \Phi(t, \mathbf{x})$ 是一个外加的、无量纲的标量场¹⁴。运用变分法，就可以得到粒子的运动方程：

$$\frac{d^2x^\mu}{ds^2} + \frac{\partial\Phi}{\partial x^\nu} \frac{dx^\nu}{ds} \frac{dx^\mu}{ds} = \frac{\partial\Phi(x)}{\partial x_\mu}. \quad (2.39)$$

如果外场 $\Phi(x) = 0$, 我们就回到自由粒子的情况 [式 2.33]。在一般的标量场情形下，我们得到的系统的拉格朗日量为：

$$L = -m\sqrt{1 - \mathbf{v}^2} e^{\Phi(t, \mathbf{x})}. \quad (2.40)$$

从这个拉格朗日量出发，也可以得到和四维形式的粒子运动方程 [式 2.39] 等价的三维形式的粒子运动方程。

¶ 如果我们加上的外场不是标量场，而是一个四矢量场，那么为了得到洛伦兹标量，我们可以写下如下形式的作用量：

$$S = -m \int ds - e \int A_\mu(x) dx^\mu, \quad (2.41)$$

这里 e 代表了粒子与矢量场的耦合强度， $A_\mu(x)$ 是外加的一个矢量场。最著名的矢量场的实例就是电磁场，带电粒子在电磁场中的作用量就具有这种形式 (2.41)¹⁵。因此，耦合常数 e 称为该粒子所带的电量，我们要求它是一个洛伦兹标量，但是对它的符号则没有限制。

¹⁶ 代表矢量场 (电磁场) 的四矢量 $A_\mu(x)$ 被称为电磁场的四矢量势。

由于四矢量势是一个四矢量，因此它可以用时空分量的形式写成：

$$A^\mu(x) = (\Phi(x), \mathbf{A}(x)), \quad (2.42)$$

其中的时间分量 $\Phi(x) = \Phi(t, \mathbf{x})$ 被称为电磁场的标量势 (标势)，而其空间分量 $\mathbf{A}(x) = \mathbf{A}(t, \mathbf{x})$ 则被称为电磁场的矢量势 (矢势)。

¹⁴ 具体的标量场的实例如高能物理中的 Higgs 场。

¹⁵ 很不幸的是，电磁相互作用的作用量的具体形式依赖于单位制的选取。这里给出的单位制是所谓的高斯单位制。关于不同电磁单位制之间的转换规则，可以参考 [?] 的附录。

¹⁶ 相应于参数 e 的符号，我们称该粒子带正电或带负电。

如果把作用量表达式 (2.41) 中的积分用对时间的积分表达, 我们就可以写出电磁场中一个相对论性粒子的拉格朗日量:

$$L = -m\sqrt{1-\mathbf{v}^2} + e\mathbf{v} \cdot \mathbf{A} - e\Phi . \quad (2.43)$$

它与自由粒子拉格朗日量的区别就在于加上了与外电磁场的相互作用项。得到了带电粒子的拉格朗日量, 我们立刻可以写出粒子的广义动量 (又被称为正则动量) \mathbf{P} :

$$\mathbf{P} = \frac{m\mathbf{v}}{\sqrt{1-\mathbf{v}^2}} + e\mathbf{A} = \mathbf{p} + e\mathbf{A} . \quad (2.44)$$

需要注意的是, 系统的正则动量 \mathbf{P} 并不是粒子的相对论性动量 \mathbf{p} , 又称为机械动量。两者之间差一个与矢势成正比的项。

在外电磁场中, 一个相对论性粒子的运动方程可以写成三维形式或者四维协变形式。它的推导与推导自由粒子的方法没有本质区别, 只不过更为复杂一些。我们这里直接给出结果。四维协变形式的运动方程具有如下的形式:

$$m \frac{d^2x_\mu}{ds^2} = eF_{\mu\nu} \frac{dx^\nu}{ds} . \quad (2.45)$$

其中我们引入了电磁场场强的二阶 (反对称) 张量 $F_{\mu\nu}$, 它的定义为:

$$F_{\mu\nu} = \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu . \quad (2.46)$$

这个四维协变形式的运动方程很容易表达成三维的形式。另外一种得到三维形式的运动方程的方法是直接从粒子的拉格朗日量 (2.43) 出发写出其欧拉-拉格朗日方程。经过一些矢量微分的演算, 得到的结果为:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) , \quad (2.47)$$

公式 (5.30) 就是一个 (相对论性的) 带电粒子在电磁场中所受到的洛伦兹力的公式。这里 \mathbf{p} 是粒子的相对论性动量, 而 \mathbf{E} 和 \mathbf{B} 分别称为电磁场的电场强度和磁感应强度, 它们与电磁势的具体关系是:

$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} , \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} . \quad (2.48)$$

这个电磁场与电磁势之间的关系实际上就是四维形式 (2.46) 的三维对应物。更为直观的写法是将四维二阶张量 $F_{\mu\nu}$ 排成一个矩阵 (第一个指标为行指标, 第二个指标为列指标, 都是从 0 到 3),

$$F_{\mu\nu} = \left[\begin{array}{c|ccc} 0 & \mathbf{E}_1 & \mathbf{E}_2 & \mathbf{E}_3 \\ \hline -\mathbf{E}_1 & 0 & -\mathbf{B}_3 & +\mathbf{B}_2 \\ -\mathbf{E}_2 & +\mathbf{B}_3 & 0 & -\mathbf{B}_1 \\ -\mathbf{E}_3 & -\mathbf{B}_2 & +\mathbf{B}_1 & 0 \end{array} \right] . \quad (2.49)$$

¶ 方程 (2.45) 和 (5.30) 告诉我们，影响粒子运动方程的并不是电磁势 A_μ 本身，而是由此派生出来的电磁场场强张量 $F_{\mu\nu}$ ，或者等价地用三维形式表达的电场强度 \mathbf{E} 和磁感应强度 \mathbf{B} 。因此，在经典力学的水平上， $A_\mu(x)$ 并不具有直接的可测量的物理效果，因为带电粒子直接感受到（测量到）的是场强张量（电场强度和磁感应强度）。这一点的更为明确的表述就是电磁相互作用具有所谓的规范不变性。这种对称性在分析力学的体系中体现得特别直接而简洁。我们记得前面强调过（见第 4 节末尾），系统的拉格朗日量中可以加上一个任意函数对时间的全微分而不改变运动方程。因此我们可以将粒子与电磁场相互作用的作用量变为：

$$S_{\text{int}} = -\frac{e}{c} \int \left(A_\mu(x) + \frac{\partial \Lambda}{\partial x^\mu} \right) dx^\mu , \quad (2.50)$$

其中第二项是一个标量场 Λ 的全微分，因此积分后变为边界项从而对粒子的运动方程没有任何影响。因此，从粒子的运动方程来看，这个作用量与我们前面给出的作用量完全等价。也就是说，在外场 $A_\mu(x)$ 在如下的变换下：

$$A_\mu(x) \rightarrow A_\mu(x) + \partial_\mu \Lambda(x) , \quad (2.51)$$

粒子的运动方程并不会改变，其中 $\Lambda(x)$ 是任意一个给定的标量场。这种对称性被称为电磁场的规范对称性。上面的电磁势的变换被称为规范变换。将变换 (2.51) 代入到场强张量的定义 (2.46) 之中很容易验证场强张量 $F_{\mu\nu}$ 在规范变换下是不变的。

¶ 通过上述讨论我们看到，相对论性的带电粒子在外加电磁场所产生中的运动方程可以从最小作用量原理导出。这些给定的外加电磁场实际上是由给定的其他电磁场的源给出的（例如静电场可由电荷给出，静磁场可以由带电线圈给出等等）。同样是带电粒子与电磁场之间相互耦合的作用量，如果我们考察产生电磁场的源给定—即带电粒子的运动轨迹是给定的，我们去考察相互作用的作用量对电磁场的变分。我们就可以求出源给定时，它产生的电磁场所满足的方程。这实际上就是电动力学课程中主要关注的内容。当然，与此同时我们还需要加上仅仅依赖于电磁场本身的作用量，因为在时空中分布的场本身也带有能量。与电磁场相关的作用量可以写为：

$$S[A_\mu(x)] = - \int d^4x J_\mu(x) A^\mu(x) - \frac{1}{16\pi} \int d^4x F_{\mu\nu}(x) F^{\mu\nu}(x) . \quad (2.52)$$

其中的第一项实际上就是带电粒子的相互作用作用量：

$$S = -e \int dx^\mu A_\mu(x) = - \int (d^3\mathbf{x} dt) \rho(t, \mathbf{x}) \left(\frac{dx^\mu}{dt} \right) A_\mu(x) \quad (2.53)$$

其中我们引进了时空点的电荷密度 $\rho(t, \mathbf{x})$ ，它并不是一个四矢量，但是组合 $\rho(t, \mathbf{x}) dx^\mu/dt$ 是一个四矢量，称为电流密度四矢量：

$$J^\mu = \rho(t, \mathbf{x}) \frac{dx^\mu}{dt} = (\rho(t, \mathbf{x}), \rho \mathbf{v}(t, \mathbf{x})) , \quad (2.54)$$

¹⁷ 具体来说我们有： $F_{0i} = \mathbf{E}_i$ ， $F_{ij} = -\epsilon_{ijk} \mathbf{B}_k$ 。

式 (2.52) 中的第二项只包含电磁场，不依赖于产生电磁场的外源。将此式中的 $S[A_\mu(x)]$ 对电磁场变分并要求其为零，我们就可以获得关于电磁场 $A_\mu(x)$ 所满足的欧拉-拉格朗日方程。这其实就是电磁场的麦克斯韦方程。我们将在本讲义的后面第五章讲述电磁场的动力学—也就是电动力学的内容。

我们这里顺便提一下，如果我们讨论一个相对论性粒子与一个二阶张量场耦合，同时加上张量场本身的运动，我们实际上就会得到爱因斯坦的广义相对论（这也是其他课程的内容）。我们这里只是希望指出：最小作用量原理是一个十分基本的原理。将它与其他重要的物理原理结合，我们就可以得到经典力学体系以及其他物理体系的运动规律。

7 非相对论极限

¶ 虽然我们的课程是从相对论性的时空观出发的，但实际上我们的主体内容涉及的是粒子在低速运动下的动力学问题，这被称为非相对论极限。¹⁸ 粗略地来说，在上一节得到的相对论性的公式中，如果我们令 $\mathbf{v}^2/c^2 \rightarrow 0$ ，我们就可以得到非相对论极限下的相应公式。在我们这样做之前，先从时空观的角度来分析一下非相对论极限的特点是有益的。

在非相对论极限下，闵氏时空变为传统的伽利略时空。在伽利略时空中，时间具有绝对的意义（同时的绝对性），换句话说，时间与空间发生了分离。相应的，所有在洛伦兹变换下具有确定变换规则的张量的时间分量与空间分量也都会发生分离。以四矢量 V_μ 为例，它的时间分量 V_0 在三维空间下变为三维的标量，而空间分量 $V_i, i = 1, 2, 3$ 则变为三维空间的三矢量。由于四矢量的三个空间分量具有完全相同的变换规则并且与时间分量分离，因此也没有必要再区分矢量的上标和下标。为了方便起见，我们统一将时间指标和空间指标都写为下标。类似的讨论可以扩展到更高阶的张量。例如一个二级张量 $D_{\mu\nu}$ 在非相对论极限下可以分解为： D_{00} ，这是一个三维的标量； D_{0i} （或者 D_{i0} ），这是一个三维空间的矢量； D_{ij} ，这是一个三维空间的二阶张量。

洛伦兹变换在非相对论极限下也发生退化。具体来说，时间根本不变，而一个三维矢量的三个分量则按照三维空间旋转的矩阵来变换：

$$x'_i = A_{ij}x_j. \quad (2.55)$$

这里 x_i 和 x'_i 分别表示变换前后的三个三维矢量的分量； A_{ij} 是一个三维转动所对应的正交矩阵（用张量的语言来说就是二级张量）。它满足： $A_{ij}A_{kj} = \delta_{ik}$ 。由此变换规则不难得出更高阶三维张量的变换规则。

¶ 现在我们来考虑力学体系的拉氏量。在非相对论极限下，它本身是伽利略意义下的标量，即三维空间的标量。例如，在非相对论极限下，由 (2.29) 做低速展开可以得到一个自由粒子的拉格朗日量：

$$L = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2. \quad (2.56)$$

¹⁸ 相对论性的粒子的动力学问题将主要在电动力学课程中进行处理。

这里我们略去了常数 $-mc^2$ 。这个拉格朗日量也可以直接从空间平移不变 (要求拉格朗日量不依赖于空间坐标) 和各向同性 (要求拉格朗日量不依赖速度的方向) 直接得到。它说明一个非相对论性的自由粒子的拉格朗日量可以取为其动能。容易验证, 要使得相应的作用量取极小值而不是极大值, 我们要求粒子的惯性质量参数 $m > 0$ 。

如果一个粒子与标量外场相互作用, 其相互作用能量我们记为 $V(\mathbf{x}, t)$, 那么我们可以在公式 (2.38) 中取: $\Phi(\mathbf{x}, t) = V(\mathbf{x}, t)/(mc^2)$ 。由于在非相对论极限下, 一切能量都远远小于粒子的静止能量 mc^2 , 因此:

$$e^{\Phi(\mathbf{x}, t)} = e^{V(\mathbf{x}, t)/mc^2} \sim 1 + \frac{V(\mathbf{x}, t)}{mc^2},$$

式 (2.40) 中的拉格朗日量可以低速展开为:

$$L = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 - V(\mathbf{x}, t). \quad (2.57)$$

这里 $V(\mathbf{x}, t)$ 被称为势能 (它具有能量量纲)。也就是说, 我们可以取一个外场中的粒子的拉格朗日量为它的动能减去势能。¹⁹ 它所对应的运动方程为:

$$\frac{d}{dt}(m\mathbf{v}) = -\frac{\partial V(\mathbf{x}, t)}{\partial \mathbf{x}}. \quad (2.58)$$

这就是一个质点在外势场 $V(\mathbf{x}, t)$ 中的牛顿方程。

对于一个与矢量场 (电磁场) 耦合的非相对论性粒子, 它的拉格朗日量可以取为:

$$L = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 + \frac{e}{c}\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) - e\Phi(\mathbf{x}, t). \quad (2.59)$$

这个拉格朗日量对应的运动方程就是一个非相对论性的粒子在洛伦兹力作用下的牛顿方程 [式 5.30]。特别需要指出的是, 如果外磁场为零, 那么一个粒子与矢量场的标量势相互作用的拉格朗日量与一个粒子与标量场相互作用的拉格朗日量在形式上没有区别。这一点并不奇怪, 因为正如本节开始所说的, 在非相对论极限下一个四矢量的时间分量 (标量势) 的确变成一个三维空间的标量。

¶ 在非相对论极限下, N 个具有相互作用的粒子组的拉格朗日量可以取为:

$$L = \sum_i \frac{1}{2}m_i\mathbf{v}_i^2 - V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, t). \quad (2.60)$$

其中的第一项就是各个粒子的动能之和; 第二项的函数 $V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, t)$ 被称为这一组粒子的势能。由于取了非相对论极限, 因此我们假定势能中的所有与粒子速度相关的项都

¹⁹从这个讨论我们看到, 力学中所谓的势能的概念仅仅在非相对论极限下才有意义。

可以略去。如果系统具有时间平移不变性，那么势能不能显含时间。这样的系统被称为保守系统。保守系统的一个重要性质就是其能量守恒，这一点我们下一节会更为细致地讨论。一个保守体系的运动方程可以写成：

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = -\frac{\partial V(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)}{\partial \mathbf{x}_i}, \quad (2.61)$$

¶ 拉格朗日量 (2.60) 是利用直角坐标表达的。有的时候我们需要更为普遍的广义坐标。由于广义坐标与直角坐标之间的函数关系仅仅依赖于各个坐标而不依赖于速度，而且我们假定势能中也不包含速度，因此经过这个变换以后拉格朗日量一定可以写为：

$$L = \sum_{ij} \frac{1}{2} a_{ij}(q) \dot{q}_i \dot{q}_j - V(q_1, q_2, \dots, q_f). \quad (2.62)$$

这里的 $a_{ij}(q)$ 可以依赖于所有的广义坐标 q_i ，但是它一定是一个对称的、正定的矩阵。势能 $V(q_1, \dots, q_f)$ 则仅仅依赖于所有的广义坐标。

¶ 现在我们总结一下我们目前已经得到的结论。从最小作用量原理和基本的洛伦兹不变性出发，我们得到了相对论性粒子的拉格朗日量，这包括自由粒子的情形和与外场相互作用的情形。我们简单讨论了相对论性粒子的运动方程。在非相对论极限下，我们可以得到非相对论性系统的拉格朗日量。此时力学系统的运动方程与我们通常熟悉的牛顿方程是完全一致的。这就是我们在前面提到的：在纯机械力学的非相对论体系中，拉格朗日力学提供了一种与牛顿力学完全等价的描述。当然我们同时也看到，以最小作用量原理为出发点的拉格朗日力学具有更加广泛的适用性。我们这里简单地讨论了相对论性的力学，这些结果表明在高速极限下的相对论性力学是与牛顿力学不同的。此时，拉格朗日力学仍然可以胜任，它同时还可以处理电磁问题，这也是传统的牛顿力学所无法比拟的。因此，最小作用量原理虽然历史上脱胎于经典的非相对论性的牛顿力学，但它已成为可以处理包括相对论和场等更为复杂的广义力学体系的、更为普遍的物理学原理。

8 对称性与守恒律

¶ 从微分方程解的角度来看，一个 f 个自由度的力学系统的拉格朗日方程一般具有 $2f$ 个独立的初积分（例如，这 $2f$ 个常数可以取为系统的初始位置和速度）。它们原则上都是该力学系统的守恒量。但并非每个初积分都具有重要的物理意义。力学系统的初积分中只有若干个是与时空的对称性密切联系着的，这些守恒量也是在物理上最为重要的。本节中，我们将主要讨论时间平移（能量守恒）、空间平移（动量守恒）、空间转动（角动量守恒）和尺度变换等对称性。同时，空间反射和时间反演这两种分立对称性也在力学中也扮演重要的角色，我们也一并加以讨论。

8.1 时间平移与能量守恒

¶ 一个力学系统，如果它的拉格朗日量不显含时间，我们就称该力学系统具有时间平移不变性。此时系统拉格朗日量对于时间的变化率为：

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i . \quad (2.63)$$

同时，让我们考虑 $p_i \dot{q}_i$ 的时间变化率，其中 p_i 是与 q_i 共轭的广义动量：

$$\frac{d(p_i \dot{q}_i)}{dt} = \frac{dp_i}{dt} \dot{q}_i + p_i \frac{d\dot{q}_i}{dt} . \quad (2.64)$$

按照拉格朗日方程，这两个表达式的右边实际上是完全相同的。因此如果我们定义：

$$E = p_i \dot{q}_i - L , \quad (2.65)$$

那么我们发现： E 将是力学系统的守恒量。这个守恒量是直接与系统时间平移不变联系起来的。对机械力学系统而言，它就是这个系统的机械能。对于前面提到的保守系统：

$$E = \sum_i \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 + V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) . \quad (2.66)$$

第一项是各个粒子的动能和，第二项则是粒子之间相互作用的势能。此时系统的总能量可以写成动能与势能之和。这个结论直接来自于动能是速度的二次齐次函数的事实。因此我们看到，在分析力学的框架下，能量守恒与广义力学系统的时间平移不变性直接相连。

8.2 空间平移与动量守恒

¶ 下面考察直角坐标中的空间平移不变性。这个对称性要求在变换：

$$\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_i + \mathbf{x}_0 , \quad (2.67)$$

下系统的拉格朗日量不变。因此我们得到：

$$\sum_i \frac{\partial L}{\partial \mathbf{x}_i} = 0 .$$

利用拉格朗日方程，我们得到：

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = 0 , \quad \mathbf{P} \equiv \sum_i \frac{\partial L}{\partial \mathbf{v}_i} = \sum_i \mathbf{p}_i . \quad (2.68)$$

也就是说，空间平移不变性要求系统的总动量守恒。

对于一个总动量守恒的体系，我们总是可以利用伽利略不变性来进行一个参照系变换，使得在新的参照系中系统的总动量恒等于零。假定在某个参照系中系统的总动量为 \mathbf{P} ，它是一个守恒的矢量。我们选取一个相当于这个参照系以速度 $\mathbf{V} = \mathbf{P}/\sum_i m_i$ 运动的新的参照系。读者很容易验证，在新的参照系中，原来力学体系的总动量等于零。这样的一个参照系被称为该力学体系的质心系。在原参照系中：

$$\mathbf{R} = \frac{\sum_i m_i \mathbf{x}_i}{\sum_i m_i}, \quad (2.69)$$

被称为体系的质心坐标。显然利用质心坐标可以将体系的总动量写为： $\mathbf{P} = \sum_i m_i \dot{\mathbf{R}}$ 。换句话说，系统的总动量好像是所有质量都集中在其质心，速度是其质心坐标变化率的一个质点的动量。

¶ 上面关于空间平移不变性的讨论是在直角坐标中进行的。我们看到，如果系统的拉格朗日量在直角坐标中具有空间平移不变性，那么该力学系统的平动动量是守恒的。类似的讨论实际上可以推广到任意的广义坐标。如果一个力学系统的拉格朗日量 $L(q, \dot{q}, t)$ 不显含某一个广义坐标 q_1 ，那么与 q_1 所对应的广义动量 $p_1 = \partial L / \partial \dot{q}_1$ 一定守恒。力学系统的拉格朗日量中不出现的广义坐标被称为循环坐标。因此我们可以说，力学系统的循环坐标所对应的广义动量都是守恒的。

8.3 空间转动与角动量守恒

¶ 下面我们来考察直角坐标中系统的转动不变性。对于一个固定的原点，我们绕通过原点的一个轴进行一个无穷小的转动： $\delta\phi$ 。这里的轴矢量 $\delta\phi$ 指向右手法则所确定的转轴方向；它的大小等于转动的角度 $\delta\phi$ 。在这样一个无穷小的转动下，原来每个粒子的位置、速度等都相应地发生一个无穷小的变化。简单的几何考虑告诉我们：

$$\delta\mathbf{x}_i = \delta\phi \times \mathbf{x}_i, \quad \delta\mathbf{v}_i = \delta\phi \times \mathbf{v}_i. \quad (2.70)$$

于是体系的拉格朗日量不变导致：

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = 0, \quad \mathbf{L} = \sum_i \mathbf{x}_i \times \mathbf{p}_i. \quad (2.71)$$

即体系的总角动量守恒。

需要注意的是，一个体系的角动量一般来说依赖于坐标原点的选取。如果我们将坐标原点平移一个常矢量 \mathbf{x}_0 ，新的坐标系中所有位置矢量都相应平移： $\mathbf{x}' = \mathbf{x} + \mathbf{x}_0$ ，那么一个体系的总角动量变化为：

$$\mathbf{L}' = \mathbf{L} + \mathbf{x}_0 \times \mathbf{P}, \quad (2.72)$$

其中 \mathbf{P} 是体系的总动量。一个特例是在体系的质心系中，这时系统的总动量 $\mathbf{P} = 0$ ，因而体系的总角动量不依赖于坐标原点的选取。

8.4 尺度变换

¶ 这一小节我们讨论一下在物理学中具有重要意义的尺度变换。在这种变换中，空间的坐标被乘以一个常数因子 λ_1 : $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}' = \lambda_1 \mathbf{x}$ 。这相当于用不同的尺子来度量长度。因子 λ_1 称为该长度变换的变换因子。类似地，我们可以将时间变换一个因子: $t \rightarrow \lambda_2 t$ 。

在时间和空间的尺度变换下，有一类函数具有特别重要的意义。这就是所谓的齐次函数。这类函数在尺度变换下只是乘以变换因子的某个幂次。例如，对于一个多个粒子组成的闭合系统，在上述尺度变换下，每一个粒子的速度一定乘以一个因子: λ_1/λ_2 ，因而系统的动能乘以一个因子: $(\lambda_1/\lambda_2)^2$ 。如果该系统的势能正好是各个粒子坐标的 k 次齐次函数，也就是说它满足：

$$U(\lambda_1 \mathbf{x}_1, \lambda_1 \mathbf{x}_2, \dots, \lambda_1 \mathbf{x}_N) = \lambda_1^k U(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (2.73)$$

那么，我们可以选取适当的 $\lambda_2 = \lambda_1^{1-k/2}$ ，从而系统的拉格朗日量在尺度变换下正好乘以一个因子。由于拉格朗日量乘以一个常数因子并不改变系统的运动方程，因此变换以后的系统的运动方程仍然形式上与原先的系统相同。这意味着这类系统具有几何上相似的轨道，在这些轨道上运行的特征时间与轨道尺度之间的比例也是固定的。具体来说，我们有：

$$\frac{t'}{t} = \left(\frac{l'}{l} \right)^{1-k/2}, \quad (2.74)$$

其中 t' , l' 和 t , l 分别是两个相似轨道上的特征时间和特征尺度。这个公式的一个最重要特例就是开普勒的第三定律。在太阳系的行星的周期运动中，势能恰好是坐标的齐次函数 ($k = -1$)。因此，上面的结论就是行星周期的平方之比等于其轨道尺寸的立方之比，此即开普勒第三定律。

¶ 尺度变换的另外一个重要例子是所谓的维里定理。

这个定理在统计力学中也会用到。我们考虑一个多粒子的力学体系并且假定体系局限在有限的空间范围内运动（例如：太阳系中行星的运动，容器中空气分子的运动等等）。由于体系的动能是速度的二次齐次函数，我们有：

$$2T = \sum_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{p}_i = \frac{d}{dt} \left(\sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{x}_i \right) - \sum_i \mathbf{x}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i. \quad (2.75)$$

现在我们将上式中的两边在很长的时间间隔中平均。右边的第一项是时间的全微商，因此时间平均化为上式圆括号中的量在两个时间之间的差除以时间间隔。由于系统局限在有限的区域运动，因此这个平均在长时间极限下为零：

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_o^\tau \frac{d}{dt} \left(\sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{x}_i \right) dt = 0.$$

于是，我们得到了重要的维里定理：

$$2\langle T \rangle = \left\langle \sum_i \mathbf{x}_i \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{x}_i} \right\rangle, \quad (2.76)$$

其中我们用 $\langle \dots \rangle$ 来表示对力学量的长时间平均值。如果系统的势能是其坐标的 k 次齐次函数，按照著名的欧拉定理，我们有：

$$2\langle T \rangle = k\langle U \rangle , \quad (2.77)$$

也就是说，系统的动能的平均与势能的平均有着简单比例关系。这个关系的两个重要特例是有心力场中的开普勒问题 ($k = -1$) 和谐振子 ($k = 2$)。对于开普勒问题，动能平均是势能平均(负的)的一半，从而总能量也是势能平均的一半。对于谐振子，动能平均与势能平均相等。

8.5 分立对称性

¶ 分立对称性在物理学中也起着十分重要的作用。我们这里主要讨论空间反射(又称为宇称变换)和时间反演变换。

空间反射变换代表了如下的操作：

$$\mathbf{x} \rightarrow -\mathbf{x} , \quad (2.78)$$

显然，两次空间反射变换等效于没有变换，因此物理量在空间反射反射变换下往往只能不变或者变一个符号。我们称前一类物理量为具有正的宇称的物理量，后一类物理量则称为具有负宇称的物理量。如果结合(三维)空间的转动下物理量的变换规则，我们可以将各种物理量按照其变换的行为分为几类：标量是在空间转动和空间反射下都不变的物理量；赝标量是在空间转动下不变但在空间反射下变号的物理量。矢量是在空间转动下按照直角坐标一样变换在空间反射下变号的物理量；轴矢量(又称赝矢量)是在空间转动下与矢量一样变换但是在空间反射下不变的物理量。

一个力学的体系的拉格朗日量(作用量)一般来说一定是一个标量。对于一个多粒子组成的闭合系统，它的动能和势能都是标量。其运动方程显然在空间反射变换下保持同样的形式(两边都变号)。矢量的例子如坐标、速度、动量等等；赝矢量的例子如角速度、角动量、磁场强度等等。例如，从角动量的定义可以看出，在空间反射下位置矢量和动量矢量都变号，因此两者的叉乘不变，也就是说角动量矢量是一个赝矢量。如果我们取一个赝矢量与一个矢量的点乘，我们就可以得到一个赝标量。

¶ 下面我们讨论时间反演变换。时间反演变换是指将时间 t 变为 $-t$ 的变换。也就是说，在时间反演变换下，时间的走向发生反转。一个力学系统，在时间反演变换下，它的所有广义速度都变号。因此它的拉格朗日量的变化行为为：

$$L(q, \dot{q}, t) \rightarrow L(q, -\dot{q}, -t) , \quad (2.79)$$

如果系统的拉氏量满足：

$$L(q, \dot{q}, t) = L(q, -\dot{q}, -t) , \quad (2.80)$$

那么，考察拉格朗日方程我们发现，系统的运动方程在时间反演变换下形式不变。最为常见的形式是拉格朗日量本身并不显含时间，同时拉格朗日量中只包含广义速度的偶数次幂

(二次幂)。时间反演对称性意味着力学系统的运动完全是可逆的。如果，某个系统的拉格朗日量中含有广义速度的一次幂，那么这个系统的运动方程在时间反演下不是不变的。这意味着时间有着一个确定的走向。一个典型的例子就是阻尼振子。

¶ 最后，在结束这一节时我们简要总结一下我们这节中讨论的对称性。本节所讨论的时空对称性可以分为连续对称性和分立对称性。连续对称性的对称变换是由若干个连续变量描写的(例如平移的矢量、尺度变换的因子等等)；而分立对称性由分立的对称操作构成。我们看到，每一个连续的对称性都会导致一个守恒的物理量，这个结论又被称为诺特定理。是德国著名的理论物理学家艾米·诺特(Emmy, Nöther, 1918)首先总结出来的。关于时空的两个分立对称性在现代粒子物理之中也起着十分重要的作用。

9 哈密顿力学概要

前面的讨论中，我们从变分原理出发建立了拉格朗日形式的分析力学。本节中，我们要介绍另一种与拉格朗日力学等价的分析力学描述方式—哈密顿力学。读者也许最初会感到奇怪，对于经典力学我们已经有了牛顿的矢量力学体系和拉格朗日的分析力学体系。为何还需要一个哈密顿力学体系呢？这个问题的答案实际上超出了传统的经典力学之外才能够看得更加清晰。在纯经典力学范畴之内，它只是拉格朗日分析力学的另外一种等价的描述。但是，在超出经典力学之外，例如进入量子力学或统计力学时，哈密顿力学就显示出它特有的优势。历史上，量子力学的诞生很大程度上是受到哈密顿力学的启发。

9.1 哈密顿正则方程

¶ 考虑一个由拉格朗日量 $L(q, \dot{q}, t)$ 描述的经典力学系统。为了简化记号，我们用 q 和 \dot{q} 来代表该系统所有的广义坐标 q_i 和广义速度 \dot{q}_i ，其中 $i = 1, 2, \dots, f$ ， f 是系统的自由度数目。我们可以写出拉格朗日量的全微分：

$$dL = \frac{\partial L}{\partial t} dt + \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i ,$$

其中我们运用了爱因斯坦求和规则，即对于重复的指标意味着求和(从 1 到 f)。对于每一个广义坐标 q_i ，我们曾定义了与之共轭的广义动量 p_i (参见第 4 节中的公式 (2.23))：

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} . \quad (2.81)$$

利用广义动量表达，并结合系统的拉格朗日运动方程，拉格朗日量的全微分变为：

$$dL = \frac{\partial L}{\partial t} dt + p_i d\dot{q}_i + \dot{p}_i dq_i . \quad (2.82)$$

现在我们定义新的的一个物理量，它是函数 $L(q, \dot{q}, t)$ 的勒让德变换：

$$H(p, q, t) = p_i \dot{q}_i - L . \quad (2.83)$$

我们称以广义坐标和共轭的广义动量为变量的函数 $H(p, q, t)$ 为系统的哈密顿量。哈密顿量的物理意义实际上我们在第九章的第 16 节中讨论过。对于一个具有时间平移对称性的系统，哈密顿量的数值就是系统守恒的能量。虽然哈密顿量在数值上就等于系统的能量，但是它与能量是有区别的。特别需要强调的一点是，哈密顿量是作为力学体系的广义坐标以及广义动量的函数。它与拉格朗日量不同，拉格朗日量是作为广义坐标和广义速度的函数。也就是说，按照定义 (5.46)，当我们已知系统的拉格朗日量后，需要按照定义 (5.46) 构造系统的哈密顿量，同时，我们必须利用广义动量的定义 (2.81) 将公式 (5.46) 中的所有广义速度利用广义坐标和广义动量来表达。这样最终得到的以广义坐标和广义动量为变量的函数才是系统的哈密顿量。也就是说，当我们说给定了力学系统的哈密顿量的时候，强调的绝不仅仅是它的数值，更重要的是它对于广义坐标和广义动量的函数依赖关系。容易验证，哈密顿量的微分为：

$$dH = \dot{q}_i dp_i - \dot{p}_i dq_i - \frac{\partial L}{\partial t} dt. \quad (2.84)$$

这个关系可以从拉格朗日函数的微分 (2.82) 以及哈密顿量的定义 (5.46) 直接取微分得到。从拉格朗日函数 $L(q, \dot{q}, t)$ 变换到哈密顿函数 $H(p, q, t)$ 的变换被称为勒让德变换。这种变换在热力学中会经常遇到。

将哈密顿量的微分 (2.84) 与它的完全微分进行比较，我们立刻得到：

哈密顿正则方程 (Hamilton's Canonical Equations)

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (2.85)$$

这一组方程就是著名的哈密顿方程。它们又被称为正则方程或者哈密顿正则方程。从数学上讲，这一组微分方程与系统的欧拉-拉格朗日方程完全等价，只不过拉格朗日方程是二级常微分方程，而哈密顿方程是一阶常微分方程。因此，只要给定初始的广义坐标和广义动量，力学系统的运动就被方程 (2.85) 所完全确定了。

特别需要注意的是，如果我们考察哈密顿量随时间的变化率，我们有：

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i.$$

利用哈密顿正则方程 (2.85) 代入，我们发现：

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial L}{\partial t}. \quad (2.86)$$

所以，如果系统的哈密顿量不显含时间（例如，如果系统的拉格朗日量不显含时间，那么它的哈密顿量也不显含时间），这个力学系统的哈密顿量是一个守恒量，而其守恒的数值正是系统的能量，见第九章公式 (2.65)。

¶ 哈密顿方程是关于广义坐标和广义动量对 (p, q) 的一阶常微分方程。我们随后会看到，在哈密顿分析力学的理论框架中，所谓“坐标”和“动量”的概念其实不是一成不变

的。事实上，两者完全可以“互换”。因此，更准确的称呼是称它们互为共轭变量。对于一个自由度数目是 f 的力学系统，我们有 f 对共轭变量，而系统的运动完全由这 $2f$ 个变量所描述。这 $2f$ 个独立的变量 (f 对变量) 为坐标轴可以构成一个 $2f$ 维的“空间”，它通常称为这个力学系统的相空间。²⁰ 一个力学系统在任意时刻的力学状态可以用其相空间中的一个点来表示，它称为这个力学系统在其相空间中的代表点。随着时间的推移，力学系统的代表点也会在其相空间中移动从而划出一条轨迹，它称为这个力学系统的相轨道。从相空间中一个给定的点出发，力学系统的相轨道完全由其哈密顿正则方程所唯一确定。

利用相空间、相轨道这些“几何术语”来描述一个力学系统的运动有时是方便的。特别在讨论力学系统定性行为的时候。另外，在统计物理中，我们也会频繁地运用这些概念。特别需要强调指出的是，一个力学系统的相空间的几何结构（拓扑性质）可以是相当复杂的。它通常不是一个简单的 $2f$ 维的平直欧几里德空间。一个典型的例子就是当系统的某个广义坐标是角度的时候。例如，一个单摆的相空间是一个圆柱面。一些多自由度力学体系的相空间可以是具有十分丰富拓扑结构的弯曲流形。

¶ 只要给定了系统的拉格朗日量，我们就可以按照标准的程式得到它的哈密顿量。对于一个保守系统我们有（参见第 7 节中的公式 (2.62)）：

$$L = \frac{1}{2}a_{ij}(q)\dot{q}_i\dot{q}_j - V(q_1, q_2, \dots, q_f). \quad (2.87)$$

按照定义，与 q_i 共轭的广义动量 p_i 为：

$$p_i = a_{ij}(q)\dot{q}_j. \quad (2.88)$$

这个公式中可以反解出 \dot{q}_i 作为广义动量的函数：²¹

$$\dot{q}_i = a_{ij}^{-1}(q)p_j, \quad (2.89)$$

其中 $a^{-1}(q)$ 表示对称矩阵 $a(q)$ 的逆矩阵。简单的计算表明系统的哈密顿量为：

$$H = \frac{1}{2}a_{ij}^{-1}(q)p_i p_j + V(q_1, q_2, \dots, q_f). \quad (2.90)$$

也就是说，保守系统的哈密顿量可以写成动能项²² 加上势能项。

例题 2.1 电磁场中粒子的哈密顿量 考虑一个相对论性的粒子与外加电磁场的相互作用。它的拉格朗日量由第 6 节中的公式 (2.43) 给出。求它的哈密顿量。

解： 按照定义，粒子的正则动量 \mathbf{P} 为：

$$\mathbf{P} = \frac{m\mathbf{v}}{\sqrt{1 - \mathbf{v}^2/c^2}} + \frac{e}{c}\mathbf{A} = \mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}. \quad (2.91)$$

²⁰更现代一些的称呼是相流形 (phase manifold)。

²¹我们假定对称矩阵 $a(q)$ 不奇异。

²²不难验证，这个哈密顿量中的动能项（第一项）在数值上与拉格朗日量中的动能项（第一项）是相等的。只不过哈密顿量的动能项必须用广义坐标和广义动量表达，而拉格朗日量中的动能项是用广义坐标和广义速度表达的。

于是，哈密顿量可以直接写出（注意将原来拉格朗日量中所有的速度都换成正则动量 \mathbf{P} ）：

$$H = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 \left(\mathbf{P} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2} + e\Phi(\mathbf{r}, t). \quad (2.92)$$

这就是一个带电粒子在外加电磁场中的哈密顿量（相对论性的），其中电磁势四矢量为 $A^\mu = (\Phi, \mathbf{A})$ 。如果我们取非相对论近似，那么上式 (2.92) 的根号中我们可以假定： $m^2 c^4 \gg c^2 [\mathbf{P} - (e/c)\mathbf{A}]^2$ ，因而我们展开根号并且略去静止能量的常数项得到：

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{P} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 + e\Phi(\mathbf{r}, t). \quad (2.93)$$

这就是非相对论近似下一个带电粒子与外电磁场相互作用的哈密顿量。

搞定

¶ 在哈密顿正则体系里面广义坐标和广义动量变得更加平权了。为此可以将两者集合在一个变量里面—这通常被称为 ξ -记号。我们定义一个变量 ξ （注意其上下标的区别）：

$$\begin{cases} \xi^j = q^j, & j = 1, \dots, n, \\ \dot{\xi}^j = p_{j-n}, & j = n+1, \dots, 2n. \end{cases} \quad (2.94)$$

容易验明哈密顿正则方程可以改写为：

$$\dot{\xi}^j = \omega^{jk} \partial_k H, \quad (2.95)$$

其中 $\partial_j = \partial/\partial\xi^j$ 而 ω^{jk} 为下列 $2n \times 2n$ 反对称矩阵：

$$\omega = \begin{pmatrix} 0_{n \times n} & \mathbb{1}_{n \times n} \\ -\mathbb{1}_{n \times n} & 0_{n \times n} \end{pmatrix}. \quad (2.96)$$

而它的逆矩阵为 $\omega^{-1} = -\omega = \omega^T$ ，其矩阵元我们将用下标表示： ω_{jk} ，因此哈密顿正则方程亦可写为： $\omega_{jk} \dot{\xi}^k = \partial_j H$ 。

9.2 刘维尔定理

考虑在 $t = 0$ 时刻相空间的一个小体积元： $d^{2n}\xi(0)$ ，现在让该体积元中的点按照哈密顿正则方程演化。经过一段时间 t 之后，它变为体积元 $d^{2n}\xi(t)$ 。我们感兴趣的是这个体积元是如何随时间演化的。按照微积分它们之间相差一个雅可比行列式：

$$J(\xi(t); \xi(0)) = \det \left(\frac{\partial \xi(t)}{\partial \xi(0)} \right) = \det \left(\frac{\partial (\xi^1(t), \dots, \xi^{2n}(t))}{\partial (\xi^1(0), \dots, \xi^{2n}(0))} \right). \quad (2.97)$$

现在我们定义一个矩阵 $M(t)$ ，其矩阵元为

$$M_{ij}(t) = \frac{\partial \xi_t^i}{\partial \xi_0^j},$$

那么显然 $J(t) = \det M(t)$ 。于是利用对于一个矩阵的公式: $\ln \det M = Tr \ln M$, 我们有,

$$\frac{dJ(t)}{dt} = \frac{d}{dt} e^{\ln \det M(t)} = \frac{d}{dt} e^{Tr \ln M(t)} = J(t) Tr(M^{-1}(t) \dot{M}(t)) ,$$

另一方面我们有,

$$Tr(M^{-1} \dot{M}) = \frac{\partial \xi_0^i}{\partial \xi_t^j} \frac{\partial \dot{\xi}_t^j}{\partial \xi_0^i} ,$$

其中重复的指标隐含求和。但是我们有,

$$\frac{\partial \dot{\xi}_t^j}{\partial \xi_0^i} = \frac{\partial \dot{\xi}_t^j}{\partial \xi_t^k} \frac{\partial \dot{\xi}_t^k}{\partial \xi_0^i} ,$$

于是上面的求迹表达式化为,

$$Tr(M^{-1} \dot{M}) = \frac{\partial \xi_0^i}{\partial \xi_t^j} \frac{\partial \dot{\xi}_t^j}{\partial \xi_t^k} \frac{\partial \dot{\xi}_t^k}{\partial \xi_0^i} = \delta_{jk} \frac{\partial \dot{\xi}_t^j}{\partial \xi_t^k} = \frac{\partial \dot{\xi}_t^j}{\partial \xi_t^j}$$

其中我们现将第三个因子与第一个因子结合并且利用了 $\partial \xi_t^k / \partial \xi_t^j = \delta_{jk}$ 。因此我们最后得到了 $J(t)$ 的时间演化规律为:

$$\frac{dJ}{dt} = J \partial_j \dot{\xi}^j , \quad (2.98)$$

由于 ω^{jk} 的反对称性质, 按照公式 (2.95) 我们显然有: $\partial_j \dot{\xi}^j = 0$, 这意味着相空间的体积元随时间是不变的, 即 $dJ/dt = 0$ 。这个结论被称为刘维尔定理。这个定理对于统计力学来说非常有启发性。

9.3 泊松括号

我们现在来考察一个力学量 $f(p, q, t)$, 它可以是广义动量、广义坐标和时间的任意函数。它随时间的变化率可以写成:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i .$$

将正则方程 (2.85) 代入得到:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + [f, H] , \quad (2.99)$$

其中我们定义了力学量 f 与哈密顿量 H 的泊松括号,

$$[f, H] \equiv \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} . \quad (2.100)$$

事实上，对于任意两个力学量 f 和 g 而言，我们可以定义它们之间的泊松括号如下：²³

$$[f, g] \equiv \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} . \quad (2.101)$$

注意，这个定义也可以利用前面 (2.96) 中定义的 ω 写为：

$$[g, f] \equiv (\partial_j g) \omega^{jk} (\partial_k f) . \quad (2.102)$$

如果一个力学量 $f(p, q, t)$ 随时间的变化率为零，它被称为力学体系的一个运动积分或守恒量。按照公式 (2.99)，一个力学量 $f(p, q, t)$ 是运动积分的条件可以表达为：

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [f, H] = 0 . \quad (2.103)$$

特别对于不显含时间的力学变量 $f(p, q)$ ，它是一个运动积分（守恒量）的条件是：

$$[f, H] = 0 . \quad (2.104)$$

也就是说，它与哈密顿量的泊松括号必须等于零。

上面定义的两个力学量的泊松括号 (2.101) 满足一些基本的性质，它对于两个量是反对称的同时是双线性的：

$$[c_1 f_1 + c_2 f_2, g] = -[g, c_1 f_1 + c_2 f_2] = c_1 [f_1, g] + c_2 [f_2, g] , \quad (2.105)$$

其中 c_1, c_2 是任意常数。另外，两个函数乘积的泊松括号可以表达为：

$$[f_1 f_2, g] = f_1 [f_2, g] + f_2 [f_1, g] . \quad (2.106)$$

另外一个重要的关系是所谓的雅克比恒等式：

$$[f, [g, h]] + [g, [h, f]] + [h, [f, g]] = 0 . \quad (2.107)$$

利用上述这些关系，任意两个已知函数的泊松括号都可以化简为基本的泊松括号：

$$[q_i, q_j] = [p_i, p_j] = 0 , \quad [q_i, p_j] = \delta_{ij} . \quad (2.108)$$

例题 2.2 角动量的泊松括号 考虑一个质点的角动量 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 。计算角动量各个分量之间的泊松括号。

解： 直接利用基本的泊松括号的性质，我们可以得到：

$$[L_1, L_2] = L_3 , \quad [L_2, L_3] = L_1 , \quad [L_3, L_1] = L_2 . \quad (2.109)$$

当然，任何一个分量与自身的泊松括号恒等于零。这三个等式可以统一地写成：

$$[L_i, L_j] = \epsilon_{ijk} L_k . \quad (2.110)$$

搞定

²³注意，有的教科书中泊松括号的定义与我们这里的相差一个负号，例如 [1]。这里的定义与 [3, 4] 一致。

泊松括号的一个重要的性质是：如果 f, g 是力学系统的两个运动积分，那么它们的泊松括号 $[f, g]$ 一定也是该力学系统的运动积分。这个结论被称为泊松定理。

如果函数 f, g 都不显含时间，这个结论的证明是十分简单的。只要在雅克比等式中令： $h = H$ ，同时利用 $[f, H] = [g, H] = 0$ ，我们立刻得到： $[H, [f, g]] = 0$ ，即 $[f, g]$ 也是力学体系的运动积分。泊松定理的一个应用就是可能产生新的运动积分。如果我们已知系统的两个运动积分 f 和 g ，如果 $[f, g]$ 并不是常数，或者简单的 f 和 g 的函数，那么 $[f, g]$ 就给出了系统的一个新的运动积分。

¶ 特别值得一提的是，这一节对于运动积分（守恒量）的讨论完全可以移植到量子力学中。我们所需要做的只是将经典的泊松括号换成量子力学中的对易括号就可以了。



相关的阅读



这一章是我们这个课程中最最重要的一章。



第三章

分析力学的三类典型的应用

本章提要

- 中心力场与开普勒问题
- 刚体的运动学、惯量张量和动力学介绍
- 多自由度系统的小振动与简正模式

前

两章中我们从狭义相对论的时空观和最小作用量原理出发，建立了广义的力学体系的拉格朗日力学和哈密顿力学体系。这一章中我们将着重讨论分析力学的理论框架在三类最典型的机械运动体系中的应用，具体来说就是：中心力场中的两体问题、三维的刚体运动、多自由体系在其平衡位置的小振动。

10 中心力场与开普勒问题

10.1 两体中心力场问题的简化

¶ 考虑两个质量分别为 m_1 和 m_2 的粒子，通过一个有心势相互作用的力学体系。所谓有心势是指两者相互作用的势能仅是两粒子间距离的函数。因此，该体系的拉格朗日量可以写为：

$$L = \frac{1}{2}m_1\mathbf{v}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\mathbf{v}_2^2 - V(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|), \quad (3.1)$$

其中 $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ 分别是两个粒子的速度； $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ 则是两个粒子的位置； $V(r)$ 就是两粒子之间的有心势。这样的一个两体问题可以完全分解为两个单体问题。由于这个力学体系的总的动量是守恒的，因此两个粒子组成的体系的质心的速度是常矢量。于是我们取一个特定的惯性系使得两个粒子体系的质心速度为零。这样的参照系被称为质心系，并令质心坐标架的原点。再引入两粒子的相对坐标 $\mathbf{x} = \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2$ 。于是很容易发现：

$$\mathbf{x}_1 = m_2\mathbf{x}/(m_1 + m_2), \quad \mathbf{x}_2 = -m_1\mathbf{x}/(m_1 + m_2). \quad (3.2)$$

换句话说，只要求出了相对位移 $\mathbf{x}(t)$ ，我们就可以分别获得两个粒子的运动轨道了。利用相对坐标 \mathbf{x} ，拉格朗日量 [式 3.1] 变为一个等效的单粒子运动的形式：

$$L = \frac{1}{2}m\dot{\mathbf{x}}^2 - V(r), \quad (3.3)$$

其中 $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ 为两个粒子的约化质量（也称为折合质量）， $r = |\mathbf{x}|$ 为两个粒子的相对距离。我们看到，这个两体问题在质心的运动与相对运动完全分离之后变为一个匀速运动的质心加一个等效单粒子在中心力场中的运动问题。

拉格朗日量 (3.3) 的转动不变性决定了在这样的一个中心力场中粒子的角动量一定是守恒的。因此，我们可以将粒子的角动量取为沿 z 轴的方向。于是粒子的运动轨道将完全处在 xy 平面内。采用更为方便的极坐标 (r, ϕ) ，粒子的拉格朗日量可以写为：

$$L = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2) - V(r). \quad (3.4)$$

这个拉格朗日量不显含坐标 ϕ ，因此与 ϕ 相应的广义动量守恒，它实际上就是粒子沿 z 方向的角动量：

$$J = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = mr^2\dot{\phi} = \text{constant}. \quad (3.5)$$

这实际上就是著名的开普勒第二定律：行星与太阳之间的连线在单位时间内扫过的面积是常数。我们看到，该定律并不依赖于相互作用势 $V(r)$ 的具体形式，只要是有心势（角动量守恒）就可以了。

拉格朗日量 [式 3.4] 的时间平移对称性导致另外一个守恒量是粒子的能量：

$$E = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2) + V(r) = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 + \frac{J^2}{2mr^2} + V(r). \quad (3.6)$$

于是我们得到：

$$\frac{dr}{dt} = \sqrt{\frac{2}{m}[E - V(r)] - \frac{J^2}{m^2r^2}}. \quad (3.7)$$

另一方面，角动量的方程 [式 3.5] 可以写成：

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{J}{mr^2}, \quad (3.8)$$

如果将上面两个方程相除消去时间的微分 dt ，可以得到一个 $d\phi/dr$ 的方程，再通过积分原则上就可以得到粒子的轨道 $r(\phi)$ ：

$$\phi = \phi_0 + \int^r dr' \frac{(J/r'^2)}{\sqrt{2m[E - V(r')] - \frac{J^2}{r'^2}}}. \quad (3.9)$$

其中 ϕ_0 为一个常数。关于径向运动的微分方程 (3.7) 类似于一个粒子在一维空间的运动，只不过该粒子感受到的有效势能为：

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{J^2}{2mr^2}. \quad (3.10)$$

这里的第二项正是所谓的离心势能。

10.2 开普勒问题

¶ 如果有心势中势的形式是反比于距离—即著名的 $1/r$ 势—这时的力学问题称为开普勒问题。这类力学体系出现在以万有引力相互作用的行星与太阳之间，也存在于有库仑相互作用的两个点电荷之间。太阳系中行星的运动规律首先由开普勒总结出来，随后牛顿利用经典力学体系和万有引力定律加以解释。下面我们首先来讨论相互吸引的情形，这时系统的有效势能的形式为：

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{\alpha}{r} + \frac{J^2}{2mr^2}. \quad (3.11)$$

其中 $\alpha > 0$ 为一个正的常数。这个有效势能的特点是在 $r \rightarrow 0$ 时，它趋于正的无穷；在 $r \rightarrow \infty$ 时，它从负的值趋于零。在区间 $(0, \infty)$ 中间，有效势能有一个极小值点。因此，粒子的径向运动可以分为三种情况：如果粒子的能量 $E > 0$ ，那么粒子可以跑向无穷远，也就是说粒子的运动并不是束缚在力心周围有限的空间内。对于严格的 $1/r$ 势，这时粒子的轨道是双曲线的一支。如果粒子的能量 $E < 0$ ，那么粒子的径向距离一定局限在一个有限的区间： $[r_{\min}, r_{\max}]$ 之内，这时粒子的运动一定被束缚在力心周围的一个有限区域内，不可能逃逸到无穷远。对于形如 $1/r$ 型的势，我们下面可以证明粒子的轨道是一个闭合的椭圆。如果粒子能量 $E = 0$ ，这时粒子的运动仍然可以逃逸到无穷，但运动轨道是一条抛物线。

要得到开普勒问题中粒子运动的轨道方程，可以从能量守恒 [式 3.7] 和角动量守恒 [式 3.8] 的方程中消去 dt 并积分 [式 3.9]，得到的结果是：

$$\frac{l_0}{r} = 1 + e \cos \phi, \quad (3.12)$$

其中参数 l_0 和 e 分别由下式给出：

$$l_0 = \frac{J^2}{m\alpha}, \quad e = \sqrt{1 + \frac{2EJ^2}{m\alpha^2}}. \quad (3.13)$$

方程 (3.12) 是极坐标中标准的圆锥曲线的方程，极坐标的原点位于圆锥曲线的焦点 (focus)。这里我们选取了积分常数使得距离原点最近的点对应于 $\phi = 0$ 。这个点在天文学中称为近日点 (perihelion)。参数 $2l_0$ 被称为正焦弦 (latus rectum)， e 被称为偏心率。平面解析几何的知识告诉我们，当 $e > 1$ 时，轨道为双曲线；当 $e = 1$ 时为抛物线；当 $0 < e < 1$ 时，轨道为椭圆；当 $e = 0$ 时，轨道是正圆。¹

在吸引势中， $E < 0$ 的椭圆形的轨道的结果正是开普勒第一定律。椭圆的半长轴 a 和半短轴 b 的值分别为：

$$a = \frac{l_0}{(1 - e^2)} = \frac{\alpha}{2|E|}, \quad b = \frac{l_0}{\sqrt{1 - e^2}} = \frac{J}{\sqrt{2m|E|}}. \quad (3.14)$$

¹ 如果我们在轨道方程 (3.12) 中令 $\phi \rightarrow \pi + \phi$ (这等价于重新选择极轴) 就可以改变轨道方程中 e 前面的符号。因此，不失一般性，我们总可以假定 $e \geq 0$ 。

椭圆轨道的近日点距离 r_{\min} 和远日点距离 r_{\max} 分别为:

$$r_{\min} = \frac{l_0}{1+e} = a(1-e), \quad r_{\max} = \frac{l_0}{1-e} = a(1+e). \quad (3.15)$$

椭圆形轨道的周期可以用椭圆的面积除以面积速度 (即 $r^2\dot{\phi}/2$, 它正比于粒子的角动量 J) 来加以确定:

$$T = \frac{\pi ab}{r^2\dot{\phi}/2} = 2\pi a^{3/2} \sqrt{m/\alpha}. \quad (3.16)$$

正如第 8.4 小节中通过分析对称性得到的结论一样, 行星的周期的平方之比等于其相应半长轴立方之比。这就是著名的开普勒第三定律。²

在吸引势中, 对于 $E \geq 0$, 粒子的 r 可以是无穷的, 其中 $E > 0$ 时轨道为双曲线的一支, 力心位于该支双曲线的内焦点。其近日点的距离 r_{\min} 和双曲线的半长轴 a 分别为:

$$r_{\min} = \frac{l_0}{e+1} = a(e-1), \quad a = \frac{l_0}{e^2-1} = \frac{\alpha}{2E}. \quad (3.17)$$

对于 $E = 0$ 的情形, 偏心率恒等于 1, 轨道为抛物线, 其近日点 $r_{\min} = l_0/2$ 。

对于排斥的势: $V(r) = \alpha/r$, 其中 $\alpha > 0$, 我们得到的轨道永远是双曲线。与吸引势不同的是, 现在力心位于双曲线一支的外焦点上。类似于前面的公式, 我们有:

$$\frac{l_0}{r} = -1 + e \cos \phi, \quad (3.18)$$

其中参数 l_0 和 e 仍然由公式 (3.13) 给出。排斥势中轨道近日点的表达式为:

$$r_{\min} = \frac{l_0}{e-1} = a(e+1). \quad (3.19)$$

¶ 最后, 我们简单讨论一下开普勒问题的特殊性。对于形如 $1/r$ 的吸引势, 如果粒子的运动是局限在有限区域的 (也就是说粒子的总能量小于零), 那么它的轨道一定是闭合的椭圆。这种轨道的闭合性并非对所有的有心势都成立的, 它实际上是开普勒问题所特有的。另外一个已知的、能够构成闭合轨道的有心势是三维谐振子势。对于绝大多数的有心势, 即使粒子的能量小于零, 粒子的运动局限在有限的区域, 它的轨道也不一定是闭合的。这种不闭合性的标志就是其近日点的进动。如果有心势只是稍微偏离 $1/r$ 的形式, 那么 $E < 0$ 的粒子的轨道几乎是闭合的, 只是其近日点有微小的进动。

开普勒问题中轨道的闭合性实际上意味着 $1/r$ 有心势具有更高的对称性。这种对称性并不是由于时空基本对称性而是由于势能的特殊形式造成的, 因此被称为动力学对称。动力学对称性的存在直接的后果就是有多余的守恒量。如果我们定义

$$\mathbf{M} = \mathbf{p} \times \mathbf{L} + m\alpha \frac{\mathbf{x}}{r}, \quad (3.20)$$

²注意 m 是行星与太阳系统的折合质量而 $\alpha = Gm_1m_2$, 因此在太阳与行星质量之比是无穷大的极限下, 参数 m/α 是与行星质量无关的常数。

其中 \mathbf{p} 是粒子的动量, 它感受到的有心势为 $V(r) = \alpha/r$, α 可以大于零或小于零。我们下面会直接验证, (3.20) 定义的矢量实际上是一个守恒量, 它通常被称为拉普拉斯-龙格-楞次矢量 (Laplace-Runge-Lenz vector), 它的方向是沿着力心到近日点的方向。矢量 \mathbf{M} 是常矢量意味着力心到近日点的矢量的方向是不变的, 也就是说, 没有近日点的进动。这直接联系着轨道的闭合性。

要验证这一点, 直接取以下时间的微商, 记住角动量 $\mathbf{L} = \mathbf{x} \times m\dot{\mathbf{x}}$ 是守恒的, 因此,

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{p} \times \mathbf{L}) = \dot{\mathbf{p}} \times \mathbf{L} = \frac{m\alpha}{r^3}[\mathbf{x} \times (\mathbf{x} \times \dot{\mathbf{x}})] = \frac{m\alpha}{r^3}[\mathbf{x}(\mathbf{x} \cdot \dot{\mathbf{x}}) - r^2\dot{\mathbf{x}}] = \frac{d}{dt}\left(-m\alpha\frac{\mathbf{x}}{r}\right),$$

其中第二步我们运用了粒子的运动方程 $\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{F} = (\alpha/r^3)\mathbf{x}$; 第四步我们运用了 $\mathbf{x} \cdot \dot{\mathbf{x}} = r\dot{r}$ 。所以根据上式一定有 $d\mathbf{M}/dt = 0$, 即 \mathbf{M} 是一个守恒的矢量。

例题 3.1 利用 Laplace-Runge-Lenz 矢量求轨道 利用上面给出的 Laplace-Runge-Lenz 矢量求出 Kepler 问题中轨道的形状。

解: 上面已经证明, \mathbf{M} 是一个守恒的矢量。我们将其取为极坐标中极轴的方向。由于,

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{M} = rM \cos \phi, \quad (3.21)$$

其中 $M = |\mathbf{M}|$ 是该矢量的大小, ϕ 是 \mathbf{x} 与 \mathbf{M} 之间的夹角。另一方面, 将 \mathbf{x} 直接点乘 \mathbf{M} 的定义式 (3.20), 并注意到角动量 $\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}$, 我们得到,

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{M} = \mathbf{x} \cdot (\mathbf{p} \times \mathbf{L}) + m\alpha r = J^2 + m\alpha r. \quad (3.22)$$

原则上将上述两式联立就可以获得轨道。例如, 对于吸引的问题, $\alpha = -|\alpha|$, 我们有,

$$r \left(1 + \frac{M}{m|\alpha|} \cos \phi\right) = \frac{J^2}{m|\alpha|} \quad (3.23)$$

换句话说, 我们发现 $l_0 = J^2/(m|\alpha|)$ 以及偏心率满足 $e = M/(m|\alpha|)$, 这与公式 (3.12) 以及 (3.13) 一致。同样, 对于排斥势, $\alpha > 0$, 我们得到的轨道方程为

$$r \left(-1 + \frac{M}{m\alpha} \cos \phi\right) = \frac{J^2}{m\alpha} \quad (3.24)$$

这与公式 (3.18) 一致。

搞定

10.3 有心势中的散射问题

本节简要讨论散射截面的概念。这个概念在经典力学中是非常直观的。它在后续的经典电动力学乃至量子力学中也是十分重要的概念。散射的过程一般涉及两类客体: 一类是散射者, 另一类则是被散射者。两者原则上可以是有限尺寸的物体 (比如刚体), 也可以是一个点粒子。我们又把散射者称为力心或者力心体。为了简化讨论, 本小节的讨论中我们假设散射者只有一个。

散射截面，顾名思义就是力心相对于入射粒子看起来的“有效面积”。在这个面积之内，入射的粒子会被散射，即其动量会偏离原来的入射方向；如果超出这个面积，入射粒子的动量就不会发生偏离。显然对于一个没有相互作用的刚体的力心体而言，其散射截面真的就是两者之间沿入射方向看过去的几何截面积。但对于与被散射者有超出几何尺寸之外的“超距”相互作用（比如引力场、电磁场等）的力心体来说，散射截面一般会比其几何截面积要大。

为了简单起见，我们考虑一个在有心势 $V(r)$ 中运动的经典粒子。一般我们总是假设在足够大的距离 r 处 $V(r) \rightarrow 0$ 假设在 $t \rightarrow -\infty$ 的时候，该粒子从无穷远处入射到力场之中，在原点附近经过“散射”，然后在 $t \rightarrow +\infty$ 的时候飞到无穷远去。这就构成了一个典型的散射过程。能量守恒告诉我们，粒子入射的能量（速率）和出射的是一样的。因为无论是初态还是末态，粒子感受到的势能都等于零，所以它的动能，也就是速率必定相同。图 3.1 显示了一个典型的散射过程。我们将散射者，即力心位置选为坐标的原点，原点与入射粒子的初始速度矢量构成了轨道平面。入射粒子的初始速度矢量的延长线与原点之间的距离称为碰撞参数，用 b 来表示。粒子总的散射角度是指其末态速度与初始入射速度之间的夹角，图中用 θ 表达。

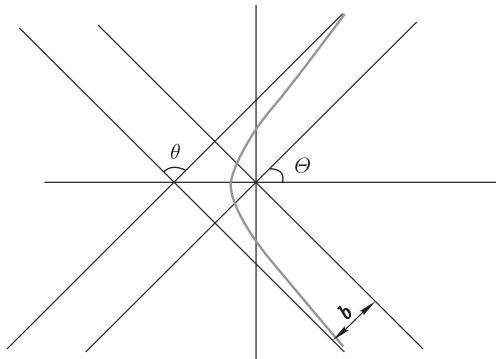


图 3.1：散射的示意图。粒子在无穷远处的张角分别为 $\pm\Theta$ 。显然，散射角度 θ 满足 $\theta + 2\Theta = \pi$ 。

一般来说粒子的轨道总是有一定的对称性的，只要问题中有时间反演对称性。事实上，如果我们把粒子经过最靠近力心处的时刻取为时间零点，那么图 3.1 中关于 x 轴对称的两支将分别对应于 $t > 0$ 和 $t < 0$ ，时间反演对称性告诉我们，这两支一定是对称的。 $t \rightarrow \pm\infty$ 时轨道的张角 2Θ 满足

$$r(\pm\Theta) = +\infty. \quad (3.25)$$

换句话说，只要我们得到了轨道方程 $r = r(\phi)$ ，就可以定出轨道的张角 2Θ 。前面引入的散射角 θ 与轨道的张角之间显然有如下简单的几何关系：

$$\theta + 2\Theta = \pi. \quad (3.26)$$

现在考虑不止一个粒子入射的情形，例如我们有一粒子束从无穷远入射到上述的有心势中。入射粒子束的流强为 I ，它表征了单位时间内通过单位截面积的粒子数目。这些入

射的粒子最终都会被力心散射到无穷远处。单位时间内发生的总的散射事件数目被称为散射率，记为 S 。它一定会与入射的流强 I 成正比，即

$$S = I\sigma, \quad (3.27)$$

其中的比例系数 σ 就体现了力心的散射能力。注意它恰好具有面积的量纲，称为相应力心的总散射截面 (total scattering cross section)。容易验证，按照上述定义，一个钢球力心的总散射截面就是它的几何截面积。因此，这个定义也完全符合我们对于散射截面的直观理解。

上面给出的总散射截面体现了散射者 (力心) 的总体散射能力。如果我们还需要更为精细的描写，就需要了解所谓的微分散射截面了，它可以给出具体散射到某个立体角中的散射能力。类似于上面的定义，我们可以写下

$$dS = I \left(\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} \right) d\Omega. \quad (3.28)$$

这里 $d\Omega$ 是某个方位角 (θ, ϕ) 附近的立体角的微分， dS 则是单位时间散射到上述立体角中的粒子数目，而 $d\sigma(\theta, \phi)/d\Omega$ 则称为微分散射截面，它体现了散射者将入射粒子散射到某个特定方位角中的散射能力。显然，将微分散射截面对所有立体角积分就得到了总散射截面：

$$\sigma = \int \left(\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} \right) d\Omega. \quad (3.29)$$

对于有心势而言，其散射具有轴对称性，因此微分散射截面不会依赖于方位角 ϕ 而仅仅是 θ 的函数。因此我们可以将其记为

$$\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} = \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}. \quad (3.30)$$

同时，散射的角度 θ 将唯一地由碰撞参数 b 确定，反之亦然。因此，我们可以记为 $b = b(\theta)$ 或者 $\theta = \theta(b)$ 。现在考虑从碰撞参数 b 附近，一个宽度为 db 的圆环中入射的粒子，单位时间内穿过其截面积 $2\pi b db$ 的粒子数目为 $dS = I(2\pi b db)$ ，其中 I 为入射流强。这些粒子都将被散射到角度 θ 附近立体角 $2\pi \sin \theta d\theta$ 的圆锥之中，因此我们得到

$$-d\sigma(\theta) = 2\pi b db = -2\pi \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \sin \theta d\theta. \quad (3.31)$$

上式中的负号代表了这样一个事实：当瞄准距离 b 减小时，粒子会感受到更接近力心的相互作用，因此散射角 θ 也会变大，即 $db(\theta)/d\theta < 0$ 。这个方程可以视为 $b(\theta)$ 和 $d\sigma(\theta)/d\Omega$ 所满足的微分方程，知道了其中的一个就可以确定另一个。这个式子也可以等价地写为

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = -\frac{b(\theta)db}{\sin \theta d\theta}. \quad (3.32)$$

剩下的问题就是对于给定的 $V(r)$ 如何确定 θ 与 b 之间的关系了。

为了得到结果，我们首先需要利用任意 $V(r)$ 时极坐标中轨道的方程 (3.9). 我们定义出射方向与入射方向之间的夹角为 2Θ ，它可以视为粒子到力心的距离 $r(\phi)$ 趋于无穷大时的两个特殊角度，即

$$r(\phi = \pm\Theta) = \infty. \quad (3.33)$$

注意到散射角 θ 与轨道的张开角度 Θ 满足一个简单的几何关系 (见图 3.1): $\theta + 2\Theta = \pi$. 同时，对于入射粒子而言，其能量 $E = (1/2)mv_0^2$ ，而其角动量为 mv_0b ，其中 v_0 是入射粒子在无穷远处的速率， b 是碰撞参数。因此由 (3.9) 式可以得到

$$\theta = \pi - 2b \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r\sqrt{r^2(1-V(r)/E)-b^2}}. \quad (3.34)$$

对于给定的有心势的形式，完成这个积分就可以获得 $\theta(b)$ ，然后代入 (3.32) 式中就可以解得微分散射截面。

下面我们具体讨论中心力场开普勒问题中的散射问题。这类散射问题有时候又称为卢瑟福散射 (Rutherford scattering)，因为它发生在卢瑟福利用 α 粒子轰击金箔的著名实验中。在经典的卢瑟福散射实验中，相互作用的势能是一个形如 α/r 的排斥势，即原子核与 α 粒子之间的库仑势，其中 $\alpha > 0$ 。因此这时候的轨道方程由 (3.18) 式给出，其近日点则由 $r_{\min} = l_0/(e-1)$ 给出，渐近的角度 $\pm\Theta$ 则由下列式子给出：

$$\cos\Theta = \frac{1}{e}. \quad (3.35)$$

考虑到 $E = (1/2)mv_0^2$ 以及 $J = mv_0b$ ，有

$$e^2 = 1 + \frac{2EJ^2}{m\alpha^2} = 1 + \left(\frac{mbv_0^2}{\alpha}\right)^2,$$

也即

$$\left(\frac{mbv_0^2}{\alpha}\right)^2 = \sec^2\Theta - 1 = \tan^2\Theta.$$

再利用 $\theta/2 + \Theta = \pi/2$ ，我们就可以得到

$$b(\theta) = \frac{\alpha}{mv_0^2} \cot\left(\frac{\theta}{2}\right) \equiv K \cot\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad K = \frac{\alpha}{mv_0^2}. \quad (3.36)$$

将此式代入 (3.32) 式，得到

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = -\frac{bdb}{\sin\theta d\theta} = \frac{K^2}{4} \csc^4\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (3.37)$$

这就是著名的卢瑟福微分散射截面公式。仰仗这个公式与实验结果的比较，卢瑟福提出了著名的原子有核模型。

11 刚体的运动规律

在本节中，我们将简要讨论经典的理论力学中很有特色的对象—刚体的运动规律。

11.1 刚体的平动与转动

刚体可以看成是由无穷多质点构成的一个经典力学体系。它具有固定的尺寸和总质量，并且刚体内任意两个质点之间的距离都不随时间改变，也就是说这个物体可以看成是纯粹刚性的。³ 真实的物体严格来说都不是真正的刚体，但是如果其形变对运动的影响可忽略，那么可以近似地将其视为刚体从而大大简化相应的力学计算。

一个一般的三维刚体具有六个力学自由度。例如，我们可以选择刚体的质心坐标(3个)、从质心 C 到刚体上任意一个固定点 A 的位移矢量 \mathbf{R}_0 的方向(2个)再加上刚体绕着沿 \mathbf{R}_0 方向的一个轴转动的角度(1个)。当然某些刚体的自由度数目低于6。三维刚体的自由度因此可以分解为其质心的三个平动自由度，再加上绕通过质心的某个轴(其方向具有两个自由度)的转动(共3个)自由度。

读者在前面的物理力学的学习中已经了解了一个刚体进行平面平行运动规律。在刚体的平面平行运动中，该刚体的转动总是绕着一个空间完全固定的轴(一般选为 z 轴)进行转动。但在本节中，我们希望讨论的是刚体最一般的三维转动。也就是说，刚体的转动并不总是绕着同一个固定的轴进行的。一般的三维转动与绕某个固定轴的平面平行运动最显著的区别在于：一般的三维转动的次序并不是可以交换的，而绕着某个固定轴的平面平行运动中的转动是可以交换次序的。与此相对应，三维的转动也需要用 3×3 在实正交矩阵来描写。

在刚体的运动学描述中，我们常常会选择一个随着刚体一起运动的坐标架来描写刚体的运动。我们通常称这样固着在刚体上的坐标架为刚体的体坐标架(body axis)。这样的好处是，由于刚体的形状是完全不变的，因此可以证明它总是存在一个与其固态连接的正交坐标架—这称为该刚体的主轴，在主轴坐标架中刚体的转动惯量矩阵是完全对角化的，这样一来，刚体的动能和角动量将变得十分简洁。这里需要强调的一点是，读者不要把主轴坐标架想象成是取随着刚体一起运动的一个参照系。由于刚体的速度、角速度一般随时都在变化，因此这个参照系将是一个复杂的非惯性系。更为简单的想法是仅把体坐标架想象成随着刚体运动的一些坐标轴。我们仍然可以在空间固定的我们熟悉的惯性系中来考察刚体的运动方程。该运动方程中会涉及到表征刚体的一些矢量，例如角速度、角动量、力矩等等。采用体坐标架只是在每一个时刻都将所考虑的这些矢量向体坐标架的坐标轴投影而已。一般来说，这个体坐标架的原点总是选择在刚体的质心。

如果一个矢量 \mathbf{x} 在某组基矢 $\{\mathbf{e}_i, i = 1, 2, 3\}$ 下的坐标(分量)为 x_i ，在另外一组基矢 $\{\mathbf{e}'_i, i = 1, 2, 3\}$ 下的坐标(分量)记为 x'_i ，那么我们有：

$$x'_i = A_{ij}x_j, \quad (3.38)$$

其中矩阵 A_{ij} 是一个 3×3 的实正交矩阵。它标志了不同基矢的选取之间的转换关系。事

³我们知道，三维的距离并不是一个洛伦兹不变量，只有四维间隔才是。因此，并不存在与狭义相对论完全兼容的“刚体”的概念。在非相对论牛顿力学中，时空对称性由洛伦兹对称性退化为伽利略对称性。这样一来，三维的转动(它保持空间中任意两点间三维距离不变)与时间完全剥离，这时可以自然地定义刚体的概念。因此，本节关于刚体的所有讨论仅在非相对论力学中才有意义。

实际上我们有：

$$\mathbf{e}_i = A_{ij}^{-1} \mathbf{e}'_j = \mathbf{e}'_j A_{ji} . \quad (3.39)$$

读者不难验证，对于任意一个矢量 $\mathbf{x} = x_i \mathbf{e}_i = x_i A_{ji} \mathbf{e}'_j = x'_j \mathbf{e}'_j$ ，因此这与坐标的变换规则 (3.38) 一致。正是在这个意义上，我们常常说变换规则 (3.38) 可以视为三矢量的定义。换句话说，凡是各个分量 x_i 在坐标变换下（即不同基矢的选取下）按照规则 (3.38) 变换的量就称为（三维）矢量。

¶ 在讨论转动的过程中，可以采用两种等价的描述方法。一种观点是认为矢量保持不变，转动坐标架（或者说选择不同的基矢），这又称为被动观点；另一种等价的描述方法是转动矢量（或者更复杂的张量）本身而坐标架保持不动，这又称为主动观点。我们前面说的三维转动是采用前一种方法，即被动观点（被动观点也常用定义 $\mathbf{e}'_i = R_{ij} \mathbf{e}_j$ ，其中旋转矩阵 $R = A$ ）。有的时候，特别是在讨论刚体问题的时候，我们会相互转换这两种观点。很显然，一种观点中的转动角与另一种观点的转动角刚好相反。

在物理上，每个实正交矩阵（在被动观点中）都等价于一个坐标架的三维转动，因此又称为三维转动矩阵。如果 A 的转置矩阵记为 A^T ，那么它们满足：

$$A^T \cdot A = A \cdot A^T = \mathbb{1}, \quad (3.40)$$

其中 $\mathbb{1}$ 为 3×3 单位矩阵。容易证明，两个正交矩阵的乘积仍然是一个正交矩阵。因此，所有的三维转动矩阵（或者称为正交矩阵）在矩阵乘法下构成一个群的结构，称为三维转动群或三维正交群，记为 $O(3)$ 。将此式子两边取行列式并利用 $\det(A) = \det(A^T)$ ，我们就得到： $\det(A) = \pm 1$ 。因此，三维转动矩阵可以按照其行列式的两个不同取值分为互不连通的两支。满足 $\det(A) = +1$ 的转动我们称为正常转动；满足 $\det(A) = -1$ 的转动我们称为非正常转动，它实际上可以看成是一个正常转动再乘以宇称变换矩阵：

$$P = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.41)$$

显然宇称变换矩阵 P 满足 $\det(P) = -1$ 。所有的正常转动也构成一个群，称为特殊三维正交群，或特殊三维转动群，记为 $SO(3)$ 。因此， $O(3)$ 群可以分为互不连通的两支，其中一支由所有的正常转动构成，即 $SO(3)$ 群；另一支则由所有的非正常转动构成。

¶ 关于三维正常转动矩阵我们有下面的重要结论，它又经常被称为欧拉定理：

定理 3.1 一个正常转动所对应的三维转动矩阵一定存在一个本征值为 $+1$ ，与其对应的本征矢量实际上对应于该转动的转动轴。

这个结论有多种方法可以证明。一个最简单而直接的方法是利用恒等式：

$$(A - \mathbb{1})A^T = \mathbb{1} - A^T,$$

并在两边取行列式，利用 $\det A^T = \det A = +1$ ，因此我们有：

$$\det(A - \mathbb{1}) = (-)^3 \det(\mathbb{1} - A) = \det(\mathbb{1} - A) = \det(\mathbb{1} - A^T).$$

这意味着 $\det(A - \mathbb{1}) = 0$, 即 A 一定有一个本征值为 $\lambda = +1$ 。欧拉定理说明, 刚体的任意的一个三维正常转动一定可以视为绕着空间的某个方向—该方向的单位矢量记为 \mathbf{n} , 它实际上就是对应于描写该正常转动的三维正交矩阵对应的本征值为 $+1$ 的本征矢的方向—的一个角度为 Θ 的转动, 记为 $R(\Theta, \mathbf{n})$ 。

¶ 描述一个刚体的三个转动自由度有不止一种方法。一个经常用到的、同时也是相对比较直观的方式是欧拉角。为此我们考虑在惯性系空间固定的一个坐标架 xyz 。同时考

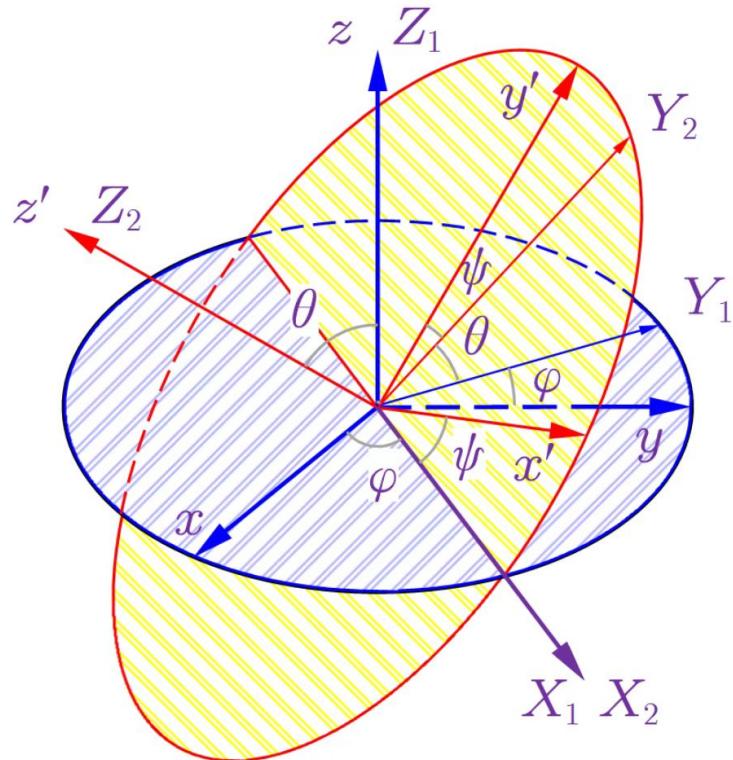


图 3.2: 所谓 ZXZ 约定中刚体的欧拉角 (ϕ, θ, ψ) 的展示: 它们刻画了随刚体运动的体坐标架 $x'y'z'$ 相对于空间固定坐标架 xyz 的三个方位角。

虑一个原点位于刚体质心、同时随着刚体运动的坐标架 $x'y'z'$, 初始时体坐标架 $x'y'z'$ 与 xyz 完全重合, 即 $x'y'z' \equiv xyz$, 参见图 3.2。⁴ 随着刚体的运动, 体坐标架 $x'y'z'$ 将不再与 xyz 重合。刚体的位置可以完全由其质心的坐标 (即图中坐标原点在固定坐标架 xyz 中的坐标) 和体坐标架的三个坐标轴 $x'y'z'$ 相对于固定坐标架 xyz 的三个角度所唯一确定。下面将通过三个顺序的转动, 将刚体的体坐标架 $x'y'z'$ 从其初始位置 xyz 转到新的位置 $x'y'z'$ 。这三个转动角被称为欧拉角: ϕ, θ, ψ , 它们按照下列三个顺序进行转动:⁵

⁴由于我们仅仅关心动坐标架 $x'y'z'$ 相对于静止坐标架 xyz 的方位角, 因此我们完全可以将它们的原点画在一起。

⁵我们这里选择的是比较常用的 ZXZ 约定, 即首先绕 Z 轴旋转一个角度, 然后绕 (新的) X 轴转第二个

1. 首先绕原先的 z 轴, 逆时针旋转角度 ϕ 到新的坐标系 $X_1Y_1Z_1$; 由于是绕 z 轴旋转, 因此新的 Z_1 轴与老的 z 轴是完全重合的。这一步可简记为: $xyz \xrightarrow{R(\phi, \hat{Z})} X_1Y_1Z_1$ 。
2. 绕新的 X_1 轴, 逆时针旋转角度 θ 到新的坐标系 $X_2Y_2Z_2$; 由于是绕 X_1 轴旋转, 因此新的 X_2 轴与老的 X_1 轴也是重合的。这一步可简记为: $X_1Y_1Z_1 \xrightarrow{R(\theta, \hat{X})} X_2Y_2Z_2$ 。
3. 最后, 绕新的 Z_2 轴, 逆时针旋转角度 ψ 到新的坐标系 $X_3Y_3Z_3$ 即 $x'y'z'$ 。这一步可简记为: $X_2Y_2Z_2 \xrightarrow{R(\psi, \hat{Z})} x'y'z'$ 。

这三个角度中, θ 的取值范围是从 0 到 π ; ϕ, ψ 的取值范围都是从 0 到 2π 。这三个角度一起被称为刚体运动的欧拉角。它们可以视为一个刚体转动部分的广义坐标, 相应的广义速度则记为: $\dot{\theta}, \dot{\phi}, \dot{\psi}$ 。

为了明确写出与欧拉角对应的转动矩阵的显式, 我们将最初的 XYZ 坐标系中某个矢量的坐标记为 $\mathbf{x}^{(0)}$ 。相应的坐标系 $X_1Y_1Z_1$ 中的坐标记为 $\mathbf{x}^{(1)}$; 坐标系 $X_2Y_2Z_2$ 中的坐标记为 $\mathbf{x}^{(2)}$ 。最后, 坐标系 $X_3Y_3Z_3 \equiv xyz$ 中的坐标记为 $\mathbf{x}^{(3)}$ 。对于第一个旋转我们有:

$$\mathbf{x}^{(1)} = D \cdot \mathbf{x}^{(0)}, \quad D = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.42)$$

欧拉角定义是被动观点, 所以矢量是绕 Z 轴转动 $-\phi$ 。对第二个旋转我们有

$$\mathbf{x}^{(2)} = C \cdot \mathbf{x}^{(1)}, \quad C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (3.43)$$

注意第二个转动矢量是绕 X_1 轴转动 $-\theta$, 因此矩阵的形式也需要做适当调整。第三个转动矢量是绕 Z_2 轴或 z 轴转动 $-\psi$, 因此我们有

$$\mathbf{x}^{(3)} = B \cdot \mathbf{x}^{(2)}, \quad B = \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.44)$$

将上述三个转动结合, 我们就得到了与欧拉角对应的转动矩阵的表达式:

$$\mathbf{x}^{(3)} = (B \cdot C \cdot D) \cdot \mathbf{x}^{(0)} = A \cdot \mathbf{x}^{(0)}, \quad A \equiv BCD. \quad (3.45)$$

将上述三个矩阵明确地乘出来我们就得到矩阵 A 的明显表达式,

$$A = \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \sin \psi & \cos \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \sin \psi & \sin \psi \sin \theta \\ -\sin \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \cos \psi & -\sin \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \cos \psi & \cos \psi \sin \theta \\ \sin \theta \sin \phi & -\sin \theta \cos \phi & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (3.46)$$

角度, 最后再绕 (新的) Z 轴转第三个角度。其他经常使用的约定还有 ZXY 约定等。关于更多的约定以及各个约定之间的关系, 有兴趣的读者可以参考网页: https://en.wikipedia.org/wiki/Euler_angles。

大家可以验证这个矩阵满足 $A^T = A^{-1}$ 。

¶ 一个重要的结果就是利用三个欧拉角及其时间微商来表达刚体的角速度在动坐标架 xyz 上面的投影。参考图 3.2 我们看到 $\dot{\phi}, \dot{\theta}, \dot{\psi}$ 分别沿着 $Z(Z_1), X_1(X_2), z'(Z_2)$ 轴，于是经过简单的几何考虑我们可以得到的结果是：

$$\begin{cases} \Omega_x = \dot{\phi} \sin \theta \sin \psi + \dot{\theta} \cos \psi, \\ \Omega_y = \dot{\phi} \sin \theta \cos \psi - \dot{\theta} \sin \psi, \\ \Omega_z = \dot{\phi} \cos \theta + \dot{\psi}. \end{cases} \quad (3.47)$$

这个结果我们下面讨论刚体的动能时会用到。

11.2 刚体的转动惯量与动能

¶ 前面漫长的一节借助刚体运动学讨论了转动的数学描述。这一节中我们讨论一个刚体的动能、角动量和惯量张量。这是计算刚体的拉格朗日量的重要一步，也属于介于刚体运动学和刚体动力学之间的衔接部分。我们会看到，刚体的动能以及角动量都与它的惯量张量密切联系。

一个刚体的动能可以通过计算组成它的各个质点动能之和得到。为此，我们利用刚体中任意一点的速度公式 $\mathbf{v} = \mathbf{v}_c + \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r}$ ：

$$T = \frac{1}{2} \sum \delta m (\mathbf{v}_c + \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r})^2. \quad (3.48)$$

此式中的求和遍及刚体上所有的质点（其质量记为 δm ）， \mathbf{r} 是该质心到被求和质点的位置矢量。因此，求和中 \mathbf{r} 会随着不同的质点而变化。对一个刚体而言，其质心速度 \mathbf{v}_c 和角速度 $\boldsymbol{\Omega}$ 是唯一的，不会随求和时质点的变化而改变，因此将这个式子展开后得到：

$$T = \frac{1}{2} m \mathbf{v}_c^2 + \frac{1}{2} \sum \delta m [\boldsymbol{\Omega}^2 r^2 - (\boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{r})^2]. \quad (3.49)$$

其中 $m = \sum \delta m$ 表示刚体的总质量。这个式子中没有交叉项是因为： $\sum \delta m \mathbf{v}_c \cdot (\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r}) = \mathbf{v}_c \cdot (\boldsymbol{\Omega} \times (\sum \delta m \mathbf{r})) = 0$ ，其中 $\sum \delta m \mathbf{r} = 0$ 是由于我们取了质心为坐标原点。这个表达式的物理意义十分明显：第一项代表刚体整体的平动动能；第二项则是刚体绕其质心的转动动能。刚体的转动动能可以更加明确地写成：

$$T_{rot} = \frac{1}{2} \Omega_i \Omega_j I_{ij}, \quad (3.50)$$

其中我们引入了刚体的转动惯量张量，也简称为惯量张量：

$$I_{ij} = \sum \delta m (\mathbf{r}^2 \delta_{ij} - \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j). \quad (3.51)$$

显然 I_{ij} 是一个对称的二阶张量。因此，我们可以将刚体的总动能表达为：

$$T = \frac{1}{2}m\mathbf{v}_c^2 + \frac{1}{2}I_{ij}\Omega_i\Omega_j . \quad (3.52)$$

这就是一个刚体的总动能的表达式。它二次地依赖于刚体的质心速度和刚体的角速度。这些二次型前面的系数由刚体的惯性特性所决定。对于一个刚体来说，它的惯性特性由其总质量 m 和绕质心的惯量张量 I_{ij} 所完全描述。⁶

对于对称的惯量张量，我们总可以适当地选取坐标架使得它被对角化。这样的方向被称为刚体惯量张量的主轴方向。⁷ 相应的对角化后的数值： I_1, I_2, I_3 则被称为主轴转动惯量。这时刚体的转动动能部分可以简洁地写为：

$$T_{rot} = \frac{1}{2}(I_1\Omega_1^2 + I_2\Omega_2^2 + I_3\Omega_3^2) . \quad (3.53)$$

特别需要注意的是，主轴坐标是相对于刚体本身固定的坐标架，它一般不是在空间固定的坐标架。现在我们可以理解为何我们关心一个固定在刚体上面的动坐标架与固定坐标架之间的关系了。刚体的转动动能在相对于刚体固定的主轴坐标架中是最为简洁的。例如，如果我们选取上一小节中讨论的附着在刚体上的坐标架 xyz 为其主轴坐标架，那么刚体的转动动能就可以利用角速度与欧拉角时间导数的关系（式 3.47）表达出来：

$$T_{rot} = \frac{I_1}{2}(\dot{\phi}\sin\theta\sin\psi + \dot{\theta}\cos\psi)^2 + \frac{I_2}{2}(\dot{\phi}\sin\theta\cos\psi - \dot{\theta}\sin\psi)^2 + \frac{I_3}{2}(\dot{\phi}\cos\theta + \dot{\psi})^2 . \quad (3.54)$$

对于一个对称陀螺 ($I_1 = I_2 \neq I_3$)，刚体转动动能可以进一步简化为：

$$T_{rot} = \frac{I_1}{2}(\dot{\phi}^2\sin^2\theta + \dot{\theta}^2) + \frac{I_3}{2}(\dot{\phi}\cos\theta + \dot{\psi})^2 . \quad (3.55)$$

与此同时，一个刚体绕其质心的角动量也可以利用上面引入的惯量张量简单地表达出来。为此我们注意到角动量的表达式：

$$\begin{aligned} \mathbf{L} &= \sum \delta m \mathbf{r} \times [\Omega \times \mathbf{r}] \\ &= \sum \delta m [\Omega r^2 - \mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \Omega)] = \overset{\leftrightarrow}{I} \cdot \Omega . \end{aligned}$$

其中我们用 $\overset{\leftrightarrow}{I}$ 来表示惯量张量，即 $(\overset{\leftrightarrow}{I})_{ij} \equiv I_{ij}$ 。这样我们得到：

$$\mathbf{L}_i = I_{ij}\Omega_j . \quad (3.56)$$

⁶具体的刚体的惯量张量的计算大家应当在普通物理力学中已经涉及，我们这里不再赘述。

⁷显然，如果刚体本身具有某种几何的对称性，那么它的主轴方向总是沿着它的对称轴的。但是即使是完全没有任何对称性的刚体也是存在主轴的。

我们看到，如果选取主轴，那么惯量张量是对角的，此时我们有： $L_i = I_i \Omega_i$ 。即某个方向的角动量与该方向的角速度成正比，比例系数就是该主轴的主轴惯量。

需要注意的是，一般来说刚体的角动量一般并不与其角速度平行，尽管两者之间有着线性关系。此外，尽管对质量均匀分布且具有几何对称性的刚体而言，其主轴一般总是沿着其几何对称轴，但即使是完全没有任何几何对称性甚至是质量分布不均匀的任意刚体也是存在主轴的，只不过其三个主轴惯量可能完全不同而已。在刚体力学的语境中，三个主轴惯量中都相同的被称为球形陀螺—尽管其外观可能完全不一定是球形的；只有两个主轴惯量相同的被称为对称陀螺；三个主轴惯量都不相等的则被称为任意陀螺。

11.3 刚体转动的动力学方程

我们首先在空间固定坐标系（假定这是一个惯性系）中来表述刚体的动力学。刚体具有六个力学自由度，它们可以选为质心的坐标（三个）和固着在刚体上的动坐标架相对于空间固定坐标架的三个角度（例如三个欧拉角）来表征。一般来说，一个刚体的拉格朗日函数可表达为其动能 T 与势能 $V(\mathbf{r})$ 之差： $L = T - V$ ，其中的动能 T 又可以分为质心的平动动能和绕质心的转动动能，而刚体的势能则取决于具体的力学问题。

描写刚体质心运动的方程比较简单：

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \mathbf{F}, \quad (3.57)$$

其中 $\mathbf{P} = m\mathbf{v}_c$ 就是刚体的总动量， \mathbf{F} 是刚体所受到的外力总和。刚体各个质点之间的内力可以完全不必考虑因为它们对于质心运动没有影响。

刚体的另外三个自由度（转动自由度）的运动规律可以通过下述方式来描写。利用拉格朗日分析力学的方式，我们可以写下：

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \Omega} = \frac{\partial L}{\partial \phi},$$

由于： $\partial L / \partial \Omega_i = I_{ij} \Omega_j = \mathbf{L}_i$ ，同时势能 $V(\mathbf{r})$ 对于角度的变化可以表达为：

$$\begin{aligned} \delta V &= -\sum \mathbf{f} \cdot \delta \mathbf{r} = -\sum \mathbf{f} \cdot (\delta \phi \times \mathbf{r}) \\ &= -\delta \phi \cdot \sum \mathbf{r} \times \mathbf{f} = -\mathbf{N} \cdot \delta \phi. \end{aligned} \quad (3.58)$$

因此： $-\partial V / \partial \phi = \mathbf{N}$ ，这里 \mathbf{N} 代表作用在刚体上的总力矩。同样的，这里仅仅需要考虑外力，因为刚体内部的内力的力矩为零。于是我们可以将刚体转动自由度的运动方程写为：

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{N}. \quad (3.59)$$

方程 (3.57) 和方程 (3.59) 就完全描述了一个刚体的动力学规律。这两个方程也是大家在普通物理学中已经得到过的结果。这里需要注意的是，这两个方程中各矢量的分量都是相对于空间固定坐标架来定义的。

我们也可以用相对于刚体静止的体坐标架来讨论刚体的动力学问题—特别是它的转动相关的问题。我们前面已经看到了，这种坐标架有它的方便之处，此时我们可以选取刚体的惯量主轴使得刚体的惯量张量具有对角的形式。刚体所具有的任意一个矢量 \mathbf{G} 相对于一个固着在刚体上的运动坐标架 xyz 的时间微商与空间固定坐标架 XYZ 的时间微商之间的关系可以写为：

$$\left(\frac{d\mathbf{L}}{dt}\right)_{\text{body}} + \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{L} = \left(\frac{d\mathbf{L}}{dt}\right)_{\text{space}} = \mathbf{N}. \quad (3.60)$$

现在假定我们取固着在刚体上面的坐标架为刚体的惯性主轴，那么写成分量我们有：

$$\begin{cases} I_1 \frac{d\Omega_1}{dt} + (I_3 - I_2)\Omega_2\Omega_3 = N_1, \\ I_2 \frac{d\Omega_2}{dt} + (I_1 - I_3)\Omega_3\Omega_1 = N_2, \\ I_3 \frac{d\Omega_3}{dt} + (I_2 - I_1)\Omega_1\Omega_2 = N_3. \end{cases} \quad (3.61)$$

这一组方程就是关于刚体转动的著名的欧拉方程。

¶ 根据上面的讨论我们看到，即使对于完全无外力矩的刚体而言，刚体转动部分的动力学微分方程—即欧拉方程 (3.61) 关于 $\Omega_{1,2,3}$ 而言也是非线性的。这种非线性实际上源于三维转动的对称群 $SO(3)$ 的内禀的非线性，是不可避免的。与此同时，这种非线性使得即使在非常简单的情形下，方程 (3.61) 的解也是颇为复杂的。这里我们就不再进一步深入讨论这个问题了，有兴趣的同学可以参加相关教材的相关讨论。

12 多自由度系统的简谐振动

现在我们讨论多个自由度力学系统的小振动情况。考虑一个一般的保守系统⁸：

$$L = \frac{1}{2}a_{ij}(q)\dot{q}_i\dot{q}_j - U(q),$$

我们假定系统在其稳定平衡位置 q_{i0} 附近运动。我们可以令 $x_i = q_i - q_{i0}$ 为小量并将势能展开至二阶。由于 q_{i0} 是系统的稳定平衡位置，一定有

$$U(q) \approx U(q_0) + \frac{1}{2}k_{ij}x_i x_j.$$

另一方面，动能的系数 $a_{ij}(q)$ 中，在第一级近似我们可以取 $q_i = q_{i0}$ 。因此，一个多自由度的保守系统在其稳定平衡位置附近进行小振动的拉格朗日量可以写成

$$L = \frac{1}{2}m_{ij}\dot{x}_i\dot{x}_j - \frac{1}{2}k_{ij}x_i x_j. \quad (3.62)$$

⁸ 我们这里假定重复的指标隐含着求和，即启用所谓的爱因斯坦求和约定。

为了写得更为紧致一些，我们可以引入矩阵和矢量的符号。记 $m, k \in \mathbb{R}^{n \times n}$ 为 $n \times n$ 的实矩阵，它们的矩阵元分别为 m_{ij} 和 k_{ij} ，相应的矢量 $x = (x_1, \dots, x_n)^T \in \mathbb{R}^n$ 。那么体系的拉格朗日量可以写为

$$L = \frac{1}{2}\dot{x}^T m \dot{x} - \frac{1}{2}x^T k x . \quad (3.63)$$

我们下面会分别按照矩阵形式或者分量形式来写这些方程。

这个系统的运动方程为

$$m_{ij}\ddot{x}_j + k_{ij}x_j = 0 , \quad m \cdot \ddot{x} + k \cdot x = 0 . \quad (3.64)$$

如果我们假定这些微分方程组的解的形式为 $x(t) = \eta e^{-i\omega t}$ ，并代入方程 (3.64) 中，要求其存在非零解，就得到

$$\det[k - \omega^2 m] = 0 . \quad (3.65)$$

也就是说，系统振动的 n 个本征值 ω^2 是简谐振动本征频率的平方。这个方程有时又被称为久期方程 (secular equation)。对于每一个本征值 ω^2 ，都有一个相应的本征矢量，这些本征矢量实际上就按照相应的本征频率进行简谐振动的振幅矢量。线性代数的知识告诉我们，不同的本征频率对应的本征矢量一定是线性无关的。当存在某两个本征频率相等 (简并) 时，需要更为细致的考虑。可以证明这时仍然可以找到线性无关的一组完备的本征矢量。这些本征矢量实际上与系统的简正坐标是联系在一起的。

12.1 动能和势能的对角化与多自由度系统小振动的解

另外一种考察简正坐标的观点是从将体系的拉格朗日量 (3.62) 这个二次型对角化的角度来分析。这里我们要利用线性代数中一个熟知的定理。

定理 3.2 任何一个厄米的矩阵总可以通过一个么正变换将其对角化。而对于一个实对称矩阵，总可以找到一个正交变换将其对角化。

因此，我们总可以通过一个正交变换 $x = P_1 \cdot y$ 使得动能的二次型变为对角的：

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \dot{y}_i^2 . \quad (3.66)$$

由于动能总是正定的，因此 $m_i > 0$ 是正的实数。注意，在这个变换下，势能 $V = (1/2)y^T K' y$ ，其中 $K' = (P_1)^T k P_1$ 仍然是实对称的正定矩阵。我们现在可以令 $z_i = \sqrt{m_i} y_i$ ，或者等价地写为 $z = (M_D)^{1/2} y$ ，其中 M_D 是对角的矩阵，其矩阵元就是上述各个 m_i 。这样一来动能部分变为 $T = (1/2)\dot{z}^T \dot{z}$ ，而势能部分则由一个实对称正定矩阵 K'' 描写：

$$T = \frac{1}{2}\dot{z}^T \dot{z} , \quad V = \frac{1}{2}z^T K'' z , \quad (3.67)$$

其中 $K'' = M_D^{-1/2} K' M_D^{-1/2}$ 。由于 K'' 仍然是实对称矩阵，我们可以进一步寻找将 K'' 对角化的正交矩阵 P_2 。也就是说，我们令

$$z = P_2 \cdot Q , \quad (3.68)$$

并要求它将势能对角化. 由于势能部分也是正定的, 不失一般性我们令其对角元为 $\omega_i^2 > 0$. 由于动能部分已经化为单位矩阵的形式, 因此它在任何正交矩阵变换下是不变的, 仍然保持原形式. 在上述一系列变换 (准确地说, $Q = (P_2)^T M_D^{1/2} (P_1)^T \cdot x = A^{-1} \cdot x$) 下, 我们将动能和势能同时对角化了:

$$L = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} (\dot{Q}_i^2 - \omega_i^2 Q_i^2) , \quad (3.69)$$

其中联系 Q 和 x 的矩阵 $A = P_1 M_D^{-1/2} P_2$ 通常被称为模态矩阵 (modal matrix). 简正坐标与原坐标之间的关系为

$$Q = (P_1 M_D^{-1/2} P_2)^{-1} \cdot x = A^{-1} \cdot x , \quad A \equiv P_1 M_D^{-1/2} P_2 . \quad (3.70)$$

这样的一组 Q_i 称为简谐振动系统的简正坐标, 又称为简正模. 因此, 利用简正坐标 Q 来表达, 多自由度的简谐振动问题完全简化为独立的单自由度系统的简谐振动问题. 求解多自由度系统的简谐振动问题实际上最主要的步骤就是寻找其简正模和相应的本征频率. 在系统的拉格朗日量给定后, 这实际上是一个单纯的线性代数问题⁹.

12.2 多自由度系统小振动的初值问题求解

下面我们简要说明一下如何求解一个多自由度体系的小振动的初值问题. 上面的线性代数证明仅仅是从存在性上论证了简正坐标与原坐标的关系, 在具体操作层面, 更为简单的方法是直接求解本征方程的非零本征矢.

从体系的运动方程 (3.64) 出发, 令试探解 $x = \eta e^{-i\omega t}$, 代入该方程可得

$$(\omega^2 m - k)_{ij} \cdot \eta_j = 0 , \quad (3.71)$$

其中 $i, j = 1, \dots, n$ 等标志体系的不同自由度. 正如前面已经提到的, 要获得非零的解 η , 我们需要矩阵 $(\omega^2 m - k)$ 奇异, 即

$$\det(\omega^2 m - k) = 0 . \quad (3.72)$$

这是关于 ω^2 的一个 n 次方程. 按照前面的分析, 它一定具有 n 个非负的实数解 ω_i^2 , $i = 1, 2, \dots, n$.

对应于每一个本征方程的解 ω_i^2 , 我们都可以找到一个非零的本征矢 $\eta^{(i)} \neq 0$, 它满足

$$(\omega_i^2 m - k) \cdot \eta^{(i)} = 0 . \quad (3.73)$$

对于另外一个本征值 ω_j^2 , 我们有类似的方程

$$(\omega_j^2 m - k) \cdot \eta^{(j)} = 0 .$$

⁹一般来说, 我们称坐标 Q_i 为系统的简正坐标. 需要注意的是, 简正坐标 Q_i 一般并不具有与原坐标 x_i 相同的量纲.

我们可以将前一个方程左乘以 $(\eta^{(j)})^T$, 后一个方程左乘以 $(\eta^{(i)})^T$, 再相减就得到

$$(\omega_i^2 - \omega_j^2)(\eta^{(j)})^T \cdot m \cdot \eta^{(i)} = 0, \quad (3.74)$$

其中运用了矩阵 m 和 k 为对称矩阵的事实. 因此, 对于不同的本征频率 $\omega_i^2 \neq \omega_j^2$, 它们相对应的本征矢一定满足如下的正交关系:

$$(\eta^{(j)})^T m \eta^{(i)} = 0. \quad (3.75)$$

对于一个所有本征频率没有简并的系统而言, 我们可以将相应的本征矢进行归一化, 即进行如下的代换:

$$\eta_j^{(i)} \rightarrow \tilde{\eta}_j^{(i)} = \frac{\eta_j^{(i)}}{\sqrt{(\eta^{(i)})^T m \eta^{(i)}}}. \quad (3.76)$$

这样一来归一化之后的本征矢满足

$$\tilde{\eta}^{(i)T} m \tilde{\eta}^{(j)} = \delta_{ij}. \quad (3.77)$$

因此 $\{\tilde{\eta}^{(i)} : i = 1, \dots, n\}$ 构成了 n 维空间一组正交归一完备的基. 我们待求的模态矩阵 A 则由下式给出:

$$A_{ji} = \tilde{\eta}_j^{(i)}. \quad (3.78)$$

这一点很容易看出. 我们注意到对于任意的 j , 有

$$\begin{aligned} 0 &= (\tilde{\eta}^{(i)})^T (\omega_j^2 m - k) \tilde{\eta}^{(j)} \\ &= \omega_j^2 \delta_{ij} - (\tilde{\eta}^{(i)})^T k \tilde{\eta}^{(j)}, \end{aligned} \quad (3.79)$$

其中我们利用了正交归一关系 (3.77). 再利用上面的矩阵 A 与本征矢 $\tilde{\eta}^{(i)}$ 之间的关系 (3.78), 我们发现 (4.32) 式意味着矩阵 A 恰好可将矩阵 k 对角化并且其对角元为各个 ω_j^2 :

$$A^T k A = \text{Diag}(\omega_1^2, \dots, \omega_n^2). \quad (3.80)$$

这就完成了对模态矩阵求解的全过程.

那么求得了模态矩阵 A 之后如何求解一个一般的多自由振动体系的初值问题呢? 我们从如下的事实出发:

$$x = A Q, \quad (3.81)$$

并且有如下的矩阵关系

$$A^T m A = I, \quad A^T k A = \text{Diag}(\omega_1^2, \dots, \omega_n^2). \quad (3.82)$$

每一个简正模 Q_i 都是以确定的频率 ω_i 进行简谐振动:

$$Q_i(t) = C_i \cos(\omega_i t) + D_i \sin(\omega_i t), \quad (3.83)$$

因此最终 $x(t)$ 的解为

$$x_j(t) = \sum_{i=1}^n A_{ji} [C_i \cos(\omega_i t) + D_i \sin(\omega_i t)] , \quad (3.84)$$

其中的 C_i 和 D_i 是由初条件确定的 $2n$ 个参数，由初始坐标和速度来确定。

要求出这些常数，我们首先假设初始的广义坐标 $x_j(0)$ 以及初始的广义速度 $\dot{x}_j(0)$ 是已知的常数。在公式 (3.84) 中令 $t = 0$ 以及对时间求导后再令 $t = 0$ ，就得到

$$x_j(0) = A_{ji} C_i , \quad \dot{x}_j(0) = A_{ji} f_i . \quad (3.85)$$

这两个公式都可以写成矩阵形式。如果我们令 $C = (C_1, \dots, C_n)^T$, $f = (\omega_1 D_1, \dots, \omega_n D_n)^T$, 那么有

$$x(0) = A \cdot C , \quad \dot{x}(0) = A \cdot f , \quad (3.86)$$

从而它们的解为

$$C = A^{-1} \cdot x(0) = (A^T m) \cdot x(0) , \quad f = A^{-1} \cdot \dot{x}(0) = (A^T m) \cdot \dot{x}(0) . \quad (3.87)$$

更明确地写出来就是

$$C_i = A_{ik}^T m_{kk'} x_{k'}(0) , \quad \omega_i D_i = A_{ik}^T m_{kk'} \dot{x}_{k'}(0) . \quad (3.88)$$

这就给出了多自由度体系简谐振动的通解。

总结一下，对于多自由度小振动系统 $m \cdot \ddot{x} + k \cdot x = 0$ 来说，求解其一般的初值问题由以下步骤构成：

- (1) 求解久期方程 $|\omega^2 m - k| = 0$ ，给出 n 个本征频率 ω_i^2 （可能有简并）；
- (2) 对于每一个上一步求解出的 ω_i^2 （无论是否简并），求解 $(\omega_i^2 m - k) \cdot \tilde{\eta}^{(i)} = 0$ ，给出相应的非零本征矢量 $\tilde{\eta}^{(i)}$ ，并且按照公式 (3.77) 将其归一化；
- (3) 求出每一个本征矢之后，我们就获得了模态矩阵

$$A = (\tilde{\eta}^{(1)}, \tilde{\eta}^{(2)}, \dots, \tilde{\eta}^{(n)}) ; \quad (3.89)$$

- (4) 基于初始的位置 $x(0)$ 和速度 $\dot{x}(0)$ ，利用公式 (3.88) 给出简谐振动的解 (3.84) 中的各个系数 C_i 和 D_i ，从而获得最终的解。

前面我们提到，如果久期方程 (3.65) 定出来的本征频率正好出现相同的情形，这时我们称系统的这两个本征频率出现简并 (degenerate)。当系统出现简并时需要更多的细致考虑。一般来说，我们可以将出现简并的情况分为两类：一类是由于所研究的力学系统具有某种对称性而造成的简并；另一类则不是由于对称性造成的，这又被称为偶然简并。无论哪一种情形，对于多自由度系统的小振动而言，我们总是能够找到足够多的非零本征矢量以展开我们感兴趣的解。

12.3 具体的例子

例题 3.2 平面双摆 考虑第 ?? 章第 ?? 节中的重力场中的平面双摆的小振动 (参见图 ??)。为了简化起见, 假定 $l_1 = l_2 = l$, $m_1 = m_2 = m$ 。给出体系小振动的本征频率以及模态矩阵 A 。同时对于特定的初始条件, $\phi_1(0) = -\phi_2(0) = \phi_0 \ll 1$, $\dot{\phi}_1(0) = \dot{\phi}_2(0) = 0$, 给出任意时刻体系的解 $\phi_1(t)$ 和 $\phi_2(t)$ 的明显表达式。

解: 以 ϕ_1 , ϕ_2 为广义坐标, 我们首先写下这个系统的拉格朗日量:

$$\begin{aligned} L' &= \frac{1}{2}(m_1 + m_2)l^2\dot{\phi}_1^2 + \frac{1}{2}m_2l^2\dot{\phi}_2^2 + m_2l^2\dot{\phi}_1\dot{\phi}_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) \\ &+ (m_1 + m_2)gl \cos \phi_1 + m_2gl \cos \phi_2 . \end{aligned} \quad (3.90)$$

我们现在假定 $\phi_1 \ll 1$, $\phi_2 \ll 1$, 于是我们得到小振动近似的拉格朗日量:

$$L = ml^2\dot{\phi}_1^2 + \frac{1}{2}ml^2\dot{\phi}_2^2 + ml^2\dot{\phi}_1\dot{\phi}_2 - mgl\phi_1^2 - \frac{1}{2}mgl\phi_2^2 . \quad (3.91)$$

这意味着矩阵 m 和 k 由下式给出:

$$m = \begin{pmatrix} 2ml^2 & ml^2 \\ ml^2 & ml^2 \end{pmatrix}, \quad k = \begin{pmatrix} 2mgl & 0 \\ 0 & mgl \end{pmatrix}, \quad (3.92)$$

于是我们得到矩阵 $(\omega^2 m - k)$ 的表达式如下,

$$\omega^2 m - k = ml^2 \begin{pmatrix} 2(\omega^2 - \omega_0^2) & \omega^2 \\ \omega^2 & \omega^2 - \omega_0^2 \end{pmatrix}, \quad (3.93)$$

其中 $\omega_0 \equiv \sqrt{g/l}$ 。令上面矩阵的行列式为零我们得到本征频率满足的方程及其解为,

$$2(\omega^2 - \omega_0^2)^2 - \omega^4 = 0 \Rightarrow \omega_{1,2}^2 = (2 \pm \sqrt{2})\omega_0^2 . \quad (3.94)$$

这给出了系统的两个本征频率 $\omega_{1,2}$, 其中 1 对应于 “+” 号而 2 对应于 “-” 号。

下面我们求相应的本征矢并进而求出模态矩阵 A 。通过求解本征方程 $(\omega_i^2 m - k)\eta^{(i)} = 0$ 我们发现,

$$\eta^{(1)} = C'_1 \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \end{pmatrix}, \quad \eta^{(2)} = C'_2 \begin{pmatrix} 1 \\ +\sqrt{2} \end{pmatrix}, \quad (3.95)$$

其中 C'_1 和 C'_2 是两个归一化系数。很容易验证这两个本征矢满足正交关系: $(\eta^{(2)})^T m \eta^{(1)} = 0$ 。归一化条件可以确定出 C'_1 和 C'_2 为,

$$C'_{1,2} = \frac{1}{2}\sqrt{(2 \pm \sqrt{2})/(ml^2)},$$

因此最后获得的模态矩阵为,

$$A = \begin{pmatrix} \eta_1^{(1)} & \eta_1^{(2)} \\ \eta_2^{(1)} & \eta_2^{(2)} \end{pmatrix} = \frac{1}{2\sqrt{ml^2}} \begin{pmatrix} \sqrt{2+\sqrt{2}} & \sqrt{2-\sqrt{2}} \\ -\sqrt{4+2\sqrt{2}} & +\sqrt{4-2\sqrt{2}} \end{pmatrix} . \quad (3.96)$$

因此我们得到体系的两个简正模式 $Q_{1,2}$ 分别按照 $\omega_{1,2}$ 进行简谐振动，而体系的广义坐标 $x = (\phi_1, \phi_2)^T$ 与简正坐标 $Q = (Q_1, Q_2)^T$ 之间的关系为，

$$Q = A^{-1} \cdot x, \quad (3.97)$$

其中 $x = (\phi_1, \phi_2)^T$ 为两个振动角构成的矢量。至此，我们已经找到了系统的所有简正模和本征频率。

如果我们要求解体系的某个特定的初值问题，比如说对于题目中所要求的初条件：

$$x(0) = \phi_0(1, -1)^T, \quad \dot{x}(0) = (0, 0)^T. \quad (3.98)$$

我们只需要确定系数 C_i 和 D_i 即可。由于初始的速度为零，因此按照公式 (3.88) 我们得知 $D_{1,2} = 0$ ，而系数 C_i 也可以求出，

$$C_i = A_{ik}^T m_{kk'} x_{k'}(0), \quad i = 1, 2. \quad (3.99)$$

将前面求得的矩阵 A 、以及 m 和 $x(0)$ 带入上式我们得到，

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} &= \frac{(ml^2)\phi_0}{2\sqrt{ml^2}} \begin{pmatrix} \sqrt{2+\sqrt{2}} & -\sqrt{4+2\sqrt{2}} \\ \sqrt{2-\sqrt{2}} & +\sqrt{4-2\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\phi_0\sqrt{ml^2}}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{2+\sqrt{2}} & -\sqrt{4+2\sqrt{2}} \\ \sqrt{2-\sqrt{2}} & +\sqrt{4-2\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \phi_0 \frac{\sqrt{ml^2}}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{2+\sqrt{2}} \\ \sqrt{2-\sqrt{2}} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.100)$$

按照一般通解的公式 (3.84)，我们可以写出 $\dot{x}(0) = 0$ 的这个初值问题的通解，

$$\begin{aligned} x(t) &= A \cdot \begin{pmatrix} C_1 \cos(\omega_1 t) \\ C_2 \cos(\omega_2 t) \end{pmatrix} \\ &= \frac{\phi_0}{4} \begin{pmatrix} \sqrt{2+\sqrt{2}} & \sqrt{2-\sqrt{2}} \\ -\sqrt{4+2\sqrt{2}} & +\sqrt{4-2\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{2+\sqrt{2}} \cos(\omega_1 t) \\ \sqrt{2-\sqrt{2}} \cos(\omega_2 t) \end{pmatrix} \\ &= \frac{\phi_0}{4} \begin{pmatrix} (2+\sqrt{2}) \cos(\omega_1 t) + (2-\sqrt{2}) \cos(\omega_2 t) \\ -(2+2\sqrt{2}) \cos(\omega_1 t) + (2\sqrt{2}-2) \cos(\omega_2 t) \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.101)$$

其中的 $\omega_{1,2} = \sqrt{2 \pm \sqrt{2}}\omega_0$ 。这就完全求解了这个小振动问题。

搞定

例题 3.3 一维固体的振动 考虑由 N 个等质量的原子（质量设为 m ）构成的一个环。相邻的原子之间等效地用一个经典的劲度系数为 k 的弹簧彼此联结。每个原子只允许沿着圆环的切向无摩擦地运动。讨论这个经典系统的小振动问题。

解 这个问题是上个苯环问题的推广版本。我们用 x_n 来标记第 n 个粒子偏离其平衡位置的坐标，其中 $n = 1, 2, \dots, N$ 。那么体系的拉格朗日量可以写成

$$L = \sum_{n=1}^N \frac{m}{2} \dot{x}_n^2 - \frac{k}{2} \sum_{n=1}^N [(x_n - x_{n-1})^2]. \quad (3.102)$$

注意，周期边条件意味着我们必须保持 $x_{N+n} \equiv x_n$. 体系的运动方程为

$$\ddot{x}_n = \omega_0^2(x_{n-1} + x_{n+1} - 2x_n), \quad (3.103)$$

其中 $\omega_0^2 = k/m$. 为了求解这个方程，我们寻求如下形式的解：

$$x_n(t) = A e^{-i\omega t + ipn}, \quad (3.104)$$

其中 p 为一维波动的波数¹⁰. 注意，周期边条件意味着波数 p 必须满足

$$e^{ipN} \equiv 1,$$

因而

$$p = \frac{2\pi}{N}l, \quad (3.105)$$

其中 $l = 1, 2, \dots, N$. 事实上， l 可以取任意连续的 N 个整数值，并不一定要从 1 开始. 也就是说真正有意义的是 $\text{mod}(l, N)$ ，因为具有相同 $\text{mod}(l, N)$ 值的不同 l 实际上给出完全等价的 x_n . 因此，一个对称的选择是令整数 $l \in (-N/2, N/2]$. 将这个形式代入运动方程 (3.103)，我们发现本征值

$$\omega^2(p) = 2\omega_0^2(1 - \cos(p)), \quad (3.106)$$

其中波数 $p = (2\pi/N)l$, $l \in (-N/2, N/2]$. (4.59) 式给出了一维振动链的 N 个本征值.

以 $N = 6$ 为例，我们发现对应于 $l = \pm 2, \pm 1, 0, 3$ 的本征频率的平方分别为 $3\omega_0^2, \omega_0^2, 0, 4\omega_0^2$ ，其中前两个为二重简并的解，这与上例得到的结果完全一致.

这个例子可以看成是一个一维固体振动的经典模型. 在固体物理中，同学们会处理更为复杂的振动模式（更为复杂的晶格结构、更高的维数等等）.

12.4 非谐效应

非线性振子，或者称为非谐振子，是一个十分有趣的研究对象. 从小振动的角度来看，如果我们将系统的拉格朗日量在系统的平衡位置附近展开，只要系统偏离平衡位置足够小，系统的运动就可以用简谐振动来加以描述. 由于这时的运动方程是线性的微分方程，所以简谐振动又被称为线性振动. 如果系统偏离平衡位置的位移 x 不是很小，我们一般需要在拉格朗日量中考虑 x 的高阶（高于二阶）修正. 这时相应系统的运动方程就变成非线性微分方程. 因此这种振动又被称为非线性振动. 当非线性效应出现时，系统会出现一些新的，线性振动中所没有的特点. 这一节简单介绍一下这些效应.

考虑一个非谐振子，它的拉格朗日量可以写为

$$L = \frac{1}{2}(m_{ij}\dot{x}_i\dot{x}_j - k_{ij}x_i x_j) + \frac{1}{2}n_{ijk}\dot{x}_i\dot{x}_j x_k - \frac{1}{3}l_{ijk}x_i x_j x_k, \quad (3.107)$$

¹⁰ 我们这里为了方便利用了复数表示，其含义是真正物理的解是相应复数表示的实部，即 $x_n = \text{Re}(A e^{-i\omega t + ipn})$.

其中引入了两个非谐项：第一项的形式是 $\dot{x}_i \dot{x}_j x_k$ ，它是动能项中的系数对 x 展开所产生的；第二项是势能项展开到位移 x_i 的三次幂所得到的。显然展开式中应当还存在 x_i 的更高幂次，比如关于 x 或 \dot{x} 分量的四阶项，不过在多数情况下，如果三阶的项的确是存在的，这时三阶项往往提供最重要的非谐效应。但如果某些对称性限制了三阶项的可能贡献，那么这时四阶或更高阶的项可能也是需要考虑的。在下面的讨论中，我们将假定高于三阶的项是足够小并可以忽略的。同时我们也将假定三阶的非谐项与谐振项相比是小量，因此可以将它们看作微扰。

现在我们利用谐振项所确定的系统的简正坐标来表达拉格朗日量，它的形式为

$$L = \frac{1}{2}(\dot{Q}_\alpha \dot{Q}_\alpha - \omega_\alpha^2 Q_\alpha Q_\alpha) + \frac{1}{2}\lambda_{\alpha\beta\gamma} \dot{Q}_\alpha \dot{Q}_\beta Q_\gamma - \frac{1}{3}\mu_{\alpha\beta\gamma} Q_\alpha Q_\beta Q_\gamma, \quad (3.108)$$

其中系数 $\lambda_{\alpha\beta\gamma}$ 关于前两个指标是对称的，而系数 $\mu_{\alpha\beta\gamma}$ 关于所有指标都是对称的。

非线性振子系统的运动方程可以写成

$$\ddot{Q}_\alpha + \omega_\alpha^2 Q_\alpha = f_\alpha(Q, \dot{Q}, \ddot{Q}), \quad (3.109)$$

其中函数 f_α 是一个二次齐次函数，包含各种可能的 Q, \dot{Q}, \ddot{Q} 的二次项。我们将假定所有非线性项都是小的，因而可以利用逐阶展开的方法来求解这个非线性方程：

$$Q_\alpha(t) = Q_\alpha^{(0)}(t) + Q_\alpha^{(1)}(t) + Q_\alpha^{(2)}(t) + \dots, \quad (3.110)$$

而 $Q_\alpha^{(0)}(t)$ 就是线性振动的解。其中的零阶项满足谐振子方程 $\ddot{Q}_\alpha^{(0)} + \omega_\alpha^2 Q_\alpha^{(0)} = 0$ ，而到第一阶有

$$\ddot{Q}_\alpha^{(1)} + \omega_\alpha^2 Q_\alpha^{(1)} = f_\alpha(Q^{(0)}, \dot{Q}^{(0)}, \ddot{Q}^{(0)}). \quad (3.111)$$

注意到这个等式右边的函数 f 是其宗量的二次函数，因此简单的“三角关系”告诉我们：一个形如 $Q_\beta^{(0)} Q_\gamma^{(0)}$ 的非线性项一定会产生具有频率 $\omega_\beta \pm \omega_\gamma$ 的周期运动，因此，到第一阶 $Q_\alpha^{(1)}(t)$ 中一定会包含具有频率 $\omega_\beta \pm \omega_\gamma$ 的项。这些频率称为组合频率。

如果我们考虑到第二阶，那么更多的组合频率会进入。另外，还会出现一个与原先频率相同的项出现在方程 (3.111) 的右边，因为 $\omega_\alpha \equiv \omega_\alpha + \omega_\beta - \omega_\gamma$ 。这样一来，这一项会在方程 (3.111) 的左边形成共振（表面上会造成无穷大的解），这需要特别的处理。真实的情况是，到第二阶，系统原先的频率也会有所改变：

$$\omega_\alpha = \omega_\alpha^{(0)} + \Delta\omega_\alpha. \quad (3.112)$$

只要频率的移动不为零，就不会出现无穷大的解。因此，要求到第二阶能够解出自洽的解，就能够定出频率的移动 $\Delta\omega_\alpha$ 。事实上，频率的移动也可以逐渐展开。将频率的展开式和简正坐标的展开式同时代入系统的运动方程，比较同阶的项就可以逐阶确定非线性振动的微扰解。

最后我们指出，上面讨论的是假定非线性的影响足够小的情况。这时我们可以将非线性项看成微扰，逐渐求解运动方程。如果非线性项的贡献本身就不是微扰，那么一般来说

求解非线性振动方程是十分复杂的，很多时候只能够依赖于数值方法。另外需要注意的是，非线性方程的解不具有线性叠加性。也就是说，非线性微分方程的两个解的线性组合一般不再是方程的解。这也正是非线性振动比较复杂的一个重要原因。有关这方面的详细讨论和更具体的例子见参考书 [4] 的第七章。



相关的阅读



本章讨论了分析力学三方面典型的应用：中心力场中粒子的运动——特别是开普勒问题、三维刚体的运动、多自由度系统的小振动。



第四章 连续介质力学

本章提要

- 一维振动与波
- 晶格谐振与三维连续介质力学

分

析力学不仅可以处理有限多的质点系统的经典动力学，同时它也可以处理原则上不可数无穷多自由度的经典力学系统。即连续介质力学 (continuum mechanics)。连续介质力学所研究的对象是十分广泛的：流体力学、弹性力学、经典场论等；它既可以属于纯粹的理学，也可以应用于工学。

本章将首先以一维分布的弦上的振动和波为对象，介绍分析力学的处理方法。随后，我们将从三维点阵出发，讨论晶格谐振理论并过渡到长波的连续介质弹性理论。对于三维弹性介质的讨论实际上对同一时期的电磁学的发展起到了相当重要的参考作用。事实上，麦克斯韦的电磁理论几乎就是参照三维弹性体的力学而构造出来的关于电磁位移的动力学理论，这正是我们在后续电动力学部分所讨论的。

13 一维振动与波

声音传播的理论源于 17 世纪牛顿 (Isaac Newton) 的工作，他得到波速 $v = \sqrt{\kappa}$ ，其中 κ 是压强涨落 ΔP 与密度涨落 $\Delta\rho$ 之比或压缩率：

$$v = \sqrt{\kappa} = \sqrt{\frac{\Delta P}{\Delta\rho}} . \quad (4.1)$$

18 世纪中叶，欧拉 (Leonhard Euler) 在研究这类问题过程中创立了微分方程的学科，其中最重要的是给出了图 4.1(a) 中一维空气中的声波 (纵波)、或图 4.1(b) 中一维弦上的机械波 (横波) 的波动方程。下面我们将介绍这个波动方程是如何从分析力学中得到的。

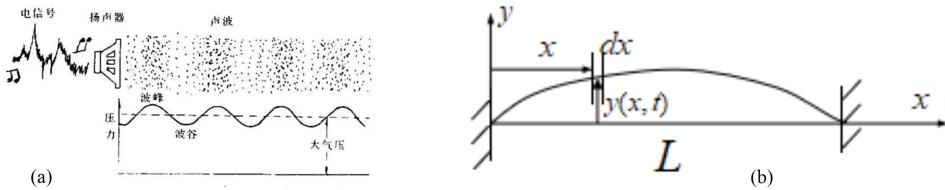


图 4.1: 一维的波: (a) 空气中的一维纵波—声波; (b) 一维弦上的横波

13.1 一维弦上的波

¶ 我们在讨论小振动时处理过的一维原子链问题 (例题 3.3) 可以作为一维弦上纵波的传播的很好的模型。我们需要考虑的只是将两个相邻的原子之间的间距 $a \rightarrow 0$, 同时取 $N \rightarrow \infty$, 但保持 $L = Na$ 固定, 同时我们还需要取 $k \rightarrow \infty$ 但 $T = ka$ 保持固定. 这样一来, 体系的拉氏函数就可以写为:

$$L = \int_0^L dx \mathcal{L}, \quad \mathcal{L} = \frac{\mu}{2} \dot{u}^2 - \frac{T}{2} (u')^2, \quad (4.2)$$

其中 $\dot{u} = \partial u / \partial t$, $u' = \partial u / \partial x$. 注意此时系统偏离平衡位置的位移是沿着 x 方向的, 这一类的沿着空间分布的小振动—即波动—被称为纵波, 即波的传播方向与每一点振动的方向是相同的。与此对应, 如果空间每一点处偏离平衡位置的位移 u 的方向与波的传播方向垂直, 就被称为横波. 在三维的固体之中, 往往既可以传播纵波也可以传播横波。

对图 4.1(b) 中沿着一维 x 轴分布的弦上的机械横波, 另外一种求出体系作用量和拉格朗日函数的方法是利用微元法。假定弦单位长度的质量可以用 $\mu(x)$ 来描述, 弦内的张力则由 $T(x)$ 所描写, 弦的 ($u = 0$) 的位移由 $u(x, t)$ 所描写。考虑从 x 到 $x + dx$ 一个弦的微分线元, 这个微分线元的长度相对于平衡位置的偏离为,

$$d\ell = \sqrt{dx^2 + du^2} - dx \simeq \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 dx, \quad (4.3)$$

由于弦内的张力为 $T(x)$, 这段微元的长度变化贡献的微分势能为,

$$dU = T(x) d\ell = \frac{T(x)}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 dx, \quad (4.4)$$

这个微元的运动主要在垂直弦的方向, 那么微元的动能显然是,

$$dK = \frac{\mu(x)}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 dx, \quad (4.5)$$

于是我们也能得到弦的拉格朗日量 L 和作用量 S 为,

$$S = \int dt L = \int dt \int dx \mathcal{L}, \quad \mathcal{L} = \frac{\mu(x)}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 - \frac{T(x)}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2. \quad (4.6)$$

上式中的 \mathcal{L} 表示单位长度上的拉格朗日量，称为（一维连续体系）拉格朗日密度。如果是更高维的连续体系，例如二维或三维的连续体系，则应当换为单位面积、单位体积的拉格朗日函数。总之，系统的总的拉格朗日量是相应连续体系拉格朗日密度的一个体积分。为了符号上的方便，我们将引入记号：

$$\dot{u} = \frac{\partial u}{\partial t}, \quad u' = \frac{\partial u}{\partial x}. \quad (4.7)$$

这样一来，上式中的拉格朗日密度可以视为时空坐标 t, x ，位移 $u(x, t)$ 及其时空偏导数 \dot{u} 和 u' 的函数：

$$\mathcal{L}(x, t, u, \dot{u}, u') = \frac{1}{2}\mu(x)\dot{u}^2 - \frac{1}{2}T(x)(u')^2. \quad (4.8)$$

关于体系的运动方程仍然可以藉由最小作用量原理导出。为此我们考虑场 $u(x, t)$ 的一个无穷小变分： $\delta u(x, t)$ ，这时作用量的变分为，

$$\begin{aligned} \delta S &= \int_{t_1}^{t_2} dt \int_{x_1}^{x_2} dx \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u} \delta u + \mu(x) \dot{u} \delta \dot{u} - T(x) u' (\delta u)' \right] \\ &= \int_{t_1}^{t_2} dt \int_{x_1}^{x_2} dx \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u} - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{u}} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u'} \right) \right] \delta u \\ &\quad + \int_{x_1}^{x_2} dx \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{u}} \delta u \right]_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} dt \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u'} \delta u \right]_{x_1}^{x_2} \end{aligned} \quad (4.9)$$

上式的最后一行包含了两类的边界项：第一项是通常时间端点的边界项，第二项则是空间端点处的边界项。对于体系的运动方程而言，其时间端点处总是固定的，即总是有对任意的 x ， $\delta u(x, t) = 0$ ；如果对于空间端点处我们也有 $\delta u(x_1, t) = \delta u(x_2, t) = 0$ ，抑或在端点处有 $\partial \mathcal{L} / \partial u' = 0$ ，我们都得到如下的运动方程：

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u} - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{u}} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u'} \right) = 0. \quad (4.10)$$

对于公式 (4.8) 中的具体形式我们得到，

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(T(x) \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \mu(x) \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0. \quad (4.11)$$

对于给定的函数 $T(x)$ 和 $\mu(x)$ ，这是一个关于 $y(x, t)$ 的二级偏微分方程。结合上具体的边界条件，就可以完全确定该方程的解。特别的，对于最为简单的情形，即 $T(x) = T$ 和 $\mu(x) = \mu$ 都是常数的情况，我们就得到标准的波动方程，

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0, \quad c = \sqrt{\frac{T}{\mu}} \quad (4.12)$$

其中 $c = \sqrt{T/\mu}$ 为波速。本节将主要讨论上述两类一维的非相对论性弦的动力学问题。我们称式 (4.12) 为一维的波动方程而更为一般的式 (4.11) 则称为推广的波动方程。

13.2 弦上的波与能量守恒

本小节中我们简单讨论一下弦上的行波解。对于上节导出的一维波动方程 (4.12)，它具有一个非常直观的行波解。为此我们定义，

$$x_{\pm} = x \pm (ct), \quad (4.13)$$

于是简单的变量替换告诉我们，一维的二级微分算符 (一维的达朗伯算符) 可以写为

$$\square = -\frac{\partial^2}{c^2 \partial t^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} = 4 \frac{\partial^2}{\partial x_+ \partial x_-}. \quad (4.14)$$

于是波动方程可以写为，

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_+ \partial x_-} = 0, \quad (4.15)$$

它的最一般的解显然是，

$$u(x_+, x_-) = f(x_-) + g(x_+). \quad (4.16)$$

或者用原先的时空坐标 x 和 t 写出来就是，

$$u(x, t) = f(x - ct) + g(x + ct), \quad (4.17)$$

其中 f 和 g 是任意的函数。显然， $f(x - ct)$ 描写了一个沿着 x 轴向右 (也就是 x 轴的正方向) 传播的扰动 (right-moving disturbance)，而 $g(x + ct)$ 则表示了沿着 x 轴向左传播的扰动 (left-moving disturbance)。这个一般解的任意函数 f 和 g 需要通过运用相应具体问题的初条件或边条件来加以确定。人们一般称一维波动方程 (4.12) 的式 (4.17) 形式的解为达朗伯解 (d'Alembert's Solution)。

对一个没有边界空间中的无穷弦，那我们没有什么边界条件需要满足。要求解一条无穷弦的力学问题，我们需要知道它的初始位移 $u(x, 0)$ 以及初始的速度 $\dot{u}(x, 0)$ ，两者都是关于位置 x 的已知函数。进一步假定这是一个张力和质量分布都是均匀的弦，从而满足波动方程 (4.12)。这时候利用式 (4.17)，我们发现最后的问题的解可以写为，

$$u(x, t) = \frac{1}{2} [u(x - ct, 0) + u(x + ct, 0)] + \frac{1}{2c} \int_{x-ct}^{x+ct} d\xi \dot{u}(\xi, 0). \quad (4.18)$$

这就是一维波动方程 (4.12) 的初值问题的解。

¶ 下面我们讨论弦的机械能及其传播。首先从一维弦的一般的拉氏密度 (4.6) 出发，获得其哈密顿密度，

$$\mathcal{H} = \Pi \dot{u} - \mathcal{L}, \quad \Pi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{u}} = \mu \dot{u}, \quad (4.19)$$

这给出以一对共轭变量 (y, Π) 为自变量的一维弦的一般的哈密顿密度，

$$\mathcal{H} = \frac{\Pi^2}{2\mu} + \frac{1}{2} T \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2. \quad (4.20)$$

式 (4.20) 中的哈密顿密度是用正则动量密度 Π 以及广义坐标 u 来表达的, 如果用原来的广义速度 \dot{u} 和 u 来表达哈密顿密度, 就是系统的机械能密度,

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2}\mu\dot{u}^2 + \frac{1}{2}Tu'^2. \quad (4.21)$$

对于一个满足推广的波动方程 (4.11) 的解 $u(x, t)$ 而言, 我们现在考察其式 (4.21) 中的机械能密度随时间的变化率,

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} = \mu(x)\dot{u}\ddot{u} + T(x)u'\dot{u}' = \dot{u}[Tu']' + Tu'\dot{u}' = \frac{\partial}{\partial x}[T(x)\dot{u}u'], \quad (4.22)$$

其中的第二步到第三步我们运用了运动方程 (4.11), 即 $\mu\ddot{u} = [Tu']'$ 。现在我们令

$$j_{\mathcal{E}}(x, t) \equiv -T(x)\dot{u}u', \quad (4.23)$$

它称为一维体系的能流密度, 那么系统机械能密度和能流密度满足如下的连续性方程:

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \cdot j_{\mathcal{E}} = 0. \quad (4.24)$$

这实际上是一个连续体的总的机械能守恒定律。要看清这一点, 我们只需要将上面的连续性方程在任何一段空间 $[x_a, x_b]$ 上进行积分就得到,

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\int_{x_a}^{x_b} \mathcal{E} dx \right) = [j_{\mathcal{E}}(x_a) - j_{\mathcal{E}}(x_b)] \quad (4.25)$$

这说明任意一段区间上弦的能量变化率, 一定等于它的两端流入的能流之差。更准确地说, 式 (4.23) 中的 $j_{\mathcal{E}}(x, t)$ 代表了在位置点 x 、时刻 t 时, 单位时间内从 x 的左侧流入右侧 (也就是沿着 x 轴的正方向) 的能量。因此式 (4.25) 的左边就是整个区间 $[x_a, x_b]$ 上弦的机械能的时间变化率, 而式的右边就是该区间两端流入的净机械能的能流。换句话说, 式 (4.25) 就是一段弦的机械能守恒定律。

显然, 如果我们考虑的连续体的维度不是一维的, 比如说是三维的, 那么在微分形式的能量守恒定律 (4.24) 中, 能流密度 $\mathbf{j}_{\mathcal{E}}$ 就将变为一个三维矢量, 而相应的空间算符 $\partial/\partial x$ 需要替换为三维的梯度算符 ∇ , 并对 $\mathbf{j}_{\mathcal{E}}$ 求散度。

对波动方程 (4.12), 可以很容易地写出其上的向左和向右传播的波动模式的能量密度和能流密度。对于达朗伯解 (4.17) 而言, 能量密度和能流密度为

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(x, t) &= T(f'(x - ct))^2 + T(g'(x + ct))^2, \\ j_{\mathcal{E}}(x, t) &= cT(f'(x - ct))^2 - cT(g'(x + ct))^2 \end{aligned} \quad (4.26)$$

13.3 边条件: 波的反射与透射

¶ 如果我们对弦加上边界条件, 即考虑在 x 方向有边界的弦, 这时候弦的运动方程的解会受到边界条件的影响。首先我们考虑一个定义在区间 $[0, \infty)$ 上的弦的振动问题。假定在 $x = 0$ 处我们加上一个固定边条件 (又称为 Dirichlet 边条件、第一类边条件):

$$u(x = 0, t) \equiv 0. \quad (4.27)$$

我们仍可运用达朗伯解 (4.17) 就得到,

$$u(0, t) = f(-ct) + g(ct) = 0, \quad f(\xi) = -g(-\xi), \quad (4.28)$$

于是一般的达朗伯解 (4.17) 必须满足,

$$u(x, t) = g(ct + x) - g(ct - x), \quad (4.29)$$

这就是一端固定的半无限弦的波动方程之最一般解, 其中 $g(\xi)$ 仍然可以是任意的函数。如果我假定 $g(\xi)$ 是一个只在 $\xi = 0$ 附近一定范围内才不为零的脉冲型的函数, 那么由于 $x > 0$, 因此上式中的第二项 (向右传播的部分) 在 $t \rightarrow -\infty$ 的地方完全没有贡献; 只有第一项 (向左传播的部分) 有贡献, 而且脉冲的位置位于: $x \simeq -(ct) > 0$ 的位置附近, 它代表了一个向左传播的入射波。对于 $t > 0$ 并且趋于正无穷时, 上述情形刚好反过来: 第一项将没有贡献, 第二项则有贡献并且等于 $-g(ct - x)$, 这个脉冲位于 $x \simeq ct > 0$ 并且代表一个向右运行的反射波。注意其中的负号, 它意味着在关于 $t = 0$ 对称的时间点, 入射波和反射波刚好相差一个位相 π 。

类似的讨论可以用于第二类边条件。如果我们的边界条件是

$$u'(0, t) = f'(-ct) + g'(ct) = 0, \quad f'(\xi) = g'(-\xi), \quad (4.30)$$

这给出

$$u(x, t) = g(ct + x) + g(ct - x), \quad (4.31)$$

这个的物理诠释与第一类边条件类似, 只不过反射波没有 π 的位相差。

下面我们讨论 $x = 0$ 的左右两个区间都有波的情况。考虑在 $x = 0$ 处有一个质量为 m 的质点。它的左右两端都是标准的弦。如果在 $t \rightarrow -\infty$ 时有一个脉冲从左向右入射, 假定在 $t = 0$ 时, 它影响到 $x = 0$ 点附近。由于这里存在的质点, 它将在弦的左右两边分别产生透射波和反射波。为此, 我们可以令,

$$\begin{cases} u(x, t) = f(ct - x) + g(ct + x), & x < 0, \\ u(x, t) = h(ct - x), & x > 0. \end{cases} \quad (4.32)$$

其中 $f(ct - x)$, $g(ct + x)$ 分别代表入射波和反射波; $h(ct - x)$ 则表示透射波。这些函数都是在其宗量的原点附近不为零。作为入射波, 函数 $f(\xi)$ 的形式应当是已知的。

在 $x = 0$ 处的质点 m 的运动方程就是其牛顿方程,

$$m\ddot{u}(0, t) = T[u'(0^+, t) - u'(0^-, t)]. \quad (4.33)$$

如果 $u(x, t)$ 是连续的函数, 根据式 (4.11), 力为 $(Tu')'$; 但原点有质量为 m 的质点, 因此在原点附近 $Tu'(0, t)$ 的跃变代表了作用在质点 m 上的力。虽然 $u(x, t)$ 对 x 的偏微商在原点不连续, 但是 $u(x, t)$ 本身在点 $x = 0$ 是连续的。这个连续条件给出

$$h(\xi) = f(\xi) + g(\xi), \quad (4.34)$$

而质点 m 的运动方程 (4.33) 则给出,

$$g''(\xi) + \frac{2T}{mc^2} g'(\xi) = -f''(\xi). \quad (4.35)$$

注意, 作为入射波而言, 函数 f 一般来说是已知的。上述这个微分方程可以利用傅里叶变换来加以求解。为此, 我们对于所有的脉冲函数 f , g 和 h 都引入它们相应的傅里叶变换, 分别记为 \tilde{f} , \tilde{g} 和 \tilde{h} 。它们之间的联系由下式给出,

$$f(\xi) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{f}(k) e^{ik\xi}, \quad \tilde{f}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi f(\xi) e^{-ik\xi}. \quad (4.36)$$

当然, 类似的定义式也适用于另外两个函数 g 和 h 。我们知道, 如果 $f(\xi)$ 仅仅在 $\xi = 0$ 附近 Δx 的范围内不为零, 那么相应的 $\tilde{f}(k)$ 也一定在 $k = 0$ 附近的 Δk 的范围内不为零, 并且两者之间满足著名的测不准关系,

$$\Delta x \cdot \Delta k \simeq 1. \quad (4.37)$$

利用傅里叶变换, 关于 g 的微分方程 (4.35) 变为相应的傅里叶振幅的代数方程并且可以直接解出来:

$$(-k^2 + ik_0 k) \tilde{g}(k) = k^2 \tilde{f}(k), \quad \tilde{g}(k) = \frac{-k}{k - ik_0} \tilde{f}(k). \quad (4.38)$$

其中我们令 $k_0 \equiv 2T/(mc^2)$ 。类似地, 我们可以解出 $\tilde{h}(k)$ 。因此, 我们可以统一写为:

$$\begin{aligned} \tilde{g}(k) &\equiv r(k) \tilde{f}(k), \quad \tilde{h}(k) \equiv t(k) \tilde{f}(k), \\ r(k) &= \frac{-k}{k - ik_0}, \quad t(k) = 1 + r(k). \end{aligned} \quad (4.39)$$

复系数 $r(k)$ 和 $t(k)$ 分别被称为形如 $e^{ik\xi}$ 的复行波的反射系数 (reflection coefficient) 和透射系数 (transmission coefficient)。注意, 这两个系数是复的而不简单地是实的, 主要是因为在经典物理学中经常会利用波的复形式来表达它。真正物理的振幅则是相应复形式的实部。因此, 反射和透射系数不一定是实的则反映了在波的反射和透射过程中, 除了振幅的大小的变化之外, 还有可能会存在波的相位的改变。

如果我们感兴趣空间的行为, 我们可以把式 (4.39) 直接代入到傅里叶变换 (4.36) 中得到相应的反射或透射波的行为。以透射波 h 为例,

$$\begin{aligned} h(\xi) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} t(k) \tilde{f}(k) e^{ik\xi}, \\ &= \int d\xi' \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} t(k) e^{ik(\xi - \xi')} \right] f(\xi'), \\ &= \int d\xi' G(\xi - \xi') f(\xi'). \end{aligned} \quad (4.40)$$

其中第二步我们将 $\tilde{f}(k)$ 用其定义式代入，即写回到实空间，最后一步我们定义的了一维的推迟格林函数 (Green's function)，其中 $\Theta(x)$ 为阶梯函数 (step function)

$$G(\xi - \xi') = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} t(k) e^{ik(\xi - \xi')} = k_0 e^{-k_0(\xi - \xi')} \Theta(\xi - \xi') . \quad (4.41)$$

因此，对已知的入射波 f 而言，原点存在质点 m 的透射波可以写为，

$$\begin{aligned} h(\xi) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\xi' G(\xi - \xi') f(\xi') \\ &= k_0 \int_{-\infty}^{\xi} d\xi' e^{-k_0(\xi - \xi')} f(\xi') , \quad k_0 = \frac{2T}{mc^2} . \end{aligned} \quad (4.42)$$

当然，相应的反射波 g 也可以由 $g(\xi) = h(\xi) - f(\xi)$ 给出。

13.4 驻波：伯努利解

如果我们考虑的弦在两端都有边界，例如两端固定的弦，或者一根自由端点的弦，那么弦上面的波动解需要额外的考量。这时候的解仍然可以写成左移和右移的模式的叠加，只不过两种模式必须以恰当的方式进行叠加，以保证两端的边界条件都得到满足。

从达朗伯解 (4.17) 出发令 $y(0, t) = 0$ 我们得知，

$$u(x, t) = g(ct + x) - g(ct - x) , \quad (4.43)$$

我们再利用 $x = L$ 处的边条件 $y(L, t) = 0$ 就得到： $g(ct - L) = g(ct + L)$ ，这意味着函数 $g(\xi)$ 是以 $2L$ 为周期的函数，

$$g(\xi + 2L) = g(\xi) , \quad (4.44)$$

所以 $g(\xi)$ 一定可以展开为傅里叶级数，体现了古老的毕达哥拉斯音乐与整数的关系：

$$g(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(A'_n \cos \left(\frac{n\pi\xi}{L} \right) + B'_n \sin \left(\frac{n\pi\xi}{L} \right) \right) . \quad (4.45)$$

将这个形式代入达朗伯解我们发现，它可以写为标准的级数展开形式。为了简化记号我们引入如下的定义，

$$k_n = \frac{n\pi}{L} , \quad \omega_n = \frac{n\pi c}{L} \equiv n\omega_1 \quad n = 1, 2, \dots , \quad (4.46)$$

以及归一化的函数 $\psi_n(x)$ 如下，

$$\psi_n(x) \equiv \sqrt{\frac{2}{\mu L}} \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) , \quad n = 1, 2, \dots , \quad (4.47)$$

它们满足如下的正交归一关系：

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle \equiv \mu \int_0^L dx \psi_m^*(x) \psi_n(x) , \quad \mu \sum_{n=1}^{\infty} \psi_n(x) \psi_m^*(x') = \delta(x - x') . \quad (4.48)$$

这时我们的一般解可以写为,

$$u(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \psi_n(x) [A_n \cos \omega_n t + B_n \sin \omega_n t] , \quad (4.49)$$

而系数 A_n 和 B_n 则由初始条件 $u(x, 0)$ 和 $\dot{u}(x, 0)$ 共同确定;

$$\begin{aligned} A_n &= \mu \int_0^L dx \psi_n(x) u(x, 0) , \\ \omega_n B_n &= \mu \int_0^L dx \psi_n(x) \dot{u}(x, 0) . \end{aligned} \quad (4.50)$$

其中的 ω_n 以及 $\psi_n(x)$ 分别由式 (4.46) 和式 (4.47) 给出。由式 (4.49) 所给出的解说明两端固定的弦的振动实际上由一系列固定频率 $\omega_1 = \pi c/L$ 的整数倍的谐振三角函数构成。我们的解法是通过达朗伯形式的行波解进行叠加, 它们在有限的区间上恰好形成驻波解。这种形式的驻波解在历史上首先是由 Daniel Bernoulli 在 1728-1733 年左右获得的, 因此这个解常常被称为伯努利解 (Bernoulli solution)。¹

14 晶格谐振与三维连续介质力学

本节首先将简要从力学中单晶体原子层面三维分立波的晶格谐振理论出发, 通过寻求连续的极限获得三维的连续介质弹性理论。

14.1 晶格谐振理论简述

1912-1913 年, 德国哥廷根大学的玻恩 (Max Born) 和冯·卡门 (Theodore von Karman) 合作, 利用分析力学更精确地计算了晶体中原子的振动问题, 给出了三维分立点阵中的原子振动和波的色散关系 $\omega_s(\vec{k})$ 。晶格谐振理论 (lattice dynamics) 的基本假设为:

1. 我们假设每个原子的平衡位置位于三维的晶格点阵上。在具有复式晶格的晶体中, 原子的平衡位置位于点阵的格矢量 $\vec{R}_{lj} = \vec{R}_l + \vec{d}_j$ 位置上, 其中 \vec{R}_l 是布喇菲点阵的格矢量 (下标 $l = 1, 2, \dots, N_L$ 代表晶体中的原胞, 在三维空间 l 得用一组整数 $\{l_1, l_2, l_3\}$ 表示: $\vec{R}_l = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$); \vec{d}_j 标志了原胞内部的基的位置 ($j = 1, 2, \dots, n_a$)。
2. 原子振动波是一个微观机械波, 它可以由在三维周期性点阵上定义的振动波函数来描述。离开平衡位置 \vec{R}_{lj} 的原子振动由 $\vec{u}_{lj} = \vec{r}_{lj} - \vec{R}_{lj}$ 定义, 其中 \vec{r}_{lj} 是晶体中第 (l, j) 原子在运动中的原子核位置。原子位移 $|\vec{u}|$ 比晶格常数 a, b, c 小得多, 因此原子势可近似为类似胡克定律的 \vec{u}_{lj} 的二次项, 这就是谐振近似。

¹这个时期他正在 S. Petersburg 与欧拉一起工作。

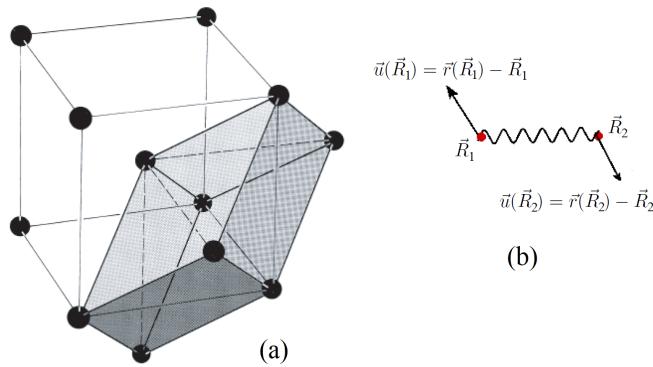


图 4.2: 晶格谐振理论的基本假设。(a) 最常用的结构材料中铁晶体的立方单胞和灰色部分的原胞(韦丹, 2023); (b) 谐振近似, 即分别位于 \vec{R}_1 和 \vec{R}_2 格点上的原子之间的原子势可近似为类似胡克定律的 $\vec{u}_{12} = \vec{u}(\vec{R}_1) - \vec{u}(\vec{R}_2)$ 的二次项。

假设 1 考虑了实验观测到的固体微观的晶体结构, 假设在原子振动存在的时候, 原子或离子的平衡位置位于周期性的点阵 \vec{R}_{lj} 上, 以图 4.2 中的铁单晶为例,

$$\vec{R}_{lj} = \vec{R}_l + \vec{d}_j = \sum_i l_i \vec{a}'_i + \vec{d}_j, \quad \vec{d}_1 = 0, \quad \vec{d}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad (4.51)$$

其中 $\vec{a}'_1, \vec{a}'_2, \vec{a}'_3$ 就是简单立方的基矢 $a\hat{x}, a\hat{y}, a\hat{z}$, 体心立方 (BCC) 是布拉维点阵, 但式 (4.51) 的写法是旋转对称性高的立方单胞格矢量 \vec{R}_l 加上一个两格点的基 ($j = 1, 2$)。瞬时位置 \vec{r}_{lj} 不是周期的, 格点 \vec{R} 附近的原子振动的位移定义为:

$$\vec{u}(\vec{R}) = \vec{r}(\vec{R}) - \vec{R}. \quad (4.52)$$

晶格谐振理论的哈密顿量中谐振势能的普遍形式为 ($\mu, \nu = 1, 2, 3$, 自动求和)

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} u_\mu(\vec{R}) D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') u_\nu(\vec{R}'). \quad (4.53)$$

其中 $D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}')$ 被称为力常数矩阵, 它并没有简单的解析形式。但是我们可以根据晶体的对称性给出 $D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}')$ 所满足的对称性条件:

$$\begin{aligned} D_{\nu\mu}(\vec{R}' - \vec{R}) &= D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}'), \\ D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') &= D_{\mu\nu}(\vec{R}' - \vec{R}) \quad \text{或} \quad \widetilde{D}(\vec{R}) = \widetilde{D}(-\vec{R}), \\ \sum_{\vec{R}} D_{\mu\nu}(\vec{R}) &= 0 \quad \text{或} \quad \sum_{\vec{R}} \widetilde{D}(\vec{R}) = 0. \end{aligned} \quad (4.54)$$

有了力常数矩阵这些对称性, 就可以求解单原子布拉菲点阵振动的 $3N_L$ 个联立的运动方程, 其中 $N_L = N_1 N_2 N_3$ 是原胞数或原子数, M 为原子质量:

$$M \ddot{\vec{u}}(\vec{R}) = - \sum_{\vec{R}'} \widetilde{D}(\vec{R} - \vec{R}') \cdot \vec{u}(\vec{R}'). \quad (4.55)$$

点阵振动的经典简正模式 (normal mode) 不管是对理解晶体的声学性质或是热性质都是非常有用的。我们尝试如下的三维平面波解,

$$\vec{u}(\vec{R}, t) = \vec{\epsilon} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega t)} . \quad (4.56)$$

其中 $\vec{\epsilon}$ 是简正模式的偏振矢量 (polarization vector), 它需要通过求解相应的本征方程的非零本征矢量得到。在有限大晶体中, 式 (4.56) 中的平面波满足玻恩-卡门周期边界条件 $\vec{u}(\vec{R} + N_i \vec{a}_i) = \vec{u}(\vec{R})$ 意味着波矢满足的形式为

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \vec{b}_3 , \quad n_i \text{ integer} , \quad (4.57)$$

其中 \vec{b}_i 是倒易点阵的一组原矢, 与真实空间的直接点阵的原矢 \vec{a}_j 之间满足正交关系 $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ 。注意在声子谱 $\omega(\vec{k})$ 中, \vec{k} 可以选择位于第一布里渊区 (FBZ) 内, 这样一个分支的声子谱中容纳的声子类型正好等于原胞数 $N_L = N_1 N_2 N_3$ 。

把平面波解 [式 (4.56)] 代入运动方程 [式 (4.55)], 即可得到本征矢量为 $\vec{\epsilon}$ 的三维本征方程:

$$M\omega^2 \vec{\epsilon} = \tilde{D}(\vec{k}) \cdot \vec{\epsilon} . \quad (4.58)$$

此处的 $\tilde{D}(\vec{k})$ 是力常数矩阵 $\tilde{D}(\vec{R})$ 傅里叶变换, 称为三维动力矩阵 (dynamical matrix)

$$\tilde{D}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} \tilde{D}(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} . \quad (4.59)$$

三维动力矩阵是 3×3 的矩阵, 而力常数矩阵是 $3N_L \times 3N_L$ 的矩阵, 所以在傅里叶变换以后, 式 (4.58) 用三维线性代数的方法就可以求解了。

对第一布里渊区 (First Brillouin Zone, FBZ) 中的每个 \vec{k} , 本征方程 [式 (4.58)] 的解有三个, 总的简正模式对应于单原子布拉菲点阵的 $3N_L$ 个振动自由度。根据对称性 [式 (4.54)], 由力常数矩阵 $\tilde{D}(\vec{R})$ 可求得三维单原子布拉菲点阵晶体的动力矩阵 $\tilde{D}(\vec{k})$:

$$\begin{aligned} \tilde{D}(\vec{k}) &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}} \tilde{D}(\vec{R}) [e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} - 2] \\ &= \sum_{\vec{R}} \tilde{D}(\vec{R}) [\cos(\vec{k} \cdot \vec{R}) - 1] \\ &= -2 \sum_{\vec{R}} \tilde{D}(\vec{R}) \sin^2 \left(\frac{1}{2} \vec{k} \cdot \vec{R} \right) . \end{aligned} \quad (4.60)$$

式 (4.60) 是 \vec{k} 的偶函数, 而且它还是实对称矩阵。根据线性代数, 每个三维实对称矩阵有三个实数的本征矢量 $\vec{\epsilon}_1, \vec{\epsilon}_2, \vec{\epsilon}_3$, 本征值 λ_s 与本征频率 ω_s 相关:

$$\tilde{D}(\vec{k}) \cdot \vec{\epsilon}_s(\vec{k}) = \lambda_s(\vec{k}) \vec{\epsilon}_s(\vec{k}) , \quad \omega_s(\vec{k}) = \sqrt{\frac{\lambda_s(\vec{k})}{M}} . \quad (4.61)$$

而且三个实数本征矢量之间还是正交的:

$$\vec{\epsilon}_s(\vec{k}) \cdot \vec{\epsilon}_{s'}(\vec{k}) = \delta_{ss'} , \quad s, s' = 1, 2, 3. \quad (4.62)$$

14.2 从晶格谐振理论到连续弹性理论

经典的弹性理论 (theory of elasticity) 并不聚焦到微观原子结构，而是把固体处理成连续介质 (continuous media)。就像从一维原子链可以取连续极限后获得一维连续弦的振动规律一样，三维连续固体的谐振理论也可以从前一小节介绍的三维晶格谐振理论通过取相应的连续极限得到。

固体形变一般来说是由连续的位移场 $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ 来描述，记录连续介质中 \mathbf{x} 紧邻微元运动的位移矢量。弹性理论的基本假设是对固体能量密度的贡献只依赖于位移矢量 $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ ，更准确地来说，只依赖于 $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ 对 \mathbf{x} 的一阶微分。

初看起来似乎我们需要考虑所有的 $\partial u_i / \partial x_j$ ，共有 9 种可能性。但实际上其中关于 i, j 反对称的部分无需考虑，因为它们对应于整个固体一个刚性的整体转动，这部分“形变”不会贡献弹性势能。因此我们只需要考虑其中的关于指标 i, j 对称的部分即可。这导致如下的应变张量 (strain tensor) ε_{ij} 的定义以及弹性势能的表达式：

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right), \quad U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{x} \left[\sum_{ijnl} \varepsilon_{ij} c_{ijnl} \varepsilon_{nl} \right]. \quad (4.63)$$

其中弹性刚度张量 (elastic stiffness tensor) c_{ijnl} 可以与分立版本中的力常数矩阵 $D(\vec{R})$ 直接联系起来，只需要取定一个特定的晶格结构并取连续极限即可。这个关系非常类似于我们对于一维原子链的参数和一维连续弦中的参数之间的对应关系。

弹性刚度张量 c_{ijnl} 在 $ij \leftrightarrow nl$ 指标换位的变换下是不变的。此外，它在 $i \leftrightarrow j$ 或 $n \leftrightarrow l$ 的指标换位的变换下也是不变的。在上述对称性下，弹性刚度张量 c_{ijnl} 中独立的下标可能排列组合数为：(1) 四个指标一样，3 种；(2) 三个指标一样，另一个不同，6 种；(3) 两个指标 ij 或 nl 一样，6 种；两个指标 in 或 jl 一样，6 种；因此，可以总结出弹性刚度张量 c_{ijnl} 的独立分量的个数为 21 个。

在对称性较高的晶体中，独立的非零弹性常数的数量会进一步减少。例如，对立方晶系而言 c_{ijnl} 只有三个独立的分量，下面就是著名的立方晶系的弹性常数 (elastic constants)：

$$\begin{aligned} C_{11} &= c_{xxxx} = c_{yyyy} = c_{zzzz}, \\ C_{12} &= c_{xxyy} = c_{yyzz} = c_{zzxx}, \\ C_{44} &= c_{xyxy} = c_{yzzy} = c_{zxzx}. \end{aligned} \quad (4.64)$$

所有其他的 c_{ijnl} 中， x, y , 或 z 出现的次数是奇数，那么相应的 c_{ijnl} 必然是零。

最后我们可以看一下连续介质弹性理论中的运动方程。弹性体的动能就是对其内部每一个体积元动能的积分：

$$T = \int d^3 \mathbf{x} \frac{1}{2} \rho \dot{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t)^2. \quad (4.65)$$

其中 $\rho = MN/V$ 为连续介质的质量密度， $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ 为弹性体内 \mathbf{x} 处的位移。拉格朗日函数为动能 [式 (4.65)] 减去弹性势能 [式 (4.63)]：

$$L = \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{x} \left[\rho \dot{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t)^2 - \frac{1}{2} \sum_{ijnl} c_{ijnl} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial u_l}{\partial x_n} + \frac{\partial u_n}{\partial x_l} \right) \right]. \quad (4.66)$$

然后根据哈密顿最小作用量原理，我们有

$$\delta S = \delta \int dt L = 0, \quad (4.67)$$

弹性理论的运动方程为

$$\rho \ddot{u}_i = \sum_{jnl} c_{ijnl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_n}. \quad (4.68)$$

仍然把规范的平面波试探解

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{A} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (4.69)$$

代入连续介质弹性运动方程就可以获得波动的本征方程为

$$\omega^2 A_i = \sum_l \left(\frac{1}{\rho} \sum_{jn} c_{ijnl} k_j k_n \right) A_l. \quad (4.70)$$

在厘清了 c_{ijnl} 与分立版本的 $\tilde{D}(\vec{k})$ 之间的关系之后，上述本征方程可以证明与分立版本的本征方程式 (4.58) 完全一致。

¶ 如果材料是所谓各向同性的弹性体，那么它的力学性质的描述参数可以比立方晶系中的弹性常数再减少一个。各向同性、线性的四阶弹性刚度张量的一般形式为：

$$c_{ijkl} = \lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}). \quad (4.71)$$

其中的 λ 和 μ 一般被称为拉梅 (Gabriel Lamé) 常数 (Lamé constants)，或者拉梅模量。

在实际运用中，人们一般使用杨氏模量 E 和泊松比 ν 这两个物理量来表征，其中泊松比 (Poisson ratio) 的定义是横向应变与纵向应变之比，它一般是处在 0-0.5 之间。式 (4.71) 中弹性刚度张量的两个拉梅参数可以用 E 和 ν 表示

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}, & \mu &= G = \frac{E}{2(1+\nu)}. \\ c_{1111} &= E \frac{1-\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} = B + \frac{4}{3}G, & c_{1122} &= \lambda, & c_{1212} &= G, \\ B &= V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Big|_{V_0} = \frac{E}{3(1-2\nu)}. \end{aligned} \quad (4.72)$$

其中 B 是体弹性模量 (bulk modulus)， G 是切变模量 (shear modulus)。具体的材料的模量和泊松比可以在通常的材料力学书中查到。它们还都可以通过对声速的测量获得。

在各向同性的弹性体，读者可以验证，利用式 (4.63) 和 (4.71)，体系的弹性势能可以改写为如下的形式：

$$U = \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{x} u_i(\mathbf{x}) \hat{K}_{ij} u_j(\mathbf{x}), \quad \hat{K}_{ij} = - [\mu \nabla^2 \delta_{ij} + (\lambda + \mu) \partial_i \partial_j], \quad (4.73)$$

其中的二阶微分算符 \hat{K}_{ij} 又可以分为横向和纵向两个部分：

$$\hat{K}_{ij} = \hat{K}_{ij}^T + \hat{K}_{ij}^L, \quad \hat{K}_{ij}^T = -\mu [\nabla^2 \delta_{ij} - \partial_i \partial_j], \quad \hat{K}_{ij}^L = -(\lambda + 2\mu) \partial_i \partial_j. \quad (4.74)$$

密度为 ρ 的各向同性弹性体中的横向声速和纵向声速分别对应于式 (4.74) 中的二阶算符 \hat{K}_{ij}^T 和 \hat{K}_{ij}^L 的本征模式；其振动的方向 $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ 分别与波的波矢方向垂直或平行。对于一个给定的波矢 \mathbf{k} ，横向声波有两个本征矢，而纵向声波则只有一个方向，它平行于 \mathbf{k} 的方向。横向声波和纵向声波的声速 (sound velocity) 则分别由下列两式确定：

$$c_T = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad c_L = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{c_{1111}}{\rho}} \xrightarrow{\nu \ll 1} \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad (4.75)$$

我们看到，由于一般来说材料的泊松比在 $0 - 0.5$ 之间，因此这导致弹性体中纵向的声波传播的速度要大于横向的声波的传播速度。利用两种声波传递速度的差异，时刻监控地震波的地震台网就可以迅速确定地震发生的具体位置。



相关的阅读



本章中我们首先讨论了最为简单的一维连续体系——一条经典弦运动规律。我们的讨论从非相对论性的弦开始，讨论了它的拉氏密度，经典运动方程，能量和能流等概念。这些概念实际上是更一般的经典场论的一个代表。随后，我们尝试将固体的振动推广到三维，介绍了三维弹性固体的谐振理论。这个理论是将场的概念运用于三维机械力学系统的典型范例。历史上，它也为麦克斯韦电磁理论的发展提供了十分有益的参考。



第五章

电磁场与麦克斯韦方程

本章提要

- 协变形式和三维形式的麦克斯韦方程
- 经典电磁现象中的对称性：协变性和规范对称性
- 介质的影响和边条件
- 电磁现象中的守恒律

经

典物理学 (classical physics) 的成就可以浓缩为两个最为成功的理论：一个是经典力学，它包括牛顿力学以及随后发展起来的分析力学 (拉格朗日和哈密顿力学)；另一个就是以麦克斯韦方程为代表的经典电动力学。可以毫不夸张地说，这两个经典物理理论几乎涵盖了我们日常生活中所遇到的所有物理现象。另一方面，经典电动力学同时也是相关的电子工程、材料工程、通讯等应用领域中的重要理论基础。经典电动力学在现代物理学理论的发展中也占据了举足轻重的地位，一方面它是狭义相对论诞生的摇篮；与此同时，经典电动力学中的一些重要概念 (例如规范不变性等) 更是近代量子场论的核心和基础。由此可见，经典的电动力学对于近代物理的两大重要理论框架—相对论和量子论都有着不可或缺的启蒙作用。

本章中我们将转换视角，聚焦于电磁场这一广义的力学系统，这其实就是经典电动力学的主体部分。另一方面，当电磁场存在的时候，它们不可避免地会极化介质。整个经典的电动力学的讨论几乎完全集中于电磁场本身以及电磁场如何与相关介质是相互影响之上。本章中，我们将延续第九章中的讨论—特别是第6节中关于带电粒子与矢量场相互作用的作用量出发，建立其关于电磁场的运动方程—这其实就是电动力学中所谓的真空中的麦克斯韦方程。

15 协变形式和三维形式的麦克斯韦方程

¶ 现在多数的教科书（包括本讲义）在讨论电磁理论时往往从真空中的麦克斯韦方程开始。这实际上是忽略了当初引导历史前辈们得出这些方程的哲学化的背景。在电磁学得以高速发展的 19 世纪，电磁以太论曾十分盛行。当时的物理学家将我们现在称为电磁场的客体想象为在一种特殊的介质—以太—之中的特殊位移。其理论框架试图完全仿照机械力学—特别是第 14.2 小节中介绍的三维弹性力学中机械波的讨论，将电磁波想象为以太这种“电磁弹性介质”之中的电磁振动。

按照现代物理学的逻辑我们知道，在 1905 年狭义相对论提出特别是随后被广泛认可之后，基于以太的理论框架实际上已经被扬弃了。具体来说，以太基本上已经成为“真空”的代名词。而以太之中的电磁特质的“位移”也被取代为电磁场，电磁场本身就是物质存在的另外一致方式而已，它们就像实物粒子一样，可以具有能量、动量、角动量等等这些力学特征。换句话说，现代物理语言中所说的真空中的电磁场麦克斯韦方程，在当年应当被称为以太中的电磁方程，它们是 1873 年由麦克斯韦继承了法拉第等前人的电磁定律概括和总结出来的。虽然我们现在赋予了电磁场以更加现代的哲学内涵，但不可否认的是，以太论在当年对于人们建立完整的电磁场理论起到了不可替代的重要作用。

15.1 协变形式的麦克斯韦方程

有了上述的历史介绍，我们下面将以更为现代的物理学语言来介绍麦克斯韦的电磁理论。事实上，我们可以从第 6 节的讨论出发，直接写出协变形式的麦克斯韦方程，只要我们接受一个后验的事实—自然界的电磁相互作用可以由一个四矢量场 (2.42) 所描写，产生它的源—我们称之为电荷是一个洛伦兹标量。按照那里的讨论，与场 $A_\mu(x)$ 有关部分的作用量可以写为 [式 (2.52)]：

$$S[A_\mu(x)] = - \int d^4x J_\mu(x) A^\mu(x) - \frac{1}{16\pi} \int d^4x F_{\mu\nu}(x) F^{\mu\nu}(x). \quad (5.1)$$

其中的 $J_\mu(x)$ 是与源电荷/电流相应的电流密度四矢量 [式 (2.54)]，而场强张量 $F_{\mu\nu}(x)$ 与四矢势的关系为： $F_{\mu\nu} = \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu$ [式 (2.46)]。上式中的第二项—我称之为麦克斯韦-拉摩作用量—是拉摩在 1900 年首先给出的（尽管形式稍有不同）。¹

有了四维协变形式的作用量，我们可以考虑在固定的外源 $J_\mu(x)$ 的情况下，电磁场 $A_\mu(x)$ 的运动方程。按照分析力学的基本原理，我们只需要对 $A_\mu(x)$ 进行变分并令结果为零即可。直接的计算给出：

$$\partial_\mu F^{\mu\nu} = 4\pi J^\nu, \quad (5.2)$$

另一方面，根据 $F_{\mu\nu}$ 的定义式，很容易验证它满足如下的比安基恒等式：

$$\partial_\alpha F_{\beta\rho} + \partial_\beta F_{\rho\alpha} + \partial_\rho F_{\alpha\beta} = 0. \quad (5.3)$$

¹ 是的，你没有看错，这个作用量的诞生早于狭义相对论（1905 年），是从以太论中获得的。

我们可以将上述两式合并起来写为:

$$\begin{cases} \partial_\mu F^{\mu\nu} = 4\pi J^\nu, \\ \partial_\alpha F_{\beta\rho} + \partial_\beta F_{\rho\alpha} + \partial_\rho F_{\alpha\beta} = 0, \end{cases} \quad (5.4)$$

这就是真空中麦克斯韦方程的协变形式。

为了把比安基恒等式 (5.3) 写得更为简洁, 可以引进与 $F_{\mu\nu}$ 对偶的反对称张量 $\tilde{F}_{\mu\nu}$:

$$\tilde{F}_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\epsilon_{\mu\nu\alpha\beta}F^{\alpha\beta}. \quad (5.5)$$

这样一来, 真空中的麦克斯韦方程可以写为:

$$\begin{cases} \partial_\mu F^{\mu\nu} = 4\pi J^\nu, \\ \partial_\mu \tilde{F}_{\mu\nu} = 0, \end{cases} \quad (5.6)$$

其中的第一个式子被称为麦克斯韦方程的非齐次方程, 第二个式子则被称为麦克斯韦方程中的齐次方程。这两个式子之所以具有某种不对称性源于自然界没有孤立的磁荷。我们这里希望强调的是, 由于包含电磁场的作用量天然具有洛伦兹不变的特性, 因此由其导出的场的运动方程 (5.4) 或 (5.6) 具有天然的洛伦兹协变性。这意味着麦克斯韦理论天生是与狭义相对论的时空观兼容的。换句话说, 它必定与传统的伽利略时空观不兼容。这也解释了为何通过对电磁性质在不同参照系的变换过程中电磁性质的探讨最终会导致狭义相对论的诞生以及以太概念的被扬弃。

利用 $F^{\mu\nu}$ 的反对称性, 我们很容易从麦克斯韦方程 (5.6) 中的非齐次方程得到:

$$0 \equiv \partial_\nu(\partial_\mu F^{\mu\nu}) = 4\pi\partial_\nu J^\nu, \Rightarrow \partial_\mu J^\mu = 0, \quad \frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0. \quad (5.7)$$

这就是电荷守恒的连续性方程, 它自动蕴含在麦克斯韦方程之中。

15.2 三维形式的麦克斯韦方程与电磁单位制

按照我们在第 6 节中提及的, 一个带电的电荷所感受到只是由四矢量场 $A_\mu(x) = (A^0, \mathbf{A})$ 所派生出来的电磁场张量 $F_{\mu\nu}(x)$ 而不是 $A_\mu(x)$ 本身。事实上 $A_\mu(x)$ 本身并不都是物理可观测的, 这里面包含了规范的冗余性。电磁场张量 $F_{\mu\nu}(x)$ 又可以用三矢量电场强度 \mathbf{E} 和轴三矢量磁感应强度 \mathbf{B} 所描写 [式 (2.48) 和 (2.49)]:

$$\mathbf{E} = -\nabla A^0 - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (5.8)$$

如果我们运用 (\mathbf{E}, \mathbf{B}) 来表达麦克斯韦方程 (5.6), 它的形式变为:

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho, \\ \nabla \times \mathbf{B} - \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = 4\pi\mathbf{J}, \\ \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} = 0. \end{cases} \quad (5.9)$$

这就是在高斯制 (同时取了 $c = 1$ 的自然单位制) 下的真空中麦克斯韦方程组.

电磁相互作用是一种典型的长程相互作用。这种长程性使得电磁相互作用的尺度不仅仅局限在微观，而是一直延伸到宏观的尺度。前面也曾提及，在电磁学发展的重要时期中，人们曾将电磁相互作用设想为特殊介质—以太之中的某种位移，当时所有关于电学和磁学的实验研究都是在宏观尺度的实验室中进行的。不仅如此，在最初的研究中，电学、磁学和光学的实验都是各自独立地进行的。只有到了麦克斯韦理论建立之后，人们才认清电、磁和光实际上都是电磁现象。这些复杂的历史过程就使得电磁学的单位制颇为复杂。在不同的电磁单位制中，不仅仅基本方程的形式有所不同，物理量的量纲也有所不同。具体来说，历史上很多科学家使用了不同于我们前一小节中的高斯单位制。前一小节所采用的高斯和自然单位制，更加适合微观尺度的电磁现象的研究，但它并不是历史上人们所采用的适用于描写宏观电磁现象的单位制。

本小节中我们将简要介绍宏观尺度的电磁学中经常使用的单位制—国际单位制以及它与微观尺度单位制类高斯制之间的关系；这将帮助读者厘清不同单位制之间的关联，从而可以根据具体的问题从容地切换。概况来说，宏观电磁现象的研究多数科学家采用国际单位制，而对于微观尺度的电磁现象而言，采用类高斯的自然单位制则更为方便。在下面一段的讨论之中，我们暂时恢复真空中的光速 c ，在自然单位之中，它被取为速度的单位。我们会看到，每一个电磁单位制都被真空中的麦克斯韦方程所唯一确定，而这些方程又源于历史上著名的电磁学实验。

¶ 真空中的麦克斯韦方程与单位制

一种电磁单位可以通过真空中电磁现象中的几个基本方程加以定制。下面我们将分别列出这些规律并逐一说明。

◆ 首先是静电学中描写真空中两个点电荷之间相互作用力的库仑定律：

$$F = k_1 \frac{qq'}{r^2}. \quad (5.10)$$

其中 k_1 是一个（可能有量纲的）比例常数。由一个点电荷产生的电场可以定义为该电荷周围一个单位测试电荷所受到的力：

$$E = k_1 \frac{q}{r^2}. \quad (5.11)$$

◆ 另一个用来确定单位的方程来源于稳恒电流所产生的磁场中电流所受的力。如果我们真空中有两个相距为 d ，电流分别为 I 和 I' 的无限长平行导电导线（其直径可以忽略），那么其中一个导线单位长度所感受到的，来自另一个导线的力为：

$$\frac{dF}{dl} = 2k_2 \frac{II'}{d}. \quad (5.12)$$

其中 k_2 是另一个（可以有量纲的）比例常数。磁场可以定义为单位电流所感受到的力，但是我们一般可以插入一个比例常数 α ：

$$B = 2k_2 \alpha \frac{I}{d}. \quad (5.13)$$

值得注意的一个重要事实是，比较公式 (5.10) 和公式 (5.12)，我们发现 k_1/k_2 一定具有速度平方的量纲。独立的实验表明了：

$$\frac{k_1}{k_2} = c^2, \quad (5.14)$$

其中 c 即为真空中的光速。

- ◆ 前面讨论的两个常数分别涉及电和磁，第三个用以确定电磁单位制的方程可以取为法拉第电磁感应定律，它涉及电与磁的相互感应：

$$\nabla \times \mathbf{E} + k_3 \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0. \quad (5.15)$$

- ◆ 最后我们注意到，在任何单位制中，电荷守恒定律的形式总是相同的：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0. \quad (5.16)$$

上面列出的四个基本定律基本上就已经完全确立了一个单位制。我们可以据此写出这个最一般的单位制下、在真空中的麦克斯韦方程组：

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi k_1 \rho, \\ \nabla \times \mathbf{B} + \frac{k_2}{k_1} \alpha \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = 4\pi k_2 \alpha \mathbf{J}, \\ \nabla \times \mathbf{E} + k_3 \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} = 0. \end{array} \right. \quad (5.17)$$

在这个方程组之中，第一个方程右边的系数来源于我们对于电场的定义 (5.11)；第二个方程的右边的系数来源于我们关于磁场的定义 (5.13) 以及电荷守恒的连续方程 (5.16)。如果我们考察真空中的上述麦克斯韦方程组，并且要求它给出真空中的波动方程（波速为 c ），那么我们立刻发现：

$$\frac{k_1}{k_3 k_2 \alpha} = c^2. \quad (5.18)$$

与前面的实验结论 (5.14) 比较我们发现：

$$k_3 = \frac{1}{\alpha}. \quad (5.19)$$

因此，我们得到如下的重要结论：对于一个任意的电磁单位制，只要给定： k_1, k_3 两个常数就可以完全确定该电磁单位制中的各种电磁方程。此外， k_1, k_2 必须满足约束 (5.14)。这当然并不是一个巧合：它是麦克斯韦方程协变性的要求。

在表 5.1 中我们列出了最为常用的三种电磁单位制对于不同的常数 k_1, k_2, k_3 的选取。同时列出的还有它们可能的量纲。我们发现，这些量纲在国际单位制之中特别的复杂一些；在高斯制或者海维赛德-洛伦兹单位制—它们可以统称为类高斯单位制—中，这些常

表 5.1: 三种常用的电磁单位制, 即国际制、高斯制、海维赛德-洛伦兹制对于常数 k_1 , k_2 , k_3 的选取。我们同时列出了这些常数的量纲。

单位制	$k_1 [k_1]$	$k_2 [k_2]$	$k_3 = 1/\alpha [k_3]$
国际	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \equiv 10^{-7} c^2 [ml^3 t^{-4} I^{-2}]$	$\frac{\mu_0}{4\pi} \equiv 10^{-7} [mlt^{-2} I^{-2}]$	$1 [1]$
高斯	$1 [1]$	$\frac{1}{c^2} [l^{-2} t^2]$	$\frac{1}{c} [l^{-1} t]$
海维赛德-洛伦兹	$\frac{1}{4\pi} [1]$	$\frac{1}{4\pi c^2} [l^{-2} t^2]$	$\frac{1}{c} [l^{-1} t]$

数要么是 1, 要么是光速的某个幂次, 因此其量纲是十分简单的。特别是如果我们进一步将光速 c 取为速度的单位, 那么常数 k_1 , k_2 就变成完全相等的常数, 同时高斯制以及海维赛德-洛伦兹制中的所有常数都变成无量纲的常数。这就是为什么在处理微观的电动力学问题中, 我们更加偏爱类高斯制, 因为它们在刻画电磁现象最基本的规律 (即麦克斯韦方程组) 的时更加方便简洁。

¶ 不同单位制下介质中的麦克斯韦方程

前面的讨论仅仅涉及了真空中的场和方程。不同的电磁单位制中介质中的场 \mathbf{D} , \mathbf{H} 的定义也有所不同。假定介质的电磁性质可以简单地用电极化矢量 \mathbf{P} 和磁化矢量 \mathbf{M} 来描写, 那么我们可以将宏观介质中的场统一写为:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \lambda \mathbf{P}, \quad \mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \lambda' \mathbf{M}, \quad (5.20)$$

其中的 ϵ_0 , μ_0 , λ , λ' 都是 (可能有量纲的) 比例常数。由于 \mathbf{D} , \mathbf{H} 是新定义的量, 我们完全没有必要将它的量纲取得与 \mathbf{P} , \mathbf{M} 不同, 因此在所有通用的单位制中, 人们取 λ , λ' 为无量纲常数。但 ϵ_0 和 μ_0 完全可以是有量纲的, 例如在大家所熟悉的国际制当中, 就是如此. 上述三种单位制对于这些常数的选择是:

$$\epsilon_0 = \frac{10^7}{4\pi c^2}, \quad \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}, \quad \lambda = \lambda' = 1, \quad \text{国际制} \quad (5.21)$$

$$\epsilon_0 = \mu_0 = 1, \quad \lambda = \lambda' = 4\pi, \quad \text{高斯制} \quad (5.22)$$

$$\epsilon_0 = \mu_0 = \lambda = \lambda' = 1, \quad \text{海维赛德-洛伦兹} \quad (5.23)$$

特别注意的是, 在国际制中 ϵ_0 和 μ_0 是有量纲的常数。它们的单位可以取为 F/m (法拉每米) 和 H/m (亨利每米)。由于目前的长度单位“米”是通过真空中光速和秒来定义的, 因此真空中的光速是一个没有误差的、严格的物理量:

$$c = 299792458 \text{ m/s}. \quad (5.24)$$

因此, 常数 ϵ_0 和 μ_0 也都是没有任何误差的物理常数。此外, 在电磁的国际单位制在, 还有一系列历史曾经起过重要作用的单位, 例如: 安培、伏特、欧姆、法拉、亨利等等, 这些都可以视为是我们上述提及的国际单位的导出量, 这里我们就不深入介绍了。有兴趣的读者可以参考相关的读物。

15.3 国际制中的真空麦克斯韦方程

¶ 在 1873 年，麦克斯韦总结了以往电磁学的实验规律，首先引入了所谓的位移电流的概念并且写下了著名的麦克斯韦方程。在国际单位制中，真空中—或者说自由以太中—的麦克斯韦为：²

Maxwell Equations in Vacuum

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho/\epsilon_0 , \quad (5.25)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \mu_0 \mathbf{J} , \quad (5.26)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 , \quad (5.27)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 . \quad (5.28)$$

方程 (5.25) 到方程 (5.28) 就是真空中的麦克斯韦方程的微分形式，其中矢量场 \mathbf{E} 和 \mathbf{B} 分别是某个时空点的电场强度和磁感应强度 [式 (5.8)]。电场强度 \mathbf{E} 和磁感应强度 \mathbf{B} 一起，共同描写了真空中的电磁场； ρ 和 \mathbf{J} 是产生电磁场的电荷密度和电流密度 [式 (2.54)]；³ ϵ_0 和 μ_0 是国际单位制中所特有的两个常数，它们分别被称为真空中的介电常数和磁导率。这两个常数与真空中的光速 c 由下式联系：

$$c^2 = \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} . \quad (5.29)$$

麦克斯韦方程中的每一个方程都是以历史上的著名实验为基础的。方程 (5.25) 反映了高斯定律，它源于著名的库仑 (Coulomb) 定律；方程 (5.26) 是安培 (Ampère) 环路定律加上麦克斯韦的位移电流的假设，我们称之为安培-麦克斯韦定律；方程 (5.27) 是所谓的法拉第 (Faraday) 电磁感应定律；方程 (5.28) 实际上是电场的库仑定律在磁学中的对应，它反映了自然界中没有孤立的磁单极。

麦克斯韦对于电磁场理论的最大贡献，是他在总结前人实验定律的基础上，对以往的安培环路定律做出了修改，加入了位移电流的贡献。也就是说，与前人的结果比较，他仅仅是改变了方程 (5.26)，而其他的电磁场方程则与前人的结果完全相同。但是，这个看似小小的改动却是本质的，它使得整个麦克斯韦方程组成为一个完整的、自我支撑的动力学体系并体现出许多重要的对称性。

² 我们目前所写下的三维形式的麦克斯韦方程并不是当初麦克斯韦用的形式。麦克斯韦当年实际上利用分量形式写出的，因此相当的烦杂。

³ 电流密度和电荷密度分布可以是所谓的广义函数（例如， δ -函数），这样一来，这个公式也适用于分立电荷分布或电流分布的情形。

¶ 麦克斯韦方程回答了电磁场本身所满足的物理规律。而如果一个带电粒子处在外加的电磁场之中，它就会受到电磁场对它的电磁相互作用的力，它由著名的洛伦兹力公式给出。如果我们假定空间存在着电荷分布和电流分布，那么这些电荷以及电流分布在单位体积内感受到的力（即力密度）为：

Lorentz Force

$$\mathbf{f} = \rho \mathbf{E} + \mathbf{J} \times \mathbf{B} , \quad (5.30)$$

其中 ρ 和 \mathbf{J} 是空间的电荷密度分布和电流密度分布。洛伦兹力的公式与麦克斯韦方程组一起构成了经典电动力学的基础。

16 麦克斯韦方程的对称性

¶ 前面提到，麦克斯韦方程具有一系列十分重要的对称性。这一节中，我们讨论这些重要的对称性。这种讨论既可以从其四维协变形式出发，也可以从三维形式的出发，只不过某些对称性在其中一种中会显得更为明显罢了。

1. 线性：

麦克斯韦方程的一个重要的特性就是它对于电磁场是线性的。这种线性意味着经典电磁场满足所谓的线性叠加原理。也就是说，如果真空中的电流密度四矢量 $J_\mu^{(1)}$ 所产生的电磁场为 $F_{\mu\nu}^{(1)}$ ；电流密度四矢量 $J_\mu^{(2)}$ 所产生的电磁场为 $F_{\mu\nu}^{(2)}$ ；那么当 $J_\mu^{(1)}$ 和 $J_\mu^{(2)}$ 同时存在时，它们所产生的电磁场一定是 $F_{\mu\nu}^{(1)} + F_{\mu\nu}^{(2)}$ 。因此，我们只需要知道一个单位电流密度产生的电磁场，就可以利用线性叠加原理来得到任意电荷和电流分布下的电磁场。

2. 洛伦兹协变性：

麦克斯韦方程所具有的连续对称性中最为重要的有两个：其中一个便是洛伦兹不变性，它体现了电磁场在时空变换下的性质；另一个是下面要讨论的规范对称性。由于我们导出麦克斯韦方程就是从洛伦兹协变的作用量出发的，因此导出的麦克斯韦方程天然就是协变的，其中 $F_{\mu\nu}$ 按照反对称张量来变换。如果两个参照系之间的洛伦兹变换由 $\Lambda^\mu{}_\nu$ 来描写，这个变换可以写为 [参考式 (2.12)]：

$$F'^{\mu\nu} = \Lambda^\mu{}_\alpha \Lambda^\nu{}_\beta F^{\alpha\beta} . \quad (5.31)$$

如果将 $F^{\mu\nu}$ 用 (\mathbf{E}, \mathbf{B}) 表达出来，这个式子就告诉了我们电场强度 \mathbf{E} 和磁感应强度 \mathbf{B} 在一般的洛伦兹变换下如何变换。

3. 规范不变性：

麦克斯韦方程组具有的另一个十分重要的对称性就是规范对称性，我们在第节中已

经看到，一个带电粒子感受到的实际上并不是 A_μ ，而是相应的场强张量 $F^{\mu\nu}$ ，或者等价地说，与其对应的 (\mathbf{E}, \mathbf{B}) 。因此，如果我们对 A_μ 做如下的规范变换，

$$A_\mu(x) \rightarrow A_\mu(x) + \partial_\mu \Lambda(x) , \quad (5.32)$$

其中 $\Lambda(x)$ 是任意的标量场，那么容易验证相应的场强张量不变，即

$$F'_{\mu\nu} = \partial_\mu A'_\nu - \partial_\nu A'_\mu = \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu = F_{\mu\nu} . \quad (5.33)$$

因此规范变换 (5.32) 相当于给粒子的拉格拉日量加上一个全微分项，这并不会改变粒子和场的运动方程。

在经典物理的范畴内，由于四矢势不影响物理，我们完全可以选择对于处理问题最为方便的一组四矢势。这个过程被称为定规范。通常选择的规范包括保持协变性的洛伦兹规范，以及仅仅包括物理自由度的库仑规范：

$$\begin{aligned} \partial_\mu A^\mu &= 0 , && \text{洛伦兹规范} \\ \nabla \cdot \mathbf{A} &= 0 , && \text{库仑规范} \end{aligned} \quad (5.34)$$

对于协变形式的麦克斯韦方程，将 $F^{\mu\nu} = \partial^\mu A^\nu - \partial^\nu A^\mu$ 代入并加上洛伦兹规范条件我们就得到：

$$(\partial_\mu \partial^\mu) A^\nu = 4\pi J^\nu , \quad (5.35)$$

在无源的空间，这是关于 A^ν 的典型的波动方程（波速是真空中的光速 $c = 1$ ）。我们在第七章中会讨论电磁波的传播问题；如果源 $J^\mu \neq 0$ ，那么上式是非齐次的波动方程，可以告诉我们给定的源所产生的辐射场 $A^\nu(x)$ ，这是第八章中讨论的内容。

4. 分立对称性：

麦克斯韦方程除了上面提及的两个连续对称性以外，它还具有一些重要的分立对称性。我们这里着重讨论两类分立对称性：空间反射（又称为宇称）和时间反演。

- 空间反射变换：就是将所有的空间坐标都改变一个符号： $\mathbf{x} \rightarrow -\mathbf{x}$ 的变换。这个变换又被称为宇称变换。注意到在这个变换下面，电荷密度是不变的；电流密度会改变一个符号（因为造成电流的微观带电粒子的速度改变了符号）；梯度算符也改变一个符号。考察真空中的麦克斯韦方程我们发现，电磁场应当按照下列形式变化：

$$\mathbf{E} \rightarrow -\mathbf{E} , \quad \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{B} . \quad (5.36)$$

这样一来，麦克斯韦方程组的形式就在空间反射变换下不变。由此我们发现电场 \mathbf{E} 和磁场 \mathbf{B} ，尽管它们都是三维空间的矢量，但是它们在空间反射变换下的性质是不同的。电场 \mathbf{E} 在空间反射变换下的变换性质与坐标 \mathbf{x} 的变换性质是相同的，即要改变一个符号；磁场 \mathbf{B} 则不变。一般人们将具有电场或坐标这样

变换性质 (即在空间反射下变号) 的三维矢量称为矢量; 将磁场这类在空间反射下不变的矢量称为轴矢量。⁴

- 时间反演变换: 另一个可以考虑的对称性是时间反演变换。从形式上讲, 时间反演变换相当于将时间反号: $t \rightarrow -t$ 的变换。在这个变换下, 电流密度矢量会变号, 另外对于时间的偏微商算符也会变号。如果我们考察四个麦克斯韦方程, 我们发现要保证麦克斯韦方程的形式在时间反演下不变, 相应的电磁场应当如下变换:

$$\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} \rightarrow -\mathbf{B}. \quad (5.37)$$

我们看到, 电场和磁场在时间反演下也具有不同的变换性质。

17 介质中的麦克斯韦方程

¶ 如果我们考虑的空间存在介质, 那么其中的电磁现象则会更为复杂。从原则上讲, 如果以原子尺度来考虑问题, 那么所谓介质无非是大量的、不断运动的微观粒子的集合体。这些微观粒子一般都带有电荷或磁矩。因此, 介质中的电磁场原则上是我们外加的电磁场和这些介质中的微观粒子所产生的电磁场线性叠加后, 再进行某种统计平均的结果。在经典的电动力学中, 我们将满足于一个经典的、唯象的描述。

17.1 线性介质中的麦克斯韦方程组

我们首先考虑所谓线性、各向同性、均匀的介质。当存在电磁场 \mathbf{E} 和 \mathbf{B} 时, 它会使介质极化 (电极化、磁化)。因此, 介质单位体积中的平均电偶极矩会不为零。描写一个电偶极子的特征物理量是它的 \mathbf{p} 。我们称介质单位体积中的平均电偶极矩为介质的电极化强度矢量, 记为 \mathbf{P} 。

由于介质中电极化强度 (电偶极矩) 的存在, 就会附加产生一个电荷密度分布, 这个电荷分布与自由的电荷分布不同, 它是由于介质分子极化造成的, 因此不能在介质中自由流动。我们称这种电荷为束缚电荷。在介质内任意取一个封闭曲面, 简单的考察我们发现: 该封闭曲面内所包含的束缚电荷的总电量 Q_b 可以写成:

$$Q_b \equiv \int d^3\mathbf{x} \rho_b = - \oint \mathbf{P} \cdot d\mathbf{S},$$

由于我们取的封闭曲面的任意性, 上面这个积分表达式可以化为介质内任意一点的微分关系:

$$\rho_b = -\nabla \cdot \mathbf{P}, \quad (5.38)$$

其中 ρ_b 是介质内任意一点的束缚电荷密度。类似的, 在介质界面上的束缚电荷面密度为 (假定介质外是真空):

$$\sigma_b = \mathbf{n} \cdot \mathbf{P}. \quad (5.39)$$

⁴这应当不是读者第一次接触到轴矢量。经典力学中的角速度、角动量矢量都是轴矢量。

如果束缚电荷密度的分布随时间改变，就会产生束缚电流密度分布，它完全是由于束缚电荷密度随时间变化引起的，记为 \mathbf{J}_b 。由于束缚电荷本身必须满足连续性方程： $\partial\rho_b/\partial t + \nabla \cdot \mathbf{J}_b = 0$ ，因此与 (5.38) 比较我们有：

$$\mathbf{J}_b = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} . \quad (5.40)$$

考虑到分子内部的带电微观粒子是在运动的，这也会产生一个电流密度分布，我们称之为分子电流密度 \mathbf{J}_m 。这个概念是安培首先引入的，它的存在同样可以产生磁场。当介质被外加磁场磁化时，介质中的单位体积中的平均磁偶极矩⁵被称为该介质的磁化强度矢量，记为 \mathbf{M} 。在介质中取一个由无穷小闭合回路 C 所围成的面积元，记该面积元的法向方向为 \mathbf{n} ，那么我们有：

$$\int \mathbf{J}_m \cdot d\mathbf{S} = \oint \mathbf{M} \cdot d\mathbf{l} ,$$

所以，分子电流密度与磁化强度之间的关系为：

$$\mathbf{J}_m = \nabla \times \mathbf{M} . \quad (5.41)$$

同样的，在介质表面由于分子电流所造成的面电流密度为：

$$\mathbf{K}_m = -\mathbf{n} \times \mathbf{M} . \quad (5.42)$$

¶ 现在我们可以按照上面这个简化的模型来推导出介质中的麦克斯韦方程组了。显然，两个齐次的麦克斯韦方程不会有任何变化。对于两个非齐次的方程，我们只需要将电荷密度中加上束缚电荷密度；在电流密度中加上束缚电流密度和分子电流密度就可以了。于是这两个方程变为：

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = (\rho - \nabla \cdot \mathbf{P})/\epsilon_0 , \quad (5.43)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu_0 \left(\mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \nabla \times \mathbf{M} \right) , \quad (5.44)$$

于是我们引入电位移矢量 \mathbf{D} 和磁场强度矢量 \mathbf{H} ：

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} , \quad (5.45)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M} . \quad (5.46)$$

这样一来，介质中的麦克斯韦方程组可以写成

⁵ 让我们回忆一下一个平面电流环的磁矩的定义。如果存在一个平面的电流环，它所包围的面积为 S ，电流强度为 I ，按照右手法则所确定的平面法向的单位矢量为 \mathbf{n} ，那么这个平面环行电流就构成了一个磁偶极子，表征它的物理量是它的磁偶极矩，或简称磁矩。这个平面电流环的磁矩 \mathbf{m} 的定义为： $\mathbf{m} = (SI)\mathbf{n}$ 。

Maxwell Equations in media

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho , \quad (5.47)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{J} , \quad (5.48)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 , \quad (5.49)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 . \quad (5.50)$$

¶ 这里我们需要指出，上面的讨论是一个十分简化的模型。在一般的情形下，电位移矢量 \mathbf{D} 和磁场强度矢量 \mathbf{H} 与电场 \mathbf{E} 和磁感应强度 \mathbf{B} 的关系可能是十分复杂的。这种关系被称为这种介质中的本构关系（或本构方程）：

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}[\mathbf{E}, \mathbf{B}] , \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}[\mathbf{E}, \mathbf{B}] . \quad (5.51)$$

原则上讲，上述关系不仅仅可以是非线性的，甚至可以是非局域的。我们将假设上面所讨论的最为普遍的本构方程可以用比较简化的形式 (5.45) 和 (5.46) 来替代。

17.2 各种介质的简单介绍

¶ 下面我们简要描述一下我们电动力学课程中会遇到的各种介质：

☒ 线性介质：

这种介质中，电极化强度 \mathbf{P} 和磁化强度 \mathbf{M} 对电磁场 \mathbf{E} 和 \mathbf{B} 的依赖关系可以用一个普遍的线性关系表达。我们将它写成：⁶

$$\mathbf{P}_i(t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_{ij}^{(e)}(t') \mathbf{E}_j(t-t') . \quad (5.52)$$

$$\mathbf{M}_i(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_{ij}^{(m)}(t') \mathbf{H}_j(t-t') . \quad (5.53)$$

注意我们这里写出了一个比较普遍的线性关系，它们对于时间不是局域的，⁷也就是说，任意一个时刻的电或磁极化强度可以与其他时刻的电场和磁场有关联。按照因果性的要求，系数 $\chi_{ij}^{(e)}(t)$ 和 $\chi_{ij}^{(m)}(t)$ 在 $t < 0$ 时应当恒等于零，也就是说每个时刻的极化只与该时刻之前的场有关，不可能与该时刻之后的场有关。⁸上面两个公式的

⁶纯粹由于历史的原因，磁介质中的磁化率是用场 \mathbf{H} 而不是 \mathbf{B} 来表达的。

⁷最为普遍的线性关系实际上还可以包含空间的不局域性。也就是说，某个点的极化情况还可以依赖于空间其他点的外场。这种现象被称为空间色散。

⁸利用这一点，可以得到一系列十分有意义的关于介电常数的解析性的结论，这些结论集中的体现在所谓的 Kramers-Kronig 色散关系中。

右端实际上是函数 χ_{ij} 和外场的卷积。所以，如果我们将所有函数作一个时间傅立叶变换，我们就得到如下的形式：⁹

$$\mathbf{P}_i(\omega) = \chi_{ij}^{(e)}(\omega) \mathbf{E}_j(\omega), \quad \mathbf{M}_i(\omega) = \chi_{ij}^{(m)}(\omega) \mathbf{H}_j(\omega). \quad (5.54)$$

其中 $\chi_{ij}^{(e)}(\omega)$ 和 $\chi_{ij}^{(m)}(\omega)$ 则被称为电极化率张量和磁化率张量。¹⁰ 现在利用场 \mathbf{D}, \mathbf{H} 的定义式 (5.45) 和 (5.46) 我们就得到：

$$\mathbf{D}_i(\omega) = \epsilon_{ij}(\omega) \mathbf{E}_j(\omega), \quad \mathbf{B}_i(\omega) = \mu_{ij}(\omega) \mathbf{H}_j(\omega), \quad (5.55)$$

其中 $\epsilon_{ij}(\omega)$ 和 $\mu_{ij}(\omega)$ 分别称为介质的介电张量和磁导率张量，它们只与介质的性质有关，不再依赖于电磁场。它们与电极化率张量和磁化率张量的关系是：

$$\epsilon_{ij}(\omega) = \epsilon_0 (\delta_{ij} + \chi_{ij}^{(e)}(\omega)), \quad \mu_{ij}(\omega) = \mu_0 (\delta_{ij} + \chi_{ij}^{(m)}(\omega)). \quad (5.56)$$

对于静态的外场，只要介质不具有电滯或者磁滯现象，那么该介质的介电张量和磁导率张量一定是一个对称的张量；对于非静态的情形，利用昂萨格的互易关系，也可以证明它是一个对称的张量。满足上述关系（即从式 (5.54) 式 (5.56)）的介质被统称为线性介质。

如果进一步假设线性介质具有旋转对称性，¹¹ 这时我们称之为各向同性线性介质，那么它的介电张量和磁导率张量都退化为与单位张量成正比，也就是说： $\chi_{ij}^{(e/m)}(\omega) = \chi^{(e/m)}(\omega) \delta_{ij}$ 。于是，我们得到：

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\omega) &= \epsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega), \quad \epsilon(\omega) = \epsilon_0 (1 + \chi^{(e)}(\omega)). \\ \mathbf{H}(\omega) &= \frac{1}{\mu(\omega)} \mathbf{B}(\omega), \quad \mu(\omega) = \mu_0 (1 + \chi^{(m)}(\omega)). \end{aligned} \quad (5.57)$$

其中 $\epsilon(\omega)$ 被称为介质的电容率或者介电常数；¹² $\mu(\omega)$ 则被称为介质的磁导率。无量纲参数 $\chi^{(e)}(\omega)$ 和 $\chi^{(m)}(\omega)$ 称为该各向同性线性介质的电极化率和磁化率。一般人们又称无量纲的量 $\epsilon(\omega)/\epsilon_0$ 为该介质的相对介电常数；称 $\mu(\omega)/\mu_0$ 为介质的相对磁导率。

需要指出的是，大量的线性介质都不是各向同性的。例如，绝大多数的晶体都是各向异性的。只有液体和气体以及个别的固体（具有立方对称性的）是各向同性的。对于各向同性的线性介质，其电极化率永远是正的；但磁化率则可以是正的（被称为顺

⁹ 我们这里假设了 \mathbf{D} 只线性依赖于 \mathbf{E} ，而 \mathbf{H} 只是线性依赖于 \mathbf{B} 。也就是说不存在电和磁之间的“混合”，这对于多数情形是正确的。唯一的常见的例外是介质本身在运动的情形，参见 [?] 中的讨论。

¹⁰ 这依赖于傅里叶变换中对归一化常数的约定。这里的约定是对于所有的场都采用相同的约定而对于电极化率和磁化率则采用： $\chi(t) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \chi(\omega) e^{-i\omega t}$ 。

¹¹ 事实上，只需要立方对称性就足以将介质的介电张量和磁导率张量约化为一个标量。

¹² 不同的书籍文献名称不太统一。有的书籍强调有量纲的 ϵ 应当称为电容率，只有无量纲的相对介电常数被称为介电常数。有的则直接称 ϵ 为介电常数，称 ϵ/ϵ_0 为相对介电常数。

磁性), 也可以是负的(被称为逆磁性或抗磁性)。一般来说, 抗磁性是由于构成介质的原子具有饱和的原子轨道; 否则它一般具有顺磁性。另一种重要的磁介质是所谓的铁磁介质。铁磁性源于一些过渡元素原子之间的交换相互作用。一般来说, 介质对于外加电场的响应取决于该介质的构成以及它的结构。对于这个问题的系统讨论属于固体物理学的一个重要课题; 介质的磁性则更为复杂。磁学已经成为凝聚态物理学的一个重要分支。

介电常数和磁导率一般依赖于外场的圆频率 ω , 其中介电常数对频率的依赖更是明显。介电张量依赖于电磁场的频率的现象被通称为色散。我们会在后面电磁波传播的一章中更为详细地讨论它的物理。另外值得指出的是, 介电常数和磁导率一般都依赖于温度。例如对于顺磁介质, 其磁化率一般反比于温度。这些问题在统计物理中的重要研究对象。

导体:

这是具有导电性能的介质。它的例子比如金属、导电溶液、电离的等离子体等等。这一类介质在电场中会相应地产生宏观的电流。一般来说, 这种电流的流动也同时伴随着热的产生, 因此这种介质一定是耗散的。也就是说, 电磁场的能量会不断地转换成介质的内能。金属的导电性是一个固体物理中十分重要而复杂的问题。我们这里不去讨论其导电机制, 而是假设电流密度 \mathbf{J} 与电场 \mathbf{E} 有着线性的联系。类似于前面线性介质的讨论, 我们把这种普遍的线性关系唯象地写成:

$$\mathbf{J}_i(\omega) = \sigma_{ij}(\omega)\mathbf{E}_j(\omega) , \quad (5.58)$$

其中的 $\sigma_{ij}(\omega)$ 被称为电导率张量, 它原则上是频率的函数。这个线性关系可以称为广义欧姆定律。如果导电介质是各向同性的, 那么利用对称性可以证明电导率张量退化为正比于单位张量, 其比例系数就是所谓的电导率 $\sigma(\omega)$, 这时我们就得到了通常的欧姆定律:

$$\mathbf{J}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega) . \quad (5.59)$$

在静电学、静磁学中经常会遇到的一类特殊的导体称为理想导体, 所谓理想导体就是各向同性且电导率趋于无穷大的导体。理想导体的一个实际例子就是超导体。理想导体内部的电场 \mathbf{E} 和磁场 \mathbf{B} 都等于零(后者即所谓的迈斯纳效应)。

铁磁体、铁电体:

首先明确地指出, 铁磁体和铁电体都不是线性介质, 公式 (5.54) 对于铁磁体和铁电体绝不适用。铁电体和铁磁体的特点是在外电场或外磁场是零的时候它也存在自发的电极化或磁化。介质具有铁电性和铁磁性的原因完全是构成介质的原子的微观性质造成的。关于铁磁性的研究已经成为物理学的一个专门的分支—磁学。本课程中我们将假设公式 (5.45) 和 (5.46) 仍然适用。本课程中会遇到的一类重要铁磁体是所谓的硬铁磁体, 这种介质的磁化强度 \mathbf{M} 不依赖于外磁场。

17.3 介质边界处的边界条件

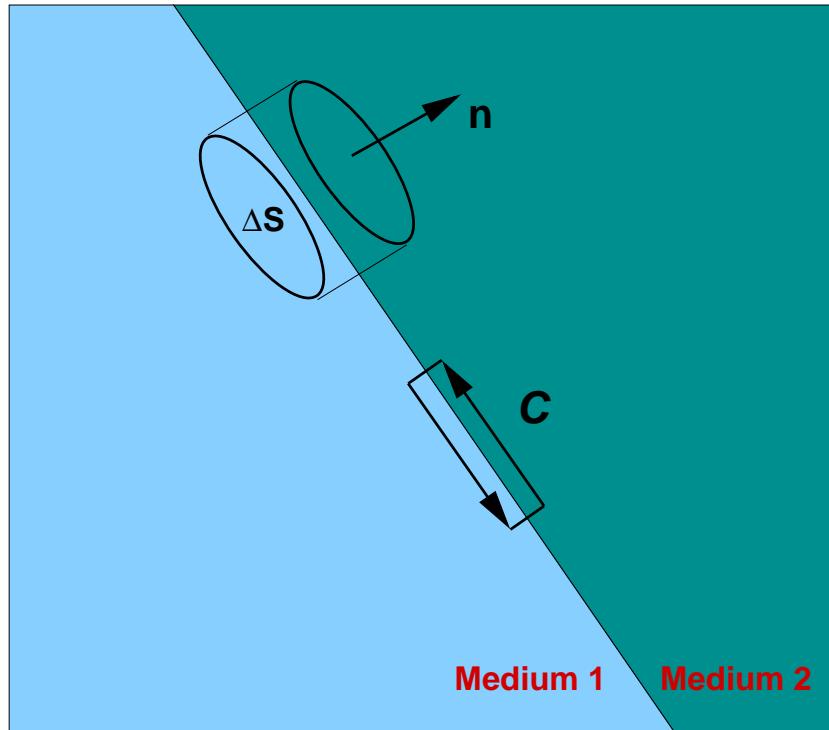


图 5.1: 推导电磁场在两种介质交界面处的边界条件的示意图。左上角的无穷小高斯小盒可以用来推导电磁场法向的边界条件 (5.60) 和 (5.61); 右下角的无穷小安培小回路可以用来推导电磁场切向的边界条件 (5.62) 和 (5.63)。

¶ 在两种不同介质的交界面附近，电磁场必须满足一定的边界条件，这些边界条件可以从积分形式的麦克斯韦方程得到。

考虑如图 5.1 中所示的两种介质（我们分别称为介质 1 和介质 2）的分界面上的任意一点，我们可以在该点附近构造一个底面与该点法向方向垂直、高度为无穷小的柱体。柱体的两个底面分别处于两种介质之中，同时底面积 ΔS 也是无穷小（我们以后常常会称这类小柱体为“高斯小盒”）。将方程组 (5.47) 中的第一个方程在这个无穷小的柱体体积元中积分并且利用高斯定理，我们得到：

$$\int d^3x \nabla \cdot \mathbf{D} = \oint \mathbf{D} \cdot d\mathbf{S} = \sigma \Delta S$$

当高度和底面积都趋于零时， \mathbf{D} 在无穷小柱体表面的积分就等于： $\mathbf{n} \cdot (\mathbf{D}_2 - \mathbf{D}_1) \Delta S$ ，于是我们得到：

$$\mathbf{n} \cdot (\mathbf{D}_2 - \mathbf{D}_1) = \sigma , \quad (5.60)$$

其中 \mathbf{n} 是两个介质交界面处由介质 1 指向介质 2 的单位矢量， σ 是两个分界面处的自由

面电荷密度。¹³

类似地，从麦克斯韦方程组的第四个方程出发，运用类似的方法，我们可以得到磁感应强度矢量在两种介质边界处的行为：

$$\mathbf{n} \cdot (\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}_1) = 0 . \quad (5.61)$$

边界条件 (5.60) 和 (5.61) 确定了电磁场的法向分量在介质分界面附近的行为。它告诉我们，在两种介质的分界面处，磁感应强度矢量 \mathbf{B} 的法向分量连续；电位移矢量 \mathbf{D} 的法向分量可以有一个跃变，其跃变的数值为 σ 。

¶ 我们现在考虑在两种介质的交界面处构造一个无穷小的矩形回路 C ，并且使矩形回路的一对边与交界面的切向平行，另一对边与交界面的法向平行。同时，我们令其沿法向的两个边长为高阶的无穷小（我们将称这种回路为“安培小圈”）。那么我们由麦克斯韦方程和斯托克斯定理可以得到：

$$\oint_C \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = - \int_S \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} dS .$$

由于回路 C 所围成的面积 S 为无穷小，而 $\partial \mathbf{B} / \partial t$ 在边界处为有限，于是上面式子的右方趋于零。于是我们得到电场强度 \mathbf{E} 在边界处的行为：

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) = 0 , \quad (5.62)$$

也就是说， \mathbf{E} 的切向分量在边界处连续。

类似地，我们利用麦克斯韦方程组中的第二个方程，就可以确立磁场强度 \mathbf{H} 的切向分量在介质交界面处的跃变，得到的结果为：

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) = \mathbf{K} , \quad (5.63)$$

其中 \mathbf{K} 为两种介质交界面处的自由面电流密度。

¶ 假定我们知道了所考虑的介质的性质，也就是说我们知道了它的本构方程，那么一旦给定空间的电荷密度和电流密度分布以及必要的边条件，数学中关于偏微分方程的理论告诉我们：满足麦克斯韦方程的电磁场就被唯一地确定了。怎样得到这些电磁场以及相关的物理性质正是我们这个课程所要讨论的主要内容。

18 电磁规律中的守恒律

¶ 麦克斯韦方程中已经隐含了电荷守恒定律，它的微分表述是所谓的连续方程：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 . \quad (5.64)$$

¹³请大家不要将面电荷密度和导体中的电导率混淆了，两者都习惯性地用字母 σ 来表示。

这一点可以直接利用真空中的麦克斯韦方程 (5.25) 和 (5.26), 或者介质中的方程组 (5.47) 加以证明。

¶ 下面我们来讨论电磁系统中的能量守恒的问题。我们所考虑的整个系统由产生电磁场的源—也就是电荷密度分布和电流密度分布—加上由它们在空间所产生的电磁场组成。考虑在电磁场 \mathbf{E} 和 \mathbf{B} 中的一个电量为 q , 速度为 \mathbf{v} 的运动的带电粒子, 电场会对该粒子做功, 而磁场对这个粒子不做功, 因为磁场对于粒子施加的力永远与该粒子的速度垂直。力学的知识告诉我们, 电场 \mathbf{E} 对粒子做功的功率为: $q\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}$ 。一般来讲, 如果空间存在一个电流密度的分布 \mathbf{J} , 那么电场对电流密度¹⁴所做的功率 W 为:

$$W = \int d^3\mathbf{x} \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} .$$

这部分能量实际上是由电磁场的能量转化为了带电粒子的机械能或热能。利用麦克斯韦方程, 上述功率可以表达为:

$$W = \int d^3\mathbf{x} \left(\mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{H}) - \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) .$$

现在我们利用下列恒等式:

$$\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = \mathbf{H} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}) - \mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{H}) ,$$

以及麦克斯韦方程中的法拉第定律: $\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B} / \partial t$, 就可以将上面的功率化为:

$$W = - \int d^3\mathbf{x} \left(\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) + \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right) . \quad (5.65)$$

上面公式的右方具有典型的连续方程的形式。我们定义电磁场的能量密度 u :

$$u = \frac{1}{2}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}) , \quad (5.66)$$

以及能流密度 \mathbf{S} :

$$\mathbf{S} = (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) . \quad (5.67)$$

于是我们可以将电磁场与电流之间的功率写为 (假定我们处理的是非耗散的线性介质):

$$\int d^3\mathbf{x} \left(\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{S} \right) = - \int d^3\mathbf{x} \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} . \quad (5.68)$$

这个式子的物理意义十分明显: 在任意一个体积内的电磁场的能量的变化率由两部分构成: 一部分是由于电磁场能流通过体积的边界流出; 另一部分则转化为带电粒子的能量。能流密度 \mathbf{S} 又被称为电磁场的玻印廷矢量 (Poynting vector)。

¹⁴这是个简化的说法。确切的说, 应当称为电场对引起电流的带电粒子所做的功的功率。

¶ 运用类似的手法可以讨论电磁场和带电粒子系统中的动量守恒问题。考虑一个任意的选定的空间区域，我们将该区域内的带电粒子（源）的总动量（矢量）记为 $\mathbf{P}^{(\text{src})}$ ，那么运用洛伦兹力的公式 (5.30)，我们有：

$$\frac{d\mathbf{P}^{(\text{src})}}{dt} = \int d^3\mathbf{x} (\rho\mathbf{E} + \mathbf{J} \times \mathbf{B}) . \quad (5.69)$$

我们现在仍然是利用麦克斯韦方程，将上式中的源（也就是 ρ 和 \mathbf{J} ）用电磁场的时空微商来替代：

$$\rho\mathbf{E} + \mathbf{J} \times \mathbf{B} = \epsilon_0 \left(\mathbf{E}(\nabla \cdot \mathbf{E}) + \mathbf{B} \times \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} - c^2 \mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{B}) \right) . \quad (5.70)$$

上面公式中含有电场对时间偏微商的项可以化为：

$$\mathbf{B} \times \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \mathbf{E} \times \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{E} \times \mathbf{B}) .$$

将此式代入 (5.70)，利用麦克斯韦方程： $\partial \mathbf{B} / \partial t = -\nabla \times \mathbf{E}$ 和 $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ 得到：

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{P}^{(\text{src})}}{dt} + \frac{d}{dt} \int d^3\mathbf{x} \epsilon_0 (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) \\ = \epsilon_0 \int d^3\mathbf{x} [\mathbf{E}(\nabla \cdot \mathbf{E}) + c^2 \mathbf{B}(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \mathbf{E} \times (\nabla \times \mathbf{E}) - c^2 \mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{B})] . \end{aligned} \quad (5.71)$$

现在注意到下面的恒等式：

$$[\mathbf{E}(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \mathbf{E} \times (\nabla \times \mathbf{E})]_i = \partial_j \left(\mathbf{E}_i \mathbf{E}_j - \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \delta_{ij} \right) ,$$

以及对于磁感应强度 \mathbf{B} 类似的等式，我们可以将上面的公式化为：

$$\frac{d}{dt} [\mathbf{P}^{(\text{src})} + \mathbf{P}^{(\text{field})}]_i = \int d^3\mathbf{x} \partial_j T_{ij} . \quad (5.72)$$

在这个公式中，我们定义了我们所考虑的区域内电磁场的总动量：

$$\mathbf{P}^{(\text{field})} = \int d^3\mathbf{x} \mathbf{g} . \quad (5.73)$$

它由电磁场的动量密度矢量在该区域内积分得到。电磁场的动量密度矢量（单位体积内电磁场的动量）的定义为：

$$\mathbf{g} = \epsilon_0 (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) = \epsilon_0 \mu_0 \mathbf{S} , \quad (5.74)$$

我们还定义了电磁场的协强张量 T_{ij} ：

$$T_{ij} = \epsilon_0 \left[\mathbf{E}_i \mathbf{E}_j + c^2 \mathbf{B}_i \mathbf{B}_j - \frac{1}{2} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + c^2 \mathbf{B} \cdot \mathbf{B}) \delta_{ij} \right] . \quad (5.75)$$

它被称为麦克斯韦协强张量。从这个名称不难看出当年弹性力学的研究对电磁学研究的影响。利用高斯定理，公式 (5.72) 的右边可以化为麦克斯韦协强张量在该区域边界面上的积分。公式 (5.72) 所代表的物理意义现在变得比较清晰了，它说明任意区域内的带电粒子(源)动量的变化率与该区域内电磁场的动量变化率之和等于通过该区域边界静流入的动量变化率，而在单位时间内从该区域的边界流入的动量是通过麦克斯韦协强张量在边界面上的面积分所体现的。如果我们在空间任意曲面上某处取其向外的法线方向单位矢量 \mathbf{n} ，那么 $T_{ij}n_j$ 代表了通过该处单位面积、单位时间内流入的动量的第 i 分量。

值得注意的是，电磁场的动量密度 g 与电磁场的能流密度有着一个简单的关系：

$$\mathbf{g} = \mathbf{S}/c^2 . \quad (5.76)$$

这一点不是偶然的。实际上，这两者以及电磁场的能量密度以及麦克斯韦协强张量一起，构成了电磁场的四维形式的能量动量张量。



相关的阅读



这一章主要是对麦克斯韦方程的一些重要的总体性质进行了回顾和总结，类似的内容可以参考 Jackson 的经典著作 [7] 中的导论以及俞允强老师的书 [?] 的第一章。我想这一章的内容对于一个刚刚接触麦克斯韦方程的同学来说可能会觉得略微有些难以掌握。这并没有很大的关系。正如我们开始所说的，这一章是这个课程的一个总纲。这一章中所涉及到的很多内容还会在以后各个章节中更为具体、详细地讨论。所以，只要能够有一个整体的感受就足够了。如果对于矢量分析不是很熟悉的同学可以参考这个讲义后面的附录，那里讨论的数学结论对于我们电动力学课程来说是绰绰有余了（而且也并不很复杂）。

关于电磁学的历史，有兴趣的同学可以参考物理学史的有关书籍，例如《中国大百科全书》的物理卷 [?]。另外对于早期电磁学的发展，特别向大家推荐 Heilbron 的书 [?]。



第六章

静态电场与磁场

本章提要

- 静电势、静磁势与泊松方程
- 泊松方程的分离变量法
- 边值问题的数值解法
- 静电和静磁的多极展开

静

态的电磁场的研究是电磁学中发展最早、同时也是有广泛应用背景的分支。目前，在各种工程应用中，人们需要计算某些特定条件下的静态电磁场。这些计算中的基本方程是麦克斯韦方程在静态情况下的特例，最为常见的情况就是求解某个区域内的拉普拉斯方程或者泊松方程。虽然方程的形式是简单的，但这并不意味着静态电磁场的计算是一个简单的事情。事实上绝大多数工程电磁场的计算问题中，往往需要较大规模的数值计算。原因就在于这些实际问题中所遇到的边界的形状或者边界条件是比较复杂的。在这一章中，我们将对静电学问题以及解决静电学边值问题的基本方法做一个简要的介绍。

所谓静态电磁场，或简称为静电磁场，是指所有的场变量都不随时间变化的情形。考察麦克斯韦方程组我们发现，如果所有的场都不随时间变化，那么关于电场和磁场的方程可以完全分离。所以，静电磁场的问题又可以分为静电问题和静磁问题两大类。静电和静磁问题的处理方法实际上有很多类似的地方：它们最后都可归结为在给定的自由电荷或自由电流分布的情形下，同时又满足一定的边界条件的偏微分方程的求解问题。但静磁问题又有其特殊的地方。本章中我们将首先介绍静电和静磁问题的通用方法，随后静磁问题也将结合其特点简要介绍。

19 静电势、静磁势与泊松方程

正如我们上面提及的，对于静态的电磁场而言，所有的场量（包括产生它们的源）都不依赖于时间，因此描写电场和磁场的势分别为静电势和静磁势。对真空中的麦克斯韦方程 (5.35)，将其改写到国际单位制中我们有，

$$\begin{aligned}\nabla^2 \Phi(x) &= -\frac{\rho(\mathbf{x})}{\epsilon_0}, & \nabla^2 \mathbf{A}(x) &= -\mu_0 \mathbf{J}(\mathbf{x}), \\ \mathbf{E} &= -\nabla \Phi, & \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A}.\end{aligned}\quad (6.1)$$

其中我们运用了电磁势与电磁场之间的关系式 (5.8). 此时的电磁势仍然可以具有不同规范的选择，常用的洛伦兹规范和库仑规范在静态时完全一致并要求： $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ 。与此同时，由于需要满足电荷守恒，因此电流密度矢量 \mathbf{J} 也必须满足 $\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$.

公式 (6.1) 适用于真空中的电磁问题。如果所考虑的是一种均匀、各向同性的线性电或磁介质，我们只需要将上式中的 ϵ_0 和 μ_0 替换为相应介质的介电常数 ϵ 和磁导率 μ 即可。由于式 (6.1) 中电磁势满足的方程形式都具有泊松方程的形式，所以下面我们将主要以静电的情形为例进行讨论，静磁的情形只需要将相应的 ρ/ϵ 替换为 $\mu \mathbf{J}$ 即可。

在静电/静磁问题中，如果所考虑的区域中自由电荷密度 $\rho(\mathbf{x}) \equiv 0$ 或 $\mathbf{J}(\mathbf{x}) \equiv 0$ ，那么静电/静磁势均满足拉普拉斯方程：

$$\nabla^2 \Phi = 0, \quad \nabla^2 \mathbf{A} = 0, \quad (6.2)$$

偏微分方程的数学理论告诉我们：一旦给定了空间中自由电荷/电流分布和一定的边界条件，泊松方程 (6.1) 的解就被唯一地确定了。因此，静电/静磁学的基本问题就是求解满足一定边界条件的静电/静磁势，这又被称为静电/静磁边值问题。

¶ 如果求解泊松方程的问题是在没有边界的无穷大空间中，同时空间中的电荷分布为已知，那么泊松方程的解可以十分简单地写出：

$$\Phi(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \int d^3 \mathbf{x}' \frac{\rho(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}, \quad \mathbf{A}(\mathbf{x}) = \frac{\mu}{4\pi} \int d^3 \mathbf{x}' \frac{\mathbf{J}(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}. \quad (6.3)$$

需要注意的是，这个公式仅仅对于没有边界的情况才是合适的。如果存在边界，那么一般在界面上会产生额外的电荷分布，且这些面电荷分布在解出静电/静磁势之前是未知的。因此，仅仅知道体内的电荷/电流分布并不足以完全确定静电/静磁势。

此外，我们这里讨论的电荷密度 $\rho(\mathbf{x})$ 或电流密度 $\mathbf{J}(\mathbf{x})$ 可以包含广义函数（或者称为分布）。例如，它可以对应于面电流密度和线电流密度（分别正比于一个一维和二维 δ -函数）。这时我们可以在公式 (6.3) 的积分中运用下面的替换规则：

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x} \Leftrightarrow \mathbf{K}(\mathbf{x}) dS \Leftrightarrow I d\mathbf{l}, \quad (6.4)$$

其中 \mathbf{K} 为面电流密度, I 为线电流的电流强度。

从纯数学的角度来讲, 公式 (6.3) 可以利用下面的恒等式来证明:

$$\nabla_{\mathbf{x}}^2 \left(\frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \right) = \nabla_{\mathbf{x}'}^2 \left(\frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \right) = -4\pi\delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') . \quad (6.5)$$

这个数学公式所表达的实际上就是公式 (6.3) 在单位点电荷情形下的特例。这种类型的函数又被称为格林函数。格林函数反映的是单位的点电荷或者单位的电流产生的电磁势。麦克斯韦方程的线性决定了, 任意的电荷/电流分布所产生的电磁势一定是单位源的线性叠加。有边界区域内的格林函数也是存在的, 只不过不会像式那样简单罢了。利用格林函数可以写出相关静电/静磁问题的形式解。我们这里就不再深入讨论了。

需要强调的是, 如果我们考虑的空间区域不是无穷大的, 我们就必须考虑边界的影响。考虑某个区域 V , 其边界曲面记为 $S = \partial V$. 假设边界两侧的介质仍然是均匀各向同性的线性介质, 只不过其电磁性质有所不同。此时第 17.3 小节中的讨论告诉我们 [式 (5.60),(5.61),(5.62),(5.63)], 电磁场的切向和法向分量需要满足一定的边界条件。这相应地可以翻译为电磁势相应的边条件。以静电边值问题为例, 经常使用的边界条件包括两类: 第一类边界条件—又称为狄利克雷 (Dirichlet) 边条件, 是给定电磁势在边界上的取值。以静电问题为例, 它要求

$$\Phi(\mathbf{x})|_{\mathbf{x} \in S} = f(\mathbf{x}) , \quad (6.6)$$

另外一类边界条件称为第二类边条件—又称为诺依曼 (Newmann) 边条件, 它给定的是电磁势的法向导数:

$$(\mathbf{n} \cdot \nabla)\Phi(\mathbf{x}) = \frac{\partial \Phi(\mathbf{x})}{\partial n} \Big|_{\mathbf{x} \in S} = g(\mathbf{x}) , \quad (6.7)$$

其中的 \mathbf{n} 是边界曲面 S 上由体积 V 内指向 V 外的一个单位矢量, 而 $f(\mathbf{x})$ 和 $g(\mathbf{x})$ 则是完全已知的函数。

20 导体组与电流圈组的能量: 电容与电感

¶ 上一节对于静电边值问题的讨论更加侧重于泊松方程的数学性质。我们下面来看一下上节讨论的两类边条件 (Dirichlet 和 Neumann) 在物理上是如何实现的。就其静电学性质而言, 我们可以按照填充某区域的物质的物性的不同, 将它们分为下列两类: 导体和电介质。其中前者是可以导电的, 而后者是绝缘体。我们首先讨论一下在理想导体内部的电场以及导体与电介质交界面处的边条件。

我们将假设导体满足欧姆定律 (5.59) 并且它的直流电导率足够的大以至于可以视为理想导体。于是, 如果某个时刻导体内部的电场强度不为零, 那么按照欧姆定律, 导体内部就会产生强大的电流密度。于是, 导体内部的自由电子就会有宏观的流动, 从而会影响空间电荷的分布。于是我们看到, 这时的电场不可能是静态的。因此, 当电场达到静态时,

导体内部一定没有宏观的电流密度。另一方面，在导体与非导体的界面上，如果表面的静电势不是处处相等，那么就会造成导体表面的面电荷的宏观移动，从而电场也不可能处于静态。所以我们得到的结论是：

► 静电学中，理想导体内部的电场强度恒等于零；导体的表面是一个等电势面；导体上所有的自由电荷只可能分布在导体的表面。

因此，在静电学里，理想导体实际上是用来实现 Dirichlet 边条件的物体。按照我们第一章推导出来的普遍的边条件 (5.62)，我们发现电场在导体表面一定与表面垂直而不可能有非零的切向分量。在导体表面附近作一个“高斯小盒”并利用高斯定律，可以发现静电势在导体表面的法向偏微商是与该处的自由面电荷密度联系在一起的：

$$\epsilon \frac{\partial \Phi}{\partial n} = -\sigma , \quad (6.8)$$

其中我们假定了在导体外部是介电常数为 ϵ 的各向同性的、均匀的、线性电介质，此处法向定义为从导体的内部指向外部。比较导体表面是等势面及式 (6.8) 和前面讨论的狄利克雷和诺依曼边条件 [式 (6.6) 和 (6.7)] 我们发现，理想导体恰恰是可以提供第一和第二类边条件的具体物理实现。

¶ 下面我们讨论由 N 个导体构成的系统的静电能量问题。为简化讨论，我们假设各导体间充满了各向同性的、均匀的、线性介质，其介电常数为 ϵ 。设在第 i 个导体的表面的静电势为 Φ_i ，其表面总电量为 Q_i 。这样的一个系统称为一个导体组。我们再进一步假定除了导体组的各导体表面以外，全空间再没有其他自由电荷。我们希望来计算一下整个导体组的静电能量。

按照第一章关于电磁场能量的普遍公式 (5.66)，导体组的静电能应由下式给出：

$$U = \int d^3x \frac{1}{2} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}) .$$

上式中的积分遍及全空间，但是由于在各个导体所占据空间中电场 $\mathbf{E} = 0$ ，因此上式积分只需在各导体间的介质空间积分即可。将 $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$ 以及 $\mathbf{E} = -\nabla \Phi$ 代入后得到：

$$U = \frac{\epsilon}{2} \int d^3x (\nabla \Phi)^2 . \quad (6.9)$$

现在注意到：

$$\nabla \cdot (\Phi \nabla \Phi) = \Phi \nabla^2 \Phi + (\nabla \Phi)^2$$

以及 $\epsilon \nabla^2 \Phi = -\rho = 0$ (在各个导体间的区域没有自由电荷分布) 即得：

$$U = \frac{\epsilon}{2} \int d^3x \nabla \cdot (\Phi \nabla \Phi) .$$

利用高斯公式，这个体积分可以化为在各个导体表面的面积分。另一方面，利用各个导体表面静电势是常数 Φ_i ，同时利用静电势的法向偏微商与面电荷密度之间的关系 (6.8)，我们最终得到：¹

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Phi_i Q_i , \quad (6.10)$$

由于静电场满足线性叠加原理，对于一个导体组我们一定有：

$$Q_i = \sum_{j=1}^N C_{ij} \Phi_j , \quad (6.11)$$

其中系数矩阵 C 的对角元 C_{ii} 被称为第 i 个导体的电容 (capacitance)，而非对角元被称为感应系数 (coefficients of induction)。利用导体组的电容和感应系数，导体组的静电能可以表达成：

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N C_{ij} \Phi_i \Phi_j . \quad (6.12)$$

需要注意的是，一个导体组的电容系数并不只与它们自己的几何参数有关，它还依赖于各导体之间的相对位置以及它们之间介质的介电性质。只有真空中的孤立导体的电容才仅仅依赖于其几何尺寸。

¶ 完全类似的，对空间存在的一系列稳恒电流分布，同样可以讨论其磁场能量。考虑一组 N 个闭合稳恒电流回路 C_i ，其电流强度分别为 I_i ，其中 $i = 1, 2 \dots, N$ 。假设除了这些电流圈中以外，空间再没有其他的自由电流密度分布。我们同时假设空间其余部分充满了线性、各向同性、均匀的磁介质，其磁导率为 μ 。此时系统的能量可以写为：

$$U = \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{x} \mathbf{H} \cdot \mathbf{B} = \frac{1}{2\mu} \int d^3 \mathbf{x} (\nabla \times \mathbf{A})^2 . \quad (6.13)$$

上式中的被积函数可以利用矢量分析中的公式进行适当的化简：

$$\begin{aligned} (\nabla \times \mathbf{A})^2 &= \epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} (\partial_j \mathbf{A}_k) (\partial_l \mathbf{A}_m) \\ &= (\delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}) (\partial_j \mathbf{A}_k) (\partial_l \mathbf{A}_m) \\ &= (\partial_j \mathbf{A}_k) (\partial_j \mathbf{A}_k) - (\partial_j \mathbf{A}_k) (\partial_k \mathbf{A}_j) \\ &= \partial_j (\mathbf{A}_k \partial_j \mathbf{A}_k) - \mathbf{A}_k (\partial_j \partial_j \mathbf{A}_k) - \partial_j (\mathbf{A}_k \partial_k \mathbf{A}_j) + \mathbf{A}_k (\partial_j \partial_k \mathbf{A}_j) , \end{aligned}$$

其中在得到第二行时，我们运用了两个 ϵ_{ijk} 缩并的公式；在得到第四行时，我们将前面公式中的两项分别凑了一个全微分。现在我们可以将这个式子代入到磁场能量的积分公式

¹ 这里需要小心的是表面法向的定义问题。以导体来看，它的法向单位矢量是由导体指向导体外部的；以导体外的空间来看，它的表面法向单位矢量是由介质指向导体内部；两者相差一个符号。考虑到这一点就不难得得到公式 (6.10) 了。

(6.13) 中。利用高斯公式，两个全微分的项都化为无穷远边界上的积分。对局域电流分布所产生的磁场，在无穷远边界处的被积函数衰减的足够快，因此全微分的两项对能量没有贡献；最后一项由于 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ 也没有贡献。于是，在利用了磁矢势满足的泊松方程后静磁能可以表达为：

$$U = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} \mathbf{A} \cdot \mathbf{J} . \quad (6.14)$$

这与静电学中的公式 (6.10) 对应。

现在注意到，如果局域电流密度分布只存在于各电流圈中，在空间中的其他地方 $\mathbf{J} \equiv 0$ 。公式 (6.14) 中的体积分实际上只要对每个电流圈做线积分就可以了。利用前面给出的替换规则 (6.4)，空间任意一点的磁矢势可以写成：

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \frac{\mu}{4\pi} \sum_{i=1}^N \oint_{C_i} \frac{I_i d\mathbf{l}_i(\mathbf{x}'_i)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'_i|} , \quad (6.15)$$

其中 \mathbf{x}'_i 是电流圈 C_i 上随积分跑动的点， $d\mathbf{l}_i(\mathbf{x}'_i)$ 则代表该点处的一个线元矢量， \oint_{C_i} 表示沿 C_i 进行回路积分。将上式代入式 (6.14) 中，一组电流圈产生的静磁能：

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N L_{ij} I_i I_j . \quad (6.16)$$

这个公式中的各个系数 L_{ij} 被通称为电感系数，其中的对角元 L_{ii} 被称为电流圈 C_i 的自感系数，或简称为电流圈 C_i 的电感；非对角元 L_{ij} （其中 $i \neq j$ ）则被称为这一组电流圈的互感系数。电感系数的明显表达式为：

$$L_{ij} = \frac{\mu}{4\pi} \oint_{C_i} \oint_{C_j} \frac{d\mathbf{l}_i \cdot d\mathbf{l}_j}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} . \quad (6.17)$$

其中 \mathbf{x}_i 和 \mathbf{x}_j 分别是电流圈 C_i 和 C_j 上的点； $d\mathbf{l}_i$ 和 $d\mathbf{l}_j$ 分别代表相应两点处的线元矢量， \oint_{C_i} 和 \oint_{C_j} 则表示沿电流圈 C_i 和 C_j 进行回路积分。式 (6.16) 和式 (6.17) 与静电学中的式 (6.12) 和式 (6.11) 相当。

最后我们强调，对于一组特定的导体组或电流圈构型，要计算其电容系数或电感系数实际上等价于要求解一个静电或静磁的边值问题。它们的解总是存在且唯一的，并且可以通过我们以下几节所介绍的方法进行求解。

21 唯一性定理与静电镜像法

¶ 前面曾经提到静电边值问题的唯一性定理。我们现在具体地将这个定理表达成：

唯一性定理

设空间某个区域 V 的边界为 S , 那么在区域 V 内满足泊松方程 (??) 并且在边界 S 上满足 Dirichlet 或 Neumann 边界条件的解 $\Phi(\mathbf{x})$ 必定是唯一的。

这个定理的证明实际上是比较简单的。² 我们注意到, 如果 $\Phi_1(\mathbf{x})$ 和 $\Phi_2(\mathbf{x})$ 是满足定理中所有条件的两个解, 那么函数 $\Psi(\mathbf{x}) = \Phi_1(\mathbf{x}) - \Phi_2(\mathbf{x})$ 就在区域 V 内部满足拉普拉斯方程并且它在边界 S 上要么本身等于零 (Dirichlet 边条件), 要么它的法向偏微商等于零 (Neumann)。现在利用等式:

$$\int_V d^3\mathbf{x} (\nabla\Psi)^2 = \oint_S \Psi(\nabla\Psi) \cdot d\mathbf{S} - \int_V d^3\mathbf{x} \Psi \nabla^2\Psi ,$$

我们发现上式的右方的第一项是在边界面上的积分。无论是两种边条件的那一种它都等于零; 等式右方的第二项也等于零, 因为 Ψ 在区域内满足拉普拉斯方程。于是我们得到结论: $\nabla\Psi = 0$ 。所以, 函数 $\Psi(\mathbf{x})$ 最多只能是常数。对于 Dirichlet 边条件, 由于函数 Ψ 是连续函数, 同时它在边界处恒为零, 于是我们得知函数 $\Psi(\mathbf{x})$ 在区域 V 内部以及边界 S 上处处为零。对于 Neumann 边界条件, 本来所求得的解就可以相差一个与物理无关的常数。于是, 除去一个与物理无关的常数以外, 我们就证明了唯一性定理。

¶ 唯一性定理在静电边值问题中的应用是十分广泛的。假如我们能够利用某种方法写出既满足泊松方程又满足边条件的函数, 那么唯一性定理保证了我们写出的函数就是相应边值问题的唯一解。利用这个思想, 我们来介绍一下所谓的静电镜像法。

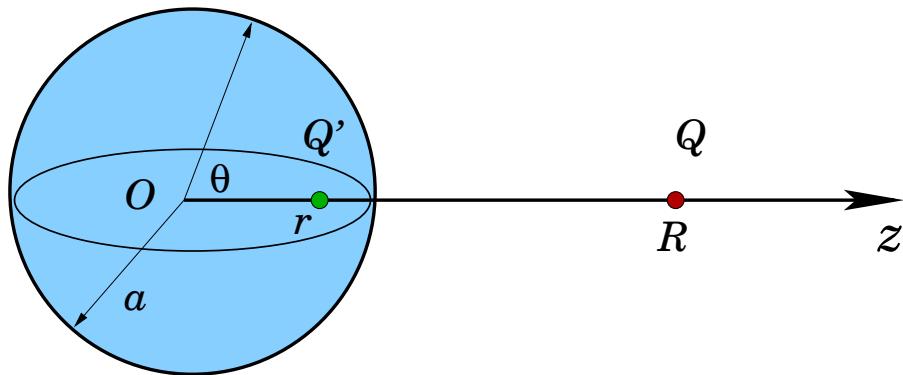


图 6.1: 一个半径为 a 的接地理想导体球外距离球心为 R 的地方放置一个电量为 Q 的点电荷。要求解这个静电问题, 就必须在导体球内部距离球心为 r 处引入一个镜像电荷 Q' 。

例题 6.1 点电荷旁的接地理想导体球 考虑在真空中一个半径为 a 的理想接地理想导体球 (从而导体球的电势恒为零), 在球外距离球心 $R > a$ 处放一个电量为 Q 的点电荷。现在我们要求解整个空间的静电势 $\Phi(\mathbf{x})$ (参见图 6.1)。

² 我们这里并没有陈述最为普遍的存在和唯一性定理。但是这个形式对于我们通常所遇到的静电力学应用来讲已经足够了。

解：从物理上分析，当我们引入点电荷 Q 时，导体球内自由电荷就会重新调整。从宏观上讲，在靠近点电荷的一侧，会有与该点电荷异号的电量堆积，这些静电量会按照一定的分布存在于导体球的表面。由于导体球是接地的，因此与这些电量中和的、也就是与该点电荷同号的静电量会经过接地的导线流向无穷远处。因此可以想见，当系统达到静态时，导体表面的平衡面电荷分布是比较复杂的。但是，这个静电边值问题所满足的边条件是十分简单的：在空间任意一点（除去导体内部和外部点电荷所在的点）静电势 Φ 满足拉普拉斯方程；在导体球表面静电势 Φ 满足 Dirichlet 边条件： $\Phi(\mathbf{x}) = 0$ 。

静电镜像法的处理这个问题的思路是：我们试图用另一个（当然，如果需要也可以不止一个）点电荷，我们称之为原先点电荷 Q 的镜像电荷来替代所有导体球表面所产生的面电荷分布的效应。这样一来，导体球外空间的静电势就是原先的点电荷 Q 与镜像电荷所产生的静电势的简单叠加。显然，镜像电荷不是随便放的。它的电量 Q' 以及它的位置都必须精心设计，使得镜像电荷 Q' 加上原先就有的点电荷 Q 所共同产生的静电势刚好能够满足边界条件，即在导体球表面为零。³如果我们能够做到这一点，那么唯一性定理告诉我们，镜像电荷和原先点电荷叠加的静电势就是这个边值问题的解。

按照对称性，如果我们能够用一个镜像电荷来替代导体表面的感应面电荷的话，那么它的位置一定应当放在点电荷 Q 与导体球的球心的连线上。我们假设镜像电荷的电量为 Q' ，而且它距离球心的距离为 r 。利用球面上距离点电荷 Q 最近和最远的点的电势为零的条件，我们得到下列方程：

$$\frac{Q}{R-a} + \frac{Q'}{a-r} = 0 , \quad \frac{Q}{R+a} + \frac{Q'}{r+a} = 0 .$$

经过简单的代数运算可以解出：

$$r = \frac{a^2}{R} , \quad Q' = -Q \frac{a}{R} . \quad (6.18)$$

注意，仅仅得到这个结果我们还没有完全结束。我们还必须验证：如果我们将满足公式 (6.18) 的镜像电荷与原先的点电荷 Q 的静电势叠加，那么它们在球面上任意一点（而不仅仅是最近点和最远点）产生的电势都是零。这一点请同学们自行验证一下（需要一点儿平面几何的知识）。经过这个验证，我们可以说：这个静电边值问题的解已经完全得到了。整个空间的静电势就是点电荷 Q 以及镜像点电荷 Q' 所产生的静电势的叠加。

利用镜像法求出了静电势以后，我们还可以求出导体球表面的面电荷分布。我们只需要利用公式 (6.8) 就可以了。具体的计算发现，如果我们令从球心指向点电荷 Q 的矢量为 z 轴，那么导体球面上一个与 z 轴夹角为 θ 处的面电荷密度为：

$$\sigma(\theta) = -\frac{Q}{4\pi a^2} \frac{\left(\frac{a}{R}\right)\left(1-\frac{a^2}{R^2}\right)}{\left[1-2\left(\frac{a}{R}\right)\cos\theta+\frac{a^2}{R^2}\right]^{3/2}} . \quad (6.19)$$

³由点电荷所叠加出来的静电势自动满足拉普拉斯方程，因此我们只需要它满足适当的边条件就可以了。

将这个式子在球面上积分，就可以得到导体球上所感生的总的电量。得到的结果是：导体球上感生的总电量正好等于镜像电荷的电量 Q' 。⁴需要指出的是：镜像电荷是一个虚拟的电荷，它的引入完全是为了求解边值问题的方便，它不是物理上存在的电荷。真正物理上存在的是那些在导体球表面的面电荷分布。只不过这些面电荷分布在球外空间任意一点所产生的电势可以等效地用一个镜像点电荷 Q' 来替代罢了。

搞定

需要指出的是：静电镜像法不是求解静电边值问题的普遍方法。它只是对于某些特殊的几何位型才能适用，而我们目前讨论的导体球的问题就是一个最有代表性的例子。另外一个相当重要，但有时候往往被忽略掉的问题是，一般来说，静电镜像法要能够运用有一个要求是所引入的镜像电荷必须位于我们原先要求解方程的区域之外。这样一来，这些镜像电荷的引入并不会改变我们感兴趣的区域中的方程。

22 泊松方程的分离变量解法

¶ 正如前面曾经提到的，看似巧妙的静电镜像法实际上是一个十分特殊的方法。它只能用于一些极为特殊的例子中。处理静电静磁边值问题的最为普遍的方法就是去求解相应的泊松方程。本节中我们将简要回顾一下利用分离变量法求解泊松方程的一些结果。

给定区域 V 内的电荷分布 $\rho(\mathbf{x})$ ，我们的目的是要求解该区域内的泊松方程 (??)，同时我们要求解 $\Phi(\mathbf{x})$ 在区域 V 的边界 S 上满足 Dirichlet 或 Neumann 边条件。我们已经注意到：公式 (6.3) 所表达的函数 $\Phi(\mathbf{x})$ 已经满足区域 V 内的泊松方程，问题是它并不正好满足所要求的边界条件。于是我们总可以将我们要求的解写成公式 (6.3) 中的函数再加上一个拉普拉斯方程的解。因此不失一般性，我们只需讨论拉普拉斯方程的边值问题即可。我们将分为直角坐标、柱坐标、球坐标几个情形来讨论 [?]. 我们这里讨论的直角坐标、柱坐标、球坐标的拉普拉斯方程的解具有两方面的意义：第一，当相关的静电边值问题恰好具有（或近似具有）相对称性的时候，我们可以直接在相应的坐标系中分离变量并求解；第二，由于我们这里涉及的所有函数都构成一组完备的函数基，因此原则上任何边值问题的解都可以用这些特殊函数来展开。如果能够通过边条件确定这些展开系数，边值问题也就获得了解决。

22.1 直角坐标中的拉普拉斯方程的解：指数函数或三角函数

¶ 在直角坐标系中，拉普拉斯方程的解可以简单地利用分离变量法得到： $\Phi(\mathbf{x}) = X(x)Y(y)Z(z)$ 。函数 X , Y 和 Z 的形式一定是指数函数或三角函数：

$$X(x) \sim e^{k_1 x}, Y(y) \sim e^{k_2 y}, Z(z) \sim e^{k_3 z}, k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 = 0. \quad (6.20)$$

参数 k_1^2 , k_2^2 , k_3^2 的具体的数值必须由边界条件来确定。一般来说，如果某个方向的边条件是在一个有限的区间内，则该方向相应的 k_i 往往只能取分立的纯虚数值（形成驻波）；如

⁴这个结果可不是巧合，同学们可以想想为什么。

果某方向的边条件是在无穷区间上，则相应的 k_i^2 则可取连续值。驻波的情形下相应的本征函数是三角函数，它的正交、归一、完备性由傅立叶级数的理论给出；连续取值情形下的正交、归一、完备则由傅立叶积分变换的性质给出，这里我们不再赘述。

22.2 柱坐标中的拉普拉斯方程的解：贝塞尔函数

在柱坐标中拉普拉斯方程的解可以分离为： $\Phi(\mathbf{x}) = Z(z)\Phi(\phi)R(r)$ ，其中 $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ 表示空间任意一点到 z 轴的距离。容易验证，方程的解为：

$$Z(z) \sim e^{\pm kz}, \Phi(\phi) \sim e^{\pm im\phi}, R(r) \sim J_m(kr), N_m(kr). \quad (6.21)$$

为了保证静电势的单值性，参数 m 必须为整数。参数 k 有两类取法：

- 选取 k 为实数，这时的静电势在 z 方向是指数函数。当 z 方向为无穷的情形下，为了保持静电势有限，往往只能选择 $e^{\pm kz}$ 中的一个特定的符号。径向函数 $R(r)$ 这时为标准的贝塞尔函数（振荡解）： $J_m(kr)$ 和 $N_m(kr)$ 。往往需要径向的边条件来确定 k 可能的取值。
- 选取 k 为纯虚数，这时静电势在 z 方向为振荡的三角函数，这往往由 z 方向有限区间所加的边条件引起。利用这些边条件可以确定 k 的可能取值。相应的，径向的函数为虚总量贝塞尔函数（指数型） $I_m(kr)$ 和 $K_m(kr)$ 。根据径向的边条件，往往我们只能选取其中合适的线性组合。

与三角函数类似，柱函数同样具有正交归一、完备等特性。依赖于柱坐标中 r 方向边条件的不同，这些正交归一完备性的表现也有所不同。例如对于有限区间： $0 \leq r \leq a$ 上的 Dirichlet 边条件，相应的解的形式为： $J_m(x_{mn}r/a)$ ，其中 x_{mn} 为 J_m 的第 n 个非负零点：

$$J_m(x_{mn}) = 0. \quad (6.22)$$

也就是说，对于有限区间的边条件，一般解 $J_m(kr)$ 中的波数 k 只能取分立的数值： $k = x_{mn}/a$ 。这点与直角坐标中的情形十分类似（只不过平面波换成柱面波）。

对于有限区间上的柱面波解，我们同样有正交归一关系：

$$\int_0^a r J_m\left(\frac{x_{mn}r}{a}\right) J_m\left(\frac{x_{mn'}r}{a}\right) dr = \frac{a^2}{2} [J_{m+1}(x_{mn})]^2 \delta_{nn'}. \quad (6.23)$$

而相应的完备性关系则可以写成：

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{a^2 [J_{m+1}(x_{mn})]^2} J_m\left(\frac{x_{mn}r}{a}\right) J_m\left(\frac{x_{mn}r'}{a}\right) = \frac{1}{r} \delta(r - r'). \quad (6.24)$$

任何区间 $[0, a]$ 上满足狄利克雷边条件的函数都可以用柱函数 $J_m(x_{mn}r/a)$ 展开。

如果径向的边条件是加在无穷区间上的，那么波数 k 一般可以取连续的值。这时的正交归一关系为：

$$\int_0^\infty r J_m(kr) J_m(k'r) dr = \frac{1}{k} \delta(k - k') . \quad (6.25)$$

这个关系定义了所谓的汉克耳变换 (Hankel transforms)。将上式的 r 与 k 对换，就得到完备性关系，它们可以与直角坐标中傅立叶积分变换相类比。

22.3 球坐标中的拉普拉斯方程的解：球谐函数

¶ 如果我们需求解的边值问题的边界具有球对称性，那么拉普拉斯方程可以在球坐标中利用分离变量法求解。这时，边值问题的解可以用所谓的球谐函数来表达。在球坐标 (r, θ, ϕ) 中，拉普拉斯算符的表达式为：

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{r^2} , \quad (6.26)$$

其中与角度有关的算符 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 被称为角动量平方算符，它的表达式为：⁵

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} . \quad (6.27)$$

所谓球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 是算符 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 的本征函数：

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi) . \quad (6.28)$$

其中 $l = 0, 1, 2, \dots$ 为非负整数，而整数 m 的取值范围是： $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ 。所以对应于一个固定的整数 l ，共有 $2l+1$ 个 m 的可能取值。球谐函数的 θ 和 ϕ 的依赖也是分离的，它的明显表达式为：

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} , \quad (6.29)$$

其中 $P_l^m(\cos \theta)$ 是所谓的连带勒让德函数。由于在球坐标中一对固定的 θ 和 ϕ 总是与三维空间的一个单位矢量 $\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ 一一对应的，所以为了简化记号，我

⁵这个名称是从量子力学里面借用过来的，这里我们完全可以不必管它为什么是角动量的平方。

们又把球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 简记为 $Y_{lm}(\mathbf{n})$, 类似的, 我们将立体角元 $\sin \theta d\theta d\phi$ 记为 $d\Omega_{\mathbf{n}}$ 或 $d\mathbf{n}$ 。这样定义的球谐函数满足:

$$Y_{l,-m}(\mathbf{n}) = (-1)^m Y_{lm}^*(\mathbf{n}) . \quad (6.30)$$

球谐函数满足一系列非常重要的性质。其中最为重要的就是正交归一性:

$$\int d\mathbf{n} Y_{lm}^*(\mathbf{n}) Y_{l'm'}(\mathbf{n}) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} , \quad (6.31)$$

以及完备性:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\mathbf{n}') Y_{l'm'}(\mathbf{n}) = \delta(\cos \theta' - \cos \theta) \delta(\phi' - \phi) . \quad (6.32)$$

也就是说, 任何一个角度的函数都可以展开成球谐函数。利用球谐函数, 球坐标中拉普拉斯方程的一般解可以写成:

$$\Phi(r, \mathbf{n}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left(A_{lm} r^l + \frac{B_{lm}}{r^{l+1}} \right) Y_{lm}(\mathbf{n}) , \quad (6.33)$$

其中系数 A_{lm} 和 B_{lm} 完全由边界条件确定。我们马上就会看到利用球谐函数求解具体的静电边值问题的例子 (见本节后面的例题 6.2)。如果所考虑的问题具有 ϕ 方向的对称性, 那么静电势的展开中将只涉及到 $m = 0$ 的球谐函数, 这时连带勒让德函数就退化为勒让德多项式。

¶ 球谐函数的一个非常重要的应用是用来展开函数: $\frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}$ 。注意到这个函数对于 \mathbf{x} 以及 \mathbf{x}' 都满足拉普拉斯方程 (除去 $\mathbf{x} = \mathbf{x}'$ 的点以外), 所以它一定能够展开成 $Y_{lm}(\mathbf{n})$ 和 $Y_{lm}(\mathbf{n}')$ 。按照函数的对称性, 这个展开一定也是对于 \mathbf{n} 和 \mathbf{n}' 对称的。详细的计算得到的结果是:

$$\frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>} Y_{lm}^*(\mathbf{n}') Y_{lm}(\mathbf{n}) , \quad (6.34)$$

其中 $r_<$ 和 $r_>$ 分别代表 $r = |\mathbf{x}|$ 和 $r' = |\mathbf{x}'|$ 中的较小的和较大一个的值。这个重要结果被称为球谐函数的加法定理。我们会在第 24 节中讨论多极展开时用到它。

22.4 球坐标中的例子

¶ 下面我们举个实例来说明如何在球坐标系中求解具体的静电边值问题。

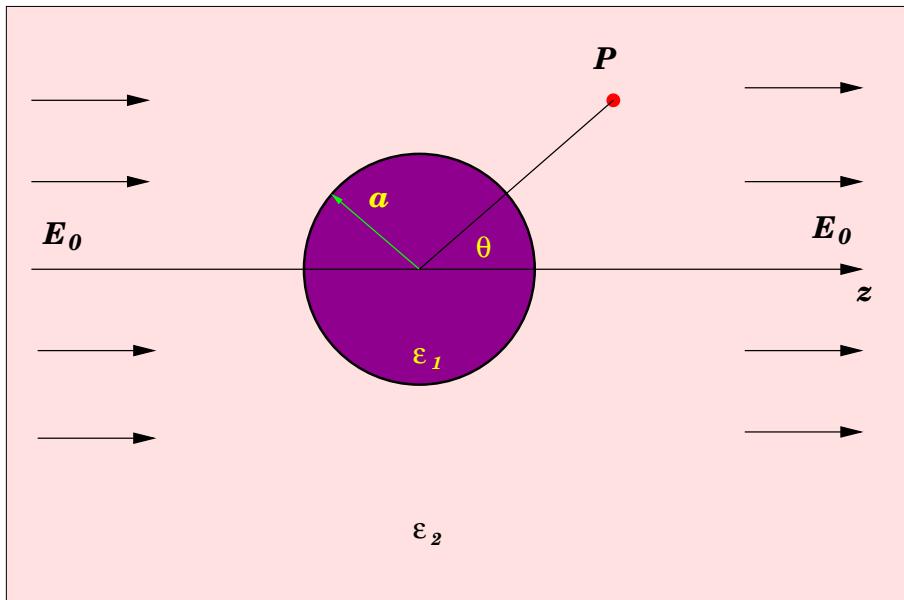


图 6.2: 均匀介质 (介电常数为 ϵ_2) 存在沿 z 方向的均匀电场 E_0 。现在将一个半径为 a 的电介质球 (介电常数为 ϵ_1) 放入, 我们需要求解空间任意一点 P 处的静电势。

例题 6.2 均匀场中的介质球 考虑一个均匀的、线性各向同性的电介质构成的球体, 其半径为 a , 介电常数为 ϵ_1 , 它处在填满无穷空间的另一种均匀、线性、各向同性的电介质中, 其介电常数为 ϵ_2 。在第二种介质中有均匀的、沿 z 方向的电场, 电场强度为 E_0 。我们要求解当介电球体放入后空间各点的静电势 (参见图 6.2)。

解: 显然这个问题适合于在球坐标系中求解。由于空间各点都不存在自由电荷分布, 我们得知静电势 Φ 在全空间满足拉普拉斯方程。因此, 在电介质球内和外部, 我们可以将静电势写成:

$$\Phi_{\text{in}}(\mathbf{x}) = \sum_l A_l r^l P_l(\cos \theta), \quad \Phi_{\text{out}}(\mathbf{x}) = \sum_l \left(B_l r^l + \frac{C_l}{r^{l+1}} \right) P_l(\cos \theta),$$

其中系数 A_l , B_l 和 C_l 由边条件确定。注意, 由于绕 z 轴的对称性, 我们的解中仅仅涉及 $m=0$ 的球谐函数 (即勒让德多项式)。

下面我们分析一下静电势所满足的边界条件。首先, 在无穷远处电介质球的影响已经消失, 所以在无穷远处一定有:

$$\Phi_{\text{out}}(\mathbf{x}) = -E_0 z = -E_0 r \cos \theta, \quad \mathbf{x} \rightarrow \infty,$$

其中为了方便, 我们已经将上式中可能的相加常数取为零。这个条件告诉我们, 所有的 B_l 中只有 $B_1 = -E_0$ 不等于零。由于外场仅仅含有 $l=1$ 的勒让德函数, 所以由它所产生的介质极化一定也只包含 $l=1$ 的分量。也就是说: 只有 A_1 , C_1 和 $B_1 = -E_0$ 不等于零。

另外两个非零的系数可以利用在电介质球的表面角坐标为 θ 的位置处电场强度的切向分量连续，电位移矢量的法向分量连续的事实得到：⁶

$$A_1 = -E_0 + C_1/a^3, \quad \epsilon_1 A_1 = -\epsilon_2(E_0 + 2C_1/a^3),$$

经过简单的代数运算，我们得到这个方程的解是：

$$A_1 = -\left(\frac{3\epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}\right) E_0, \quad C_1 = \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}\right) E_0 a^3.$$

于是，我们得到最终的静电势在全空间的解：

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{in}}(\mathbf{x}) &= -\left(\frac{3\epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}\right) E_0 r \cos \theta, \\ \Phi_{\text{out}}(\mathbf{x}) &= -E_0 r \cos \theta + \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}\right) E_0 \frac{a^3}{r^2} \cos \theta, \end{aligned} \quad (6.35)$$

这个解表明静电势在球内是一个均匀电场；在球外它是原先存在的均匀外电场与极化的电偶极矩所产生的电偶极场的叠加。该电偶极子的电偶极矩的大小为：

$$p = 4\pi\epsilon_0 \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}\right) a^3 E_0. \quad (6.36)$$

作为一个特例，如果我们令上面所讨论的例题中的参数 $\epsilon_1 \rightarrow \infty$ ，那么考察电介质球表面的边条件我们发现，这实际上等效于一个均匀外场中理想导体球的边界条件。于是，无须再解方程我们知道一个理想导体球处于介电常数为 ϵ 的电介质中，同时加上均匀外电场时的静电势为：

$$\Phi_{\text{out}} = -E_0 r \cos \theta + E_0 \frac{a^3}{r^2} \cos \theta, \quad (6.37)$$

这时我们不必考虑球内的静电势，因为它恒为零。

搞定

23 静电边值问题的数值解法

¶ 静电边值问题，或者具体地说在一定区域中求解拉普拉斯方程的问题，在实际应用中是经常遇到的。但是，往往由于边界形状的复杂性、或者由于边界条件的复杂性、或者两种复杂性都存在的原因，绝大多数实际应用中的边值问题是不可能解析求解的（有许多甚至不能分离变量）。因此，寻求一种可靠的数值解法就显得尤其重要了。

拉普拉斯方程的边值问题的数值求解实际上包含两个基本的步骤：首先，我们需要对问题做分立化的处理，也就是将原先无穷多自由度的问题化为求解有限多自由度的问题；其次，我们需要利用相应的数值算法来求解所得到的、包含有限多自由度的问题。我们将简单介绍有限元方法，这是一种处理这类问题的标准方法。

⁶这个方程组中的第一个方程来源于电场强度的切向连续，它也可以看成是电势本身连续。这两者给出同一方程。第二个方程来源于电位移矢量的法向连续。

23.1 简单的网格法

¶ 我们首先介绍一下经典的网格法 解拉普拉斯方程的基本过程。假设我们要求解区域 V 内的拉普拉斯方程，这个区域的边界 ∂V 由一些平行于三维坐标平面的平面围成，我们要求的解在边界上满足狄利克雷边条件。我们现在将三维空间划分成三维的网格，格距为 a 。假设我们的感兴趣的区域 V 内和边界 ∂V 上只包含有限多个网格交叉点。我们统称这些交叉点为格点。处于区域 V 内的这些格点被称为内格点，而处在边界上的那些格点被称为边界格点。我们要求的静电势在每个格点处的值记为： $\Phi(\mathbf{x})$ 。由于静电势满足狄利克雷边条件，所以它在边界格点上的值是已知的。如果我们能够求出静电势在每个内格点上的值，我们就可以得到一个关于区域 V 内静电势的一个大概的了解。只要我们将格距不断减小，网格更加细致，我们就可以得到区域内静电势的近似解。

在三维空间中如果我们用差分来代替微分，我们就可以得到拉普拉斯算符的一个近似表达式：

$$\nabla_{\mathbf{x}}^2 \Phi(\mathbf{x}) \simeq \sum_{i=1}^3 \frac{1}{a^2} (\Phi(\mathbf{x} + \hat{i}) + \Phi(\mathbf{x} - \hat{i}) - 2\Phi(\mathbf{x})) , \quad (6.38)$$

其中 \hat{i} 代表沿着 i 正方向的长度为 a 的矢量。由于所有的格点的数目是有限大，所以如果利用上面这个拉普拉斯算符的近似式作用于某一格点的静电势，它得到的是该点的静电势以及与它相邻的六个格点上静电势的线性叠加。换句话说，在分立的网格情形下，所有格点（内格点和边界格点）上的静电势 $\Phi(\mathbf{x})$ 可以看成是一个列矢量，它的维数等于总的格点数目；拉普拉斯算符可以看成是这个矢量空间的一个矩阵（线性变换）。我们要求解的静电势满足： $\nabla^2 \Phi = 0$ 。

¶ 要求解差分形式的拉普拉斯方程，我们可以从扩散方程出发：

$$\frac{\partial \Phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nabla^2 \Phi(\mathbf{x}, t) , \quad (6.39)$$

这个方程的差分形式为（时间也分立化为 $t = n\Delta t$ ，其中 n 是非负整数）：

$$\frac{\Phi(\mathbf{x}, t + \Delta t) - \Phi(\mathbf{x}, t)}{\Delta t} = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{a^2} (\Phi(\mathbf{x} + \hat{i}, t) + \Phi(\mathbf{x} - \hat{i}, t) - 2\Phi(\mathbf{x}, t)) , \quad (6.40)$$

注意，这个方程可以用来迭代地求出 $\Phi(\mathbf{x}, t + \Delta t)$ ，只要所有的 $\Phi(\mathbf{x}, t)$ 为已知。一个重要的特性就是：叠代无穷多（在实际计算中是足够多）次以后得到的函数： $\Phi(\mathbf{x}, t \rightarrow \infty)$ 一定满足拉普拉斯方程。换句话说，拉普拉斯方程的解是扩散方程的一个稳定解。可以证明，为了保证迭代的稳定性，时间方向的间隔 Δt 不能够取太大，它必须满足：

$$6\Delta t \leq a^2 . \quad (6.41)$$

在此条件下，上述的迭代一定会收敛。如果我们取最大的可能的 Δt 的值，那么公式 (6.40)

中的迭代具体形式为：

$$\Phi^{(n+1)}(\mathbf{x}) = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 [\Phi^{(n)}(\mathbf{x} + \hat{i}) + \Phi^{(n)}(\mathbf{x} - \hat{i})], \quad (6.42)$$

其中，我们已经将时间的依赖写在 Φ 的上标处（例如 $\Phi^{(n)}(\mathbf{x}) = \Phi(\mathbf{x}, n\Delta t)$ ）。这个迭代公式的形式十分简单：在保持已知的边界静电势不变的情况下，我们可以将内格点处的静电势改变成它的六个近邻格点的代数平均值，如此往复，直到每个内格点的静电势在所要求的精度之内不再变化。这时我们就得到了该区域内拉普拉斯方程的一个近似解。这个方法是一个十分古老的算法，它被称为雅可比方法 (Jacobi's method)。它早在十九世纪就已经广为人知了。

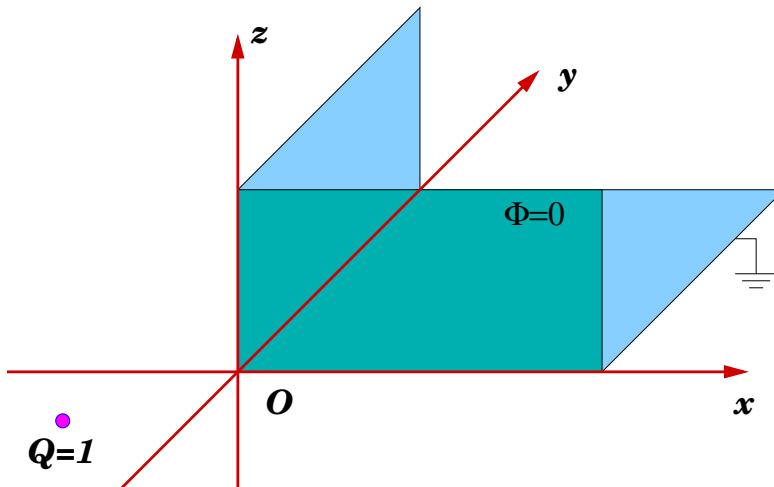


图 6.3：三维空间的第一卦限填满接地的理想导体，在其外部任意一点放置一个电量为 $Q = 1$ 的点电荷，我们需要求解空间任意一点处的静电势。这个问题可以利用网格法来近似求解。

¶ 我们用一个实例来说明这种方法。考虑三维空间中一个稍微复杂一点的边值问题。设想我们在三维直角坐标系的第一卦限中（也就是 $x > 0, y > 0, z > 0$ 的区域）填满理想导体并将其接地；空间其他区域为真空。现在，我们在第一卦限外的任意一点放置一个电量为 $Q = 1$ 的单位点电荷，我们试图来求解空间的静电势（见图 6.3）。

首先，这不是一个可以用静电镜像法简单求解的问题。原因就在于如果按照通常的方法引入镜像电荷（例如在点电荷关于三个坐标平面的镜像位置），你会发现有些镜像电荷并不在第一卦限内，因此镜像电荷将影响导体外部的方程。这就使得静电镜像法不能直接应用。我们可以利用雅可比方法来求解这个问题。注意到第一卦限外的静电势总是可以写成点电荷的静电势加上一个拉普拉斯方程的解 $\Phi(\mathbf{x})$ ，而 $\Phi(\mathbf{x})$ 在边界上（与第一卦限的界面上）满足确定的狄利克雷边条件，即它正好等于点电荷 Q 在边界上产生的静电势的负

值，从而两者之和满足该边界上总的静电势为零。于是，剩下的工作就是利用上面讨论的雅可比方法，从而求解函数 $\Phi(\mathbf{x})$ 的近似值。

23.2 有限元方法

¶ 一种比前一小节更为复杂一些的方法是所谓的有限元方法 (Finite Element Method, FEM)。有限元方法与网格法的主要区别在于求解问题的第一步，即如何对原先的问题进行分立化。在有限元方法中，我们对于待求解区域的划分不是按照均匀的网格来进行，而是根据实际的需要 (依赖于待求函数变化的快慢、边界的形状等等) 来划分，而且一般常用的微小单元也不是小立方体 (或长方体)，而是相应维数中的单纯形 (simplex)。具体来说，对于一维问题是线段，二维是三角形，三维是四面体。之所以用各个维数的单纯形是因为它们 (与通常的立方网格比较) 可以更好地处理复杂形状的边界。每一个小的单纯形单元被称为一个有限元。整个待求区域被一系列的有限元所覆盖。这在数学上称为对待求区域对一个单纯剖分。不同的有限元的大小形状通常并不是相同的，而是根据所求解的问题来具体确定的。因此，利用有限元方法的第一个步骤就是确立一个合理的单纯剖分方案。

以二维情形为例，对待求区域进行单纯剖分后，覆盖区域的各个有限元（小三角形）的顶点被称为这个剖分的节点 (node)。如果能够计算出静电势在各个节点处的值 (或者其近似值)，我们就可以得到静电势在待求区域内的一个分立的近似表达。事实上，我们还可以做得更多。我们不仅可以得到静电势在各个分立的节点处的值，我们还可以利用某种内插—其中最常用的是线性内插—给出静电势在区域内每一点处的一个近似表达。例如，考虑二维平面上一个任意的有限元，它的三个节点的坐标分别为： (x_i, y_i) , $i = 1, 2, 3$ 。假定我们给定这三个节点处的静电势的数值： Φ_i ，那么在有限元内部，我们可以利用线性内插公式：

$$\Phi(x, y) = a + bx + cy, \quad (6.43)$$

其中 (x, y) 是所考虑的有限元 (三角形) 内部的任意一点。利用静电势在三个节点处点数值，我们有：

$$\Phi_i = a + bx_i + cy_i, i = 1, 2, 3. \quad (6.44)$$

由此我们可以解出三个系数： a, b, c ：

$$a = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} \Phi_1 & x_1 & y_1 \\ \Phi_2 & x_2 & y_2 \\ \Phi_3 & x_3 & y_3 \end{vmatrix}, b = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} 1 & \Phi_1 & y_1 \\ 1 & \Phi_2 & y_2 \\ 1 & \Phi_3 & y_3 \end{vmatrix}, c = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} 1 & x_1 & \Phi_1 \\ 1 & x_2 & \Phi_2 \\ 1 & x_3 & \Phi_3 \end{vmatrix}, \quad (6.45)$$

其中 D 为系数行列式：

$$D = \begin{vmatrix} 1 & x_1 & y_1 \\ 1 & x_2 & y_2 \\ 1 & x_3 & y_3 \end{vmatrix}. \quad (6.46)$$

它的数值正好等于相应的有限元(三角形)面积的两倍。将这些表达式带入(6.43)我们就得到:

$$\Phi(x, y) = \frac{1}{D} \sum_{i=1}^3 (p_i + q_i x + r_i y) \Phi_i, \quad (6.47)$$

其中各个系数由下式给出:

$$p_1 = x_2 y_3 - x_3 y_2, q_1 = y_2 - y_3, r_1 = x_3 - x_2. \quad (6.48)$$

其他的系数可以由上式循环交换(1, 2, 3)得到。因此我们看到,只要给定某个单纯剖分的各个节点处的静电势的近似数值 $\{\Phi_i, i = 1, 2, \dots\}$, 我们就可以得到整个区域内任意一点处的静电势的近似值。我们还可以计算上述静电势对应的电场。由于在有限元内部静电势线性依赖于坐标,因此电场 $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$ 在一个有限元内部为常矢量:

$$\mathbf{E}_x = -\frac{1}{D} \sum_{i=1}^3 q_i \Phi_i, \mathbf{E}_y = -\frac{1}{D} \sum_{i=1}^3 r_i \Phi_i. \quad (6.49)$$

¶ 如何能够得到一组好的近似值 $\{\Phi_i, i = 1, 2, \dots\}$ 呢? 我们知道严格的静电势 $\tilde{\Phi}(\mathbf{x})$ 应当满足拉普拉斯方程或泊松方程。一个更为方便的办法是利用与方程等价的最小静电能量条件。我们知道,在一定的边界条件下,满足相应拉普拉斯方程的静电势一定是使得该区域上的静电能泛函:

$$\mathcal{E}[\Phi] = \frac{\epsilon}{2} \int d^2\mathbf{x} |\nabla\Phi(\mathbf{x})|^2, \quad (6.50)$$

取极小值。利用这个原理我们就得到一个求解静电问题的变分法。当我们给定某个单纯剖分上各个节点处的静电势尝试值 $\{\Phi_i, i = 1, 2, \dots\}$ 后,由于一个有限元内部的电场为常矢量,见公式(6.49),并且该电场线性依赖于有限元的三个结点处的静电势 Φ_i 。所以与尝试静电势(6.47)对应的静电能泛函就等于各个有限元上的静电能密度乘以相应的有限元面积,再将所有有限元的贡献相加即可:

$$\mathcal{E}[\{\Phi_i\}] = \frac{\epsilon}{2} \sum_{f=1}^{N_f} \mathbf{E}_f^2 \Delta S_f, \quad (6.51)$$

其中 $f = 1, 2, \dots, N_f$ 标记不同的有限元(假定总共有 N_f 个), ΔS_f 是有限元 f 的面积。由于每个有限元上的静电能密度是其结点处静电势 Φ_i 的二次函数,因此与尝试静电势(6.47)对应的总静电能泛函也是所有 Φ_i 的正定二次型。我们希望寻找的拉普拉斯方程的近似解就对应于上述总静电能泛函的极小值。

为了考虑边条件,我们将一个待求区域的单纯剖分的节点分为内部节点和边界节点两大类。对于边界节点来说,与之对应的静电势是给定的(如果是 Dirichlet 边条件)。因此,

能量泛函 (6.51) 中需要确定的变量实际上只涉及那些内部节点处的静电势。事实上，我们可以进一步将它写成：

$$\mathcal{E}[\{\Phi_i\}] = \frac{1}{2}\Phi_i \mathcal{A}_{ij} \Phi_j - \mathcal{B}_i \Phi_i + \mathcal{C}, \quad (6.52)$$

这个式子中的指标 i 仅仅涉及内部节点，重复的指标意味着对于所有内部节点求和。矩阵 \mathcal{A}_{ij} 是一个正定的、对称稀疏矩阵； \mathcal{B}_i 是一个矢量。显然这个二次型取极小的条件对应于：

$$\mathcal{A}_{ij} \Phi_j = \mathcal{B}_i. \quad (6.53)$$

也就是说，只要确定了系数矩阵 \mathcal{A}_{ij} 以及矢量 \mathcal{B}_i ，我们只需要求解上面的线性方程组，就可以获得需要的解 Φ_i 。 Φ_i 获得了，带入前面的公式 (6.47)，我们就得到了待求区域上静电问题的一个近似解。一般来说，型如 (6.53) 的方程组可以利用迭代的方法来求解。特别是对于正定的、实对称矩阵，存在很多的数值方法可供选择，目前也存在非常高效的商用软件。

24 静电与静磁多极展开

¶ 静电与静磁多极展开考虑的是在原点附近的静态电荷源或电流源在远离原点区域所产生的静电场或静磁场问题。另外一个可以考虑的是在原点附近的源与一个外加的静态电磁场之间的相互作用能量。

我们首先来看静电的问题。在空间原点附近局域的一团电荷分布，我们用函数 $\rho(\mathbf{x})$ 表示它的电荷分布密度。这里所谓的局域是指 $\rho(\mathbf{x})$ 只是在空间有限大的一个区域 V 内才不等于零，而在该区域以外恒等于零。我们现在要求远离这团电荷分布的一点处的静电势。

按照公式 (6.3)，在该区域外一点 \mathbf{x} 处的静电势可以写成：

$$\Phi(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V d^3\mathbf{x}' \frac{\rho(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|},$$

其中积分变量 \mathbf{x}' 取值在区域 V 内。现在我们利用前面得到的球谐函数的加法定理 (6.34) 得到：

$$\Phi(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} \left(\int Y_{lm}^*(\mathbf{n}') (r')^l \rho(\mathbf{x}') d^3\mathbf{x}' \right) \frac{Y_{lm}(\mathbf{n})}{r^{l+1}},$$

其中我们利用了前面所说道的， \mathbf{x} 是在区域外远处的一点，所以 $|\mathbf{x}| > |\mathbf{x}'|$ 。上式中的积分是一个只与电荷分布有关，而与点 \mathbf{x} 的位置无关的常数。于是，我们可以将远离电荷分布处任意一点的静电势表达成：

$$\Phi(\mathbf{x}) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{l,m} \frac{1}{2l+1} q_{lm} \frac{Y_{lm}(\mathbf{n})}{r^{l+1}}, \quad (6.54)$$

其中系数 q_{lm} 被称为与电荷分布对应的多极矩，它的表达式为：

$$q_{lm} = \int Y_{lm}^*(\mathbf{n}') (r')^l \rho(\mathbf{x}') d^3 \mathbf{x}' . \quad (6.55)$$

公式 (6.54) 就称为静电势的多极展开。对于一个给定的 l ，一共有 $2l+1$ 个 m 的取值，但由于球谐函数的性质， $q_{l,m}$ 与 $q_{l,-m}$ 只是复共轭的关系。为了进一步看清各个多极矩的物理意义，我们利用 $l=0, 1, 2$ 的球谐函数的明显表达式得到：

$$\begin{aligned} q_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} Q , & q_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \mathbf{p}_3 , & q_{1,1} &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} (\mathbf{p}_1 - i\mathbf{p}_2) , \\ q_{20} &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \mathbf{D}_{33} , & q_{21} &= -\frac{1}{3} \sqrt{\frac{15}{8\pi}} (\mathbf{D}_{13} - i\mathbf{D}_{23}) , \\ q_{22} &= \frac{1}{12} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} (\mathbf{D}_{11} - 2i\mathbf{D}_{12} - \mathbf{D}_{22}) , \end{aligned} \quad (6.56)$$

其中 Q 是电荷分布 $\rho(\mathbf{x}')$ 所包含的总电量而 \mathbf{p} 则是相应的电偶极矩 (矢量)：

$$Q = \int d^3 \mathbf{x}' \rho(\mathbf{x}') , \quad \mathbf{p} = \int d^3 \mathbf{x}' \mathbf{x}' \rho(\mathbf{x}') , \quad (6.57)$$

张量 \mathbf{D}_{ij} 是该电荷分布的电四极矩张量，其定义为：

$$\mathbf{D}_{ij} = \int d^3 \mathbf{x}' (3\mathbf{x}'_i \mathbf{x}'_j - (r')^2 \delta_{ij}) \rho(\mathbf{x}') . \quad (6.58)$$

根据静电势的多极展开公式我们看到，任意一个局域电荷分布在远离电荷分布区域所产生的静电势可以按照它的多极矩进行展开：贡献最大的是单极矩—也就是总电量—的贡献，它按照 $1/r$ 的形式衰减；随后是按照 $1/r^2$ 的形式衰减的电偶极矩的贡献；再次是按照 $1/r^3$ 衰减的电四极矩的贡献。当然如果需要更为精确的结果，还可以加上电八极矩、电十六极矩等。需要提醒大家注意的是，一般来说一个带电体系的各个多极矩是依赖于原点的选取的。可以证明，只有体系的最低阶的、非零的电多极矩不依赖于原点位置的选取。

作为一个十分重要的例子，我们发现一个位于原点的电偶极矩在空间任意一点 \mathbf{x} 所产生的静电势和静电场分别为：

$$\Phi(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{x}}{r^3} , \quad \mathbf{E}(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{r^3} \quad (6.59)$$

这个公式我们将在本课程中多次用到。

¶ 下面我们讨论局域的电荷分布 $\rho(\mathbf{x})$ 在一个外电场中的静电能的问题。设与外场相对应的静电势为 $\Phi(\mathbf{x})$ ，那么静电能的表达式为：

$$U = \int d^3 \mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \Phi(\mathbf{x}) . \quad (6.60)$$

我们假定电荷分布 $\rho(\mathbf{x})$ 只是在 $\mathbf{x} = 0$ 附近才不为零，因此我们可以将外场在 $\mathbf{x} = 0$ 附近展开：

$$\Phi(\mathbf{x}) = \Phi(0) - \mathbf{x} \cdot \mathbf{E}(0) - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{x}_i \mathbf{x}_j \frac{\partial \mathbf{E}_j(0)}{\partial \mathbf{x}_i} + \dots .$$

注意对于外电场 \mathbf{E} ，产生它的源处于无穷远处，因此我们有： $\nabla \cdot \mathbf{E}(0) = 0$ 。所以，我们可以在上面的二阶展开中加上一项： $-\frac{1}{6}r^2 \nabla \cdot \mathbf{E}(0)$ 。将此式代入静电能的表达式，我们得到：

$$U = Q\Phi(0) - \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}(0) - \frac{1}{6} \sum_{i,j} \mathbf{D}_{ij} \frac{\partial \mathbf{E}_j(0)}{\partial \mathbf{x}_i} + \dots . \quad (6.61)$$

所以我们看到，一团任意的局域电荷分布与外电场的相互作用能量可以表达成总电荷 Q 与电势、电偶极矩 \mathbf{p} 与电场强度的内积、电四极矩 \mathbf{D} 与电场梯度的内积等各个贡献之和。

类似于静电力学的多级展开，静磁学中也可以讨论一个局域在原点附近的电流密度分布 $\mathbf{J}(\mathbf{x}')$ 在远离电流区域所产生的磁矢势，即磁多级展开。在远离原点的任意一点 \mathbf{x} ，它满足 $|\mathbf{x}| \gg |\mathbf{x}'|$ ，其中 \mathbf{x}' 是电流密度 $\mathbf{J}(\mathbf{x}') \neq 0$ 区域的点。那么我们可以做泰勒展开：

$$\frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \sim \frac{1}{|\mathbf{x}|} + \frac{\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}'}{|\mathbf{x}|^3} + \dots .$$

于是，在点 \mathbf{x} 处的磁矢势可以近似写成：

$$\mathbf{A}_i(\mathbf{x}) = \frac{\mu}{4\pi|\mathbf{x}|} \int d^3 \mathbf{x}' \mathbf{J}_i(\mathbf{x}') + \frac{\mu \mathbf{x}_j}{4\pi|\mathbf{x}|^3} \int d^3 \mathbf{x}' \mathbf{J}_i(\mathbf{x}') \mathbf{x}'_j + \dots . \quad (6.62)$$

为了能进一步化简上式，我们利用下面的矢量恒等式：

$$\int d^3 \mathbf{x}' \partial'_i [\mathbf{J}_i(\mathbf{x}') \mathbf{x}'_j] = 0 . \quad (6.63)$$

这个恒等式之所以成立是因为我们可以将等式的左边化为无穷远边界上的面积分，而我们假设了电流分布是局域的，因此在无穷远边界处相应的函数恒等于零。如果我们将上面的恒等式左边括号外的偏微商作用到括号里面去，它将产生两项：一项是正比于 $\partial'_i \mathbf{J}_i(\mathbf{x}') = \nabla' \cdot \mathbf{J}(\mathbf{x}') = 0$ （电荷守恒）；另一项由于 $\partial'_i \mathbf{x}'_j = \delta_{ij}$ 给出：

$$\int d^3 \mathbf{x}' \mathbf{J}_j(\mathbf{x}') = 0 , \quad j = 1, 2, 3 . \quad (6.64)$$

这意味着磁多极展开式 (6.62) 中的第一项恒等于零。注意到第一项在远离电流分布的地方产生的磁矢势正比于 $1/|\mathbf{x}|$ ，即为磁单极势。因此此项恒为零与不存在磁单极的事实是一致的。

所以在远离电流分布的点 \mathbf{x} 处的磁矢势的领头阶的非零贡献来自展开式 (6.62) 中的第二项，它正比于 $1/|\mathbf{x}|^2$ ，这是一个磁偶极势。为了看清这一点，我们利用另一个恒等式

$$\int d^3 \mathbf{x}' \partial'_k [\mathbf{J}_k(\mathbf{x}') \mathbf{x}'_i \mathbf{x}'_j] = 0 , \quad (6.65)$$

这个恒等式证明与式 (6.63) 类似。于是，将上式中的偏微商具体计算出来并且利用 $\nabla' \cdot \mathbf{J}(\mathbf{x}') = 0$ 我们得到：

$$\int d^3\mathbf{x}' [\mathbf{x}'_i \mathbf{J}_j(\mathbf{x}') + \mathbf{x}'_j \mathbf{J}_i(\mathbf{x}')] = 0 . \quad (6.66)$$

这意味着磁多极展开式 (6.62) 第二项中的积分关于指标 i 和 j 对称的部分实际上贡献也为零，我们只需保留其反对称部分：

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_j \int d^3\mathbf{x}' \mathbf{J}_i(\mathbf{x}') \mathbf{x}'_j &= -\frac{1}{2} \mathbf{x}_j \int d^3\mathbf{x}' [\mathbf{J}_j(\mathbf{x}') \mathbf{x}'_i - \mathbf{J}_i(\mathbf{x}') \mathbf{x}'_j] \\ &= -\frac{1}{2} \epsilon_{ijk} \mathbf{x}_j \int d^3\mathbf{x}' [\mathbf{x}' \times \mathbf{J}(\mathbf{x}')]_k \\ &= -\frac{1}{2} \left[\mathbf{x} \times \int d^3\mathbf{x}' [\mathbf{x}' \times \mathbf{J}(\mathbf{x}')] \right]_i . \end{aligned} \quad (6.67)$$

其中我们定义了电流分布 \mathbf{J} 对应的的磁偶极矩 \mathbf{m} (或者简称为磁矩)：

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x}' [\mathbf{x}' \times \mathbf{J}(\mathbf{x}')] . \quad (6.68)$$

容易验证，如果电流分布是位于一个平面内的电流圈(不一定是圆形的)，那么我们磁矩的普遍定义 (6.68) 可以表达成：

$$\mathbf{m} = IS\mathbf{n}_0 , \quad (6.69)$$

其中 S 和 I 分别为该平面环行电流所包围的面积和电流强度， \mathbf{n}_0 是沿着右手法则所确定的平面电流环的法向单位矢量。目前的定义 (6.68) 可适用于普遍的电流密度分布。

利用磁矩的定义 (6.68)，并仅保留展开式 (6.62) 的领头阶即式 (6.67) 的形式，我们可以得到磁多极展开的首项磁矢势和相应的磁场：

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) \simeq \frac{\mu}{4\pi} \frac{\mathbf{m} \times \mathbf{x}}{|\mathbf{x}|^3} , \quad \mathbf{B}(\mathbf{x}) = \frac{\mu}{4\pi} \left[\frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{m}) - \mathbf{m}}{|\mathbf{x}|^3} \right] . \quad (6.70)$$

其中 $\mathbf{n} = \mathbf{x}/|\mathbf{x}|$ 为 \mathbf{x} 方向的单位矢量。正如我们所说的，这是一个磁偶极矢势。

与带电体系在外电场中的能量公式 (6.61) 类似，我们也可以讨论局域分布的稳恒电流密度与外磁场 \mathbf{B} 相互作用的能量。由于没有磁单极子(净磁荷)，因此如果仅仅考虑到磁偶极的相互作用，这个表达式为：

$$U = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}(0) , \quad (6.71)$$

其中 \mathbf{m} 是电流分布 \mathbf{J} 所对应的磁矩。这个公式在考虑原子的能级时经常会被用到。



相关的阅读



本章是主要处理的是静电/静磁问题。基本上只考虑了最为简单的例子。



第七章 电磁波的传播

本章提要

- 平面电磁波的基本属性
- 电磁波在介质表面的折射与反射
- 电磁波在介质中的色散
- 波导与谐振腔



磁波从一开始就伴随着人类的生产和生活。我们现在知道，光（确切地说是可见光）只不过是处于某个特殊频率范围内的电磁波。人们对电磁波的认识发生革命性的进步却是在麦克斯韦电磁理论之后。到现在为止，我们对于电磁波的运用可以说已达到登峰造极的程度：卫星通信、无线通讯、光纤通讯等。关于电磁波的问题，一般总可以将其归为产生、传播和接收等三个基本过程。电磁波的接收主要是一个工程技术的问题，我们不会涉及；宏观和微观领域的电磁波的产生和发射问题我们将在下章中简要讨论。本章中我们将首先讨论电磁波在各种介质中传播的基本物理问题。由于电磁波如此广泛的应用，我们不可能在一章之中将电磁波传播的所有磷磷总总性质都给出详尽的讨论，我们将只涉及电磁波在最简单、也是最典型的介质（线性非耗散介质、导体、波导、谐振腔）中传播的最基本和普遍的性质。

25 均匀平面电磁波的基本性质

¶ 麦克斯韦方程告诉人们，电磁场是一个可以自我支撑的动力学系统，它不再需要依附于任何介质而可以在真空中传播，¹ 这一点我们在第五章中就已经看到了。那里我们

¹ 这一点实际上在麦克斯韦的年代还没有真正认识到。当时人们认为电磁波需要在一种特殊的介质中传播，这种特殊的介质就是所谓的以太。但是，后来的实验以及狭义相对论的产生宣告了以太

得到了电磁势满足的波动方程。利用电磁势与电磁场的关系可以轻易地证明：在没有源的空间，电场强度矢量和磁感应强度矢量本身也满足同样的波动方程：

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \epsilon\mu \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 , \quad \nabla^2 \mathbf{B} - \epsilon\mu \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0 . \quad (7.1)$$

其中我们假定空间存在电容率和磁导率分别为 ϵ 和 μ 的均匀线性介质。波动方程的解中最为基本的形式是所谓的均匀平面电磁波。它的形式可以表达为：

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-i\omega t} , \quad \mathbf{B} = \mathbf{B}_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-i\omega t} , \quad (7.2)$$

其中我们将电磁场的波动部分用复的指数来表达，波动部分的任意常数相因子则被吸收在波的矢量振幅之中，这样电磁场的振幅 \mathbf{E}_0 和 \mathbf{B}_0 原则上也都是复矢量。我们在讨论与电磁波有关的现象时总是假设：

波场的复表示

 任何真实的实物理量都由其复数表示形式的实部给出。

¶ 均匀平面电磁波之基本性质

麦克斯韦方程告诉我们，我们写出的均匀平面电磁波解中波矢 \mathbf{k} 一定与场的振幅垂直。同时，电磁场的复振幅之间也相互垂直并满足：

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_0 = 0 , \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_0 = 0 . \quad \mathbf{B}_0 = \sqrt{\mu\epsilon} \mathbf{n} \times \mathbf{E}_0 , \quad (7.3)$$

其中 \mathbf{n} 为波矢 \mathbf{k} 方向的单位矢量。因此我们看到，均匀平面电磁波的波矢、电场强度和磁感应强度构成相互垂直的坐标架。要使方程 (7.2) 满足波动方程，我们必须有：

$$k^2 \equiv \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = \mu\epsilon\omega^2 . \quad (7.4)$$

这意味着平面波的相速度（也就是平面波中位相保持相同的点在空间移动的速度）为：

$$v = \frac{\omega}{k} = \frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon}} = \frac{c}{n} , \quad n = \sqrt{\frac{\mu\epsilon}{\mu_0\epsilon_0}} , \quad (7.5)$$

其中的 n 称为该介质的折射率。² 对于非色散介质，其折射率几乎与频率 ω 无关。这时将平面波解 (7.2) 进行线性叠加就可以写出波动方程的通解。例如对于一维的情形，这些解一定具有行波解的形式： $g(x-vt) + f(x+vt)$ 。这个通解的重要特性是波的形状在波的传播过程中不变。但对于色散介质，这时 $\mu\epsilon$ 与频率 ω 有关，叠加出来的解就不再是保持波形的行波解了。

论的破产。

² 这又是一个相当不幸的记号。在电磁波的传播中，我们通常用 \mathbf{n} 表示电磁波波矢方向的单位矢量；但是又用 n 来表示折射率。

¶ 偏振性质

为了更为明确地表示电磁波作为矢量波的行为，我们可以引入三维空间的三个实单位常矢量：一个是沿波矢 \mathbf{k} 方向的 $\mathbf{n} \equiv \mathbf{e}_3$ ；另外两个在垂直于 \mathbf{n} 的平面内，我们记为： \mathbf{e}_1 和 \mathbf{e}_2 ，它们满足：

$$\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2 = \mathbf{n} . \quad (7.6)$$

电场强度的复振幅就可以用 \mathbf{e}_1 和 \mathbf{e}_2 展开：

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = (E_1 \mathbf{e}_1 + E_2 \mathbf{e}_2) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t} , \quad (7.7)$$

其中的系数 E_1 和 E_2 都可以是复数。随着 E_1 和 E_2 之间的关系不同，我们称电磁波处于不同的偏振状态。一般来说， E_1 和 E_2 的复相角是不相同的（也就是说两者之比不是实数）。可以证明，一个任意的由 (7.7) 所描写的平面电磁波，如果我们在空间中一个固定点，面对着电磁波传播的反方向来看，其物理的电场矢量 $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$ —即复电场矢量振幅的实部—将随着时间的推移描出一个椭圆。此时我们称该均匀平面电磁波是椭圆偏振的。如果 E_1 和 E_2 的复相角相同，我们称均匀平面电磁波为线偏振的。如果比值 $E_2/E_1 = \pm i$ ，我们则分别称该均匀平面电磁波为左旋或右旋圆偏振的。³ 针对圆偏振的特殊情形，引入下列的复单位矢量是方便的：

$$\mathbf{e}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_1 \pm i\mathbf{e}_2) . \quad (7.8)$$

它们满足下列重要正交归一关系：

$$\mathbf{e}_{\pm}^* \cdot \mathbf{n} = \mathbf{e}_{\mp}^* \cdot \mathbf{e}_{\mp} = 0 , \quad \mathbf{e}_{\pm}^* \cdot \mathbf{e}_{\pm} = 1 . \quad (7.9)$$

显然一个任意偏振的平面电磁波既可以用 \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 ；也可以用 \mathbf{e}_{\pm} 来展开。

在描写电磁波的偏振性质时常常引入所谓的斯托克斯参数 (Stokes parameters)。以线偏振为例，如果我们令：

$$\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{E} = a_1 e^{i\delta_1} , \quad \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{E} = a_2 e^{i\delta_2} , \quad (7.10)$$

其中 a_1 , a_2 为相应复数的模 (正实数)； δ_1 , δ_2 为相应幅角。我们可以定义下列的斯托克斯参数：

$$s_0 = a_1^2 + a_2^2 , \quad s_1 = a_1^2 - a_2^2 , \quad (7.11)$$

$$s_3 = 2a_1 a_2 \cos(\delta_2 - \delta_1) , \quad s_4 = 2a_1 a_2 \sin(\delta_2 - \delta_1) . \quad (7.12)$$

显然，上述四个斯托克斯参数并不是独立的，它们满足： $s_0^2 = s_1^2 + s_2^2 + s_3^2$ 。这些参数是实验上可以直接测量的物理量。通过对它们的测量就可以确定平面电磁波的偏振性质。

³ 左旋和右旋圆偏振的定义并不完全统一。我们这里采用的定义是这样的：如果我们面对正入射的电磁波来看，其物理的电场强度矢量 \mathbf{E} 的旋转方向是逆时针方向的，我们就称之为左旋的；反之则称之为右旋的。用光子的语言来说，左旋偏振光的光子具有正的螺旋度 (helicity)，即它的角动量沿着传播方向的投影为 +1。

¶ 均匀平面电磁波的能流

伴随着电磁波的传播有能量的传输。我们知道电磁场的能量密度由所谓的玻印廷矢量给出(参见第 18 节)。对于均匀平面电磁波, 真实的玻印廷矢量也是随着时间变化的, 其时间平均值代表了在一个周期中平均通过的能流并可下式给出:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \mathbf{E} \times \mathbf{H}^* = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} |\mathbf{E}_0|^2 \mathbf{n} . \quad (7.13)$$

所以我们看到, 时间平均的效果是有静能流沿波矢 \mathbf{k} 的方向传播(所以阳光能给我们带来温暖)。类似的, 我们也可以计算出空间电磁场的能量密度在一个周期内的时间平均值:

$$u = \frac{1}{4} \left[\epsilon \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}^* + \frac{1}{\mu} \mathbf{B} \cdot \mathbf{B}^* \right] = \frac{\epsilon}{2} |\mathbf{E}_0|^2 . \quad (7.14)$$

由于沿着单位矢量 \mathbf{n} 方向传递的能量密度矢量可以写为: $\mathbf{S} = uv\mathbf{n}$, 其中 v 是能量流动的速度; 因此将上述两个公式比较我们就得到均匀平面电磁波中能量流动的速度是: $v = 1/\sqrt{\mu\epsilon} = c/n$, 即恰好与电磁波的相速度一致。注意这个结果仅仅对于单色均匀平面电磁波是正确的。一般来说电磁波能量流动的速度并不一定与其相速度相同。

26 电磁波在介质表面的折射与反射

¶ 这一节中我们处理电动力学课程中最为痛苦而又不能不讲的内容, 也就是电磁波在两种非导电介质表面的反射和折射的问题。

为此, 我们考虑两种均匀、各向同性的线性介质, 它们的介电常数和磁导率分别为 ϵ , μ 和 ϵ' , μ' 。它们分别填充在 $z < 0$ 和 $z > 0$ 的半空间, 也就是说两种介质的交界面是 xy 平面。我们将两种介质分界面的法线方向的单位矢量 \mathbf{n} 取为沿着 $+z$ 方向。我们会用到两种介质的折射率, 它们的定义是:

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}}, \quad n' = \sqrt{\frac{\epsilon'\mu'}{\epsilon_0\mu_0}} . \quad (7.15)$$

我们假设有一均匀平面电磁波从具有折射率 n 的介质中入射到两种介质的分界面上。为了方便, 我们取入射电磁波的波矢 \mathbf{k} 位于 xz 平面内。矢量 \mathbf{k} 与单位法矢 \mathbf{n} 构成的平面被称为入射面, 两者之间的夹角 i 被称为入射角。在两种介质的分界面处会出现电磁波的反射和折射。我们将反射波的波矢记为 \mathbf{k}'' , 它与负的法向 $-\mathbf{n}$ 之间的夹角 r'' 被称为反射角; 折射波的波矢记为 \mathbf{k}' , 它与法向 \mathbf{n} 的夹角 r 被称为折射角。我们还将用 $\hat{\mathbf{k}}$, $\hat{\mathbf{k}'}$ 和 $\hat{\mathbf{k}''}$ 来分别表示相应三个波矢方向的单位矢量(见图 7.1 和图 7.2)。

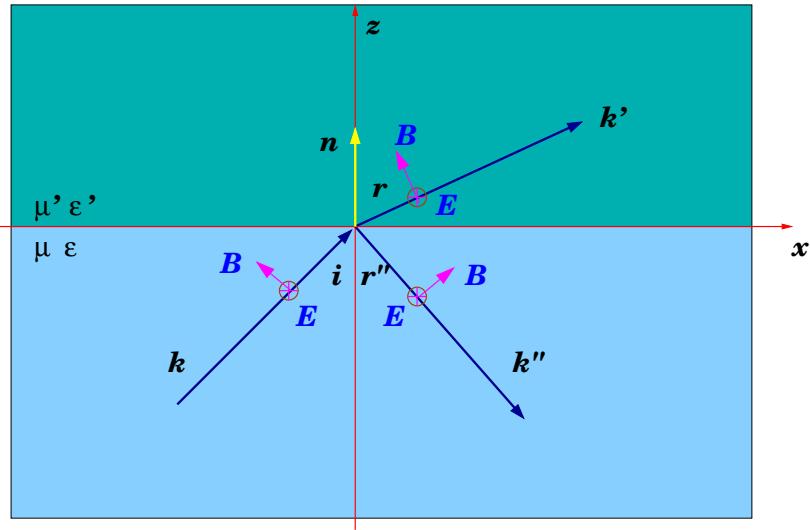


图 7.1: 电磁波在两种介质表面的反射和折射示意图。两种介质分别具有介电常数、磁导率 ϵ , μ 和 ϵ' , μ' 。入射电磁波的波矢与界面的法向位于 xz 平面内。本图显示的是电场强度与入射面垂直的偏振情况。

于是, 我们可以写出入射、折射和反射电磁波的电磁场:

$$\begin{cases} \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t}, \mathbf{B} = \sqrt{\mu\epsilon} \hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{E}. \\ \mathbf{E}' = \mathbf{E}'_0 e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x} - i\omega t}, \mathbf{B}' = \sqrt{\mu'\epsilon'} \hat{\mathbf{k}}' \times \mathbf{E}', \\ \mathbf{E}'' = \mathbf{E}''_0 e^{i\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{x} - i\omega t}, \mathbf{B}'' = \sqrt{\mu\epsilon} \hat{\mathbf{k}}'' \times \mathbf{E}''. \end{cases} \quad (7.16)$$

三种不同的电磁波的波矢大小是与电磁波的频率以及所在介质的折射率直接联系的:

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}''| = k = n \frac{\omega}{c}, \quad |\mathbf{k}'| = k' = n' \frac{\omega}{c}. \quad (7.17)$$

在两种介质的交界面处物理的电磁场要满足一定的边界条件 [式 (5.60),(5.61),(5.62),(5.63)]。由于介质交界面处没有任何的自由电荷和电流, 因此这些边条件就体现为电磁场矢量的切向或法向分量的连续性条件。再注意到这些边界条件必须在任意时刻、同时在 $z = 0$ 平面上的任意一点都得到满足。这就要求三种波的相因子必须在 $z = 0$ 平面上时时处处相等:

$$(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})_{z=0} = (\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x})_{z=0} = (\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{x})_{z=0}$$

这个式子可以用来说明三个波矢实际上都处于一个平面 (也就是入射面 xz 平面) 之内。对于反射波它给出入射角 i 等于反射角 r'' 而对于折射波它正好给出著名的折射定律 (或斯奈尔定律):

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{k'}{k} = \frac{n'}{n}. \quad (7.18)$$

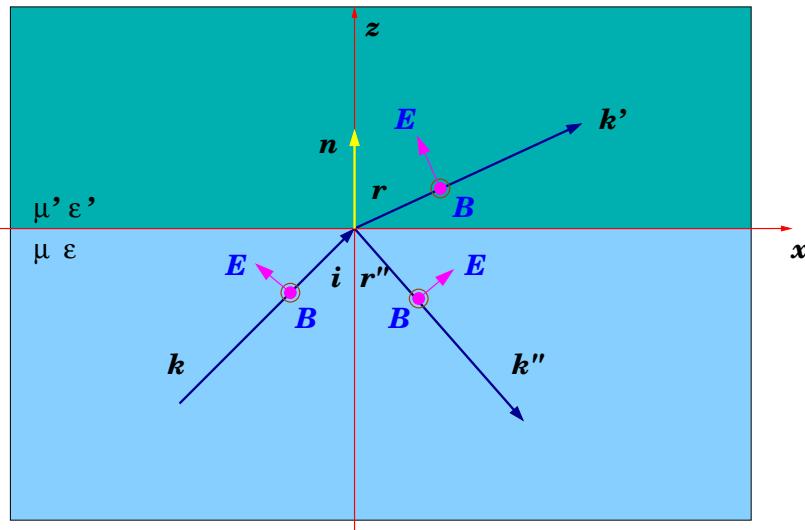


图 7.2: 电磁波在两种介质表面的反射和折射示意图。两种介质分别具有介电常数、磁导率 ϵ , μ 和 ϵ' , μ' 。入射电磁波的波矢与界面的法向位于 xz 平面内。本图显示的是电场强度与入射面平行的偏振情况。

其中 i 和 r 分别表示入射角和折射角。

¶ 现在我们可以运用电磁场在两种介质交界面处所应当满足的边界条件。对于目前的情况，它们可以表达成：

$$[\epsilon(\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}'_0) - \epsilon' \mathbf{E}'_0] \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (7.19)$$

$$(\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0 + \mathbf{k}'' \times \mathbf{E}''_0 - \mathbf{k}' \times \mathbf{E}'_0) \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (7.20)$$

$$(\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}''_0 - \mathbf{E}'_0) \times \mathbf{n} = 0, \quad (7.21)$$

$$\left[\frac{1}{\mu} (\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0 + \mathbf{k}'' \times \mathbf{E}''_0) - \frac{1}{\mu'} \mathbf{k}' \times \mathbf{E}'_0 \right] \times \mathbf{n} = 0. \quad (7.22)$$

上述四个方程分别来自于 **D** 的法向、**B** 的法向、**E** 的切向和 **H** 的切向连续条件。

将电场垂至于入射面的分量和平行于入射面的分量分开讨论是比较方便的。我们首先讨论电场 **E** 垂至于入射面的分量（也就是电场 \mathbf{E}_0 的 y 方向分量） $(\mathbf{E}_0)_\perp$ 。这时的偏振情况如图 7.1 所示。公式 (7.19) 只涉及电场的平行分量；对电场的垂直分量公式 (7.20) 和公式 (7.21)（在用了 Snell 定律后）是等价的；它们和公式 (7.22) 给出：

$$(\mathbf{E}_0)_\perp + (\mathbf{E}''_0)_\perp - (\mathbf{E}'_0)_\perp = 0,$$

$$\sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} [(\mathbf{E}_0)_\perp - (\mathbf{E}''_0)_\perp] \cos i - \sqrt{\frac{\epsilon'}{\mu'}} (\mathbf{E}'_0)_\perp \cos r = 0.$$

于是我们可以解出电场振幅的垂直分量之比:

$$\frac{(\mathbf{E}'_0)_\perp}{(\mathbf{E}_0)_\perp} = \frac{2n \cos i}{n \cos i + \frac{\mu}{\mu'} n' \cos r}, \quad \frac{(\mathbf{E}''_0)_\perp}{(\mathbf{E}_0)_\perp} = \frac{n \cos i - \frac{\mu}{\mu'} n' \cos r}{n \cos i + \frac{\mu}{\mu'} n' \cos r}. \quad (7.23)$$

我们这里特别提请大家注意的是, 这些公式中除了出现两种介质的折射率之外, 还出现它们的磁化率之比 (换句话说, 介电常数和磁化率分别出现在公式中, 而不仅仅是以折射率的组合出现)。但是, 至少对于可见光频率段, 多数介质都可以近似地认为 $\mu/\mu' \approx 1$, 于是上面公式中将仅仅出现介质的折射率。

对于电场振幅平行于入射面的分量 (如图 7.2 所示), 公式 (7.20) 根本不涉及; 公式 (7.19) 和公式 (7.22) 等价 (同样利用 Snell 定律); 它们和公式 (7.21) 给出的解为:

$$\frac{(\mathbf{E}'_0)_\parallel}{(\mathbf{E}_0)_\parallel} = \frac{2n \cos i}{\frac{\mu}{\mu'} n' \cos i + n \cos r}, \quad \frac{(\mathbf{E}''_0)_\parallel}{(\mathbf{E}_0)_\parallel} = \frac{\frac{\mu}{\mu'} n' \cos i - n \cos r}{\frac{\mu}{\mu'} n' \cos i + n \cos r}. \quad (7.24)$$

公式 (7.23) 和公式 (7.24) 被统称为菲涅耳公式 (Fresnel's equations, 1812)。它们是 1812 年法国物理学家菲涅耳利用光的波动说首先获得的。

作为一个特例, 如果是正入射 (即 $i = 0$) 的情形, 那么公式 (7.23) 和公式 (7.24) 等价, 我们就得到一个十分简单的结果:

$$\mathbf{E}'_0 = \frac{2\mathbf{E}_0}{\sqrt{\frac{\mu\epsilon'}{\mu'\epsilon}} + 1}, \quad \mathbf{E}''_0 = \mathbf{E}_0 \frac{\sqrt{\frac{\mu\epsilon'}{\mu'\epsilon}} - 1}{\sqrt{\frac{\mu\epsilon'}{\mu'\epsilon}} + 1}, \quad (7.25)$$

从公式 (7.24) 看出, 对于反射波的振幅来说, 如果入射波的入射角正好等于所谓的布儒斯特角 (Brewster's angle) i_B 的时候,⁴ 反射波的电场平行分量等于零, 其中布儒斯特角满足:

$$i_B = \tan^{-1} \left(\frac{n'}{n} \right). \quad (7.26)$$

也就是说, 这个时候无论入射电磁波的偏振方向如何, 反射波中电场的平行于入射面的分量都将为零, 从而反射波的偏振方向就会完全垂至于入射面。根据公式 (7.24) 还可以看出, 即使是入射角不正好等于布儒斯特角, 在反射波中的电场平行于入射面的分量也会被较大幅度地减小。这就解释了为什么不偏振的自然光经过反射以后, 其反射光往往具有较高的偏振度。利用这个事实, 人们制造了汽车驾驶员专用的墨镜, 它可以有效地减少对面来车的前挡风玻璃所反射的阳光。

另外一个值得一提的现象就是全反射, 它发生在电磁波从较大折射率介质 (光密介质) 入射到较小折射率的介质 (光疏介质) 表面时。按照前面得到的斯奈尔定律, 如果 $n > n'$,

⁴以苏格兰物理学家 Brewster(Sir David Brewster, 1781-1868) 命名。

那么就会存在一个角度 i_0 , 我们称它为全反射角, 它使得折射角 $r = \pi/2$:

$$i_0 = \sin^{-1} \left(\frac{n'}{n} \right) . \quad (7.27)$$

如果入射角等于 i_0 , 那么折射波将沿交界面传播, 因此将没有能量流入折射率较小的介质内部。如果入射角比上述的全反射角还大, 那么折射角的余弦将变成纯虚数:⁵

$$\cos r = i \sqrt{\left(\frac{\sin i}{\sin i_0} \right) - 1} .$$

于是, 折射波的相因子中将会出现沿 z 方向指数衰减的因子:

$$e^{ik' \cdot x} = e^{-k' |\cos r| z} e^{ik' (\sin i / \sin i_0) x} .$$

因此, 如果入射角大于全反射角, 折射波将会在 z 方向上指数衰减, 无法进入折射率较小的介质, 它将沿分界面传播。读者可以用前面的公式 (7.23) 和公式 (7.24) 来验证这时反射波与入射波振幅之比仅仅是一个相因子。也就是说, 反射波振幅的模方与入射波相等, 但是反射波相对于入射波而言可以有一个相位的改变。

27 电磁波在导电介质中的传播

¶ 这一节中我们来讨论电磁波在导电介质中的传播问题。为了简化我们的讨论, 我们将假设我们研究的导电介质是均匀、各向同性的, 同时它满足欧姆定律。对电磁波而言, 导电介质与非导电介质的重大区别就是电磁波在导电介质中会引起自由电流从而出现耗散, 电磁波的能量会转换成导电介质中的焦耳热。因此, 最重要对区别来自于麦克斯韦方程中的安培—麦克斯韦定律。如果假定所有的场都是简谐地依赖于时间, 我们得到:

$$\frac{1}{\mu} \nabla \times \mathbf{B} = -i\omega \left(\epsilon_b + i \frac{\sigma}{\omega} \right) \mathbf{E} , \quad (7.28)$$

其中 ϵ_b 和 μ 是该导电介质中通常的介电常数和磁导率, 它们仍可能是频率 ω 的函数。与非导电介质中的相应方程比较, 我们发现可以将上面公式中圆括号内的量看成是导电介质的 **复介电常数**:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_b(\omega) + i \frac{\sigma(\omega)}{\omega} . \quad (7.29)$$

如果我们令所有场具有平面波 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t}$ 的形式, 我们得到波矢的平方满足:

$$k^2 = \mu \epsilon_b \omega^2 \left(1 + i \frac{\sigma}{\omega \epsilon_b} \right) , \quad (7.30)$$

这个式子表明: 如果我们假设介质的 $\mu \epsilon_b$ 基本上是实的, 只要电导率 $\sigma \neq 0$, 那么电磁波的波矢 k 以及频率 ω 不可能都是实数。我们下面将针对两种典型的情况进行讨论。

⁵这里我们用的符号似乎有些容易引起混淆。下面这个公式中根号前面的 i 表示虚数单位; 而 $\sin i$ 中的 i 则表示入射角!

- 一种情况是在某个初始时刻 $t = 0$, 导体中已经存在某个真实的电磁场分布, 它可以按照三维空间分解为具有 **实的** 波矢 \mathbf{k} 的平面波之叠加。这时满足上面公式的频率 ω 则必须是复数, 频率的虚部代表了导体中的电磁场是随时间指数衰减的。这也十分好理解, 由于存在欧姆电流, 所以 $t = 0$ 时刻存在的电磁场以及与之相对应的能量随时间不断转换为焦耳热, 导致导体中电磁场的振幅随时间指数衰减。
- 另一种常见的情况是外界有电磁波入射到导体的情形。这时导体内的场的时间依赖是 **不衰减** 的简谐振荡, 即 ω 为实数。此时电磁波的波矢 k 必须是复数。虽然能量仍然会转化为焦耳热, 但是由于外面入射的电磁波可以源源不断带来能量, 所以导体内任意一点的电磁场随时间仍然可以维持不衰减的简谐振荡。对于复的波矢我们通常令:

$$k = k_1 + i \frac{k_2}{2} , \quad (7.31)$$

其中 k_1, k_2 为实数。我们将区分两个不同的极限情形: 一个是导电性很差的导体, 它满足 $\sigma/(\omega\epsilon_b) \ll 1$; 另一种情形是良导体: $\sigma/(\omega\epsilon_b) \gg 1$ 。对于不良的导体的情形, 我们得到的近似解为:

$$k \simeq \sqrt{\mu\epsilon_b}\omega + i \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\mu}{\epsilon_b}}\sigma . \quad (7.32)$$

我们看到, 在最低阶近似下波在空间的衰减速率(由上式中的虚部给出)几乎不依赖于频率(假定 ϵ_b, μ 和 σ 都不明显地依赖于频率)。相反的, 对于一个良导体, 我们得到的近似解则为:

$$k \simeq (1+i)\sqrt{\frac{\omega\mu\sigma}{2}} . \quad (7.33)$$

这个公式中波矢 k 的虚部的倒数具有长度的量纲。它被称为导体的**趋肤深度** δ :

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu\sigma}} , \quad (7.34)$$

它代表了电磁波能够进入导体内的一个特征长度。它明显地依赖于电磁波的频率。频率越高的电磁波越不易穿透良导体, 这个效应通常被称为**趋肤效应**。

这种情形下导体中的平面电磁波的形式可以写成:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}/\delta} e^{i\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}/\delta - i\omega t} , \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 e^{-\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}/\delta} e^{i\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}/\delta - i\omega t} ,$$

其中 \mathbf{n} 为垂直于导体表面并指向导体内部的单位矢量。利用齐次的麦克斯韦方程可以将上述电场和磁场的振幅联系在一起:

$$\mathbf{H}_0 = \frac{1}{\mu\omega} k \mathbf{n} \times \mathbf{E}_0 , \quad (7.35)$$

由于波矢 k 现在是复数，我们得知导体内的磁场与电场之间一般存在位相差。这个位相差可以很容易地从公式 (7.30) 中得到。特别对于良导体而言， $\sigma/(\omega\epsilon_b) \gg 1$ ，这时 k^2 几乎是纯虚的，因此磁场与电场的位相差几乎为 $\pi/4$ 。

类似于第 26 节的讨论，我们也可以研究平面电磁波从一个非导电介质入射到一个导电介质表面时的反射和透射问题。原则上来说，我们需要的只是将第 26 节中第二种介质的介电常数用本节中给出的等效复介电常数 (7.29) 替代即可。第 26 节中许多的结论仍然成立，唯一复杂的是偏振的变化情况。

28 介质色散的经典模型

¶ 这一节中我们将简要地讨论一下介质的色散问题。这是一个十分复杂而广泛的课题，不大可能在这么小的篇幅内加以详述。我们将从最为简单的经典振子模型出发来进行定性或半定量的讨论。详尽的色散理论的处理必须借助于固体物理和量子物理的知识。本节讨论的最主要的目的就是借助于一个十分简单的模型使读者对介质介电常数依赖于频率的基本特性有一个大致的了解，从而更好地理解色散现象的起源。

本节中我们将使用所谓的经典振子模型。这个模型假设介质中的电子可以看成是一些(可能包含阻尼的)经典简谐振子，它们有各自的本征频率和阻尼系数。一个电子在谐振的电场(比如说可以是单色平面电磁波)作用下做受迫振荡，电子会偏离其固有平衡位置从而产生一个平均的电偶极矩：

$$\mathbf{p} = \frac{e^2}{m} \left(\frac{\mathbf{E}_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right), \quad (7.36)$$

其中 ω 是外电场的频率， ω_0 和 γ 是振子的本征(圆)频率和阻尼系数。现在假定构成介质的原子⁶中的各个电子分别具有不同的本征频率： ω_i 和阻尼系数 γ_i ， $i = 1, 2, \dots$ 。假定在一个原子中，具有某个特定本征频率 ω_i 和阻尼系数 γ_i 的电子数目记为 f_i 。显然 $\sum_i f_i = Z$ 其中 Z 为一个原子中的总电子数目。当这样的一个模型介质处在谐振的电磁场中时，电磁场会使得介质产生一个平均的电偶极矩(即将介质极化)。因此，这个模型给出的介质介电常数为：

$$\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0} = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_i}, \quad (7.37)$$

其中 N 是介质单位体积中的原子数目； f_i 被称为具有频率 ω_i 的电子的振子强度； e 和 m 分别是电子的电荷和质量。这个看上去纯经典的公式其实对于量子的情形也是很不错的描述，我们所需要的只是将上式中的参数，例如： f_i ， ω_i 等赋予量子力学的解释。

⁶ 原则上也可以是分子。在那种情形下，下面的描述中的“原子”也相应换为“分子”。

¶ 一个值得单独讨论的情形就是导体。这时介质中有某些电子可以视为是“自由”的电子,⁷ 也就是说, 它们具有 $\omega_0 = 0$ 的本征频率。如果我们将所有其他“非自由”电子的贡献都归入介电常数 $\epsilon_b(\omega)$, 那么公式 (7.37) 则可以写成:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_b(\omega) + i \frac{Ne^2 f_0}{m\omega(\gamma_0 - i\omega)} . \quad (7.38)$$

如果我们将这个式子与公式 (7.29) 比较, 我们发现:

$$\sigma(\omega) = \frac{f_0 Ne^2}{m(\gamma_0 - i\omega)} . \quad (7.39)$$

这就是著名的(并且很古老的)德鲁德公式 Paul Karl Ludwig Drude, 1900)。当频率比较低的时候, 我们可以忽略掉上式分母中的虚部, 因此电导 $\sigma(\omega)$ 基本上是实的。在固体物理中, 常常令 $\gamma_0 = 1/\tau$, 其中 τ 具有时间的量纲, 称为自由电子的驰豫时间。

¶ 另外一个值得注意的极限是高频极限。按照公式 (7.37), 如果外场的频率非常高, 远远高于介质中的所有 ω_i , 那么介质的介电常数具有十分简单的形式:

$$\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0} \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \omega_p^2 = \frac{NZe^2}{\epsilon_0 m} . \quad (7.40)$$

这个公式中的 ω_p 被称为等离子体频率。注意, 这个近似公式是对于所有介质在极高频率都成立的。作为一个比较特殊的例子, 考虑纯粹的等离子体(比如地球的电离层), 这时介质中的所有电子都是自由的, 如果我们进一步忽略电子的阻尼效应, 那么公式 (7.40) 就对于所有频率(而不仅仅是高频)都成立。对于这样的等离子体, 如果电磁波的频率小于其等离子体频率, 那么公式 (7.40) 给出的介电常数会使该电磁波的波矢 \mathbf{k} 中进入等离子体区域的分量变成纯虚数, 这意味着电磁波的振幅一进入等离子体就指数地衰减了。换句话说, 如果有一个电磁波从普通的低层大气入射到高层的电离层, 它将被完全反射回来而不会穿透电离层。正是由于这个原因, 地球上频率不太高的电磁波信号(例如长波)可以经电离层反射而传递很远。但是高频的电磁波是可以穿透电离层的。类似的现象也出现在金属中, 简单的数量级估计指出: 普通的金属的等离子体频率处在紫外到 X-射线波段, 所以虽然多数金属对于可见光是不透明的, 但对于紫外线会逐步变成透明的, 这个现象称为金属的紫外透明。

¶ 对于一般的频率而言, 由于通常非导电介质的 γ_i 比较小, 因此公式 (7.37) 给出的介电常数基本上是实数。由于复的介电常数意味着电磁波的吸收(耗散), 因此如果所有的 γ_i 都很小, 只要电磁波的频率不接近介质的振子频率, 电磁波的吸收就很小, 即该介质对于电磁波来说就是透明的。但是, 在 $\omega \simeq \omega_i$ 的时候, 相应于该频率的吸收就会十分明

⁷ 更为确切的说法是“巡游电子”, 因为这些介质中的电子实际上并不是真正“自由”(无相互作用)的。

显。在振子频率附近，介质的介电常数的虚部会有一个明显的增强。这个频率区间被称为该介质的共振吸收区。在共振吸收区内，伴随着虚部的增强，其实部也会剧烈地变化。例如，所谓反常色散的现象就往往出现在共振吸收区。当介电常数明显地成为复数时，电磁波的波数也是复数：

$$k = k_1 + i \frac{k_2}{2}. \quad (7.41)$$

其中的 k_2 标志了电磁波振幅随传播距离的指数衰减，⁸ 它被称为该介质的衰减常数或者吸收系数。

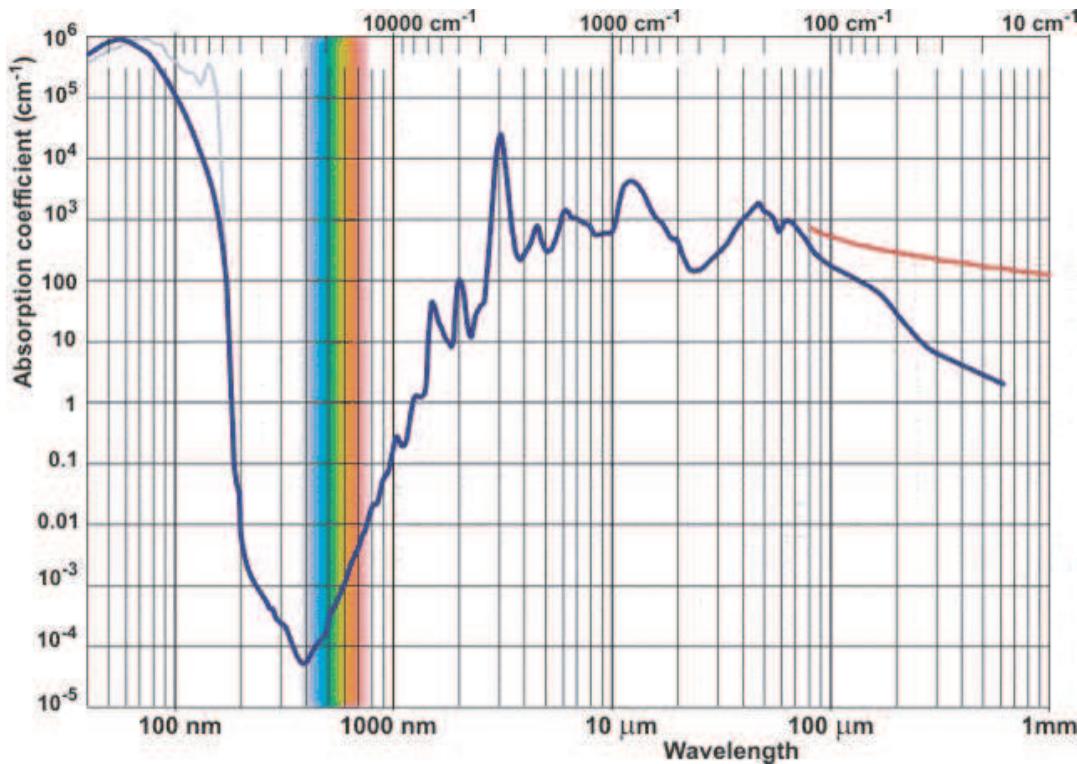


图 7.3: 水的吸收系数作为波长的函数。图中垂直的彩色条纹对应于可见光的波段。我们发现，一般来说水对于电磁波吸收很强。仅仅在可见光波段的狭窄窗口中，水才变得格外透明。

一个典型的例子是水的介电常数。在图 7.3 中，我们显示了水的吸收系数作为电磁波波长的函数。这个图表明水对于电磁波的吸收系数在多数频率范围内一直是很大的。仅仅在一个非常狭小的频率窗口之内，水的吸收系数陡然变小。这个窗口所对应的光波长恰好就是我们称之为 可见光 的波段 (大约 $3000 \sim 7000$)。也就是说，当且仅当电磁波的波长在这个波段时，水才是非常透明的。为什么水的介电常数恰好是这样的行为？要回答这个问题恐怕不是很容易的事情，而且肯定会涉及到水分子的结构及其量子力学性质。但是，如果我们承认这个实验事实，它却能够解释为什么我们的肉眼仅仅能够看到“可见光”。其背后的原因就在于地球上所有的动物都源于海洋。因此在这个水环境中进化发展而来的各种

⁸注意电磁波强度正比于振幅的模方，因此波的强度按照 $e^{-k_2 z}$ 衰减，其中 z 是传播距离。

动物(包括人类的祖先)能看到的自然就是那些能够透过海水的电磁波。换句话说,图7.3为“水是生命之源”提供了最生动而有力的佐证。

29 波包在色散介质中的传播: 群速度

¶ 前面几节中讨论的电磁波的传播都仅仅涉及了无限延展的、单色均匀平面波。真实的电磁波往往不是单色的,也不是均匀无限延展的。它们往往是以波包(wave packet)的形式传播的。一个波包实际上就是一系列单色平面波的线性叠加。为了简化讨论,我们将以一维波包为例来说明,推广到三维是直接了当的。

¶ 考虑一个一维波包,它的振幅可以写为一系列不同波数(频率)平面波的叠加:⁹

$$u(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{ikx - i\omega(k)t} dk , \quad (7.42)$$

其中 $\omega(k)$ 的形式依赖于介质的色散性质。系数 $A(k)$ 表征了这个波包中不同频率单色波的成分,它可以由某个时刻,比如说 $t = 0$ 时刻的波包振幅 $u(x, 0)$ 给出:

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} u(x, 0) e^{-ikx} dx . \quad (7.43)$$

大家很容易验证,如果在 $t = 0$ 时刻的波 $u(x, 0) = e^{ik_0 x}$,那么傅立叶振幅 $A(k) = \sqrt{2\pi}\delta(k - k_0)$,我们就得到单色的平面波: $u(x, t) = e^{ik_0 x - i\omega(k_0)t}$ 。但是如果在 $t = 0$ 时刻 $u(x, 0)$ 不是单色平面波的形式,而是在空间有一定延展的波包,那么 $A(k)$ 也不再是 δ -函数,而是在 k -空间有一定延展的函数。而且,傅立叶变换的基本性质保证了 $u(x, 0)$ 在实空间的延展 Δx 以及它的傅立叶变换 $A(k)$ 在 k -空间的延展 Δk 之间满足一个重要的关系:

$$\Delta k \cdot \Delta x \geq \frac{1}{2} . \quad (7.44)$$

这个关系可以普遍地证明(在给出 Δk , Δx 的明确定义后)。在两边乘以常数 \hbar 之后,它实际上就是量子力学(确切地说是波动力学)中著名的不确定性关系。这个关系说明,如果我们需要构造一个在实空间具有一定延展 Δx 的波包,我们需要选择在 k -空间也具有一定延展 Δk 的一系列单色波的叠加。按照上面的不确定性关系,实空间的波包越窄,傅立叶空间需要的不同波长的单色波的延展就越宽。¹⁰

¶ 现在我们讨论一个波包在色散介质中的传播问题。这是一个比单色平面波传播要复杂得多的物理问题。对于一个一般的色散介质,波的圆频率是波数(波长)的函数:

$$\omega = \omega(k) , \quad k = k(\omega) . \quad (7.45)$$

由于波的相速度为:

$$v_p = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{n(k)} , \quad (7.46)$$

⁹为了简化讨论,这一节中讨论的波都是标量波,没有考虑电磁波的偏振。

¹⁰类似的结论还出现在傅立叶光学中。

因此我们看到，由于色散的存在，相速度 v_p 对于波包中不同频率（波数）的成分是不相同的。因此，尽管波包是一系列单色波的线性叠加，但是由于不同单色波传播的相速度不同，这就造成不同频率的成分之间的位相差会随时间的演化而发生相对变化。返回到实空间，这意味着原先波包的形状一般来说将随着时间的推移发生变形。不仅如此，我们知道对于一个单色平面波，它的能量流动的速度与其相速度是相同的。但是，对于一个波包来说，它的能量流动的速度就变得十分复杂了。如果波包的谱 $A(k)$ 仅仅具有一个比较小的延展，也就是说，我们假定它仅仅在 $k = k_0$ 附近一个 Δk 的很小范围内不等于零，同时假定在这个波数（频率）附近， $\omega(k)$ 是缓慢变化的，那么我们可以利用泰勒展开：

$$\omega(k) = \omega_0 + \frac{d\omega}{dk} \Big|_{k=k_0} (k - k_0) + \dots , \quad (7.47)$$

其中 $\omega_0 = \omega(k_0)$ 。将这个近似带入我们发现波包随时间演化的行为可以近似地表达为：

$$u(x, t) \simeq u(x - v_g t, 0) e^{i(k_0 v_g - \omega_0)t} , \quad (7.48)$$

其中 v_g 是介质中的群速度，其定义为：

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \Big|_{k=k_0} . \quad (7.49)$$

公式 (7.48) 说明，如果近似 (7.47) 成立，在色散介质中传播的波包在 t 时刻的强度为： $|u(x - v_g t, 0)|^2$ 。与 $t = 0$ 时刻的波包的强度： $|u(x, 0)|^2$ 相比较，波包的整体形状没有改变，只不过它的位置按照群速度移动了一段距离 $v_g t$ 。因此，这时描写波包信号传播更为恰当的物理量是它的群速度 v_g ，而不是相速度 v_p 。可以证明这时波的能量流动的速度也可以近似地用群速度而不是相速度来描写。利用波矢、频率以及折射率的关系： $\omega(k) = ck/n(k)$ ，我们可以得到：

$$v_g = \frac{c}{n(\omega) + \omega(dn/d\omega)} . \quad (7.50)$$

因此只要存在色散，即 $dn/d\omega \neq 0$ ，群速度就不同于相速度。

需要特别请大家注意的是，群速度是介质中信号（能量）传递的速度的结论并不能无限地扩大。从上面的推导我们看到，它仅仅是在近似条件 (7.47) 成立的前提下才是对于色散介质中电磁波传播有意义的一个物理量。如果这个近似不成立，那么群速度同样也会失去其意义，就像相速度对于色散介质中的波包的传播失去其意义一样。如果 $dn/d\omega > 0$ ，这称为正常色散；如果 $dn/d\omega < 0$ ，这称为反常色散。对于正常色散的情形，由于通常 $n > 1$ ，于是群速度比相速度要小，而且二者都小于真空中的光速。对于反常色散的情形，由于 $dn/d\omega$ 的绝对值可以很大。这一点可以从我们前面关于介质的介电常数的振子模型的表达式中看出。特别是当频率接近某个振子频率时，介质的折射率会出现剧烈的变化，这往往伴随着剧烈的反常色散。这时，群速度可以大于相速度，甚至可以大于真空中的光速。在更为极端的情形下，它还可以是负的。这些貌似奇怪的行为其实并不会撼动狭义相对论的基本原理，因为，当群速度表观上超过真空光速甚或变为负数时，群速度本身已经失去了其原本的物理意义，这时它并不能代表介质中信号或者能量的传播速度。

30 波导与谐振腔

¶ 电磁波在现代社会中最广泛的应用就在于远程通信。在这类实际的应用中，需要将电磁信号传递到比较远的地方。这类传输大体可以分为两类：第一类就是我们前面已经讨论过的，电磁波在自由空间（实际上是空气中）的直接传播；第二类则是利用某种导线来进行传播。第一类的例子是无线通信（手机间的通信、地面与卫星的通信等）；第二类则属于有线通信。有线通信中使用的传递电磁波的导线一般被通称为波导。传统的波导，例如，电话线、有线电视的同轴电缆等等，一般由金属制成，被称为金属波导。随着近年来光通信的发展，介质波导（由不导电的光介质构成的光纤）变得十分普遍了。谐振腔一般是由金属或导电介质所围成的一个封闭空间。它的主要作用是可以进行频率的选择。正是由于在实际中的广泛应用，波导与谐振腔中的电磁波的传播问题值得单独加以讨论。

为了简化讨论，我们这里假定波导管的电磁和几何性质沿着电磁波传播的方向具有不变性。在波导管中，电磁波将沿着该波导管的平移对称轴（我们取为 z 轴）在介质中传播。这些传播的电磁波由于在边界面上必须满足一定的边界条件，所以波导管中传播的电磁波会表现出与无边界介质中的电磁波传播不同的一些特性。如果我们将金属波导管沿 z 轴的两端封闭起来，就构成了一个完全由导体所围合出来的封闭区域，这就是一个典型的谐振腔。由于导体边界的边条件，谐振腔中的电磁波都是所谓的驻波。谐振腔在光学中十分重要因为它的谐振频率完全是由它的几何构型所确定的。

本节中，我们将首先讨论各类波导中麦克斯韦方程分离，然后讨论金属波导和谐振腔，对于介质波导将简单提及。

30.1 麦克斯韦方程按照横向和纵向的分离

如果不考虑边界条件，波导管内部的电磁场所满足的方程与无限介质中的情况相同，都是无源的麦克斯韦方程组。如果假定所有场具有形如 $e^{-i\omega t}$ 的随时间振荡因子，那么电磁场满足：

$$(\nabla^2 + \mu\epsilon\omega^2) \begin{pmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{B} \end{pmatrix} = 0 , \quad (7.51)$$

根据所研究问题的对称性，将电磁场的横向分量（也就是在 xy 平面内的分量）与它的纵向分量（ z 分量）分开是十分有帮助的。我们有：

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_z \mathbf{e}_3 + \mathbf{E}_t = \mathbf{E}_z \mathbf{e}_3 + (\mathbf{e}_3 \times \mathbf{E}) \times \mathbf{e}_3 , \quad (7.52)$$

磁场 \mathbf{B} 也可以类似地进行分解。需要特别引起注意的是，由于波导管边界的影响，波导管中沿着 z 方向传播的电磁波可以有沿着传播方向的纵向分量。这一点在无边界空间中是不可能的。利用电磁场的横向和纵向的分解，麦克斯韦方程可以用场的横向和纵向分量表

达为：

$$\frac{\partial \mathbf{E}_t}{\partial z} + i\omega \mathbf{e}_3 \times \mathbf{B}_t = \nabla_t \mathbf{E}_z \cdot \mathbf{e}_3 \cdot (\nabla_t \times \mathbf{E}_t) = i\omega B_z, \quad (7.53)$$

$$\frac{\partial \mathbf{B}_t}{\partial z} - i\mu\epsilon\omega \mathbf{e}_3 \times \mathbf{E}_t = \nabla_t \mathbf{B}_z \cdot \mathbf{e}_3 \cdot (\nabla_t \times \mathbf{B}_t) = -i\mu\epsilon\omega \mathbf{E}_z, \quad (7.54)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E}_t = -\frac{\partial \mathbf{E}_z}{\partial z}, \nabla \cdot \mathbf{B}_t = -\frac{\partial \mathbf{B}_z}{\partial z}, \quad (7.55)$$

这个公式说明，对于一个在波导管中传播的电磁波来说，只要确定了电磁场的纵向分量 \mathbf{E}_z 和 \mathbf{B}_z ，电磁场的横向分量也就完全确定了。因此，所有波导问题中—无论是金属波导还是介质波导—的关键问题就是求解电磁场的纵向分量。由于问题具有沿纵向的平移对称性，我们可以将波导管中的电磁波的解写成（注意，是电磁场的所有分量，不仅仅是横向分量！）：

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{E}(x, y) \\ \mathbf{B}(x, y) \end{pmatrix} e^{\pm ikz - i\omega t}. \quad (7.56)$$

这样一来，我们可以将上述问题进一步简化。首先，我们可以明确写出横向的场量用纵向的场量表达的公式。利用 (7.53) 和 (7.54) 我们得到：

$$\begin{cases} \mathbf{E}_t = \frac{i}{\mu\epsilon\omega^2 - k^2} [k\nabla_t E_z - \omega \mathbf{e}_3 \times \nabla_t B_z], \\ \mathbf{B}_t = \frac{i}{\mu\epsilon\omega^2 - k^2} [k\nabla_t B_z + \mu\epsilon\omega \mathbf{e}_3 \times \nabla_t E_z]. \end{cases} \quad (7.57)$$

另一方面，波导管中电磁场满足的三维亥姆霍兹方程 (7.51) 就可以化为一个二维的亥姆霍兹方程：

$$(\nabla_t^2 + \mu\epsilon\omega^2 - k^2) \begin{pmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{B} \end{pmatrix} = 0. \quad (7.58)$$

这里的参数 k 被称为波导管中电磁波的波数。它目前是一个待定的参数，其数值由边界条件确定。这个方程虽然对于电磁场的所有分量都是成立的，但是我们真正需要的仅仅是它们的纵向分量。只要利用边条件将波导管中电磁场的纵向分量确定了，我们就可以利用公式 (7.57) 直接得到电磁场的横向分量。因此，求解波导管中电磁波传播问题的核心就是利用适当的边条件，求解其中电磁场纵向分量所满足的二维亥姆霍兹方程。由于不同波导（金属波导和介质波导）所满足的边条件不同，我们将分别讨论它们的解。

¶ 由于波导管中的电磁波完全由电磁场的纵向分量所确定，因此人们往往按照电磁场的纵向分量的不同行为对波导管中的传播的电磁波模式进行分类。如果电场的纵向分量恒等于零，即： $\mathbf{E}_z = 0$ ，这种传播的电磁波模式就被称为横电波，或者称为 TE 波、横电模式、TE 模式。类似的，如果磁场的纵向分量恒等于零，这种波就被称为横磁波，或者 TM 波、横磁模式、TM 模式。如果电场和磁场的纵向分量都恒等于零，这种模式就被称为横电磁波，或者 TEM 波、横电磁模式、TEM 模式。

30.2 金属波导

¶ 为了讨论上的简化，我们本节中将假定波导管的外壁由所谓的理想导体构成。在第 27 节中我们看到：如果导体的电导率是无穷大，电磁波根本无法进入导体内部，也就是说理想导体内部的电场和磁场都等于零。于是，我们得到由理想导体构成外壁的波导管中电磁场在边界上应当满足：

$$\mathbf{n} \times \mathbf{E} = 0, \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{B} = 0,$$

其中 \mathbf{n} 是波导管界面 S 上的法向单位矢量。如果我们把电场和磁场都分解成横向的分量 \mathbf{E}_t 以及纵向的分量 $\mathbf{E}_z \mathbf{e}_3$ ，那么考察方程 (7.53) 和方程 (7.54) 我们发现上面两个边界条件分别等价于：

$$\mathbf{E}_z|_S = 0, \quad \frac{\partial \mathbf{B}_z}{\partial n}|_S = 0. \quad (7.59)$$

因此我们看到，电场和磁场的纵向分量，我们现在统一用 $\psi(x, y)$ 来表示，确立了一个二维的边值问题：

$$\begin{aligned} (\nabla_t^2 + \gamma^2)\psi &= 0, \quad \gamma^2 = \mu\epsilon\omega^2 - k^2, \\ \psi|_S &= 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial n}|_S = 0, \end{aligned} \quad (7.60)$$

其中第一个边界条件适用于电场的纵向分量而第二个边界条件适用于磁场的纵向分量。这组方程还说明了金属波导的一个重要特性：横电和横磁模式是完全分离的，互相没有干扰。它们各自由自己的边条件所完全确立。¹¹ 具体来说，我们有：

$$\begin{aligned} \psi &= \mathbf{E}_z, \mathbf{B}_z = 0, \mathbf{E}_t = \pm \frac{ik}{\gamma^2} \nabla_t \psi, \text{ 对于 TM 波} \\ \psi &= \mathbf{H}_z, \mathbf{E}_z = 0, \mathbf{H}_t = \pm \frac{ik}{\gamma^2} \nabla_t \psi, \text{ 对于 TE 波} \end{aligned} \quad (7.61)$$

这个公式里面的 \pm 符号分别对应于 $e^{\pm ikz}$ 形式的波。无论对于哪一种模式 (TE 或 TM)，我们总是有：

$$\mathbf{H}_t = \frac{\pm}{Z} \mathbf{e}_3 \times \mathbf{E}_t. \quad (7.62)$$

其中的 Z 称为波导中的波阻抗。它的表达式为：

$$Z = \begin{cases} \frac{k}{\epsilon\omega} = \frac{k}{k_0} \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} & \text{TM 波} \\ \frac{\mu\omega}{k} = \frac{k_0}{k} \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} & \text{TE 波} \end{cases} \quad (7.63)$$

我们知道，二维的边值问题 (7.60) 的解是唯一的，并且相应的二维拉普拉斯算符的本征值 γ^2 一般是正的、分立的实数。如果我们将这些分立的本征值记为： γ_λ^2 。那么对于一个给定的频率 ω ，电磁波的波数为：

$$k_\lambda^2 = \mu\epsilon\omega^2 - \gamma_\lambda^2. \quad (7.64)$$

¹¹ 我们下面马上会看到，在介质波导中的情形就不是如此了。

我们发现这个表达式的一个明显特点：电磁波的波数并不是对于所有的频率都是实数。对于一个给定的 γ_λ^2 ，存在一个所谓的截止频率：

$$\omega_\lambda = \frac{\gamma_\lambda}{\sqrt{\mu\epsilon}}. \quad (7.65)$$

如果频率 ω 小于截止频率，那么相应的电磁波根本无法在波导管中传播。由于边值问题的本征值 γ_λ^2 一般总是存在一个最小可能的值，所以对于一个给定的波导管，也存在一个最小的截止频率。频率低于波导管的最小截止频率的电磁波无法在这个波导管中传播。

考察前面的方程我们还发现：横电磁模式 (TEM 模式) 中的电场和磁场都类似于一个二维的静电场。作为一个推论，横电磁 (TEM) 模式无法在一个单连通截面的金属波导管中存在，因为一个二维单连通区域中的拉普拉斯方程的解，如果它满足边界为零的话，在该区域内也一定恒等于零。在实际应用中，可以使用同轴电缆或者平行导线来实现横电磁模式的传播。横电磁模式的波还有一个特性，那就是它的波数与频率之间的关系和无边界空间中平面波的波数与频率之间的关系完全相同：

$$k_{TEM}^2 = \mu\epsilon\omega^2 \Rightarrow k_{TEM} = k_0 \equiv \sqrt{\mu\epsilon}\omega. \quad (7.66)$$

因此，横电磁模式的电磁波的相速度与无边界空间中平面波的相同，就等于该介质中的光速。对于一般的横电或横磁模式，由于截止频率的存在，可以证明波导管中的电磁波的相速度总是大于无边界空间中的光速，在截止频率附近，波导管中的电磁波的相速度趋于无穷大。在金属波导中，可以证明其平均能量的流动速度应当用群速度而不是相速度来描写。

例题 7.1 矩形波导管 考虑一个理想导体构成的矩形波导管，它的截面的边长分别为 a 和 b （假定 $a > b$ ）。讨论其内部可以传播的最小频率的电磁波。

解： 对于 TE 模式的波，考虑到磁场纵向分量的法向导数在边界为零，我们得知管内的磁场的纵向分量一定可以写成：

$$H_z \equiv \psi_{m,n}(x, y) = H_0 \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{b}\right), \quad (7.67)$$

这里的整数 n 和 m 不能同时为零（否则管内的电磁场恒为零）。与之相应的本征值和截止频率为：

$$\gamma_{m,n}^2 = \pi^2 \left(\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right), \quad \omega_{m,n} = \frac{c\pi}{\sqrt{\mu\epsilon}} \left(\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right)^{1/2}. \quad (7.68)$$

由于我们假定 $a > b$ ，所以最低的截止频率是 $m = 1, n = 0$ 的情形，即 $\omega_{1,0} = c\pi/(\sqrt{\mu\epsilon}a)$ 。

对于 TM 模式的电磁波，本征值仍然与 TE 模式相同，但是由于电场的纵向分量是两个正弦函数相乘，因此要求整数 n 和 m 都不为零（否则管内的电磁场恒为零）。因此相应的最低截止频率是 $\omega_{1,1}$ 。

搞定

30.3 谐振腔

¶ 下面我们简单讨论一下谐振腔。如果我们将一个导体波导管的两端也用导体封闭起来，就构成了一个谐振腔。我们前面关于波导管的讨论完全适用，唯一需要修正的是，这时沿 z 方向传播的行波变成了驻波，而且它的波数一定是分立的： $k = \frac{p\pi}{d}$ ，这里 p 是一个整数而 d 是波导管纵向的长度。横向的边值问题确定的本征值如果是 γ_λ^2 ，那么谐振腔中能够存在的频率一定是分立的（量子化的）：

$$\mu\epsilon\omega_{p,\lambda}^2 = \gamma_\lambda^2 + \left(\frac{p\pi}{d}\right)^2. \quad (7.69)$$

这些分立的频率被称为这个谐振腔的固有频率，或本征频率。它们的具体数值是由谐振腔的几何性质和电磁性质决定的。谐振腔可以被用来筛选固定频率的电磁波，这种应用在激光的研究中经常遇到。

谐振腔的几何构形并不一定都是柱形的。事实上，任何以导体为边界封闭起来的空间都可以构成谐振腔。一个比较有趣的例子是我们的地球（作为一个导体）与它的电离层（另一个导体）之间构成的谐振腔。我们看到：一个谐振腔的最低固有频率与腔的尺寸成反比。一个大的谐振腔可以拥有极低的谐振频率。例如，地球与地球的电离层之间的谐振腔的最低频率大约在 8Hz 左右。这种谐振被称为舒曼谐振 (Schumann resonance)，并且在实验上的确被观测到。舒曼谐振在地学上有许多的重要用途。对于物理学来说，它还提供了一个光子质量上限的不错估计。根据量子力学，电磁场相应的量子是光子，它的能量可以写成 $\hbar\omega$ 。如果光子有质量的话，我们一定有光子的总能量大于它的静止质量： $\hbar\omega > m_\gamma c^2$ 。如果我们将舒曼谐振的最低频率带入，我们发现光子质量 m_γ 一定小于大约 10^{-46} 克，这是一个相当不错的估计。

30.4 介质波导与光纤

本节我们简单讨论一下介质波导。它的主要应用是光纤，这构成了我们目前高速互联网的骨干网。光纤的核心是二氧化硅并且具有极好的抗衰减性。它的传输方式大致分为两类：当所传导的电磁波的波长远小于光纤截面尺寸时，此时电磁波可以视为几何光学来传播，而波导的传播基本上是按照全反射进行的；如果所传播的波长与截面的尺寸相当时，则必须考虑电磁波的波动性质，此时需要求解相应的类似亥姆霍兹方程的本征方程以确定其可导波的模式。

首先在第小节导出的关于麦克斯韦方程横向与纵向分离的基本公式仍然适用。但介质波导由于电场和磁场不会在跨越介质边界时完全变为零，这导致一般来说介质波导的模式并不是像金属波导那样分为 TE/TM/TEM 等模式，它们一般是混合的（除了极个别的几何构型之外）。由于这种混合，介质波导中的方程和边条件是更为复杂的。这里面也存在着所谓的截止频率的问题。我们这里就不进一步深入探讨了。有兴趣的读者可以参考相关方面的著作。



相关的阅读

本章是主要处理的是平面电磁波在各种介质中传播的物理问题。我们的讨论主要针对的是均匀、线性、各向同性的介质。同时我们也讨论了电磁波在波导中的传播。

第八章 电磁波的辐射

本章提要

- 推迟格林函数与李纳-维谢尔势
- 经典谐振源的辐射
- 非相对论性和相对理性加速电荷的辐射
- 切伦可夫辐射
- 辐射阻尼与经典电动力学的局限性

本 章将简要介绍电磁波的辐射问题。这将主要涉及两大类的具体应用：在宏观方面，如果空间存在有随时间变化的电荷密度和电流密度—或者等价地说四电流密度四矢量 J^μ ，这将产生宏观尺度的电磁波辐射，我们关心其辐射的功率分布及总功率，这对于研究例如手机信号塔的辐射将是很重要的；另一方面在微观尺度，一个运动的微观带电粒子，若其运动不是匀速的，也会辐射电磁波，这广泛出现在粒子加速器之中。对于宏观的电磁辐射而言，使用工程上更加通用的国际单位制是合适的；而对于微观粒子的辐射而言，则使用高斯制更加恰当。因此，本章的讨论中，我们将会混合使用这两种单位制，请读者加以留意。具体来说，第 32 节和第 33 节中，我们将采用国际单位制，而在其他各节中则使用高斯单位制。

31 推迟格林函数与李纳-维谢尔势

¶ 让我们从四矢势满足的波动方程出发 (高斯制)[式 (5.35)]:

$$\partial_\mu \partial^\mu A^\nu = 4\pi J^\nu , \quad (8.1)$$

为了求出任意 J^μ 的解，我们将需要达朗伯算符 $\square = \partial_\mu \partial^\mu$ 的格林函数 $D(x, x')$ ，它满足：

$$\partial_\mu \partial^\mu D(x, x') = \delta^{(4)}(x - x') . \quad (8.2)$$

这可以利用傅立叶变换来求解。我们将要求的格林函数写成：

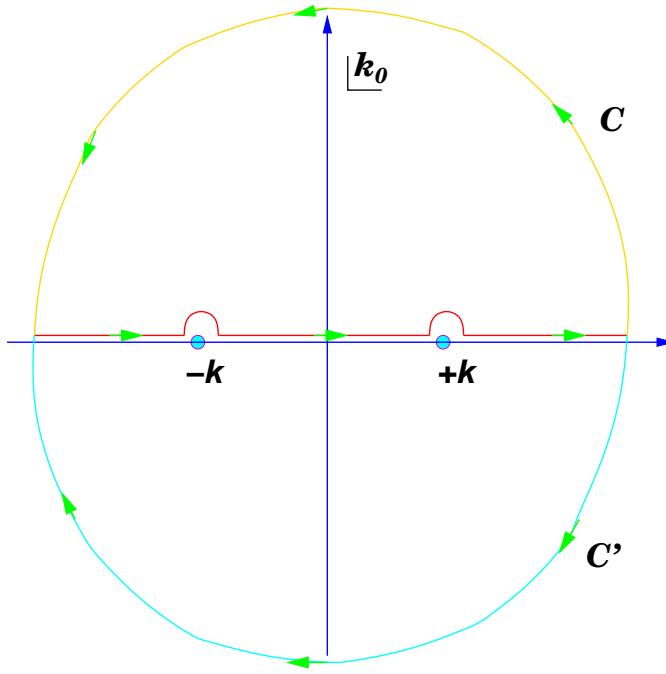


图 8.1：四维协变形式的推迟格林函数 (8.3) 所对应的复 k_0 平面上的围道。当 $x_0 < x'_0$ 时，积分可以从上半平面的围道 C 完成，得到的结果是零；当 $x_0 > x'_0$ 时，积分可以从下半平面的围道 C' 完成，得到的结果等于在两个奇点 $\pm|\mathbf{k}|$ 处的残数之和。

$$D(x, x') = \int \frac{d^4 k}{(2\pi)^4} \tilde{D}(k) e^{-ik \cdot (x-x')} ,$$

其中傅立叶变换指数上的点乘表示 4-矢量的内积。利用 δ -函数的傅立叶变换，我们立刻得到： $\tilde{D}(k) = -(1/k^2)$ ，所以：

$$D(x, x') = - \int \frac{d^4 k}{(2\pi)^4} \frac{e^{-ik \cdot (x-x')}}{k^2} ,$$

其中 $k^2 \equiv k \cdot k = k_\mu k^\mu$ 。需要注意的是：这个式子到目前为止还只是一个形式表达式，原因是上面被积函数的分母： $k^2 = k_0^2 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}$ 在 k_0 积分的路径（实轴上）存在奇点，我们必须对它的涵义给出一个明确的定义。这等价于在 k_0 的复平面上为 k_0 的积分选取恰当的路径。不同的路径定义了不同的格林函数。我们物理上需要的是推迟格林函数，因为这才是符合因果性的格林函数，它对应的路径被显示在图 8.1 中（即图中红色的路径），相应的表

达式为：¹

$$D^{(+)}(x, x') = - \int \frac{d^4 k}{(2\pi)^4} \frac{e^{-ik \cdot (x-x')}}{(k_0 + i\epsilon)^2 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}}, \quad (8.3)$$

其中 $\epsilon = 0^+$ 为一正无穷小参数，这个选择相当于从 k_0 平面上的两个奇点 $k_0 = \pm|\mathbf{k}|$ 的上方绕过去的围道。由于两个奇点都在此积分围道的下方（参见图 8.1），因此我们发现：如果 $x_0 < x'_0$ ，也就是说如果观测点的时间比源所在的时间点超前，我们可以将对于 k_0 的积分从上半平面的无穷远处绕回来，从而证明格林函数 $D^{(+)}(x, x') = 0$ 。因此它的确是一个推迟格林函数。反之，如果 $x_0 > x'_0$ ，我们的围道则必须从下半平面绕回来，这个积分不等于零而是等于其中的残数之和。由于仅有的奇点就在 $k_0 = \pm|\mathbf{k}|$ 处，经过一些具体运算我们就得到：²

$$D^{(+)}(x - x') = \frac{\theta(x_0 - x'_0)}{4\pi R} \delta(x_0 - x'_0 - R) = \frac{\theta(x_0 - x'_0)}{2\pi} \delta[(x - x')^2]. \quad (8.4)$$

¶ 在获得了格林函数之后，对于任意给定的电流密度，显然相应的电磁势（高斯制）为：

$$A_\mu(x) = (4\pi) \int d^4 x' D^{(+)}(x - x') J_\mu(x'). \quad (8.5)$$

其中 $J_\mu(x')$ 是任意的已知的四电流密度矢量。

本章后续的讨论主要聚焦于两大类应用：一类则是运动的微观粒子所造成的辐射；另一类是宏观的随时间变化的电流造成的辐射（比如手机信号塔的辐射、无线电信号塔的辐射等）。正如我们在第章中提及的，对于前一类粒子则使用高斯制比较合适，而对后一类则更方便使用国际单位制。需要指出的是，两者的协变的推迟格林函数都是一样的，所不同的只是相应的四电流密度矢量不同而已。

¶ 对于一个在四维时空中电荷为 e 的带电粒子，其轨迹可用一条世界线来表示。假定世界线的参数方程为： $r^\mu = r^\mu(\tau)$ ，其中 τ 可取为粒子的固有时间（原时），那么这个带电粒子的四维电流密度可以写成：

$$J^\mu(x') = e \int d\tau u^\mu(\tau) \delta^{(4)}[x' - r(\tau)], \quad (8.6)$$

其中 $u^\mu(\tau)$ 是粒子的四速度矢量。将电流密度的表达式代入到前面的 $A^\mu(x)$ 的表达式中，我们可以轻易完成对 x' 的积分：

$$A^\mu(x) = 2e \int d\tau u^\mu(\tau) \theta[x^0 - r^0(\tau)] \delta[(x - r(\tau))^2]. \quad (8.7)$$

¹ 如果在公式 (8.3) 中我们在被积函数的分母中取 $(k_0 - i\epsilon)^2 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}$ ，我们就得到了超前格林函数 $D^{(-)}(x, x')$ 。

² 其中需要利用 δ -函数的标准表达式： $\delta(x) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ikx}$ 。

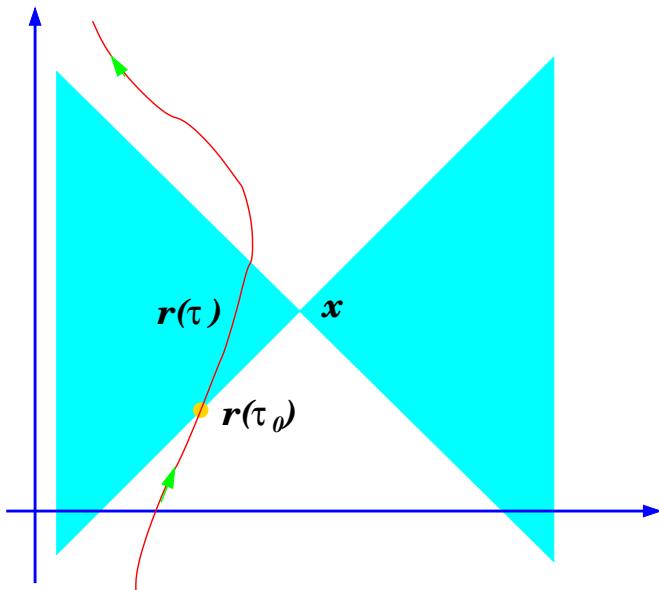


图 8.2: 李纳 - 维谢尔势的示意图。运动粒子的世界线用方程 $r(\tau)$ 来表示, 观测的时空点是 x 。粒子的世界线与位于 x 处的光锥有两个交点, 其中位于点 x 过去的光锥上的交点正好对应于点 x 所接收到的电磁势。

由于 δ -函数的存在, 这个积分只在一个特定的参数 τ_0 有贡献, 它满足所谓的光锥条件, 参见图 8.2. 如果观察时空点为 x , 它会与粒子的世界线有两个交点, 其中一个位于其过去光锥上的交点对应于我们要求的参数 τ_0 , 该点与观察点的时间间隔刚好使得粒子在那里发出的信号被稍晚的点 x 所观察到:

$$[x - r(\tau_0)]^2 = 0, \quad x^0 > r^0(\tau_0), \quad (8.8)$$

现在利用关系:

$$\delta[(x - r(\tau))^2] = \frac{\delta(\tau - \tau_0)}{\left| \frac{d}{d\tau}(x - r(\tau))^2 \right|_{\tau=\tau_0}}$$

我们就得到了时空中任意一点 x 处的电磁势:

$$A^\mu(x) = \frac{eu^\mu(\tau)}{u \cdot [x - r(\tau)]} \Big|_{\tau=\tau_0}. \quad (8.9)$$

这就是一个带电的运动粒子所产生电磁势的四维协变表达式, 它被称为带电粒子的李纳-维谢尔势 (Liénard-Wiechert potential)。四维协变形式的电磁势虽然看上去十分简洁, 但显得不够直观, 人们在实际应用中更愿意将它写成具体的三维分量形式。令: $\mathbf{R} = \mathbf{x} - \mathbf{r}(\tau_0) \equiv R\mathbf{n}$ 并利用光锥条件: $x_0 - r_0(\tau_0) = R$, 我们有: $u \cdot [x - r(\tau)] = \gamma R - \gamma \beta \cdot \mathbf{n} R = \gamma R(1 - \beta \cdot \mathbf{n})$, 从而李纳-维谢尔势可以写为:

$$\Phi(\mathbf{x}, t) = \left[\frac{e}{(1 - \beta \cdot \mathbf{n})R} \right]_{\text{ret}}, \quad \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \left[\frac{e\beta}{(1 - \beta \cdot \mathbf{n})R} \right]_{\text{ret}}, \quad (8.10)$$

其中脚标 ret 代表括号内的所有物理量必须按照光锥条件 (8.8) 在推迟的 (retarded) 时间: $r_0(\tau_0) = x_0 - R$ 来计算。公式 (8.10) 和公式 (8.9) 都被称为李纳-维谢尔势。

¶ 得到了带电粒子的电磁势，原则上我们就可以求出它所对应的电磁场，虽然这个推导的过程有些复杂。³ 一种比较简单的方法是从包含 δ -函数的积分表达式 (8.7) 出发。如果我们仅仅考虑 $R > 0$ 的区域，那么我们得到：

$$\partial^\nu A^\mu = 2ec \int d\tau u^\mu(\tau) \theta[x_0 - r_0(\tau)] \partial^\nu \delta[(x - r(\tau))^2].$$

这里唯一比较需要技巧的是偏微商作用在 δ -函数上的结果。它实际上可以换成对于 τ 的微商。利用：

$$\partial^\mu \delta[f(x, \tau)] = \partial^\mu f \frac{d}{df} \delta[f(x, \tau)] = \partial^\mu f \frac{d\tau}{df} \frac{d}{d\tau} \delta[f(x, \tau)],$$

其中函数 $f = (x - r(\tau))^2$ ，于是我们得到：

$$\partial^\mu \delta[(x - r(\tau))^2] = -\frac{(x - r)^\mu}{u \cdot (x - r)} \frac{d}{d\tau} \delta[(x - r(\tau))^2].$$

将这个结果代入并且对 τ 分部积分，再利用 δ -函数完成对 τ 的积分，最后我们得到：

$$F^{\mu\nu} = \left\{ \frac{ec}{u \cdot (x - r)} \frac{d}{d\tau} \left[\frac{(x - r)^\mu u^\nu - (x - r)^\nu u^\mu}{u \cdot (x - r)} \right] \right\}_{\tau=\tau_0}. \quad (8.11)$$

我们也可以将它写成更为明显的三维分量形式。我们需要的是下列关系：

$$(x - r)^\mu = (R, R\mathbf{n}), \quad u^\mu = (\gamma, \gamma\beta), \quad \frac{d}{d\tau}[u \cdot (x - r)] = -c + (x - r)^\mu \frac{du_\mu}{d\tau},$$

$$\frac{du^\mu}{d\tau} = (\gamma^4 \beta \cdot \dot{\beta}, \quad \gamma^2 \dot{\beta} + \gamma^4 \beta (\beta \cdot \dot{\beta})).$$

利用这些关系，我们可以将电磁场明确写出：

$$\mathbf{E} = \left[\frac{e(\mathbf{n} - \beta)}{\gamma^2(1 - \beta \cdot \mathbf{n})^3 R^2} + \frac{e \mathbf{n} \times [(\mathbf{n} - \beta) \times \dot{\beta}]}{c (1 - \beta \cdot \mathbf{n})^3 R} \right]_{\text{ret}}, \quad \mathbf{B} = (\mathbf{n} \times \mathbf{E})_{\text{ret}}. \quad (8.12)$$

这个公式中的电场分为两项：第一项是典型的静态场，它正比于 $1/R^2$ ；第二项是典型的辐射场，它正比于 $1/R$ 并且正比于粒子的加速度 $\dot{\beta}$ 。因此，对一个做匀速运动的粒子来说，它所产生的场将只有静态场部分，当然所有的场量都要在推迟的时间来计算。

³ 虽然原则上讲从三维形式的李纳-维谢尔势 (8.10) 出发，进行必要微分运算得到运动粒子所产生的电磁场，但因为微分的过程中必须正确处理推迟的效应，因此并不简单。有兴趣的同学可以参考 [?] 中的相关推导。

图 8.3: 一个匀速运动的电荷在点 P 处所产生的场。这个问题可以通过洛伦兹变换 (??) 或者直接利用本节的公式 (8.12) 来计算。

例题 8.1 一个匀速运动的电荷所产生的电磁场 在这个例子中，我们将用两种不同的方法计算一个匀速运动的电荷所产生的电磁场。为了简化讨论，我们假定观测者所在的参照系为 K ，并且观测点 P 的坐标为: $\mathbf{x}_P = (0, b, 0)$ 。我们假定一个电量为 q 的电荷沿着 x 轴的正方向以速度 v 运动。我们选取时间的零点使得在 $t = 0$ 时刻，电荷正好通过坐标原点(这时它与观测点的距离也最近并且等于 b)。我们将分别利用电磁场的洛伦兹变化方法以及本节中导出的运动电荷产生的电磁场公式 (8.12) 来计算电荷在空间点 P 所产生的电磁场 (参见图 8.3)。

解: 首先，让我们利用电磁场的洛伦兹变换的方法来计算。这个方法的出发点是首先计算出随着带电粒子一同运动的参照系 K' 中的电磁场。这是十分简单的，因为它就是一个点电荷的静库仑场。然后，我们可以利用电磁场的洛伦兹变换 (??) 给出在参照系 K 中的电磁场。按照这个思路，我们首先写出 K' 系中的电磁场:

$$\mathbf{E}' = \left(-\frac{qvt'}{r'^3}, \frac{qb}{r'^3}, 0 \right), \mathbf{B}' = (0, 0, 0). \quad (8.13)$$

其中 $r' = \sqrt{b^2 + (vt')^2}$ 是 K' 系中电荷到观测点的距离。这个表达式就是点电荷的库仑场的表达式。由于我们关心 K 系中的电磁场，我们希望首先将它表达为 K 系中的坐标。唯一需要转换的就是 $t' = \gamma t$ 。于是我们有:

$$\mathbf{E}' = \left(-\frac{q\gamma vt}{(b^2 + \gamma^2 v^2 t^2)^{3/2}}, \frac{qb}{(b^2 + \gamma^2 v^2 t^2)^{3/2}}, 0 \right). \quad (8.14)$$

剩下的就是利用公式 (??) 的逆变换 (改变该公式中速度的符号) 给出 K 系中的电磁场表达式:

$$\begin{cases} \mathbf{E}_1 = -\frac{q\gamma vt}{(b^2 + \gamma^2 v^2 t^2)^{3/2}}, \\ \mathbf{E}_2 = \frac{qb}{(b^2 + \gamma^2 v^2 t^2)^{3/2}}, \\ \mathbf{B}_3 = \beta \mathbf{E}_2. \end{cases} \quad (8.15)$$

其他的分量都恒等于零。

现在我们直接利用本节导出的公式 (8.12) 来计算。我们只需要其中的第一项的贡献。这里唯一需要注意的是，这个公式中的各个坐标都是用推迟的坐标来表达的。因此，为了与前面第一种方法所得到的结果进行比较，我们需要将推迟的坐标表达为一般的坐标。为此我们利用光锥条件得到推迟时间 t^* 满足的方程: $c(t - t^*) = R$ 。因此在 x 轴上推迟的点和辐射发生的点之间的距离为: $v(t - t^*) = \beta R$ 。也就是说，当粒子运行到点 A 时产生的场必须用粒子在点 B 时的坐标来表达 (参见图 8.3 上显示的几何关系)。利用光锥条件可以验明距离 AB 为 βR 。如果我们从点 A 向线段 PB 引垂线，垂足为点 C ，那么距离 PC

为 $(1 - \beta \cdot \mathbf{n})R$ 。因此我们可以得到: $[(1 - \beta \cdot \mathbf{n})R]^2 = r^2 - (AC)^2 = r^2 - \beta^2 R^2 \sin^2 \theta = b^2 + (vt)^2 - \beta^2 b^2 = (b^2 + \gamma^2 v^2 t^2)/\gamma^2$ 。利用这个关系很容易发现前面的电场可以写为:

$$\mathbf{E}_2 = \frac{q\gamma b}{(b^2 + \gamma^2 v^2 t^2)^{3/2}} = \left[\frac{qb}{\gamma^2 (1 - \beta \cdot \mathbf{n})^3 R^3} \right]_{\text{ret}}. \quad (8.16)$$

电磁场的其他非零分量也可以类似验证。于是我们证明了，利用洛伦兹变换得到的电磁场表达式与本节所得到的电磁场表达式完全一致。

搞定

这里顺便指出，李纳—维谢尔势的另外一种推导方法就是首先在粒子的静止系中写出带电粒子的库仑势，然后再做一个洛伦兹变换就可以得到普遍的李纳—维谢尔势 (8.10)。当然，这种推导方法依赖于一个先验的假定，即电磁势必须仅仅依赖于粒子的速度，不依赖于它的加速度。我们知道，一个带电粒子的电磁场一般依赖于它的速度和加速度。因此，对于一个有加速度的带电粒子而言，如果我们首先在它的静止系中写出库仑场（而不是库仑势），然后再进行洛伦兹变换（正像上面的例子中那样），那么我们一般不能够得到完整的电磁场。事实上，我们只能得到公式 (8.12) 中不依赖于加速度的一项。

32 谐振电荷和电流分布的电磁辐射

对于宏观源的辐射问题，更为方便的是采用国际单位制。这就是本节下面讨论所采用的。与此同时，通常人们也会将四矢量满足的方程按照其时间分量和空间分量分开来写。此时，描写电磁场的电磁势为：⁴

$$A^\mu = (\Phi, c\mathbf{A}), \quad \mathbf{E} = -\nabla\Phi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (8.17)$$

在辐射的讨论中一般也会选取洛伦兹规范，它现在可以写为：

$$\partial_\mu A^\mu = 0, \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{c^2} \frac{\partial\Phi}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{A} = 0. \quad (8.18)$$

同样的道理，电荷四矢量 J^μ 则分别表达为电荷密度和电流密度矢量：

$$J^\mu = (\rho c, \mathbf{J}). \quad (8.19)$$

当然，它必须满足连续性方程：

$$\partial_\mu J^\mu = 0, \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0. \quad (8.20)$$

本章最开始的关于电磁势 A^μ 的四维波动方程 (8.1) 可以分开写为，

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} - \nabla^2 \Phi = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{A} = \mu_0 \mathbf{J}, \quad (8.21)$$

⁴注意，在国际电磁制中，标势和矢势并不是同量纲的，而是相差一个速度的量纲。同样的，电场强度 \mathbf{E} 和磁感应强度 \mathbf{B} 也相差一个速度的量纲。

由于矢势和标势的洛伦兹规范关系，同时由于有源波动方程的类似性，在宏观辐射问题中，人们一般选择 \mathbf{A} 来讨论相关的场。

利用波动方程的格林函数推迟格林函数，可以写出矢势 \mathbf{A} 的推迟解：

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3\mathbf{x}' \frac{\mathbf{J}(\mathbf{x}', t - |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|/c)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}. \quad (8.22)$$

对于一个随时间变化的电荷分布，我们可以给出标势的一个类似公式。式 (8.22) 中的延迟磁矢势就是本节讨论宏观振荡电流密度分布所产生的电磁波的基本出发点。

由于任意时间依赖的函数总是可以进行傅立叶变换，同时多数的辐射宏观应用中的确也具有谐振的行为，所以本节中我们将假设电荷密度和电流密度随时间是谐振的：

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \rho(\mathbf{x})e^{-i\omega t}, \quad \mathbf{J}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{J}(\mathbf{x})e^{-i\omega t}. \quad (8.23)$$

当然复振幅 $\rho(\mathbf{x})$ 和 $\mathbf{J}(\mathbf{x})$ 并不是任意的，它们必须满足电荷守恒的连续方程的约束：

$$i\omega\rho(\mathbf{x}) = \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{x}). \quad (8.24)$$

谐振性的源产生的所有的电磁势（以及相应的场）也是谐振的。

按照公式 (8.22)，我们可以将谐振的矢势 $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \equiv \mathbf{A}(\mathbf{x})e^{-i\omega t}$ 的振幅写出：

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3\mathbf{x}' \frac{e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \mathbf{J}(\mathbf{x}'), \quad (8.25)$$

其中 $k = \omega/c$ 。这就是一个局域谐振电流分布在空间任意一点所产生的矢势的公式。

在讨论电磁波的辐射时，一般存在三个相关的长度：一个是集中在原点附近的电磁波的辐射源的尺度 d ；另一个是我们接收（或者说测量）电磁波的点与原点（辐射源）之间的距离 $r = |\mathbf{x}|$ ；第三个就是所辐射的电磁波的波长 λ 。按照上述三个尺度之间的相对关系，我们可将全空间分为下列三个区域：⁵

- 近场区（静态区）：它满足 $d \ll r \ll \lambda$ 。
- 中间区（感应区）：它满足 $d \ll r \sim \lambda$ 。
- 远场区（辐射区）：它满足 $d \ll \lambda \ll r$ 。

我们下面会发现，在不同的区域中电磁场也会具有不同的性状。一般来说，在近场区电磁场基本上是静态的电磁场；在远场区电磁场则是典型的辐射场（球面波）形式。这也是本章着重关注的区域。

⁵ 我们假设任何电磁波的接受者不会有必要与辐射源非常亲密接触，因此我们总是假定观测点到源的距离远大于辐射源的尺度： $r \gg d$ 。

对中间区或远场区，我们将辐射源与接收点之间的距离做泰勒展开：

$$|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \simeq r - \mathbf{n} \cdot \mathbf{x}' ,$$

其中 $\mathbf{n} = \mathbf{x}/|\mathbf{x}|$ 为 \mathbf{x} 方向的单位矢量。保留到最低阶，公式 (8.25) 中的分母可以仅仅取展开式中的第一项，也就是只保留 $1/r$ 的因子。这时我们得到的矢势为：

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \frac{\mu_0 e^{ikr}}{4\pi r} \int d^3 \mathbf{x}' \mathbf{J}(\mathbf{x}') e^{-ik\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}'} . \quad (8.26)$$

我们看到，在 $r \rightarrow \infty$ 的极限下（从而一定处于远场区），这样的矢势所代表的是一个典型的球面波，这个球面波的振幅一般来说是依赖于取向的（各向异性的）。求出了在远处的矢势，相应的电磁场可以从下列两式得到：

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{A} , \quad \mathbf{E} = \frac{iZ_0}{k} \nabla \times \mathbf{H} , \quad (8.27)$$

其中 $Z_0 = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0}$ 代表真空的波阻抗。显然，在远处任意一点的电磁场一定是垂直于从原点指向该点的位置矢量，而且也具有球面波的形式。

如果辐射源所发射的电磁波的波长 λ 比辐射源典型的尺度 d 也要大很多，我们可以进一步利用下面的展开：

$$\frac{e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \simeq \frac{e^{ikr}}{r} \left(1 + \frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}'}{r} + \dots \right) [1 - ik(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}') + \dots] , \quad (8.28)$$

其中首项贡献 e^{ikr}/r 后面的第一个括号内的各项来自 $1/|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|$ 的展开；第二个括号内的各项来自相因子 $e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}$ 的展开，这被称为长波近似。将这个展开式代入矢势的表达式 (8.25)，它领头的几项分别对应于电偶极、磁偶极和电四极辐射。这三类辐射的物理性质我们将在下节中更详细地讨论。长波近似对于很多实际的应用都是很好的描述，例如：无线广播的电磁波（短波的典型波长为几十米，发射源的尺度一般小于这个尺度）、原子的光辐射（尽管这本质上是个量子问题）等等。但是大家所熟悉的手机之间的无线通信所使用的电磁波的波长比较短（厘米到十厘米量级），因此对于手机发射塔使用长波近似一般来说是不太合适的。

33 电偶极、磁偶极和电四极辐射

本节中我们将利用上节长波近似的展开式 (8.28)，分别讨论电偶极辐射、磁偶极辐射和电四级辐射的辐射场分布和辐射功率角分布等性质。

33.1 电偶极辐射

¶ 如果我们仅仅保留展开式 (8.28) 中的首项，我得到的矢势为：

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \frac{\mu_0 e^{ikr}}{4\pi r} \int d^3 \mathbf{x}' \mathbf{J}(\mathbf{x}') . \quad (8.29)$$

这个公式中的积分可以利用我们讨论静磁学时 (第 ??节) 的方法来化简:

$$\int d^3\mathbf{x}' \mathbf{J}(\mathbf{x}') = - \int d^3\mathbf{x}' \mathbf{x}' (\nabla' \cdot \mathbf{J}) = -i\omega \int d^3\mathbf{x}' \mathbf{x}' \rho(\mathbf{x}'), \quad (8.30)$$

其中第二步来自于电荷守恒的连续性方程。注意到上式正好是该辐射源的电偶极矩:⁶

$$\mathbf{p} = \int d^3\mathbf{x}' \mathbf{x}' \rho(\mathbf{x}'), \quad (8.31)$$

将上述两式代入式 (8.29), 长波近似下的磁矢势为:

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = -\frac{i\mu_0\omega}{4\pi} \mathbf{p} \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (8.32)$$

要求出长波近似下的电磁场, 我们可以利用以下矢量分析的公式:

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \times [\psi \mathbf{A}] = \nabla \psi \times \mathbf{A} + \psi \nabla \times \mathbf{A}, \\ \nabla \times (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \mathbf{A}(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \mathbf{B}(\nabla \cdot \mathbf{A}) + (\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{A} - (\mathbf{A} \cdot \nabla)\mathbf{B}, \\ \nabla \cdot [\mathbf{n}f(r)] = \frac{2f}{r} + f'(r), \\ (\mathbf{A} \cdot \nabla)[\mathbf{n}f(r)] = \frac{f(r)}{r}[\mathbf{A} - \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{A})] + f'(r)\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{A}). \end{array} \right. \quad (8.33)$$

通过式 (??), 式 (8.33) 和麦克斯韦方程获得的电偶极辐射的电磁场为:⁷

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \frac{ck^2}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{e^{ikr}}{r} \left(1 - \frac{1}{ikr} \right), \\ \mathbf{E} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ k^2 (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}] \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr} \right\}, \end{aligned} \quad (8.34)$$

这个公式所代表的电磁场被称为电偶极辐射场; 相应的辐射被称为电偶极辐射。需要注意的是, 电偶极辐射场中的磁场总是与径向 $\mathbf{n} = \mathbf{x}/|\mathbf{x}|$ 垂直的, 但是电场在近场区可以有平行于 \mathbf{n} 的分量。事实上, 在近场区的长波近似 ($kr \ll 1$) 下, 电场 \mathbf{E} 趋于一个静态的偶极场。在无穷远的地方 ($kr \gg 1$), 无论电场还是磁场都体现出典型的辐射场的特性, 即它们都与径向 \mathbf{n} 垂直而且其振幅也是典型的球面波的形式:

$$\mathbf{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad \mathbf{E} = Z_0 \mathbf{H} \times \mathbf{n}, \quad (8.35)$$

其中 $Z_0 = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0}$ 为真空的波阻抗。

¶ 一个重要的物理量是辐射功率的角度分布。在某个指定方向 \mathbf{n} 的立体角 $d\Omega_{\mathbf{n}}$ 中辐射的功率可以通过 $r \rightarrow \infty$ 处的玻印廷矢量获得:

$$\frac{dP}{d\Omega_{\mathbf{n}}} = \frac{1}{2} \operatorname{Re} [r^2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{E} \times \mathbf{H}^*]_{r \rightarrow \infty}. \quad (8.36)$$

⁶ 确切地说, 辐射源的电偶极矩也是随时间谐振的, 式 (8.31) 的 \mathbf{p} 实际上是谐振源的复电偶极矩的振幅。

⁷ 这里我们选择写出磁场 \mathbf{H} 而不是 \mathbf{B} , 这样公式中就不会总出现 μ_0 的因子了。

对于电偶极辐射，我们得到：

$$\frac{dP}{d\Omega_n} = \frac{c^2 Z_0}{32\pi^2} k^4 |(\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n}|^2 = \frac{c^2 Z_0}{32\pi^2} k^4 |\mathbf{p}|^2 \sin^2 \theta. \quad (8.37)$$

其中第二个等号成立的条件是假定电偶极矩 \mathbf{p} 的不同分量之间没有位相差，而 θ 是 \mathbf{n} 与 \mathbf{p} 之间的夹角。电偶极辐射的总辐射功率可以将上式对于角度积分得到：

$$P = \frac{c^2 Z_0 k^4}{12\pi} |\mathbf{p}|^2. \quad (8.38)$$

我们看到电偶极辐射的特性是：辐射的功率与辐射的频率的 4 次方成正比；其角分布与观测点处的位置矢量与电偶极矩的夹角正弦的平方成正比。

33.2 磁偶极辐射

¶ 如果我们考虑展开式 (8.28) 中除了首项的下一项，也就是说我们分别取了 $1/|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|$ 和 $e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}$ 中的次级项，我们得到：

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \frac{\mu_0 e^{ikr}}{4\pi r} \left(\frac{1}{r} - ik \right) \int d^3 \mathbf{x}' (\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}') \mathbf{J}(\mathbf{x}'). \quad (8.39)$$

这个式子的被积函数可以分为关于 \mathbf{J} 和 \mathbf{x}' 对称和反对称的两个部分，即：

$$(\mathbf{n}_j \mathbf{x}'_j) \mathbf{J}_i = \frac{1}{2} \mathbf{n}_j (\mathbf{x}'_j \mathbf{J}_i + \mathbf{J}_j \mathbf{x}'_i) + \frac{1}{2} \mathbf{n}_j (\mathbf{x}'_j \mathbf{J}_i - \mathbf{J}_j \mathbf{x}'_i), \quad (8.40)$$

上式中的反对称的部分（等式右方的第二项）对空间积分以后显然可以用体系的磁矩 \mathbf{m} 来表达（参见第 ?? 章中体系磁矩的定义式 (6.68))。具体来说磁矩

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{x}' [\mathbf{x}' \times \mathbf{J}(\mathbf{x}')], \quad (8.41)$$

其中 $\mathbf{J}(\mathbf{x}')$ 表示电流密度 $\mathbf{J}(\mathbf{x}', t) = \mathbf{J}(\mathbf{x}') e^{-i\omega t}$ 的复振幅。所以，如果仅仅考虑反对称部分的贡献，我们可以将矢势写成：

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \frac{ik\mu_0}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{m}) \frac{e^{ikr}}{r} \left(1 - \frac{1}{ikr} \right). \quad (8.42)$$

这个矢势的表达式与电偶极辐射的磁场 \mathbf{H} 的表达式 (8.34) 十分类似。所以这时的磁场应当与电偶极辐射时的电场十分类似。我们得到磁偶极辐射的电场和磁场为：

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\frac{Z_0}{4\pi} k^2 (\mathbf{n} \times \mathbf{m}) \frac{e^{ikr}}{r} \left(1 - \frac{1}{ikr} \right), \\ \mathbf{H} &= \frac{1}{4\pi} \left\{ k^2 (\mathbf{n} \times \mathbf{m}) \times \mathbf{n} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{m}) - \mathbf{m}] \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr} \right\}, \end{aligned} \quad (8.43)$$

相应的电磁辐射称为磁偶极辐射。我们看到磁偶极辐射的公式与电偶极辐射的公式十分类似，只不过两种辐射的偏振行为是不同的。形式上讲，两种辐射的公式可以通过如下的替换相互转换： $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{m}/c$, $\mathbf{E} \rightarrow Z_0\mathbf{H}$, $Z_0\mathbf{H} \rightarrow -\mathbf{E}$ 。

由于公式上的类似性，磁偶极辐射的辐射功率的角分布与电偶极辐射完全类似：

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{Z_0 k^4}{32\pi^2} |(\mathbf{n} \times \mathbf{m}) \times \mathbf{n}|^2 = \frac{Z_0 k^4}{32\pi^2} |\mathbf{m}|^2 \sin^2 \theta . \quad (8.44)$$

其中 θ 是 $\mathbf{n} = \mathbf{x}/|\mathbf{x}|$ 与 \mathbf{m} 之间的夹角。磁偶极辐射的总辐射功率为：

$$P = \frac{Z_0 k^4}{12\pi} |\mathbf{m}|^2 . \quad (8.45)$$

33.3 电四极辐射

¶ 下面我们来讨论前面公式 (8.40) 中的对称化的一项，利用分部积分将它化为：

$$\frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x}' [(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}') \mathbf{J} + (\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}) \mathbf{x}'] = -\frac{i\omega}{2} \int d^3\mathbf{x}' \mathbf{x}' (\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}') \rho(\mathbf{x}') , \quad (8.46)$$

其中我们还利用了电荷守恒的连续方程： $\nabla \cdot \mathbf{J} = i\omega\rho$ 。

于是，公式 (8.40) 中的对称部分对于磁矢势的贡献为：

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = -\frac{\mu_0 c k^2}{8\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \left(1 - \frac{1}{ikr}\right) \int d^3\mathbf{x}' \mathbf{x}' (\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}') \rho(\mathbf{x}') . \quad (8.47)$$

得到了矢势原则上就可以得到任意一点的电磁场，只不过具体的公式有些罗嗦。如果我们仅仅考虑远场区的电磁场，那么得到的公式是比较简单的：

$$\mathbf{B} = ik\mathbf{n} \times \mathbf{A} , \quad \mathbf{E} = ikZ_0(\mathbf{n} \times \mathbf{A}) \times \mathbf{n}/\mu_0 . \quad (8.48)$$

满足这些性质的辐射场被称为电四极辐射场，相应的辐射称为电四极辐射。这种名称的原因是上面公式中的电磁场可以用辐射源的电四极矩张量表达成：⁸

$$\mathbf{H} = -\frac{ick^3}{24\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \mathbf{n} \times (\mathbf{D} \cdot \mathbf{n}) , \quad (8.49)$$

其中 \mathbf{D} 是辐射源的电四极矩张量，其表达式 (6.58) 为：

$$\mathbf{D}_{ij} = \int d^3\mathbf{x}' [3\mathbf{x}'_i \mathbf{x}'_j - (\mathbf{x}' \cdot \mathbf{x}') \delta_{ij}] \rho(\mathbf{x}') . \quad (8.50)$$

⁸注意在下列几个公式中，我们用 \mathbf{D} 来表示辐射源的电四极矩张量，应当不至于和电位移矢量混淆。由于 \mathbf{D} 是一个张量，所以 $\mathbf{D} \cdot \mathbf{n}$ 仍然是一个矢量。具体地说，它的分量为： $(\mathbf{D} \cdot \mathbf{n})_i = \mathbf{D}_{ij} \mathbf{n}_j$ 。

电四极辐射的辐射功率角分布可以写成:

$$\frac{dP}{d\Omega_n} = \frac{c^2 Z_0 k^6}{1152\pi^2} |[\mathbf{n} \times (\mathbf{D} \cdot \mathbf{n})] \times \mathbf{n}|^2 . \quad (8.51)$$

我们看到电四极辐射的角分布是比较复杂的。要得到总的功率，就必须将上式中的模方展开然后对于角度积分。对于角度的积分需要一些技巧，经过一些运算我们得到：⁹

$$P = \frac{c^2 Z_0 k^6}{1440\pi} \mathbf{D}_{ij} \mathbf{D}_{ij}^* . \quad (8.52)$$

电四极辐射的特点是它的辐射功率与辐射频率的 6 次方成正比。

对于宏观辐射体系而言，如果仅仅考虑远场区的辐射能流的话，那么电偶极辐射是领头阶的贡献；磁偶极辐射和电四极辐射的强度大致相当，与电偶极辐射比它们的场会被因子 (d/r) 或 (d/λ) 所压低，这个规则与前面讨论的展开式 (8.28) 是一致的。但是，当我们把辐射功率运用到微观的客体（比如原子）时候，这些微观客体的电偶极矩、磁偶极矩和电四极矩的起源是量子的，会呈现出不同于经典的行为。例如某些微观的原子的磁偶极辐射或电四极辐射并不一定就比其电偶极辐射更小。

34 拉摩公式与汤姆孙散射

¶ 现在我们告别宏观谐振源的辐射，再来讨论一个非相对论性的带电粒子的辐射功率及角分布。¹⁰ 带电粒子所辐射的功率只来自于公式 (8.12) 中的第二项（含有加速度的一项）。这时电场可以近似写成：

$$\mathbf{E} = \left[\frac{e \mathbf{n} \times (\mathbf{n} \times \dot{\beta})}{c R} \right]_{\text{ret}} , \quad (8.53)$$

这个辐射场所辐射的功率可以由相应的玻印廷矢量得出：

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{e^2}{4\pi c} |\mathbf{n} \times (\mathbf{n} \times \dot{\beta})|^2 = \frac{e^2}{4\pi c^3} |\dot{\mathbf{v}}|^2 \sin^2 \Theta . \quad (8.54)$$

其中 Θ 是粒子的加速度 $\dot{\mathbf{v}}$ 与单位矢量 \mathbf{n} 之间的夹角， $d\Omega$ 是 \mathbf{n} 方向的立体角元。将上式对于立体角积分，就可以得到带电粒子辐射的总功率：

$$P = \frac{2 e^2}{3 c^3} |\dot{\mathbf{v}}|^2 . \quad (8.55)$$

⁹这个公式中重复的脚标表示对其求和。

¹⁰注意，这里我们不再使用复振幅的表示，所有的物理量都是真实的物理可观测量。

这个简洁的公式被称为拉摩公式，它给出了一个做非相对论性运动的加速带电粒子所辐射的总功率。这个公式可以推广到相对论的情形。为此，我们首先注意到能量在相对论中是一个4矢量的零分量，时间也是如此。所以辐射功率实际上是一个洛伦兹不变量。再注意到拉摩公式可以表达为：

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2}{m^3 c^3} \frac{d\mathbf{p}}{dt} \cdot \frac{d\mathbf{p}}{dt},$$

因此，它的洛伦兹不变的推广显然是：

$$P = -\frac{2}{3} \frac{e^2}{m^3 c^3} \frac{dp^\mu}{d\tau} \cdot \frac{dp_\mu}{d\tau} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c} \gamma^6 [(\dot{\beta})^2 - (\beta \times \dot{\beta})^2], \quad (8.56)$$

这里 p^μ 是带电粒子的4-能量动量矢量，而 τ 是带电粒子的固有时间。上面公式中三维分量的形式被称为李纳公式，它是李纳 (Alfred-Marie Liénard) 在 1898 年首先得到的。

¶ 作为拉摩公式的一个具体应用，我们下面讨论一个自由电子对电磁波的散射问题。这类散射问题首先由 J.J. Thomson 研究因而被称为汤姆孙散射 (Thomson scattering)。当频率为 ω 的电磁波入射到一个自由电子上的时候，电磁波的电场： $\mathbf{E} = \mathbf{e}_0 E_0 e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{x} - i\omega t}$ 会使得自由电子获得加速度： $\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{e}_0 (e/m) E_0 e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{x} - i\omega t}$ 。按照公式 (8.53) 和 (8.54)，并且对于在一个周期内平均，电子向外辐射的具有偏振 \mathbf{e} 的电磁波的平均功率角分布为：

$$\left\langle \frac{dP}{d\Omega} \right\rangle = \frac{c}{8\pi} |E_0|^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 |\mathbf{e}^* \cdot \mathbf{e}_0|^2. \quad (8.57)$$

将上式除以入射的电磁波的能流，我们就得到了自由电子对于电磁波的微分散射截面：

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 |\mathbf{e}^* \cdot \mathbf{e}_0|^2. \quad (8.58)$$

为了更明确地写出这个表达式，我们选取 \mathbf{k}_0 沿着正 z 方向；散射波的波矢方向的单位矢量为 $\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ ；与 \mathbf{n} 垂直的两个独立的线偏振方向可以选为：

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_1 &= \cos \theta [\hat{\mathbf{x}} \cos \phi + \hat{\mathbf{y}} \sin \phi] - \hat{\mathbf{z}} \sin \theta \\ \mathbf{e}_2 &= -\hat{\mathbf{x}} \sin \phi + \hat{\mathbf{y}} \cos \phi \end{aligned}$$

将两种可能的偏振相加并且对初态的偏振平均，我们就得到非极化的微分散射截面：

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}. \quad (8.59)$$

这就是关于汤姆孙散射的非极化微分截面公式，称为汤姆孙公式。将它对于立体角积分就得到了总的散射截面：

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2. \quad (8.60)$$

¶ 上面关于汤姆孙散射的讨论仅仅对于低频的电磁波的散射是正确的。当电磁波的频率增加到一定程度，电磁辐射的量子效应就必须加以考虑了，对电子来说这就是著名的康普顿效应。康普顿在 1923 年发现，硬 X-射线照射到物质后的散射光频率会变得比原先入射光的小。这实际上是由于物质中的电子与入射光子发生了散射（这种散射后来自然地被称为康普顿散射），由于光子的量子性，它的部分能量和动量会传递给电子因而频率变小。康普顿还论证了，必须同时利用狭义相对论的运动学和（光子的）量子化的能量-动量表达式才能够完美地解释康普顿效应。正因为如此，康普顿效应也被视为在量子理论确立过程中起到关键作用的重大实验之一。

35 相对论性加速电荷的辐射

¶ 如果一个加速电荷的速度与光速可以比拟，它的相对论效应就不能忽略了。这时电荷辐射的总功率可以通过将拉摩公式 (8.55) 进行相对论性推广而得到，这就是李纳公式 (8.56)。所以这一节中我们将着重分析相对论性粒子辐射的角分布特性。

我们可以写出玻印廷矢量沿径向单位矢量 \mathbf{n} 的投影：

$$(\mathbf{S} \cdot \mathbf{n})_{\text{ret}} = \frac{e^2}{4\pi c} \left(\frac{1}{R^2} \left| \frac{\mathbf{n} \times [(\mathbf{n} - \beta) \times \dot{\beta}]}{(1 - \beta \cdot \mathbf{n})^3} \right|^2 \right)_{\text{ret}},$$

这个公式所表示的是位于观测点 \mathbf{x} 、在 t 时刻所观测到的辐射能流，这些能量是带电粒子在时刻 $t' = t - R(t')/c$ 所辐射的。一个更为恰当的物理量是带电粒子在一段时间内所辐射的总能量。例如，在 $t' = T_1$ 到 $t' = T_2$ 之间粒子所辐射的能量可以写成：

$$E = \int_{T_1 + R(T_1)/c}^{T_2 + R(T_2)/c} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{n})_{\text{ret}} dt = \int_{T_1}^{T_2} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{n}) \frac{dt}{dt'} dt'$$

所以我们看到，我们真正感兴趣的物理量是 $(\mathbf{S} \cdot \mathbf{n})(dt/dt')$ 。为此，我们定义粒子在单位立体角内的辐射功率：

$$\frac{dP(t')}{d\Omega} = R^2 (\mathbf{S} \cdot \mathbf{n}) \frac{dt}{dt'} = R^2 (\mathbf{S} \cdot \mathbf{n}) (1 - \beta \cdot \mathbf{n}). \quad (8.61)$$

将粒子辐射能流的公式代入，我们得到：

$$\frac{dP(t')}{d\Omega} = \frac{e^2}{4\pi c} \frac{|\mathbf{n} \times [(\mathbf{n} - \beta) \times \dot{\beta}]|^2}{(1 - \beta \cdot \mathbf{n})^5}. \quad (8.62)$$

这个公式是前一节公式 (8.54) 的相对论推广。

¶ 作为一个例子，让我们首先来考察直线加速粒子的辐射角分布。这时 β 和 $\dot{\beta}$ 沿同一方向，我们将其取为 z 方向。如果观测点位置与 z 轴的夹角用 θ 来表示，那么辐射角分布为：

$$\frac{dP(t')}{d\Omega} = \frac{e^2 v^2}{4\pi c^3} \frac{\sin^2 \theta}{(1 - \beta \cos \theta)^5}. \quad (8.63)$$

显然, 当 $\beta \sim 0$ 时, 这个公式回到公式 (8.54)。但与非相对论的情况不同的是, 随着粒子速度接近光速, 上式中分母的效应越来越显著。我们可以发现, 使得上面辐射功率达到极大值的角度 θ_{\max} 满足:

$$\cos \theta_{\max} = \frac{\sqrt{1+15\beta^2}-1}{3\beta}. \quad (8.64)$$

显然, 当 $\beta \rightarrow 1$ 时, $\theta_{\max} \rightarrow 0$, 也就是说粒子的辐射会越来越集中于向前的方向。如果将上式对角度积分, 我们就重新得到了总辐射功率的李纳公式 (8.56)。

¶ 另一个经常出现的情况是粒子做圆周运动的情形。这时 β 和 $\dot{\beta}$ 相互垂直。如果我们令 β 沿 z 方向; $\dot{\beta}$ 沿 x 方向, 那么在球坐标为 (θ, ϕ) 的观测方向上的辐射功率为:

$$\frac{dP(t')}{d\Omega} = \frac{e^2}{4\pi c^3} \frac{\dot{v}^2}{(1-\beta \cos \theta)^3} \left[1 - \frac{\sin^2 \theta \cos^2 \phi}{\gamma^2(1-\beta \cos \theta)^2} \right]. \quad (8.65)$$

这个公式虽然看上去比直线加速的情形更为复杂, 但是极端相对论性的粒子辐射仍然具有集中向前辐射的特性。如果将上式对角度积分, 我们仍然得到李纳公式 (8.56)。

¶ 加速带电粒子所辐射的功率对于加速器的设计而言是十分重要的技术信息。加速器是粒子物理学家用来研究微观粒子之间相互作用的重要实验手段。它主要是通过在电场中加速带电的粒子 (一般是正负电子、正反质子等), 使得带电粒子的能量不断提高。这些带电粒子流最后以很高的能量进行相互碰撞。从碰撞的产物中, 粒子物理学家能够获取许多关于微观粒子相互作用的重要物理信息。随着技术的发展, 粒子物理实验已经发展到相当的技术水平, 目前世界上的加速器往往需要将电子或者质子加速到接近光速的水平。¹¹按照我们这一节的讨论, 随着粒子从外电场中获取能量而被加速, 它也因为辐射电磁波而损失能量。如果一个加速器在设计运行的状态下, 粒子从外电场获得的能量与它辐射的能量大致相当了, 这时粒子就无法继续被加速了。它的能量也就趋于一个饱和值。因此, 了解带电粒子辐射的功率能够帮助我们在加速器建造之前, 事先了解加速器的电磁场设计参数从而是十分重要的。

目前正在运行或准备建造的加速器大致可以分为两类: 直线加速器和环行加速器。按照李纳公式的估计, 一个直线加速器中带电粒子的辐射功率与带电粒子的动量变化率的平方成正比:

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2}{m^2 c^3} \left(\frac{dp}{dt} \right)^2, \quad (8.66)$$

由于电子在所有粒子中具有最大的荷质比, 因此加速电子时辐射的效应最大。实际的加速器的数据显示, 即使对于电子而言, 这个辐射的功率一般远远小于电子从外场中获得的能量。因此, 在直线加速器中, 粒子辐射的影响几乎是完全可以忽略的。因此, 从节约能源的角度讲, 直线加速器无疑是最佳的。但是, 直线加速器往往受制于其他一些因素 (总的尺度、地震影响等等)。

¹¹ 例如, 位于欧洲核子中心目前正在运行的所谓大型强子对撞机 (Large Hadron Collider, LHC), 其设计的质心系能量为 14 TeV。这意味着, 在对撞时, 质子的速度已经接近光速到九位有效数字。

环行加速器中的情况就完全不同了。这时，粒子速度的方向频繁变化，但在一个周期中粒子获得的外场能量却不是很大，这时粒子会将大量的能量辐射掉。即使保持这些带电粒子匀速圆周运动，外场也必须提供大量的能量。类似于公式 (8.66)，我们得到的相应结果是：

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2}{m^2 c^3} \gamma^2 \left(\frac{d\mathbf{p}}{dt} \right)^2, \quad (8.67)$$

也就是说，对于同样的受力，做圆周运动的粒子比直线运动的粒子所辐射的功率要大一个因子 γ^2 。这个因子对于极端相对论性的粒子来说是相当可观的。

36 切伦可夫辐射

¶ 前面几节中我们简要地讨论了一个加速的带电粒子在真空中的辐射。在这一节中，我们介绍一下高速带电粒子穿过介质时出现的一种特殊的辐射——切伦可夫辐射。

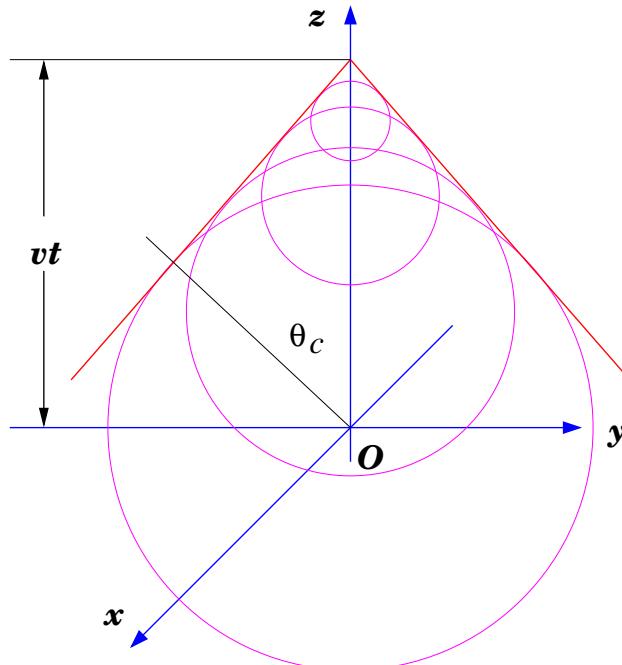


图 8.4：切伦可夫辐射的示意图。运动粒子的速度沿正 z 方向，并且其速率 $v > c/\sqrt{\epsilon}$ ，这时由两者之比构成了所谓的切伦可夫锥体中顶角的正弦。锥体外的矢势为零，锥体内的矢势可以由公式 (8.74) 给出。

如果一个高速带电粒子不是在真空中，而是在介质之中运动，那么它所产生的标势和矢势所满足的方程是：

$$\nabla^2 \Phi - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho, \quad \nabla^2 \mathbf{A} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c} \mathbf{J}. \quad (8.68)$$

我们利用傅立叶变换来求解这个方程。如果我们定义标势 Φ 的傅立叶变换为：

$$\Phi(\mathbf{x}, t) = \int \frac{d^3 \mathbf{k} d\omega}{(2\pi)^4} \Phi(\mathbf{k}, \omega) e^{-ik \cdot x},$$

以及类似的 \mathbf{A} 的傅立叶变换表达式，那么电磁势的傅立叶分量满足：

$$\left[k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \right] \Phi(\mathbf{k}, \omega) = \frac{4\pi}{\epsilon(\omega)} \rho(\mathbf{k}, \omega), \quad \left[k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \right] \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega). \quad (8.69)$$

对于一个在介质中匀速运动的粒子，它的电荷密度与电流密度可以写成：

$$\rho(\mathbf{x}, t) = e\delta(\mathbf{x} - \mathbf{v}t), \quad \mathbf{J}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{v}\rho(\mathbf{x}, t).$$

它的傅立叶变换可以直接得到：

$$\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) = 2\pi e \mathbf{v} \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}), \quad (8.70)$$

将此式代入公式 (8.69) 我们立刻得到：

$$\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{8\pi e \beta}{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega)} \delta(\omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}). \quad (8.71)$$

于是，我们可以得到介质中一个匀速运动的电荷所产生的空间矢势分布为：

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = 4\pi e \beta \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{e^{ik_3(x_3-vt)} e^{i\mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{x}_\perp}}{k_3^2 (1 - \beta^2 \epsilon(k_3 v)) + \mathbf{k}_\perp^2}, \quad (8.72)$$

其中为了方便，我们已经假定带电粒子匀速运动的方向为 z 轴的正方向，参见图 8.4。需要注意的是，如果我们的介质的介电常数明显地依赖于频率，那么上式并不能十分简洁的进行化简。但是，如果我们近似地将 ϵ 看成常数，这个积分可以积出来。我们发现，如果粒子的速度极高，高到比这种介质中的光速都大，即： $\beta\sqrt{\epsilon} > 1$ ，那么上式中的被积函数会有奇点。类似于我们前面的讨论，这时我们必须将实轴上的奇点稍稍向下移动（参见图 8.1 处的讨论）。于是，对于空间满足 $x_3 - vt > 0$ 的点，我们可以将对于 k_3 的积分围道从上半平面围合，积分的结果等于零。

以粒子的运动轨迹为轴我们可以构造一个锥体（参见图 8.4），这个锥体的轴正好是粒子运动的方向；锥体的顶点就是粒子所在的位置，而它所辐射的电磁波的波矢方向与粒子运动方向的夹角为：

$$\theta_C = \cos^{-1} \frac{c}{v\sqrt{\epsilon}}, \quad (8.73)$$

由于粒子的速度高于介质中的光速 $c/\sqrt{\epsilon}$ ，因此上式有一个实数解。这个锥体就被称为切伦可夫锥。事实上可以证明，电磁势对于切伦可夫锥外部的所有点都等于零。对于锥体内部，通过具体的计算我们得到：¹²

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \frac{2e\beta}{\sqrt{(x_3 - vt)^2 - (\beta^2 \epsilon - 1)\mathbf{x}_\perp^2}}. \quad (8.74)$$

¹² 公式 (8.74) 只是切伦可夫辐射的一个近似描述。事实上如果我们用它计算磁场，我们会发现它在切伦可夫锥面上具有 δ -函数的发散。这个发散实际上是由于我们假定 ϵ 是常数造成的。考虑到 ϵ 的频率依赖就可以抹平这个发散。

粒子的这种辐射被称为切伦可夫辐射。切伦可夫辐射是一种典型的激波。事实上，它的行为（例如会形成激波锥体等）相当类似于空气中超声速时产生的激波。切伦可夫辐射在粒子探测器中有着广泛的应用，它多数情形下被用来确定粒子的速度。因为一旦形成切伦可夫辐射，它出射的角度与粒子的速度有着十分简单的关系，是粒子探测器中不错的速度选择装置。

37 辐射阻尼

¶ 通过前面几节的讨论我们已经看到，只要带电粒子做变速运动，它就会辐射电磁波。由于电磁辐射的存在，带电粒子会损失能量和动量，尽管它可能同时还从外加电磁场中获得能量和动量。到目前为止，我们并没有考虑带电粒子的辐射对于带电粒子本身运动的影响。也就是说，在讨论一个带电粒子在电磁场中的运动时，我们仅仅考虑了它在外加电磁场中的运动，没有考虑带电粒子的辐射场对带电粒子的影响（自作用）。带电粒子由于自身的辐射对自身运动的影响就被称为辐射阻尼。这一节中，我们就将简要地讨论这个在经典电动力学范畴中实际上不可能完美解决的问题。

首先对辐射阻尼发生的时间尺度做一个半定量的估计是必要的。为此我们考虑一个非相对论性的带电粒子的运动，它对外的辐射功率由第 34 节中的拉摩公式 (8.55) 给出。现在考虑一个特征的时间尺度 τ ，由于带电粒子做加速运动，因此在这个时间尺度内它获得的动能的大小约为： $\Delta E_K \sim m(a\tau)^2$ ，其中 a 为该带电粒子的加速度。同样在这个时间尺度内带电粒子辐射掉的能量就是拉摩功率乘以时间 τ 。因此，如果粒子通过外场获得的动能与它辐射的能量相当，辐射阻尼的效应就必须考虑。因此我们得到：

$$m(a\tau)^2 \sim \frac{2}{3} \frac{e^2 a^2}{c^3} \tau,$$

于是我们发现这个特征的时间尺度为：

$$\tau = \frac{2}{3} \frac{e^2}{mc^3}. \quad (8.75)$$

显然，如果我们考虑的问题的时间尺度 $T \gg \tau$ ，那么带电粒子从外场获得的能量将远大于辐射掉的能量，因此这时我们可以完全忽略掉辐射阻尼的效应。也就是说，只有使得带电粒子加速的外场的特征时间尺度接近或者小于 τ 的时候，我们才需要考虑被加速带电粒子的辐射阻尼效应。

按照上面辐射阻尼特征时间的表达式，我们通常遇到的粒子中电子具有最长的特征时间。如果我们将电子的质量和电荷带入，我们发现电子的特征时间为 $\tau \sim 6.26 \times 10^{-24}$ s；与此相应的特征尺度为（即将特征时间乘以光速）： 10^{-13} cm，这大概就是原子核的尺度（也就是电子的经典半径的尺度）。

¶ 上面关于能量的定性分析可以进一步给出辐射阻尼力的表达式。为此我们将带电粒子的运动方程写为：

$$m\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{F}_{\text{ext}} + \mathbf{F}_{\text{rad}}, \quad (8.76)$$

其中 \mathbf{F}_{ext} 和 \mathbf{F}_{rad} 分别是由于外电磁场和辐射阻尼所产生的力。我们要求辐射阻尼力在某个时间间隔 $[t_1, t_2]$ 内对粒子做的功正好等于粒子辐射出去的能量：

$$\int_{t_1}^{t_2} \mathbf{F}_{\text{rad}} \cdot \mathbf{v} dt = - \int_{t_1}^{t_2} \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \dot{\mathbf{v}} \cdot \ddot{\mathbf{v}} dt , \quad (8.77)$$

其中我们运用了辐射功率的拉摩公式 (8.55)。将上式分部积分我们发现可以做如下的选择：

$$\mathbf{F}_{\text{rad}} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{\mathbf{v}} = m\tau \ddot{\mathbf{v}} . \quad (8.78)$$

这就是我们得到的辐射阻尼力的表达式。因此，考虑到辐射阻尼力的情况下，一个带电粒子在外场中的运动方程可以表达为：

$$m(\dot{\mathbf{v}} - \tau \ddot{\mathbf{v}}) = \mathbf{F}_{\text{ext}} . \quad (8.79)$$

这个十分古怪的经典运动方程一般被称为亚伯拉罕-洛伦兹方程。方程中明显地包含了粒子的加速度 $\ddot{\mathbf{v}}$ ，而这一点在牛顿力学的框架中是不许可的。一个具体的体现就是，这个方程一般存在着所谓的发散解 (runaway solutions)。大家可以很容易验证，即使对于无外力的情形，方程仍然存在着随着时间指数增加的解，它们一般被称为发散解。¹³ 当然，历史上存在着处理掉这些发散解的尝试，但是这将使得运动方程十分复杂。我们这里采取的方法就是将非物理的发散解直接扔掉，因为这里整个的讨论仅仅在辐射阻尼是一个小修正的情形下才是有意义的。



本章对于加速的带电粒子以及宏观谐振系统的电磁辐射给出了一个初步的介绍。



¹³这些发散解的引入实际上说明积分形式的方程 (8.77) 与微分形式的方程 (8.78) 并不严格等价。我们中间曾经进行分部积分。可以证明，对于发散解来说，分部积分中边界上的项不是可以扔掉的。

第二部
量子物理部分
统计物理与量子力学

第九章

热力学基本规律的简介

本章提要

- 热力学基本概念 (38)、热力学过程和功 (39)
- 热力学第一定律、第二定律和熵 (40)
- 热力学基本微分方程与单元均匀系热力学性质 (41)
- 相变与化学反应的热力学 (42)

本

章起我们将开始介绍人类研究热现象的两种相辅相成的理论方法：一种是以连续的、宏观的观测为基础的热力学方法；另一种则是基于原子论的统计物理方法。追根溯源，上述两种方法都有其古老的本源，前者源于古老的元素说而后者则源于原子论。到了十九世纪，上述两种方法都得到了长足的进展并且在 19 世纪末和 20 世纪出合二为一，形成了热力学统计物理这门独特的学问，它可以从宏观和微观这两个独立且互补的侧面出发，研究同一物理对象的热性质。另一方面，由于热现象相关的研究方法跨越了宏观和微观的尺度，微观粒子的量子特性也在这些对比研究之中凸显出来。人们通过对比上述两种研究方法对同一对象的异同，逐渐发现原先在宏观尺度所熟知的经典物理规律——更明确地说就是本讲义第一部分介绍的关于经典的粒子或经典电磁场的物理规律——并不都适用于微观尺度的粒子；这方面研究的积累最终导致了二十世纪初量子物理研究的开启以及量子力学的诞生。尽管关于量子理论的诞生还有很多其他的物理起源，但不可否认的是，关于热现象相关物理的研究在其中起到了关键性的作用。

人们一直在探索热现象背后的本质。也就是说，究竟什么是热？对该问题的认识大致遵从两条主线：一个是假定宏观体系是由连续的介质构成的，热现象则是由一些神秘的特殊介质（比如热质、燃素等等）引起的；另一条路线就是假定宏观物体实际上是由大量的微观颗粒构成的，而宏观的性质是这些微观颗粒运动的某种平均效果。这方面工作的先驱是 Daniel Bernoulli 在 1738 年关于流体力学的研究，这也构成了统计物理的萌芽。但微观粒

子为基础的理论一直被视为一个旁支，并不是研究热现象的主流。到了热力学高度发展的十九世纪末，甚至诞生了唯能论这种彻底否定微观粒子学说的理论流派。一直到 1905 年爱因斯坦关于布朗运动的论文发表以及佩兰的实验验证之后，社会主流认识才逐渐接受了物质是由原子/分子构成的这一学说。

在本书关于热力学统计物理问题的处理中，我们将采取与历史发展刚好相反的方式，即以原子/分子假说为出发点，并适当结合热力学的宏观理论来阐明热力学统计物理的基本概念和规律。这样的方法在逻辑上可以更顺利地与量子力学部分（第十三章）的处理相结合，尽管在历史上并非如此。在本章之中，我们将首先回顾一下热力学方面的基本规律；从下一章起，我们将建立统计系综理论；随后我们将简要讨论统计系综理论的若干应用，特别是那些在量子理论的建立过程中起了重要作用的应用。

38 热力学体系及平衡态的描写

本讲义中讨论的热力学体系（或简称为体系或系统）是指一个由大量微观粒子构成的宏观系统，在没有外界影响的条件下，若体系内各部分的宏观性质在长时间内不发生变化，我们称体系处于平衡态。热力学系统的平衡态一般可以用一些宏观（经典）的变数来加以描述。这些变数一般包括：几何变数（长度、面积、体积、形变等），力学变数（力、压强、胁强等），电磁变数（电场强度、电极化强度、磁场强度、磁化强度等），化学变数（各个组元的浓度、各个相的物质的摩尔数、化学势等）等。我们统称这些变数为热力学体系的态变量（state variables）。描述一个热力学体系的所有态变量组成的参数空间称为该热力学体系的状态空间，或简称态空间。态空间中的任意一个点都对应于该热力学体系的一个平衡态。需要注意的一点是，热力学体系的态空间中的每一个点都与热力学体系的一个平衡态一一对应。没有达到平衡态的热力学体系原则上并不能用态空间中的任何点来表示。

已达到平衡的热力学体系中物理及化学性质均匀的一个宏观部分称为一个相。系统也可以按照相的多少分为单相系，即仅有一个相的系统（例如液态的水）和复相系，即具有多个相的系统（例如冰水混合物）。系统还可以按照其化学组元的多少来划分：分为单元系，即仅含有一种化学组元的系统（例如化学纯的水）和多元系，即具有多个化学组元的系统（例如原油中分子量相差巨大的各种有机分子组元的混合物）。实际的系统当然可以是单元/多元同时又是单相/复相的系统，比如完全均匀混合的空气就是多元单相系，钢铁等合金则是多元复相系。

¶ 热力学体系处于平衡态需要满足一些所谓的平衡条件。这些条件一般包括：热平衡条件，力学平衡条件，相平衡条件，化学平衡条件等等。热平衡条件确定了温度这一物理量的存在。这个事实在公理化热力学框架中被神圣化，：

定律 0 （热力学第零定律）若体系 A 与体系 B 处于热平衡，体系 B 与体系 C 处于热平衡，那么体系 A 必定与体系 C 处于热平衡。

热平衡的这种传递性说明处在热平衡的体系具有某种共同的物理量，这一点直观上是很容易理解的。从这一事实出发，可以证明相互处于热平衡的体系具有一个共同的物理量，

称之为温度。每一个体系的温度是该体系其他态变量的函数，也就是说温度 θ ,¹ 以及体系的其他态变量 x_1, x_2, \dots, x_n 满足一个函数关系：

物态方程

$$F(\theta, x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 . \quad (9.1)$$

这个关系被称为该热力学体系的状态方程，或物态方程。我们所了解的理想气体的状态方程，范德瓦尔斯 (Van der Waals) 气体状态方程，铁磁体的居里-外斯 (Curie-Weiss) 定律等，都是热力学体系状态方程的例子。

热力学体系的态变量的函数称为态函数。一个态函数只依赖于系统所处的状态而不依赖于系统如何到达该状态的过程。所以热力学第零定律实际上是从宏观上说明了温度这一态函数以及状态方程的存在性。从微观上讲，温度实际上是构成热力学体系的微观粒子的热运动剧烈程度的体现。

在热力学范畴内状态方程只能靠实验获得。以常见的 PVT 系统为例，² 可以通过测量膨胀系数 α 、压强系数 β 和压缩系数 κ 来决定状态方程。这三个系数的定义是：³

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p , \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V , \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T . \quad (9.2)$$

这三个系数不是独立的。利用偏导数的基本性质容易证明：

$$\alpha = \kappa \beta p . \quad (9.3)$$

所以只要知道了其中任意两个，第三个就完全确定了。从实验上讲，压强系数 β 比较难于测量，原因是在温度改变了以后，实验上很不容易保持体积不变。一般都采用测量膨胀系数 α 和压缩系数 κ 的方法，再通过积分确定物态方程。在统计物理的范畴内，状态方程可以通过具体设定的微观模型，然后利用统计物理的方法得到（参见第 50 节）。

39 热力学过程和功

¶ 过程是热力学系统的状态随时间的改变。如果一个过程进行的无限缓慢，以至于在过程的每一时刻系统都（近似）处于平衡态，这样的一个过程称为准静态过程 (Quasi-static process)。准静态过程在平衡态热力学的论述中起着非常重要的作用。它既可以是某个具体过程的近似，也可以是为了理论上的方便所引入的一种工具。由于在准静态过程中系统始终处于平衡态，因此一个准静态过程可以用热力学系统状态空间中的一条曲线来描写。例如大家熟悉的理想气体的等温过程就可以用 PV 图中的一条双曲线描写等。

¹ 本书将使用 θ 来标记一般温标下的温度，用 T 来表示绝对热力学温标（或理想气体温标）下的温度。

² 所谓 PVT 系统是指一个热力学体系，它的状态完全由它的压强 p ，体积 V 和温度 T 来描写。典型的例子是流体以及各向同性的固体。

³ 这里我们运用了热力学中标准的符号：偏微商的右下角的角标标志哪一个物理量保持不变。

热力学过程还可以按照其是否可以反向进行而分为可逆过程和不可逆过程。一般来说，一个准静态过程进行得是如此缓慢，系统在过程中的每一个时刻都处于平衡状态。所以，如果准静态过程之中的每一个时刻都不存在耗散（例如摩擦或其他导致熵增的因素之影响，或该影响可以忽略），那么这个准静态过程是可以完全反向进行的。反向进行的结果是系统以及和系统保持接触的外界都完全回到它们初始的状态，就好像该过程完全没有发生过一样。由于实际的热力学过程中的耗散总是存在的（熵增加原理），因此严格的可逆过程是不存在的。在热力学的讨论中会利用这种抽象存在的过程来定义许多重要的物理量。

准静态过程的重要之处在于：在一个无穷小的准静态过程中，外界对系统所做的微功（元功） dW 可以用系统的态变量 Y 以及与 Y 共轭的态变量 y 的微分来表达： $dW = Y dy$ 。通常来说 Y 是一个强度量而 y 是一个广延量。特别要注意的是，我们用了符号 d （而不是 dt ）来表示一个微小的准静态过程中的微功是要强调这个物理量与该微小的准静态过程有关。它不是一个与过程无关的量。例如，理想气体在一个微小的等温过程和一个微小的等压过程中的微功就是不同的。而与过程无关的微分量一定是系统的某个态函数的全微分，这个我们用符号 d 来表示，例如体积的变化 dV ，温度的变化 dT 等等。在准静态过程的微功 $dW = Y dy$ 中的 Y 称为广义力而与之共轭的变量 y 则称为广义位移。这可以视为分析力学中广义坐标概念的又一次拓展。

我们将会利用下列热力学体系在无穷小准静态过程中的微功表达式：

- **流体的膨胀压缩功：**设流体的压强为 p ，体积变化为 dV ，则外界对流体所做的微功为：

$$dW = -pdV . \quad (9.4)$$

- **磁性介质中的功：**⁴当体积为 V 的区域中均匀的磁感应强度 \mathbf{B} 有一变化 $d\mathbf{B}$ 时，磁场 \mathbf{H} 所做的微功为：

$$dW = \frac{V}{4\pi} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} . \quad (9.5)$$

- **电介质中的功：**当电感应强度 \mathbf{D} 有一变化 $d\mathbf{D}$ 时，电场 \mathbf{E} 所做的微功为：

$$dW = \frac{V}{4\pi} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} . \quad (9.6)$$

⁴我们将使用高斯单位制。关于国际单位制与高斯制之间的转换，参见第 15.2 小节的讨论。此外如果空间的磁场或电场不是均匀的，则电磁场微功的表达式中应当将因子 V 换成相应表达式对空间的积分，见本讲义第 20 节的讨论。

- **二维表面扩张收缩功：**当一个二维表面的面积 A 发生一个微小变化 dA 时，外界对表面所做的微功为：

$$dW = \sigma dA , \quad (9.7)$$

其中 σ 为该表面的表面张力系数。

¶ 推而广之，一个普遍的无穷小准静态过程中外界对体系所做的微功的形式为：

$$dW = \sum_{i=1}^r Y_i dy_i , \quad (9.8)$$

其中 y_i 称为该系统的热力学广义坐标而 Y_i 则称为相应的广义力，正整数 r 被称为该热力学体系的自由度。

40 热力学第一定律、第二定律和熵

¶ 热力学第一定律其实就是能量守恒定律。它指出能量可以通过某些方式（比如做功或传热）从一种形式转换到另一种形式，但在转换的过程中能量的总量不变。历史上，人们曾幻想建造一种不需要任何动力便可不断地自动做功的机器，这种机器被称为第一类永动机。这些努力最终都以失败而告终。原因就在于它违反了自然界的最基本规律。热力学第一定律的另一种表述形式为：

定律 1（热力学第一定律） 能量不会凭空产生或消灭，它可以通过做功或传热的方式等量地加以改变。第一类永动机是不可能造成的。

自 1775 年起，巴黎科学院宣布不再接受关于永动机的发明。这标志着当时学术界已经清楚地认识到这些尝试是徒劳的。

¶ 热力学第一定律实际上确定了热力学系统的一个态函数—内能—的存在。热量则是由内能的变化及功的差所确定。⁵在体系经历的任何一个无限小过程中，

热力学第一定律

$$dU = dQ + dW , \quad (9.9)$$

⁵这个定义是 Carathéodory 首先提出的，其目的是从根本上摆脱热质说的影响。舍弃热质说之后该如何定义热量这个概念呢？Carathéodory 提出可以首先定义绝热过程：如果一个体系在一个过程中内能的改变只是由于机械的、电磁的、化学的因素的改变引起的，就称为绝热过程。那么，一个非绝热过程就是体系的内能改变不仅仅是由于机械的、电磁的、化学的因素改变引起的。体系内能的变化量与上述机械的、电磁的、化学等因素的改变对体系所做的功的差就被定义为体系所吸收的热量。

其中 dW 为该无限小过程中外界对体系所做的微功, dQ 为该过程中体系所吸收的(微)热量, dU 为体系内能的变化。当该过程是准静态过程时, dW 可以用第 39 节的公式计算。内能 U 是温度 θ , 以及其他态变量的函数。

¶ 热容量⁶的定义是指热力学体系在某一特定过程中(因此它的数值与过程有关)升高单位温度时所吸收的热量:

$$C_y = \lim_{\Delta\theta \rightarrow 0} \frac{\Delta Q_y}{\Delta\theta}, \quad (9.10)$$

其中 ΔQ_y 是体系保持某一参量 y (例如压强、体积、磁场、电场等等)不变, 而温度改变 $\Delta\theta$ 时系统所吸收的微热量。最常用的是定容(体积不变)热容量和定压(压强不变)热容量。对于一个简单的 PVT 系统, 当体积不变时, 外界所做功为零(假定体系没有其他类型的功的贡献), $\Delta U = \Delta Q_V$, 所以定容热容量 C_V 可以写为:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V, \quad (9.11)$$

当压强不变时, 由于外界所做功为 $-p\Delta V$, 所以定压热容量 C_p 可以表达为:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial \theta} \right)_p, \quad (9.12)$$

其中函数 H 称为系统的焓(enthalpy), 它的定义为:

$$H \equiv U + pV. \quad (9.13)$$

显然焓与内能一样也是体系的态函数, 在定压过程中 $\Delta H = \Delta Q_p$ 。

40.1 理想气体及其卡诺循环

¶ 对于理想气体的定义, 我们暂时有两条要求: (1) 理想气体的内能只是温度的函数而与体积无关; (2) 理想气体的状态方程为:

$$pV = nRT, \quad (9.14)$$

其中 p , V 和 T 分别为理想气体的压强, 体积和(理想气体温标下的)温度。 R 称为理想气体常数, n 为摩尔数。这两个要求中的第一条又被称为焦耳定律, 是焦耳在 1854 年实验中发现和总结出来的。容易证明, 理想气体的热容量也只是温度的函数。比如理想气体的定容热容量为:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V = \frac{dU}{d\theta}. \quad (9.15)$$

对于定压热容量, 利用状态方程, 我们有:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial \theta} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_p + nR. \quad (9.16)$$

⁶热容量(heat capacity)这个名称显然还带有浓厚的热质说的色彩。

利用偏微分换元公式：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p , \quad (9.17)$$

注意到对理想气体，上式中的第二项为零，于是我们得到：

$$C_p - C_V = nR . \quad (9.18)$$

这说明理想气体的定压和定容热容量的差是一个常数。但需要指出的是，理想气体的热容量本身在很宽的温度范围内并不是常数，只有在较小的温度范围之内才近似可以看成常数。一个经常使用的是理想气体的定压热容量与定容热容量之比：

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} , \quad (9.19)$$

与理想气体的热容量类似， $\gamma > 1$ 在很宽的温度范围内也是温度的函数。但如果考虑的温度范围不是很大，它可以近似视为常数。在这个前提假设下，理想气体的绝热过程的方程满足：

$$pV^\gamma = \text{常数} , \quad (9.20)$$

利用这个结论和理想气体物态方程可以获得理想气体的卡诺循环的效率。

卡诺循环由一个热机工作于两个恒温热源之间的两个等温和两个绝热过程组成，参见示意图 9.1。计算表明，以理想气体为工作物质的卡诺热机的效率由下式给出：

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} . \quad (9.21)$$

这说明循环的效率只依赖于高温热源和低温热源的温度（这里取了理想气体温标）。⁷ 这个结论实际上是更为一般的卡诺定理的特例：利用下小节介绍的热力学第二定律可以证明热机效率与工作物质无关。

这里顺便提及气体的热容量相关的一些历史事实。拉普拉斯 (Laplace) 是第一个提出可以用测量声速来测量 γ 的数值的人。他从牛顿的声速公式 $c_s^2 = dp/d\rho$ 出发认为：

$$c_s^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S , \quad (9.22)$$

其中 p 是气体的压强而 ρ 是气体的密度，偏微商的下标 S 代表绝热。拉普拉斯认为，在声波的传播中，气体的膨胀和压缩进行的足够快，所以可以近似认为是绝热的。这是对于原先牛顿公式唯一的改动，牛顿以前的公式中压强对于密度的微商是在等温的情形下来计算的。如果上面的偏导数改在绝热的情形下来计算，简单的推导指出：

$$c_s^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = -v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = \gamma \frac{p}{\rho} , \quad (9.23)$$

⁷ 如果理想气体的热容量对温度的依赖不可忽略时（这是 γ 也是温度的函数），这个结论仍然是成立的。

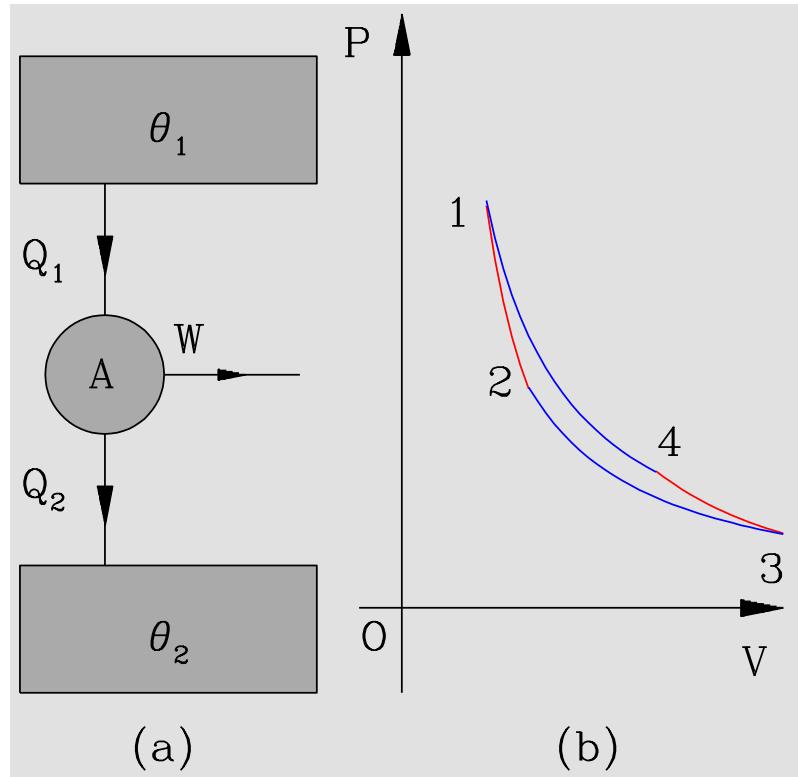


图 9.1: (a) 一个卡诺 (Carnot) 热机的示意图, 它工作于两个恒温热源之间; (b) 卡诺循环在 PV 图上的表示, 它由两条等温线 (蓝色) 和两条绝热线 (红色) 围合而成。

其中 $v = 1/\rho$ 是比容, 即单位质量的体积。这个结果比起牛顿的声速 $c_s^2 = (dp/d\rho)_T$ 刚好多了一个因子 γ 。因此, 测量声速 c_s^2 就可以知道 γ 的数值。拉普拉斯的计算结果与通过量热学实验测量的 γ 的数值吻合得很好。这在当时被认为是热质说的成功范例而广泛炫耀。等到了麦克斯韦和玻尔兹曼的年代, 按照他们提出的经典统计物理的结论, 对于以双原子分子为主的空气而言, $\gamma \approx 5/3$ 。但是, 这个结论对真实的空气只是在很窄的温度范围内大致成立。如果温度变化范围一大, 就不符合了。这也是困扰我们前面曾经提及的麦克斯韦和玻尔兹曼等人的经典问题之一。现在我们知道, 这个结论与实验的差别主要源于分子的量子特性, 而这并不是经典的统计物理可以解释的。

40.2 热力学第二定律和熵

¶ 如果把一个高温物体与一个低温物体接触, 经过一段时间二者会达到热平衡。常识告诉我们: 这个过程也具有不可逆性。也就是说, 如果不施加外部的影响, 热是不会自动地从一个温度较低物体流向另一个温度较高的物体的。这些事实说明, 制造所谓第二类永动机的尝试也将是徒劳的。所谓第二类永动机是指, 从单一的大热源吸热而把它完全转化为功的机器。这使人们逐渐认识到: 冥冥之中, 一定是有某个新的物理规律在起作用。这个规律实际上就是热力学第二定律。最先提出热力学第二定律的是普鲁士物理学家克劳

修斯 (Rudolph Clausius) 和英国物理学家开尔文 (Lord Kelvin, 原名 William Thomson)。热力学第二定律实际上是确定了体系的一个新的态函数—熵。

定律 2 热力学第二定律:

- 克劳修斯 (Clausius) 表述: 不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化
- 开尔文 (Kelvin) 表述: 不可能从单一热源吸热把它变为有用功而不产生其他影响, 即第二类永动机是不可能的

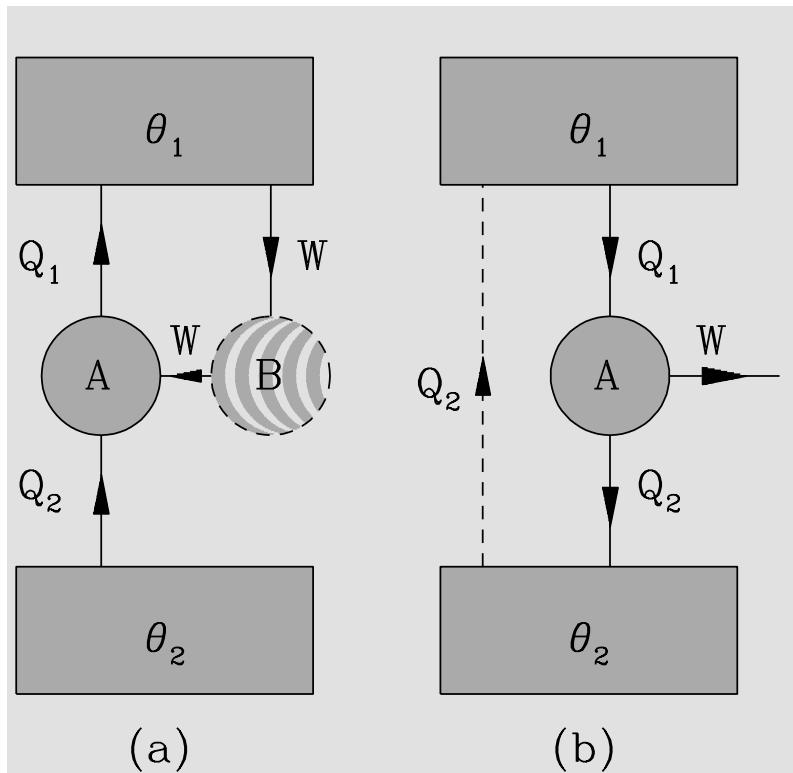


图 9.2: 证明热力学第二定律的开尔文表述与克劳修斯表述等价逻辑上等价。

热力学第二定律的上述两种表述在逻辑上是完全等价的。要证明这一点, 可以参照图 9.2 所示。在图 9.2 的 (a) 中, 我们假定热力学第二定律的开尔文表述不正确, 也就是说我们可以制造某个热机 (在图中我们把这个假想的热机记为 B), 它可从某单一热源 θ_1 吸热 W 并将其完全变成有用功。于是, 我们可以利用这部分功来带动另一个可逆卡诺热机 A 逆行, 使得 A 从另一个低温热源 $\theta_2 < \theta_1$ 吸热 Q_2 而向热源 θ_1 放热 Q_1 。这样一来, 两个热机联合作用的结果是热量 Q_2 从低温热源被吸收并传递给高温热源 θ_1 并且没有引起外界的其它变化, 这直接与热力学第二定律的克劳修斯表述矛盾。

在图 9.2 的 (b) 中, 我们假定热力学第二定律的克劳修斯表述不正确, 也就是说我们有某种方法使得热量 Q_2 可以从低温热源 θ_2 传递到高温热源 θ_1 而不引起其它变化。我们

可以取一个可逆卡诺热机，让它工作于高温热源 θ_1 和低温热源 θ_2 之间，并且在低温热源处正好放出热量 Q_2 。于是，两个热机联合作用的结果是，我们从单一热源 θ_1 吸收了热量 $Q_1 - Q_2 = W$ 并把它完全转化成有用功且没有产生其它影响，这直接与热力学第二定律的开尔文表述矛盾。

这样我们就证明了热力学第二定律的克劳修斯表述和开尔文表述在逻辑上是完全等价的。

40.3 卡诺定理和绝对热力学温标

¶ 1824 年，卡诺基于热质说和热力学第一定律证明了卡诺定理。十九世纪中叶，经过克劳修斯和开尔文的研究，他们发现若要彻底摆脱热质说，需要一个独立于热力学第一定律之外的定律，这就是前面讨论的热力学第二定律，由热力学第一定律和热力学第二定律就可以推理出卡诺定理：

定理 9.1 (Carnot, 1824) 所有工作于两个恒温热源之间的热机，以可逆热机的效率为最大，并且所有可逆热机的效率都相等，它只与两个恒温热源的温度有关，与工作物质无关。

要证明这个定理，我们可以采用类似于前面的反证法。设想有高温热源 θ_1 和低温热源 θ_2 。我们取两个卡诺热机 A 和 B ，其中 A 是可逆卡诺热机。这两个热机分别从高温热源吸热 Q_{1A} 和 Q_{1B} 而在低温热源放热 Q_{2A} 和 Q_{2B} 。它们的效率分别为：

$$\eta_A = \frac{W_A}{Q_{1A}} = 1 - \frac{Q_{2A}}{Q_{1A}}, \quad \eta_B = \frac{W_B}{Q_{1B}} = 1 - \frac{Q_{2B}}{Q_{1B}}. \quad (9.24)$$

我们现在要证明 $\eta_A \geq \eta_B$ 。

假定卡诺定理不对，即 $\eta_A < \eta_B$ ，为了方便起见，我们假设 $Q_{1A} = Q_{1B}$ 。由此可知 $W_B > W_A$ 。于是我们可以利用热机 B 输出的功来推动热机 A 来进行逆向循环。由于热机 A 是可逆热机，它逆向循环必定从低温热源吸收热量 Q_{2A} 而在高温热源处放出热量 $Q_{1A} = Q_{1B}$ 。同时，由于 $W_B > W_A$ ，所以热机 B 除了推动热机 A 逆向循环以外，还可以净向外界输出功 $W_B - W_A > 0$ 。于是，两个热机联合作用的结果是，我们实现了从单一热源 θ_2 吸收热量并把它完全变成有用功，同时没有带来其它变化，这与热力学第二定律的开尔文表述矛盾。因此，必定有 $\eta_A \geq \eta_B$ 。显然如果热机 B 也是可逆的，我们可以类似地证明 $\eta_B \geq \eta_A$ 。所以，所有可逆热机的效率必定相等，并且效率只与两个热源的温度有关，与工作物质无关。这样就证明了卡诺定理。

利用卡诺定理，我们可以定义所谓的绝对热力学温标。假定一个可逆热机工作于两个热源之间，它们的温度在某一指定温标内分别为 θ_1 和 θ_2 ，按照卡诺定理有，

$$\frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2), \quad (9.25)$$

其中 Q_1 和 Q_2 分别为从高温热源吸收的热及向低温热源放出的热。现在考虑另一个可逆热机，它工作于一个温度为 θ_3 的高温热源及 θ_1 之间。它从 θ_3 的高温热源吸收热 Q_3 而向热源 θ_1 放出热 Q_1 。按照卡诺定理，我们又有：

$$\frac{Q_1}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_1) , \quad (9.26)$$

现在将两个热机联合工作，其净效果等效于一个单一的热机，它工作于高温热源 θ_3 和低温热源 θ_2 之间，在 θ_3 的高温热源吸收热 Q_3 并在 θ_2 的低温热源放出热 Q_2 。于是，卡诺定理再次告诉我们，

$$\frac{Q_2}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_2) . \quad (9.27)$$

从上述三式中，我们可以推得下列函数等式：

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_3, \theta_2)}{F(\theta_3, \theta_1)} . \quad (9.28)$$

由 θ_3 的任意性可知，上式只有在函数 F 取下列形式时方能成立：

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)} . \quad (9.29)$$

这个事实的证明我们留作本章后的习题。于是卡诺定理指出可逆热机的效率中：

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)} . \quad (9.30)$$

现在我们可以定义新的温标 T ，称为绝对热力学温标，或开尔文 (Kelvin) 温标，又简称为绝对温标。它与上面的函数 $f(\theta)$ 直接成比例。于是，可逆热机的卡诺定理可以用绝对热力学温标改写成：

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} , \quad (9.31)$$

其中 T_1 和 T_2 分别为高温热源和低温热源的绝对热力学温度。注意，上面的定义中并没有把绝对热力学温标完全确定，因为我们只要求 T 与 $f(\theta)$ 成比例，而比例系数还没有确定。此时如果选定水的三相点的绝对热力学温度为 $273.15K$ ，那么绝对热力学温标就完全确定了。将这里卡诺定理的结论与上节的理想气体的卡诺循环的结论进行比较，我们发现绝对热力学温标与理想气体温标是完全一致的。

40.4 克劳修斯不等式和熵

¶ 前面关于卡诺定理的讨论中我们得到了重要的关系： $Q_2/Q_1 = T_2/T_1$ 。从高温热源吸热 Q_1 并向低温热源放热 Q_2 的可逆过程满足

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{(-Q_2)}{T_2} = 0 . \quad (9.32)$$

约定系统从某个热源 T 传递的热量记为 Q : 如果 $Q > 0$ 就意味着吸收热量, 如果 $Q < 0$ 就意味着放出热量。这样 $(-Q_2)$ 就是低温热源向系统传递的热量。这样的约定的好处是, 我们可以讨论系统与多个热源接触的情形。于是, 我们可以将卡诺定理的结果推广到系统经历的任意一个循环过程, 这就是著名的克劳修斯 (Clausius) 不等式。

定理 9.2 (Clausius, 1854) 热力学系统经历任意一个循环过程, 它与一系列热源 T 接触并获得热量 dQ , 那么我们有

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 , \quad (9.33)$$

其中等号仅对可逆循环过程成立。

这个定理的一个简略的证明方法是意识到任意一个可逆循环过程都可以用许多微小的可逆卡诺循环来逼近。以 PVT 系统为例, 在 PV 图上所有不同的等温线不会相交, 同样所有不同的绝热线也不会相交, 但等温线与绝热线之间会相交。事实上卡诺循环就是由两个等温线和两个绝热线围合构成。因此, 在 PV 图上所有不同的绝热线集合与所有不同的等温线将 PV 图的二维平面无限稠密地织构起来, 使得该平面上的任意的一个可逆循环过程 (一条闭合曲线) 都可以用一系列微小的可逆卡诺循环来进行替代。⁸ 对于其中的每一个微小的可逆卡诺微循环来说, 克劳修斯表达式的等式是成立的。如果考虑的循环过程本身是一个不可逆过程, 那么它本身就不能用 PV 图上的闭合曲线表述。这时候我们只能够用许多不可逆的卡诺热机来近似逼近这个过程。根据卡诺定理, 这个不可逆热机的效率必定小于相应的可逆热机, 这最终导致整个循环过程的不等号成立。

¶ 当一个循环过程是可逆的时候, 克劳修斯不等式告诉我们该过程中 dQ/T 的环积分为零。这意味着如果我们在积分路径上选取任意两个点 P 和 P_0 , 并将其中一段 (例如从 P 到 P_0 的一段) 积分反向, 由 $\oint dQ/T = 0$ 可知下面的积分与路径的无关, 据此可以定义一个新的态函数—熵 (Entropie):

$$S - S_0 = \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dQ}{T} = \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dU - dW}{T} . \quad (9.34)$$

其微分表达是:

热力学第二定律

$$TdS = dQ = dU - dW . \quad (9.35)$$

注意, 虽然这里熵是通过一个可逆过程来定义的, 但是它是与过程无关的态函数。从数学上讲, 态函数熵的存在说明: 虽然 $dQ = dU - dW$ 并不是一个全微分, 但是乘上一个积分因子 $1/T$ 之后就变成了态函数熵的全微分 dS 。熵是一个热力学体系的几个最基本的热力学态函数之一。

⁸特别注意到想 PV 图上相邻的两个微小卡诺循环过程的共有边界上的积分方向刚好相反抵消。

40.5 熵增加原理

¶ 根据前面关于熵的讨论，我们可以得到一个非常著名的原理—熵增加原理：

定理 9.3 当体系由一个平衡态经绝热过程到达另一个平衡态时，体系的熵永不减少。如果过程是可逆的，它的熵不变；如果过程是不可逆的，它的熵增加。

熵增加原理的证明是十分简单的。假定体系在任意一个微小的过程可以是可逆的或不可逆的中吸收的热量为 dQ ，温度为 T ；我们将初态与终态间用另一个可逆的准静态过程连接起来，在可逆准静态过程中吸收的热量为 $dQ_{r.p.}$ 。按照克劳修斯不等式有：

$$\frac{dQ}{T} - \frac{dQ_{r.p.}}{T} \leq 0 . \quad (9.36)$$

但是根据熵的定义，在可逆准静态过程中 $dQ_{r.p.} = TdS$ ，于是我们得到：

$$dQ \leq TdS , \quad (9.37)$$

其中等号对应于可逆过程而不等号对应于不可逆过程。所以若该过程是绝热的， $dQ = 0$ ，我们得到 $dS \geq 0$ ，此即熵增加原理。

需要指出的是，实际上有许多理由相信熵增加原理的应用范围远远比我们这里所讲的要宽泛。它在非平衡态统计中将起十分重要的作用。因此，我们可以认为它是自然界中与热力学第二定律等价的一个基本原理。

例题 9.1 理想气体的绝热自由膨胀过程。

【解】 在这个过程中，理想气体的体积从 V_1 绝热自由膨胀到 V_2 ，我们来计算这个过程中的熵的改变。由于理想气体的内能没有改变（绝热所以 $Q = 0$ ，自由膨胀所以 $W = 0$ ，因此 $\Delta U = 0$ ）。因理想气体的内能只是温度的函数，所以在此过程中理想气体的温度也不会改变。利用理想气体的熵的表达式（??），我们得到：

$$\Delta S \equiv S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} . \quad (9.38)$$

由于 $V_2 > V_1$ ，所以在绝热过程中熵的改变大于零，与熵增加原理一致。 \bowtie

41 热力学基本微分方程和均匀系的热力学关系

¶ 考虑热力学体系所经历的一个微小的准静态过程，热力学第一定律和热力学第二定律结合可以写成：

热力学基本微分方程

$$dU = dQ + dW = TdS + \sum_{i=1}^r Y_i dy_i , \quad (9.39)$$

其中 dU 是体系内能的微分改变, T 为体系的绝对温度, dS 为体系的熵的微分改变, dW 为外界对体系所做的功。在准静态过程中, 它可以用体系的态变量(广义力和广义位移)表示。这就是热力学中最核心、最重要的方程, 它被称为热力学基本微分方程, 它是平衡态热力学的基础。

¶ 下面我们利用上面建立的热力学基本微分方程讨论最简单的单元单相系(均匀系)的热力学关系。首先讨论由两个独立参数描写的简单 PVT 流体系统。这时外界对体系的功只有膨胀压缩功, 按照热力学基本微分方程:

$$dU = TdS - pdV . \quad (9.40)$$

这个方程可以看成是内能以熵和体积为独立变数 $((S, V))$ 时的标准微分表达式。因为内能是态函数, 所以 dU 是一个全微分。这意味着我们有,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V . \quad (9.41)$$

这种类型的关系称为麦克斯韦 (Maxwell) 关系, 或简称麦氏关系。它体现了一个多元态函数的全微分所应满足的数学性质。

有时有必要把热力学基本微分方程用其他独立参数表达。如果其他变量恰好是热力学基本微分方程中变量的共轭变量, 这可以通过勒让德变换 (Legendre transform) 加以实现。⁹比如说, 如果想用 (S, p) 做独立变数, 我们有:

$$d(U + pV) \equiv dH = TdS + Vdp , \quad H = U + pV , \quad (9.42)$$

其中 $H = U + pV$ 为体系的焓。类似地, 我们还可以利用勒让德变换, 将热力学基本微分方程换成以 (T, V) 或 (T, p) 为独立变数的微分方程:

$$\begin{aligned} d(U - TS) &\equiv dF = -SdT - pdV , \quad F \equiv U - TS , \\ d(U + pV - TS) &\equiv dG = -SdT + Vdp , \quad G \equiv U - TS + pV . \end{aligned} \quad (9.43)$$

式 (9.43) 中引入了另外两个态函数: 体系的亥姆霍兹自由能 (Helmholtz free energy) F 和体系的吉布斯函数或吉布斯自由能 (Gibbs free energy) G 。¹⁰ 内能经过勒让德变换得到的热力学函数被统称为热力学势。对 PVT 系统, 有两个独立变量的热力学势为:

$$U(S, V) , \quad H(S, p) , \quad F(T, V) , \quad G(T, p) . \quad (9.44)$$

⁹熟悉分析力学的读者应当记得: 当我们从一个力学体系的拉各朗日量变换到哈密顿量时, 采用的就是勒让德变换。

¹⁰自由能 (free energy) 的名称源于下列事实: 考虑一个等温过程, 很容易证明在等温过程中, 体系所能对外做的最大功等于体系自由能 (而不是内能) 的减少。因此称之为自由能以区别于内能, 因为内能中有一部分不能完全变成功输出, 而自由能的减少量可以完全变成功输出。类似地, 可以证明在等温等压过程中, 体系所能对外做的最大非体积膨胀功等于体系吉布斯函数 (又称为吉布斯自由能) 的减少。

由于热力学势全都是态函数，由 H, F, G 又可以得到一组麦克斯韦关系：

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p , \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T , \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T . \end{array} \right. \quad (9.45)$$

麦克斯韦关系的重要意义在于，它能够把一些不容易测量的偏微商与一些可以直接测量的偏微商（与物态方程和热容量联系着的偏微商）联系起来。

¶ 如果要在内能 U 的微分方程中也以 (T, V) （而不是其天然的 (S, V) ）为独立变数，就必须把熵的微分表达式 $dS = (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV$ 代入式 (9.40)：

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV . \quad (9.46)$$

由式 (9.46) 可以得到实验容易测量的定容热容量的表达式：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V , \quad (9.47)$$

和内能在温度固定时对体积的偏微商表达式，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p , \quad (9.48)$$

其中在得到这个式子时，我们利用了式 (9.45) 中的第二个 Maxwell 关系。运用理想气体状态方程，根据式 (9.48)，立刻发现对理想气体而言 $(\partial U / \partial V)_T = 0$ ，即理想气体的内能只是温度的函数。这印证了我们前面（见第 ?? 节开头的讨论）提到的事实：在认定理想气体温标与热力学温标等同的前提下，定义理想气体只需要理想气体状态方程就足够了，满足理想气体状态方程的体系的内能必定只是温度的函数。

¶ 类似将焓 H 改为以 (T, p) 为独立变数，我们可以得到：

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p . \quad (9.49)$$

另外，将 $S(T, V)$ 更换独立变数为 $S(T, V(T, p))$ ，利用偏微分的换元公式：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p , \quad (9.50)$$

根据式 (9.47), (9.49) 和 (9.50) 可以证明热力学体系的定压热容量与定容热容量之差满足:

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p , \quad (9.51)$$

其中利用了式 (9.45) 中的第二个麦克斯韦关系。式 (9.51) 把定压和定容热容量的差与物态方程联系了起来, 因此可以用膨胀系数 α 和压缩系数 κ 来等价地表达 $C_p - C_V$:

$$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa} . \quad (9.52)$$

由于上式等号右边的物理量总是大或等于零的,¹¹ 因此我们发现 C_p 总是不小于 C_V 的。对理想气体而言, 我们得到了大家熟知的关系: $C_p - C_V = nR$ 。

¶ 对单元均匀系而言, 每摩尔的吉布斯函数称为化学势 (chemical potential) μ :

$$G(T, p) \equiv n\mu(T, p) , \quad (9.53)$$

其中 n 为摩尔数。¹² 这是一个在讨论体系的相变和化学反应中起重要的物理量, 我们在下节会进一步讨论。

例题 9.2 理想气体的热力学函数

【解】 为简单起见, 我们考虑一摩尔的理想气体。由于理想气体的内能 $U = U(T)$ 只是温度的函数, 一摩尔的理想气体的熵 s 可以通过下列等价的方法求出:

$$s = \int c_V \frac{dT}{T} + R \ln V + s_0 , \quad (9.54)$$

$$s = \int c_p \frac{dT}{T} - R \ln p + s_0 . \quad (9.55)$$

其中 s_0 为理想气体的熵常数, 而 c_p 和 c_V 为一摩尔理想气体的定压热容量和定容热容量, 它们都只是温度的函数。如果温度变化范围不大, 以至于它们可以近似的用常数来替代, 那么上式中的积分可以积出。类似地, 理想气体的焓也可以积分求出:

$$h = \int c_p dT + h_0 , \quad (9.56)$$

其中 h_0 为理想气体的焓常数。有了焓和熵, 其他热力学函数都可以由此导出。特别值得给出的是一摩尔的吉布斯函数 (或化学势):

$$\mu(T, p) = h - Ts = RT(\phi(T) + \ln p) , \quad (9.57)$$

其中对理想气体而言, 函数 $\phi(T)$ 只是温度的函数, 它的表达式为:

$$\begin{aligned} \phi(T) &= \frac{1}{RT} \int c_p dT - \frac{1}{R} \int c_p \frac{dT}{T} + \frac{h_0}{RT} - \frac{s_0}{R} \\ &= - \int \frac{dT}{RT^2} \int c_p(T') dT' + \frac{h_0}{RT} - \frac{s_0}{R} . \end{aligned} \quad (9.58)$$

¹¹ 在下一章中我们会看到, 压缩系数 κ 是大或等于零的, 这是平衡的稳定性的要求, 见第 ?? 节。

¹² 注意, 这个关系只对单元系成立。对于多元系来说各个组元的化学势见第 42.3 节。

其中 h_0 和 s_0 为理想气体的焓常数及熵常数。在推导上面公式的第二个式子时，我们利用了分部积分公式。注意，吉布斯函数中可以含有一个不确定的温度的线性函数，这起源于熵中不确定的熵常数。这个理想气体的化学势公式我们在以后讨论混合理想气体和化学反应中还会多次用到。 \bowtie

例题 9.3 范氏气体的热力学函数

【解】：对于一摩尔的范氏气体，其状态方程为：

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT . \quad (9.59)$$

其中常数 a 和 b 分别代表了气体分子之间有效的吸引以及分子固有体积（有效排斥）的效应（见第 ?? 节中对于范氏气体的统计物理讨论）。根据它的状态方程我们有：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b} = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T , \quad (9.60)$$

其中参考了麦克斯韦关系 [式 (9.45)] 第二式。按照热力学公式 (9.48) 可得：

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2} . \quad (9.61)$$

因此，我们可以将上述两式分别积分得到：

$$\begin{aligned} u &= \int c_V dT - \frac{a}{v} + u_0 \\ s &= s_0 + \int \frac{c_V}{T} dT + R \ln(v - b) , \end{aligned} \quad (9.62)$$

其中我们利用了范氏气体的定容热容量 $c_V(T)$ 与体积无关的事实。¹³ \bowtie

例题 9.4 表面体系的热力学函数

【解】：一个二维表面系统的自由能的微分表达式是：

$$dF = -SdT + \sigma dA , \quad (9.63)$$

其中 A 是表面系统的面积； $\sigma = \sigma(T)$ 是该表面系统的表面张力系数，实验表明它只是温度的函数。于是我们得到：

$$\sigma(T) = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T . \quad (9.64)$$

将此式积分便得到表面系统的亥姆霍兹自由能：

$$F(A, T) = \sigma(T)A . \quad (9.65)$$

注意在积分过程中没有额外的积分常数，因为当面积趋于零时，表面系统的自由能必定趋于零。这个式子同时说明，所谓表面张力 σ 实际上就是单位面积的自由能。同样的，我们可以得到熵和内能 $U = F + TS$ ：

$$S = -A \frac{d\sigma}{dT} , \quad U = A(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT}) . \quad (9.66)$$

因此，只要在实验上测定函数 $\sigma(T)$ ，就可以完全确定表面系统的热力学函数。 \bowtie

¹³ 读者可以利用麦氏关系以及范氏气体的状态方程来证明这一点。

42 相变及多元系的热力学

本节中，我们简要介绍一下关于相变和化学反应的热力学理论，这涉及多元和复相系。

42.1 平衡判据与单元复相系的相平衡条件

热力学体系的平衡是一种热动平衡。熵增加原理告诉我们，当一个封闭体系经绝热过程到达热动平衡时，体系的熵永不减少，即平衡态时系统的熵达到极大值。因此，我们有如下的熵判据：

熵判据：一个封闭体系在其内能和总体积不变时，对于各种可能的虚变动来说，平衡态的熵最大。

在其他一些情况下，我们还会用到如下的自由能判据和吉布斯函数判据。这些平衡判据都可以通过熵判据推导出来。

上述判据中提到的虚变动是指描述系统的某些态变量的与约束条件兼容的假想变动，这个概念是分析力学中虚位移概念的推广。为了区别一个虚变动和真实的变动，我们用符号 δ 来标记某个热力学量的无穷小虚变动，亦称为变分，以区别于 d 或 dt 所代表的体系热力学量在一个真实过程中的无穷小微分。

在数学上，熵判据可以表达为：在固定的内能和体积时，体系熵的一级变分为零（这称为平衡条件）而二级变分小于零（这称为稳定条件）。由于有了约束条件，我们一般需要研究在一定约束条件下（例如熵判据中的固定内能和体积）的函数极值问题。这在数学上这可以通过拉格朗日乘子（Lagrange multiplier）法得到。具体地说，如果在 m 个附加条件 $\phi_\nu(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$ 下（其中 $\nu = 1, 2, \dots, m$ ）我们要求函数 $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 的极值，我们可以通过引入 m 个拉格朗日乘子 λ_ν ，并且求函数：

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \sum_{\nu=1}^m \lambda_\nu \phi_\nu(x_1, x_2, \dots, x_n) , \quad (9.67)$$

取极值得到。我们将用 $\bar{\delta}f$ 和 $\bar{\delta}^2 f$ 来表示上述函数（即加上了拉格朗日乘子的函数）的一级和二级变分，以区别于原来函数的变分。对于没有引入拉格朗日乘子的函数的一级和二级变分，我们分别用 δf 和 $\delta^2 f$ 来表示。

我们首先简单推导一个单元开系的热力学基本微分方程，开系指的是开放的均匀系统，它所含的物质质量可以发生变化（例如水，可以汽化成水蒸气），即摩尔数 n 是可变的。对于一个摩尔的该物质，它的热力学基本微分方程：

$$du = Tds - pdv , \quad (9.68)$$

其中 u ， s 和 v 分别为一摩尔该物质的内能、熵和体积。那么对于 n 摩尔的该物质：

$$\begin{aligned} dU &\equiv d(nu) = udn + ndu = udn + n(Tds - pdv) \\ &= (u - Ts + pv)dn + Td(sn) - pd(nv) \\ &= TdS - pdV + \mu dn , \end{aligned} \quad (9.69)$$

其中 $S = ns$ 和 $V = nv$, 而 $\mu = u - Ts + pv$ 为一摩尔该物质的吉布斯函数(吉布斯自由能), 即化学势。我们后面的讨论会揭示(第 42.4 节), 两相化学势的高低决定了热力学系统中化学反应和相变的进行方向。一个开放的单元均匀系的热力学基本微分方程为:

$$dU = TdS - pdV + \mu dn , \quad (9.70)$$

我们还可以写出对式 (9.70) 中的内能 U 进行多次勒让德变换从而得到其他相应的特性函数。例如, 针对温度 T 、体积 V 可控的开系, 可以定义巨势: $J = F - \mu n = F - G = -pV$ 作为温度 T , 体积 V , 化学势 μ 的函数。读者不难验证:

$$dJ = -SdT - pdV - nd\mu . \quad (9.71)$$

在统计物理部分我们会看到, 巨势与巨配分函数有着十分紧密的联系。

¶ 本小节中我们利用平衡的熵判据来推导单元系中各相达到平衡的平衡条件。一般的平衡条件可以分为三类: 热平衡条件、力学平衡条件、相和化学平衡条件。对于一个单元系, 没有化学平衡的问题。因此, 我们将研究其热、力学和相的平衡条件。

我们假设单元系的几个相 α 构成一个闭合系统, 其总内能、总体积、总摩尔数

$$U = \sum_{\alpha} n_{\alpha} u_{\alpha} , \quad V = \sum_{\alpha} n_{\alpha} v_{\alpha} , \quad n = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \quad (9.72)$$

是固定的。于是, 利用拉格朗日乘子法, 考虑到熵判据的约束条件, 我们得到熵的一级变为零的条件:

$$\bar{\delta}S \equiv \delta S - \frac{1}{T} \delta U - \frac{p}{T} \delta V + \frac{\mu}{T} \delta n = 0 , \quad (9.73)$$

其中 $(-1/T)$ 、 $(-p/T)$ 和 (μ/T) 是引入的三个拉格朗日乘子, 分别对应于约束条件 $\delta U = 0$, $\delta V = 0$ 和 $\delta n = 0$ 。现在我们再针对一摩尔 α 相, 根据式 (9.68):

$$\delta s_{\alpha} = \frac{\delta u_{\alpha}}{T_{\alpha}} + \frac{p_{\alpha}}{T_{\alpha}} \delta v_{\alpha} , \quad (9.74)$$

其中 T_{α} 和 p_{α} 分别为相 α 的温度和压强, 这其实就是 α 相中一摩尔物质的热力学基本微分方程, 只不过微分换成了变分。也就是说, 我们假设对于每一个相 α 来说, 它的基本热力学量的变分仍然满足热力学基本微分方程。将式 (9.72) 和 (9.74) 代入式 (9.73), 就得到了体系总的熵 $S = \sum_{\alpha} n_{\alpha} s_{\alpha}$ 加拉格朗日乘子后的一级变分:

$$\begin{aligned} \bar{\delta}S &= \sum_{\alpha} n_{\alpha} \left(\frac{1}{T_{\alpha}} - \frac{1}{T} \right) \delta u_{\alpha} + \sum_{\alpha} n_{\alpha} \left(\frac{p_{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{p}{T} \right) \delta v_{\alpha} \\ &+ \sum_{\alpha} \left(s_{\alpha} - \frac{u_{\alpha}}{T} - \frac{p v_{\alpha}}{T} + \frac{\mu}{T} \right) \delta n_{\alpha} . \end{aligned} \quad (9.75)$$

由于引入了拉格朗日乘子 δu_α 、 δv_α 和 δn_α 现在可以看成独立的变量。于是，在达到平衡时的熵判据 ($\bar{\delta}S = 0$) 就给出复相平衡条件：

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T} = 0 , \\ \frac{p_\alpha}{T_\alpha} - \frac{p}{T} = 0 , \\ s_\alpha - \frac{u_\alpha}{T} - \frac{pv_\alpha}{T} + \frac{\mu}{T} = 0 . \end{array} \right. \quad (9.76)$$

上式中第一个条件为热平衡条件，它指出在复相平衡时，各相的温度相等；第二个条件是力学平衡条件，它指出平衡时各项的压强相等；第三个条件是相平衡条件，它指出相平衡时，共存各相的化学势相等。复相平衡条件可统一写成：

$$T_\alpha = T , \quad p_\alpha = p , \quad \mu_\alpha = \mu . \quad (9.77)$$

如果上述平衡条件不能满足，那么体系会发生相应的真实的变动（而不再是虚变动），这个真实变动的方向是使体系的总熵的变化大于零。具体来说，

- 如果热平衡条件不满足，那么体系会向 $\sum_\alpha n_\alpha (\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T}) \Delta u_\alpha > 0$ 的方向变动。也就是说，如果某一个 $T_\alpha > T = T_{\beta \neq \alpha}$ ，与之相应的 $\Delta u_\alpha < 0$ ，即能量会从温度较高的相 α 传向其他相。
- 如果力学平衡条件没有满足，那么体系会向 $\sum_\alpha n_\alpha (\frac{p_\alpha}{T_\alpha} - \frac{p}{T}) \Delta v_\alpha > 0$ 的方向变动。也就是说，如果某个相的压强较大： $p_\alpha > p = p_{\beta \neq \alpha}$ ，与之相应的 $\Delta v_\alpha > 0$ ，即该相的体积会膨胀。
- 如果化学平衡条件没有满足，那么体系会向 $\sum_\alpha (-\frac{\mu_\alpha}{T_\alpha} + \frac{\mu}{T}) \Delta n_\alpha > 0$ 的方向变动。也就是说，如果某个相的化学势较高： $\mu_\alpha > \mu = \mu_{\beta \neq \alpha}$ ，与之相应的 $\Delta n_\alpha < 0$ ，即该相的摩尔数会减少。也就是说，物质会从化学势较高的相经过相变到化学势较低的相，就像水往低处流一样。这也就是化学势这个名称的由来。

42.2 相图和克拉珀龙方程

¶ 当一个 PVT 系统的两相达到平衡时，温度和压强满足一定的关系，这个关系确立了 (T, p) 平面上的一条曲线，它把 (T, p) 平面分成两个区域，分别对应于两相，这样的图称为相图，见图 9.3。我们日常见到的物质的相可以分为气相（或称非凝聚相）和凝聚相，凝聚相又包括液相和固相，其中液相又可以称为软凝聚相。

气相只能有一个相，固相一般可以有多个相存在，它们往往对应于不同的晶格结构或对称性。液相通常情况下也只有一个相，但有些特殊的物质可以有多个液相（比如液氮、液晶）。我们在图 9.3 中示意性地画出了一个典型的相图，图中的三条曲线将图上的二维平面分为三个区域，分别对应于固相、液相和气相。

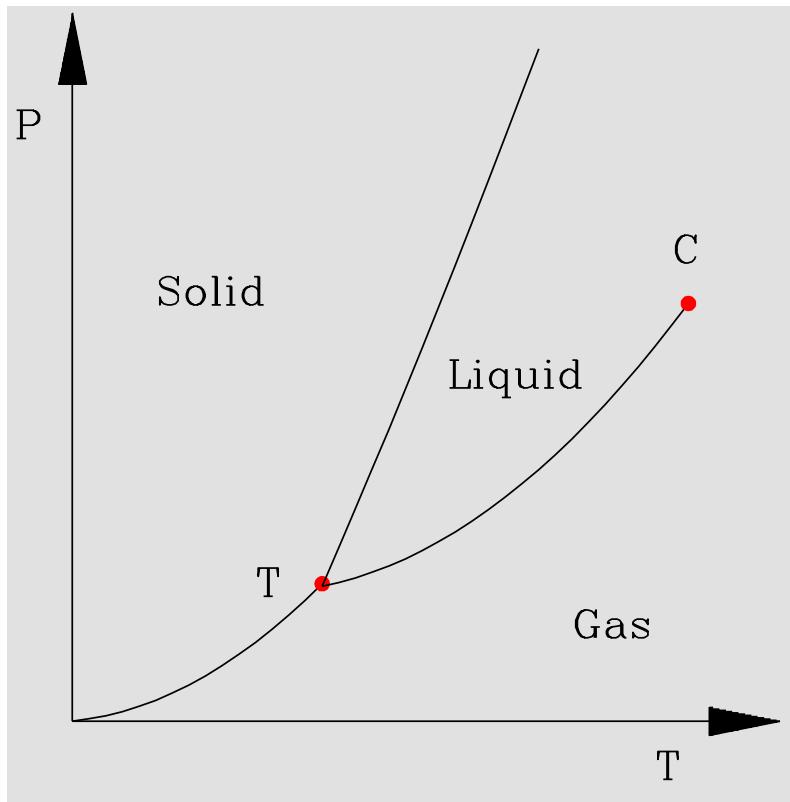


图 9.3: 一个典型的相图, 由固相、液相和气相组成。

¶ 当两相 (我们把他们分别记为 α 相和 β 相) 达到平衡时, 根据平衡条件我们有:

$$T_\alpha = T_\beta = T, \quad p_\alpha = p_\beta = p, \quad \mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p). \quad (9.78)$$

原则上讲, 上式完全确定了两相平衡时的温度与压强的关系。但是由于化学势作为温度和压强的函数关系一般在理论上不容易得到, 多数情况下相变曲线还是由实验给出。利用热力学理论, 可以对相变曲线的斜率做出预言, 这就是著名的克拉珀龙 (Clapeyron) 方程。假定 (T, p) 和 $(T + dT, p + dp)$ 为相变曲线上临近的两个点, 我们有:

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta. \quad (9.79)$$

对于两相分别利用热力学关系:

$$d\mu = -sdT + vdp, \quad (9.80)$$

其中 s 和 v 分别为体系的摩尔熵和摩尔体积。将式 (9.80) 代入式 (9.79), 我们得到:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} = \frac{\lambda}{T(v_\beta - v_\alpha)}, \quad (9.81)$$

其中 $\lambda = T(s_\beta - s_\alpha)$ 为相变潜热。这就是所谓的克拉珀龙方程。它是克拉珀龙首先得到的，只是他当时是从错误的热质说出发得到的。克劳修斯首先运用正确的热力学理论导出了这个方程，因此也被称为克拉珀龙-克劳修斯方程。

¶ 在克拉珀龙方程 [式 (9.81)] 中，我们引入了相变潜热：

$$\lambda \equiv T(s_\beta - s_\alpha) = h_\beta - h_\alpha . \quad (9.82)$$

它标志了一摩尔物质从 α 相变化到 β 相时所需要吸收的热量。焓 $h_\alpha = \mu_\alpha + Ts_\alpha$ ，对于一级相变，两相的化学势 μ 相等，而熵一般并不相等，所以一般说来相变潜热不等于零，¹⁴同时两相的摩尔体积一般也不同。¹⁵也就是说，体系在发生相变时，它的熵和体积会有一个跃变，这样的相变被称为一级相变。如果注意到每摩尔的吉布斯函数（即化学势）在相变时是连续的 [式 (9.78)]，熵和体积是吉布斯函数的一阶导数，因此一级相变是吉布斯函数 μ 连续而它的一阶导数不连续的相变。

在一级相变的相变曲线上，可能存在这样的点，称为临界点。当相变曲线上的点趋于这个点时，一级相变的熵和体积跃变会逐渐趋于零，相应的相变潜热和摩尔体积跃变也趋于零。在图 9.3 中我们示意性地显示了这样一个点 C ，它是一级相变的终点。这里系统将经过一个所谓的高级相变。按照厄任费斯脱 (P. Ehrenfest) 的分类，吉布斯函数及其一阶导数都连续，但吉布斯函数的二阶导数不连续的相变称为二级相变；吉布斯函数及其一、二阶导数都连续，但吉布斯函数的三阶导数不连续的相变称为三级相变，以此类推。目前，实验上已经发现许多二级相变，但实际上它们与厄任费斯脱的定义并不是十分吻合。因为在多数已经发现的二级相变中，吉布斯函数的二阶导数实际上在相变点附近是发散的。

42.3 多元均匀系的热力学基本方程

本节我们讨论多元均匀系（即有多个化学组元但只有一个均匀相的体系）的热力学性质。我们假定系统由 k 个组元构成。系统的状态除了温度 T 、压强 p 以外，还必须引入各个组元的摩尔数 n_1, n_2, \dots, n_k 做为表征其平衡态的参量。为了简化讨论，我们暂时假定各个组元之间不会发生化学反应，从而各个组元的摩尔数都是常数。

一个多元均匀系（即多元单相系）的三个最基本的热力学函数可以取为体积、内能和熵，它们可以表达为温度、压强和各个组元摩尔数的函数：

$$\begin{cases} V = V(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) , \\ U = U(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) , \\ S = S(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) . \end{cases}$$

¹⁴从微观角度来说，体系的熵是它混乱度的体现。一般来说，固体的混乱度小于液体和气体，所以固体的摩尔熵也低于液体和气体。所以，由固体相变为液体要吸收热量（熔解热）。由固体相变到气体时也要吸收热量（升华热）。液体的熵虽较固体大，但仍然小于气体，所以液体转变到气体时，也要吸收热量（汽化热）。

¹⁵固体和液体的摩尔体积总是小于气体，而固体的摩尔体积通常也小于液体（也有例外，比如冰的摩尔体积大于水）。由固体、液体相变为气体时体积要膨胀。所以固体-气体和液体-气体的两相的分界线的斜率总是正的。固体-液体的两相分界线的斜率通常也是正的。

式(9.83)中第一行公式就是系统的物态方程；这三个热力学函数 V, U, S 都是所谓广延量，即如果保持系统的温度和压强不变时，使系统的各个组元的摩尔数都变为原来的 λ 倍时，系统的体积、内能和熵也变为原来的 λ 倍：

$$\begin{cases} V(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda V(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) , \\ U(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda U(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) , \\ S(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda S(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) . \end{cases} \quad (9.83)$$

与广延量相对应的是所谓强度量，例如温度、压强等等。从数学上，广延量的性质说明 V, U, S 是各个组元摩尔数的一次齐次函数。应用齐次函数的欧拉(Euler)定理可得：

$$\begin{cases} V = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} , \\ U = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} , \\ S = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} , \end{cases} \quad (9.84)$$

其中偏导数 $(\partial V / \partial n_i)_{T, p, n_j}$ 中的下标 n_j 代表除了 n_i 以外的所有其他的摩尔数 n_j 保持不变，其中 $j \neq i$ 。我们定义 V, U, S 的偏摩尔物理量：

$$\begin{cases} v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} , \\ u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} , \\ s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} , \end{cases} \quad (9.85)$$

它们分别称为第 i 个组元的偏摩尔体积、偏摩尔内能和偏摩尔熵。于是广延量体积、内能和熵可以写成：

$$V = \sum_{i=1}^k n_i v_i , \quad U = \sum_{i=1}^k n_i u_i , \quad S = \sum_{i=1}^k n_i s_i , \quad (9.86)$$

由于吉布斯自由能 G 也是广延量，我们同时也有：

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i , \quad (9.87)$$

其中 μ_i 是第 i 个组元的偏摩尔吉布斯函数：

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} , \quad j \neq i. \quad (9.88)$$

它也称为第 $i = 1, 2, \dots, k$ 个组元的化学势。这就是多元系中不同组元的化学势的基本定义。容易验证，对于一个单元系而言，化学势其实就是一摩尔物质的吉布斯自由能，这与我们前面第 ?? 节中的定义 (9.53) 是完全一致的。需要注意的是，一个多元系中第 i 个组元的化学势 μ_i 与化学纯的该物质的化学势之间一般并不相同。

¶ 对吉布斯函数 $G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$ 取全微分，我们得到：

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i . \quad (9.89)$$

类似地，对于内能我们有：

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i . \quad (9.90)$$

这就是多元均匀系的热力学基本微分方程。对吉布斯函数 [式 (9.87)] 求微分并与式 (9.89) 比较，我们得到：

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 , \quad (9.91)$$

即 $k+2$ 个强度量并不是完全独立的，它们之间有一个关系，这个关系一般称为吉布斯关系或者吉布斯-杜海姆 (Gibbs-Duhem) 关系。

42.4 多元系的复相平衡及相律

¶ 我们现在利用 ?? 节中引入的吉布斯函数判据来讨论多元系的复相平衡。为了简单起见，我们假设多元系的 k 个组元之间不发生化学反应，并且每一个组元可以有两个相，记为 α 相和 β 相。我们假设第 i 个组元在 α 相和 β 相中的摩尔数发生的虚变动分别为 δn_i^α 和 δn_i^β 。于是每个组元总的摩尔数不变要求：

$$\delta n_i^\alpha + \delta n_i^\beta = 0 , \quad (i = 1, 2, \dots, k) . \quad (9.92)$$

在温度和压强保持固定时，两相的吉布斯函数的虚变化为：

$$\delta G^\alpha = \sum_{i=1}^k \mu_i^\alpha \delta n_i^\alpha , \quad \delta G^\beta = \sum_{i=1}^k \mu_i^\beta \delta n_i^\beta . \quad (9.93)$$

于是总的吉布斯函数的虚变动为 (考虑到约束条件 (9.92))：

$$\delta G = \delta G^\alpha + \delta G^\beta = \sum_{i=1}^k (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta n_i^\alpha . \quad (9.94)$$

吉布斯函数判据告诉我们，平衡态的吉布斯函数最小。于是 (T, p) 一定时的平衡条件为：

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta , \quad (i = 1, 2, \dots, k) , \quad (9.95)$$

也就是说，两相中各个组元的化学势必须分别相等。

¶ 利用这个结果，我们来推导著名的相律。假设多元复相系有 k 个相互无化学反应的组元，每个组元可以有 ϕ 个相。相律是要计算这样的系统中可以独立改变的强度量的个数，这个数目被称为多元复相系的自由度数，记为 f 。我们引入各个组元的相对浓度：

$$x_i^\alpha = n_i^\alpha / n^\alpha , \quad (9.96)$$

其中 n^α 为 α 相中各个组元的总摩尔数。很显然 x_i^α 满足约束条件：

$$\sum_{i=1}^k x_i^\alpha = 1 , \quad (\alpha = 1, 2, \dots, \phi) . \quad (9.97)$$

也就是说，每一个相 ($\alpha = 1, \dots, \phi$) 由 $(k+1)$ 个强度量描述：

$$T^\alpha , \quad p^\alpha , \quad x_i^\alpha \quad (i = 1, \dots, k-1) . \quad (9.98)$$

因为多元复相系由 ϕ 个相，这总共有 $\phi(k+1)$ 个强度量变数。这些变数之间还必须满足热平衡条件、力学平衡条件和相平衡条件。热平衡条件是各个相的温度相等：

$$T^1 = T^2 = \dots = T^\phi . \quad (9.99)$$

力学平衡条件是各个相的压强相等：

$$p^1 = p^2 = \dots = p^\phi . \quad (9.100)$$

相平衡条件是每一个组元的化学势在各相中相等：

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\phi , \quad (i = 1, 2, \dots, k) . \quad (9.101)$$

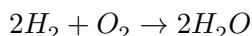
热平衡条件、力学平衡条件和相平衡条件共有 $(k+2)(\phi-1)$ 个方程（或者说约束条件），因此当多元复相系达到平衡时，它的独立的强度量的个数，即自由度数 f 为：

$$f = (k+1)\phi - (k+2)(\phi-1) = k+2-\phi . \quad (9.102)$$

这就是著名的吉布斯相律。由相律可以证明，一个单元系 ($k=1$) 共存相的个数最大是 3。所以在水的三相点，系统的自由度数目为零，也就是说系统所有的强度量具有完全确定的值。这就是为什么三相点可以作为一个标准点来校准压强、温度。

42.5 化学反应

¶ 对于任何一个化学反应，我们都可以把反应物移到生成物的一边并且改变化学反应式前系数的符号。例如我们可以把化学反应：



写成如下的等式：

$$2H_2O - 2H_2 - O_2 = 0 \ . \quad (9.103)$$

一般地讲，任何一个化学反应总可以写成：

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \ , \quad (9.104)$$

其中 ν_i 为化学反应方程式的系数（一个有理数）。按照我们的约定：生成物的系数为正，反应物的系数为负，各个 A_i 是不同的化学符号。当化学反应进行时，各个组元的摩尔数的变化一定都按特定的比例进行，这称为道尔顿定律：

$$\Delta n_i = \nu_i \Delta n \ . \quad (9.105)$$

显然当多元共同的摩尔比例系数 $\Delta n > 0$ 时，化学反应向正向进行；当 $\Delta n < 0$ 时，化学反应向反向进行。

¶ 一个化学反应的进行往往伴随着热量的吸收或放出。我们将主要讨论在等温等压条件下进行的化学反应。我们知道，在等温等压条件下 $\Delta G = 0$ ，因此一个过程中所吸收的热量等于过程前后焓的改变： $\Delta H = T \Delta S$ 。在化学上，把 ν_i 摩尔数生成物产生后所吸收的热量 $T \Delta S$ 称为（定压）反应热。按照定义，定压反应热 Q_p 可以写为：

$$Q_p \equiv \Delta H = \sum_i \nu_i h_i \ , \quad (9.106)$$

其中 h_i 为组元 i 的偏摩尔焓。显然，按照我们的约定， $\Delta H > 0$ 对应于吸热反应； $\Delta H < 0$ 对应于放热反应。

由于焓是态函数，因此 ΔH 只与反应的初态和末态有关而与中间的过程无关。所以，如果最初的反应物先经过一个化学反应到达一个中间态，再经过另一个化学反应到达终态；这个过程的反应热一定是上述两个化学反应的反应热之和。这在热化学上称为赫斯 (Hess, 1840) 定律。反应热一般是温度的函数。如果保持压强不变，将反应热 Q_p 对温度求偏微商我们可以得到：

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \sum_i \nu_i c_{p,i} \ . \quad (9.107)$$

这个方程称为基尔霍夫 (Kirchhoff) 方程。它告诉我们，一旦知道了组元的定压热容量 $c_{p,i}$ 和某个温度时的反应热，可以根据式 (??) 求出其他温度时的反应热。

¶ 当化学反应在等温等压条件下进行时，利用吉布斯函数判据，我们可以得出化学反应达到平衡的条件。为此，我们假设有一个虚变动 δn ，那么在这个虚变动下，运用道尔顿定律 [式 (9.105)]，吉布斯函数的变化为：

$$\delta G = \sum_i \mu_i \delta n_i = \delta n \sum_i \nu_i \mu_i \ . \quad (9.108)$$

平衡时要求 $\delta G = 0$, 于是我们看到化学反应达到平衡的化学平衡条件是:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 . \quad (9.109)$$

如果化学平衡条件 (9.109) 没有满足, 化学反应就会向使吉布斯函数减小 $\Delta G < 0$ 的方向进行。具体地说, 按照我们对于各个 ν_i 符号的约定, 如果 $\sum_i \nu_i \mu_i < 0$, 化学反应向正向进行 ($\Delta n > 0$); 如果 $\sum_i \nu_i \mu_i > 0$, 化学反应向反向进行 ($\Delta n < 0$)。

因此, 只要求得了不同组元的化学势, 就可以利用条件 (9.109) 来建立化学反应 $\sum_i \nu_i A_i = 0$ 时的平衡条件。最为简单的例子就是理想气体之间的化学反应, 此外理想溶液的化学平衡条件也非常类似。这里我们就不进一步深入了。



相关的阅读



本章是热力学基本理论的一个简单的叙述。



第十章 统计系综

本章提要

- 统计系综的概念 (43)
- 量子统计与经典统计 (44)
- 三种系综与热力学公式 (45)
- 近独立子系的统计分布 (46)

前

面一章中，我们简要回顾了从十九世纪中到二十世纪初人们关于宏观体系热性质的热力学理论的发展状况，本章起，我们将从微观的角度再一次考察宏观热力学系统的热性质，这恰恰就是统计物理的视角。正如我们在第九章初曾提及的，以统计物理的视角来考察体系的热性质，即使在它蓬勃发展的阶段—即十九世纪末至二十世纪初—并没有完全成为一个主流的理论。事实上，一直到人们关于物质微观结构的认识以及微观粒子的基本运动规律完全建立之后，人们才逐渐地明确认识到，统计物理的视角—如果运用得当—可以完全复制热力学理论能够提供的所有信息；不仅如此，统计物理还可以提供热力学所不能提供的、更加深入和精细的信息。特别重要的一点是，统计物理尽管在其建立之初是基于经典力学的，但是它与量子力学的理论框架是完全兼容的。事实上，量子力学的建立过程是与量子统计物理的建立过程几乎同步的。不夸张地说，统计物理的研究—特别是当统计物理给出的与热力学以及实验结论不符的那些问题的研究—促使人们开始考虑建立全新的力学框架，即量子力学的理论框架。

统计物理的另外一层重要的哲学意义在于，它将“不确定性”引进了物理学。在统计物理之前，所有的经典物理学规律都是确定性的。统计物理恰恰是将代表不确定性的概率—一般认为由帕斯卡、费马、伯努利等先贤引入的这一数学概念引入到热物理过程的分析之中。事实上，麦克斯韦、玻尔兹曼、吉布斯等人建立的就是一个关于概率分布的理论。几乎在同一时期也是数学的分支概率论发展的关键阶段。在统计物理建立的同时，概率论

仍然没有非常严密的数学基础(这要等到俄国数学家柯尔莫哥洛夫等人的工作),统计物理的巨大成功也大大促进了概率论这个数学分支的发展。因此,统计物理中随机性替代确定性的物理处理方法对后续物理学—特别是量子物理的发展和建立是至关重要的。

本章中,我们将从麦克斯韦、玻耳兹曼和吉布斯早年的经典统计为出发点,说明系综理论的基本概念;当然,我们也会说明这些概念是如何推广到量子力学的情形的。虽然真正量子力学的理论框架的讨论要在更后面第十三章中进行阐述,但是对于物质世界量子特性的一些基本概念已经足以让我们理解统计物理的最基本的部分。这就是我们前面也提及的观念:热力学统计物理—由于它天然具有的宏观和微观两个互补视角—实际上可以帮助我们实现了从经典物理到量子物理的跨越。

统计物理的早期历史可以追溯到气体分子动理论的发展和建立,而统计系综理论的建立则标志着分子动理论向真正统计物理的过渡。系综理论是统计物理的普遍理论,不仅适用于无相互作用的体系—这类体系在统计物理中被称为近独立子系—而且可以用来研究普遍的、有相互作用的系统;它不仅适用于纯经典物理描写的系统,也适用于量子物理描写的系统。在统计物理建立之初,人们总试图从纯力学的原理(包括经典力学或量子力学)出发来直接导出统计物理的系综理论。但后来人们逐渐认识到:这种纯力学的做法实际上是一种误导,统计物理的系综理论应当是以统计物理所特有的基本原理—而不是纯力学的基本原理—为基础。经典的系综理论首先由麦克斯韦、玻耳兹曼、吉布斯等人提出。后来这套理论框架逐渐被完善并可以与二十世纪的量子力学兼容。这一章中,我们将主要讲述经典的(或半经典的)统计系综理论。完全基于量子力学中密度算符的系综理论将在第57节中再加以介绍。

43 经典系综理论的基本概念

¶ 我们首先讨论一个经典的、多自由度体系的描述方法。在经典力学的范畴内,一个由 N 个全同粒子组成的、有相互作用的经典力学系统的自由度数目 $f = Nr$,其中 r 是每一个粒子的自由度数目。这样一个经典系统在任意时刻的运动状态可以由该时刻的 f 个广义坐标 q_1, \dots, q_f ,以及与之共轭的广义动量 p_1, \dots, p_f 来描述。以 $q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f$ 这 $2f$ 个变量为“坐标”可以构成一个 $2f$ 维的参数空间,我们称之为系统的相空间或 Γ 空间。系统任意时刻的运动状态可以用相空间中的一个点来描述,这称为系统运动状态的代表点。当系统运动状态随时间发生改变时,其代表点就在相空间中随时间变化从而划出一条轨道,我们称之为系统的相轨道。

¶ 在经典力学中,系统的运动遵从经典的哈密顿正则方程 [式 (2.85)]:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (i = 1, 2, \dots, f), \quad (10.1)$$

其中 $H(q, p)$ 称为系统的哈密顿量。¹ 在给定初始条件下,这些方程就确定了系统的相轨

¹为了使符号尽量简化,我们将用 q 和 p 来分别代替 q_1, \dots, q_f 和 p_1, \dots, p_f 。所以,系统的哈密

道。在运动过程中，系统的哈密顿量 $H(q, p)$ 是一个守恒量：

$$H(q, p) = E , \quad (10.2)$$

其中 E 为系统的总能量。² 这个方程在系统的相空间中确定了一个曲面（这是一个 $(2f-1)$ 维的超曲面），称为该力学体系相空间中的能量曲面。如果能量守恒，系统的相轨道将始终处于能量曲面上。如果系统的能量不是严格守恒，而是在 E 到 $E + \Delta E$ 之间，那么系统的相轨道将处在：

$$E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E , \quad (10.3)$$

所确定的能壳之内。一般说来，系统有可能还有其他的守恒量，例如平动动量、角动量等等。但是如果我们取特殊的参照系，比如取没有整体平移和转动的系统，同时，忽略掉出现偶然简并的可能性，那么唯一的守恒量就是系统的总能量。所以，系统的能量在统计物理中起着特别重要的作用。

¶ 当我们测量一个宏观系统的某个宏观物理量时，这个测量一般会持续一段时间，比如说： $t_0 < t < t_0 + \tau$ ，其中 τ 是一个宏观短而微观长的时间间隔。³ 所谓宏观短，是指在这个时间间隔内，系统的宏观物理量还没有发生任何可观测的变化；所谓微观长，是说从微观角度看，在该时间间隔内，系统的微观运动状态实际上已经发生了很大的变化。从系统相空间的角度看，系统的代表点在相空间中的位置已经发生了明显的变化。如果我们要测量的宏观物理量的微观对应为 $B(q, p)$ ，麦克斯韦和玻耳兹曼认为：我们对于该宏观量的测量值实际上是其相应微观量在这段时间中的平均值：

$$\bar{B}(t_0) = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} dt B(q(t), p(t)) . \quad (10.4)$$

由于测量的时间间隔 τ 对于微观来讲是足够的长，为了数学的方便，在实际的考虑中往往取 $\tau \rightarrow \infty$ 。这个表达式虽然物理意义十分明确，但在实际应用中却很难给出任何有意义的结论。原因就在于我们实际上无法得到一个宏观系统的相轨道的明确表达式，所以上面的式子基本上只能停留在定义的层面上，不可能进行真正正确的计算。

¶ 至此，我们仅仅涉及了系统的纯力学性质。我们发现，由于宏观系统的复杂性，我们很难从纯力学上继续对它的宏观物理量进行任何具体的计算。⁴ 为了能够进一步得到系统的宏观统计性质，玻耳兹曼后来意识到必须引入统计物理的假设。这个假设有多种引入的方法。其中最为著名的就是所谓的各态历经假设 (Ergodic Hypothesis)。这个假设是：

顿量 $H(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)$ 就简记为 $H(q, p)$ 。

² 从数学上讲，这个方程实际上给出了哈密顿方程 (10.1) 的一个初积分。

³ 这些概念是麦克斯韦和玻耳兹曼等人首先提出的。玻耳兹曼是统计物理的创始人之一。他一直坚持从纯力学的概念出发来推导统计物理的结论，他还首先提出了各态历经假设和微正则系综。

⁴ 由于近年来计算机的发展，人们可以对于一个自由度数目相当大的系统（尽管仍然不是无限大）进行直接具体的计算，这种方法被称为分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 方法。在这类方法中，人们真正地用数值的方法去解系统的运动方程，然后进行平均来计算系统的各种物理量。这也许是最近麦克斯韦和玻耳兹曼原始的想法的处理。

足够长的时间内，系统的代表点将会在系统的能量曲面上的各个区域停留相同的时间。显然如果各态历经假设成立，那么我们可以定义系统的代表点在系统能量曲面上各点出现的概率密度 $\rho(q, p, t)$ ，它的物理意义是： $\rho(q, p, t)dqdp$ 代表在时刻 t ，相空间中的点 (q, p) 附近的相体积元 $dqdp$ 内系统代表点出现的概率。那么我们有：

$$\bar{B}(t_0) = \int dqdp \rho(q, p, t_0) B(q, p) , \quad (10.5)$$

¶ 像公式 (10.5) 这样的平均值被称为系综平均。需要注意到的是，随着各态历经假设的引入，我们实际上已经转换了我们考察系统的视角。具体地说，我们已经从一个纯力学的角度变为一个具有某种“统计”意义的视角。因为，当我们在说系统的代表点在相空间出现的几率时，我们实际上已经不是在考虑一个宏观系统了，而是在考虑大量的、具有同样宏观性质的系统的集合。这种具有相同宏观性质的系统的集合就称为系综，它也可以看成是一个系统在不同时刻的代表点的集合。用概率统计的语言来说，从这样大量的系统样本中取样，就可以确定系统代表点出现的几率。不难想象，如果各态历经假设成立，那么一个宏观系统物理量的时间平均值与其系综平均值是等价的。⁵

在统计物理发展的初期，许多的物理学家和数学家都致力于各态历经理论的研究，他们试图证明各态历经假设，⁶从而将统计物理放在纯力学的基础之上。但是研究的结果却与人们的初衷并不一致。人们发现了一些可以严格证明各态历经的系统，同时也发现了一些不各态历经的系统。最为糟糕的是，能够完成严格证明的往往是一些极为简化的系统，这与统计物理所要研究的复杂宏观系统形成了鲜明对照。另一方面，如果我们撇开统计物理的纯力学基础的问题，利用统计物理理论人们可以得到十分丰富的物理结果，这些结果可以被大量的物理实验所直接证实。逐渐地，另一种观念开始占了上风。这就是以吉布斯 (W. Gibbs) 为代表的，我们可以称之为“纯统计”的观点。这种观点认为：既然从纯力学的角度出发来建立统计物理是困难的，不引入假设甚至几乎是不可能的，我们不如承认：统计物理有它自身的特殊规律；这种规律就是独立于纯力学规律的统计规律。具体地说，吉布斯从一开始就假设系统的宏观物理量是相应的微观物理量的系综平均值。也就是说，吉布斯假设，统计物理的出发点就是公式 (10.5)，而统计物理的主要任务就是确定系综的几率分布 $\rho(q, p, t)$ 的形式。至于说系综平均值是否与时间平均值相同，这是另一个问题。它应当是力学，而不是统计物理来回答的问题。这是一种完全不同于玻耳兹曼的观念，它

⁵这一点可以严格证明，当然是在严格定义了各态历经之后。

⁶我们这里仅仅提出了著名的各态历经假设。实际上，各态历经假设是统计物理假设中出现比较早、也是讨论比较广泛的一个。还存在一些其他的相关假设，例如所谓的混和假设。这个假设是说：如果在能量曲面上的一个紧致的点集，经过运动方程的演化，该点集会弥散于整个能量曲面的各个部分，但按照分析力学中的刘维定理，其总体积并不变化。形象的说，就像是在面团上撒上一点糖，然后运动方程就像揉面过程一样，经过一段时间，起初撒的糖便弥散到整个面团了。从现代力学的观点看，这说明系统的运动是混沌的。混合在数学上又分为强、弱两种。可以证明强混合导致弱混合，而弱混合导致各态历经，但倒过来不一定正确。

完全摆脱了统计物理中形而上(机械的)的因素,或者说隐去了对于纯力学的不必要的依赖。统计物理的正确性将由大量的实验来直接验证,而不是通过纯力学的推导来间接验证。

¶当然,我们上面的讨论并不意味着研究各态历经理论是没有意义的。恰恰相反,这个领域近年来还相当活跃。它将有助于澄清统计物理的许多基础问题,这显然是有意义的,但这只是问题的一个方面。另一方面,实际上近年对于各态历经理论的研究更多的是为了人们加深对于纯力学,特别是非线性力学和混沌性的认识,而不再单单是为统计物理的基础进行铺垫了。原因也十分简单,统计物理的正确性已经被无数次的实验所证实。人们对它的正确性已经毫不怀疑了。因此,研究从力学规律如何过渡到统计规律的过程本身变得更为重要和吸引人,而不是最终的结果。做为统计物理的课程,我们的侧重点将放在统计物理本身的理论和应用上,我们将不会过多地讨论统计物理的力学基础问题,有兴趣的同学可以去参考相应的书籍和文章。

44 量子统计与经典统计

¶以上讨论的统计物理的概念都是源于纯经典的系统。在这一节中,本节中我们将简要介绍一下量子力学对于统计物理的影响。这里的讨论仅仅涉及量子态的计数而不涉及其动力学。我们很快会发现,量子力学对于统计物理的影响是十分重要和深远的。从量子力学出发系统的处理统计物理问题的理论必须从量子力学的密度算符(又称为密度矩阵)表述出发,这将在介绍了量子力学基本原理之后的第57节再讨论。

44.1 量子力学对系统的描述及其对统计的影响

概况来讲,量子力学对于统计物理的影响主要体现在两个方面:一是物理量的量子化(量子性);二是全同性原理造成的微观粒子的全同性。下面我们分别从量子性和全同性这两个方面来考察量子力学对于热力学系统的统计性质的影响。

¶首先,在量子力学中系统的物理量,如能量、动量、角动量、磁矩(自旋)等等,原则上讲都只能取分立的数值。因此,物理量都由其相应的量子数来描写。虽然每一个物理量都有相应的量子数,当一个力学量取定一个量子数时,它也就具有确定的数值,但并不是所有的物理量都可以同时具有确定的数值。或者说,并不是所有物理量都可以同时测量。例如,量子力学中著名的海森堡不确定性关系告诉我们:量子系统的任意一个广义坐标 q_i 与它的共轭动量 p_i 是不可能同时被精确确定的。如果我们对于广义坐标的测量的不确定度为 Δq_i ,对于相应的广义动量的测量的不确定度为 Δp_i ,那么一定有:

$$\Delta q_i \Delta p_i \simeq h, \quad (10.6)$$

其中 h 是普朗克(Planck)常数。也就是说,在量子力学的描述中,一个力学体系的状态不可能完全指定它的所有物理量的量子数,而只能同时确定其中相容的一部分物理量的量子数。最大可能的、可同时测量的、独立的物理量所对应的量子数在量子力学中称为该系统

的一套好量子数(即与守恒量对应的量子数)。这套独立的量子数的数目与系统的自由度数相同。这就是量子力学对于一个力学体系的描述方法。更多的讨论将在第十三章中给出。

不确定性关系(10.6)实际上意味着：一个由量子力学描写的系统在任意一对共轭变量的子相空间(也就是 q_i 和 p_i 所张成的二维空间)中的投影实际上不能够用一个几何的点来描述，而是一个“面积”大约是 \hbar 的小马赛克。因此，对于一个具有 $f = Nr$ 个自由度的量子体系，它的一个量子状态在其相空间中对应于一个(超)体积为 \hbar^{Nr} 的小(超)立方体。也就是说，按照量子力学的观点，⁷每一个量子化的轨道(或者说量子态)对应于其经典相空间($2f = 2Nr$ 维的)中大小为 $\Delta q \Delta p \sim \hbar^{Nr}$ 的一个体积元。相应的，力学系统的整个相空间实际上被分割为每个体积为 \hbar^{Nr} 的相体积元。因此，按照量子力学的观点，我们只能说系统的代表点存在于相空间的某个点附近的、体积为 \hbar^{Nr} 的小体积元中，而不可能更精确地确定系统在这个小体积元中的位置。或者说，任何试图更精确地确定系统代表点在相空间中位置的企图都是量子力学的基本原理所不允许的。这就是物理量的量子性对于系统统计性质的影响。

与此相应，上一节讨论的经典系统物理量的系综平均值(10.5)在量子力学情形下必须用相空间中分立的求和—而不是积分—来替代：

$$\bar{B}(t_0) = \sum_{p,q} \Delta q \Delta p \rho(q, p, t_0) B(q, p) . \quad (10.7)$$

当然，如果上述求和式子中被求和的函数在相邻的两个相格中的数值变化趋于无穷小，这个求和可以近似地用相应的积分来替代，这称为相应求和的准连续近似。

¶ 量子力学对于系统统计性质的影响除了体现在物理量的量子化上以外，还体现在量子力学的全同性原理上(参见量子力学公设13.5)。这个原理指出：微观全同粒子是不可分辨的，一个由全同粒子组成的系统中，如果将两个粒子所处的量子状态对换，系统的微观运动状态(或者说量子态)并不发生改变。全同性原理还决定了构成系统的粒子的统计性质可以分为两大类：玻色子和费米子。用量子力学的语言来说，一个全同玻色子系统的波函数，对于交换任意两个粒子的状态是对称的；一个全同费米子系统的波函数，对于交换任意两个粒子的状态是反对称的。这种微观全同粒子体系在粒子交换下的对称性质又与构成体系的微观粒子的内秉角动量—自旋—密切相关。

量子力学的角动量与经典力学的角动量的最大区别在于，任何一个量子力学的角动量 \mathbf{J} 的三个分量： (J_x, J_y, J_z) 中的任意两个都不可能同时被确定，正像一个坐标与相应的动量不能同时确定一样。但是，我们可以同时确定一个角动量平方 \mathbf{J}^2 和角动量的任意一个分量(比如说 J_z)。量子力学的分析指出(见61.1小节)，它们的取值都是分立的：

$$\mathbf{J}^2 = j(j+1)\hbar^2 , \quad J_z = m\hbar , \quad (10.8)$$

这里 $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$ 称为这个角动量的(主)量子数； $m = -j, -j+1, \dots, j$ 称为角动量分量的磁量子数。因此，对于一个给定的角动量量子数 j ，相应的磁量子数可以取从 $-j$

⁷确切地说，这是量子力学中准经典近似(又被称为WKB近似)的结论。

到 $+j$ 一共 $(2j+1)$ 个不同的值。注意，量子力学的基本关系确定了任何角动量的量子数 j 只能是整数或者是半整数。

任何微观粒子，即使它没有任何的相对于原点的运动，也都具有确定的（在量子力学意义上确定的）角动量，这被称为该微观粒子的自旋角动量，或简称自旋。任何微观粒子的自旋角动量 \mathbf{S} 一定也满足：

$$\mathbf{S}^2 = s(s+1)\hbar^2, \quad S_z = m_s\hbar, \quad (10.9)$$

这里 s 称为自旋角动量的量子数，通常又简称 s 为粒子的自旋，它也只能是整数或半整数；给定了一定种类的微观粒子，它的量子数 s 就完全确定了。⁸ 粒子自旋的磁量子数， $m = -s, -s+1, \dots, s$ 仍然可以取 $(2s+1)$ 个不同的值。

在量子力学中，一个微观粒子的角动量是与它的磁矩密切联系在一起的。一般来说，如果一个微观粒子同时具有轨道角动量 \mathbf{L} 和自旋角动量 \mathbf{S} ，那么它的磁矩可以写成：

$$\mu = \mu_B(g_s\mathbf{S} + g_l\mathbf{L}), \quad (10.10)$$

其中 $\mu_B = |e|\hbar/(2mc)$ 是所谓的玻尔磁子； g_s 和 g_l 分别称为该粒子自旋角动量和轨道角动量的回转因子。⁹ 如果我们在空间加一个均匀磁场 \mathbf{B} ，一个磁矩与磁场的相互作用能量可以写为：

$$H_{\text{Zeeman}} = -\mu \cdot \mathbf{B} = -\mu_B(g_s\mathbf{S} + g_l\mathbf{L}) \cdot \mathbf{B}. \quad (10.11)$$

这个能量被称为塞曼能量（Zeeman energy）。

我们这个课程之所以要关注微观粒子的自旋是因为一个微观粒子的自旋量子数 s 与该微观粒子的统计性质有着一一对应的关系。这个关系被称为自旋-统计定理。具体来说，这个定理告诉我们：自然界中的微观粒子可以按照其自旋或统计性质分为两类。一类称为费米子，另一类称为玻色子。费米子的自旋量子数 s 一定是半奇数，它们遵从所谓的泡利不相容原理，即：在同一个微观量子态上只允许有至多一个相同的费米子占据。我们称这种统计法为费米-狄拉克（Fermi-Dirac）统计。全同费米子系统的波函数对于两个粒子的交换是反对称的。玻色子的自旋量子数 s 一定是整数，它们不受泡利不相容原理的限制，在同一个微观量子态上允许占据任意多个玻色子。人们称这种统计法为玻色-爱因斯坦（Bose-Einstein）统计。¹⁰ 全同玻色子系统的波函数对于两个粒子的交换是对称的。有关微观粒子的分类和基本性质，参见表 10.1。

⁸ 例如，对于 $s = 1/2$ 的粒子，我们通常称该粒子具有 $1/2$ 的自旋。大家熟悉的电子就是具有 $1/2$ 的自旋。

⁹ 这里我们采用了高斯单位制。对于象电子这样的基本粒子： $g_s = -2, g_l = -1$ 。

¹⁰ 自旋统计定理的理论证明需要用到相对论性量子场论的知识。目前发现的基本粒子按照自旋 S 可分为三类： $S = 0, 1/2$ 和 1 。自旋 $1/2$ 的粒子由旋量场描述，其基本产生、湮灭算符满足反对易关系（自动保证了 Pauli 不相容原理），属于费米子；自旋是 0 或 1 的粒子分别由标量场和矢量场描述，其基本产生、湮灭算符满足对易关系，属于玻色子。

表 10.1: 微观粒子统计性质的分类

分类	粒子的自旋量子数	泡利不相容原理	两粒子交换时波函数性质
玻色子	整数	不遵从	对称
费米子	半整数	遵从	反对称

自然界中已发现的基本粒子中电子、 μ 轻子、 τ 轻子、中微子、夸克都是费米子；光子、胶子、 W^\pm 中间玻色子、 Z^0 中间玻色子等都是玻色子。其它的微观粒子都是上述粒子的复合粒子。由偶数个费米子复合而成的粒子具有整数自旋量子数，¹¹ 是玻色子，如： π 介子、 K 介子、 ${}^4\text{He}$ 原子等。由奇数个费米子复合而成的粒子具有半整数自旋量子数，是费米子，如：质子、中子、 ${}^3\text{He}$ 原子核等。

¶ 在统计物理研究的全同粒子构成的系统中，将会遇到两类情况。在一类系统中，任意两个全同粒子所对应的“粒子云”（量子力学的波函数的一种形象化的描述）可以发生重叠（例如气体），这时我们必须考虑全同性原理的影响。这类系统我们称之为非定域系。在另一类系统中，粒子所对应的“粒子云”不会重叠。这时，我们可以用它们的位置来区分不同的粒子（例如固体中原子在其平衡位置附近的小振动），这时我们可以不考虑全同性原理的影响。这类系统我们称之为定域系。

从统计物理发展的历史来看，人们首先研究的是服从经典力学的、定域系的统计，这就是著名的麦克斯韦-玻耳兹曼 (Maxwell-Boltzmann) 统计。麦克斯韦和玻耳兹曼最初的统计法忽略了构成系统的微观粒子的一切量子效应：既忽略了量子的动力学效应，即用经典力学描述粒子的运动（从而所有物理量都是连续的，而不是分立的），又忽略了量子力学全同性的统计效应（如费米子、玻色子的区别）。麦克斯韦-玻耳兹曼统计又被称为经典统计。与之相对的是所谓量子统计。量子统计包括：费米-狄拉克 (Fermi-Dirac) 统计和玻色-爱因斯坦 (Bose-Einstein) 统计。

这里我们特别提请读者注意所谓经典统计这个词语的用法。如前所述，在麦克斯韦与玻耳兹曼的年代，他们的统计法是真正意义上的经典统计，它忽略了一切量子效应（物理量的分立性和微观粒子的全同性）。我们或许应当称之为纯经典统计。事实上，在目前许多的统计物理书籍中，麦克斯韦-玻耳兹曼统计除了包括纯经典统计以外，还包括了不忽略物理量的分立性但是忽略了微观粒子全同性的统计方法。这种统计方法我们或许可以称之为量子的麦克斯韦-玻耳兹曼统计。按照这种理解，目前的所谓经典统计，也就是（广义的）麦克斯韦-玻耳兹曼统计与量子统计的区别就在于是否考虑微观粒子的全同性。

¹¹有时我们又将“自旋量子数”简称为“自旋”。所以，也可以说玻色子具有整数自旋；费米子具有半整数自旋。

44.2 量子统计向经典统计的过渡

由于量子力学对于统计物理的影响主要体现在物理量的量子性和微观粒子的全同性两个方面，因此量子统计要过渡到经典统计也需要涉及这个两方面的条件。这些条件被统称为经典极限条件：

- 如果系统典型的量子力学能级间隔 ΔE 比起与温度 T 相应的热激发能 $k_B T$ 要小得多时，系统能量的分立性变得不显著，如果其他的相关的物理量的分立性也同时可以忽略，这时系统的所有相关物理量可以看成是准连续的。这时，象公式 (10.7) 所给出的量子力学的系综平均完全可以相当精确地用经典力学的系综平均 (10.5) 来替代。因此，这个条件又被称为准连续条件。
- 如果组成系统的微观粒子的统计性质 (即是玻色子还是费米子) 对于系统而言并不重要，这时无论是玻色统计还是费米统计都过渡到麦克斯韦—玻耳兹曼统计，这个条件又被称为非简并条件。

对于准连续条件，由于在相邻的相体积元中系统的物理量 (特别是能量) 的改变很小，可以看成是准连续的。因此，前面提到的由于量子性带来的相空间中的求和可以很好地用相空间中的积分来近似，其中相空间中的体积元与相应的量子态数目 (或者称为简并度) 有下列简单的对应关系：

$$d\Omega \equiv \prod_{i=1}^{Nr} (dq_i dp_i) \Leftrightarrow \frac{d\Omega}{h^{Nr}} \text{ 个量子态 .} \quad (10.12)$$

这是我们在后面处理准连续经典极限时经常要用到的关系。它实际上给出了量子态在相空间的密度，因此被称为态密度。在以后的具体应用中，我们会具体分析准连续极限的适用条件。

我们强调：只有准连续条件和非简并条件这两个条件同时得到满足时，系统的统计性质才真正能够用纯经典统计来处理，这时我们就得到纯经典的统计物理的结果；还有相当多的系统是只满足上述两个条件中的一个，这时系统的统计性质应当说是具有量子影响的，不能用纯经典的麦克斯韦—玻耳兹曼统计来处理。具体来说，如果系统满足准连续条件而不满足非简并条件，那么系统必须用玻色统计或费米统计来处理，但其物理量仍然可以看成是准连续的，也就是说，在计算物理量的系综平均值时可以用积分来代替分立的求和；¹² 同样，如果系统满足非简并条件而不满足准连续条件，那么系统可以用量子的麦克斯韦—玻耳兹曼统计来处理，其中的物理量必须看成是量子化的。¹³ 当然，也有的系统上述两个条件都不满足，这时必须完全用量子统计的方法来处理，既需要考虑微观粒子的全同性，又需要考虑到物理量的分立性。

¹² 具体的例子就是第三章中所讨论的量子理想气体 (光子气体、自由电子气体、声子气体等等)

¹³ 最典型的例子是第 47.2 小节中关于双原子分子气体热容量的讨论。

45 三种基本系综与热力学公式

45.1 微正则系综

¶ 考虑一个经典的孤立系所对应的系综，当系统达到平衡时一切宏观物理量都将不依赖于时间，所以几率分布密度一定也是与时间无关的。系统的能量是守恒的，所以系统的代表点一定在其能量曲面上。即便如此，系统所能够取的微观态数目还是大量的。要确定孤立系统的几率密度，实际上需要一个统计物理中的基本原理，这个原理被称为等概率原理。这个原理认为：对于处于平衡态的孤立系，系统各个可能的微观态出现的几率相等。因此，对于能量严格守恒的孤立系而言，我们有：

$$\rho(q, p, t) = C \delta(H(q, p) - E) , \quad (10.13)$$

也就是说，几率密度在能量曲面以外是零；在能量曲面上是一个常数。有时为了方便，我们假设系统的能量并不是等于一个恒定的常数，而是可以处在一个小的能量区间内，这时几率分布密度为：

$$\rho(q, p) = C \quad E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E , \quad (10.14)$$

而在其他能量区域 $\rho = 0$ 。与这样的分布对应的系综称为微正则系综。如果可以运用准经典近似，那么在能壳 $[E, E + \Delta E]$ 之内的系统的微观状态数为：

$$\Omega(E) = \frac{1}{N! h^{Nr}} \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E} dq dp , \quad (10.15)$$

其中我们已经考虑了粒子的全同性，如果是定域系，那么上式中的因子 $N!$ 应当去掉。为了对于系统的微观态数目有个数量级的概念，我们来计算一下由 N 个（全同的）单原子分子组成的理想气体的微观态数目。系统的哈密顿量可以写成：

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} , \quad (10.16)$$

因此，系统的微观态数目 $\Omega(N, E, V)$ 作为粒子数 N 、系统能量 E 和体积 V 的函数¹⁴ 可以由下列积分算出：

$$\Omega(N, E, V) = \frac{V^N}{N! h^{Nr}} \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} d^3 p_1 \cdots d^3 p_N , \quad (10.17)$$

¹⁴ 其实系统的微观态数目还依赖于我们所选取的能壳的宽度 ΔE 正比于 ΔE 。但是，正如我们下面要看到的，我们感兴趣的是系统微观态数目的对数，而 $\ln \Delta E$ 的贡献与其他部分比较是可以忽略的（见下面的熵的公式（10.20）中的讨论）。所以，我们在 Ω 中没有明显地写上对于 ΔE 的依赖。

这个积分正是 $3N$ 维空间中半径是 $\sqrt{2mE}$ 和半径是 $\sqrt{2m(E + \Delta E)}$ 的两个球面之间所夹的球壳的体积。所以我们得到：

$$\Omega(N, E, V) = \frac{3N}{2E} \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{N! (\frac{3N}{2})!} \Delta E , \quad (10.18)$$

由此可见，微观态数目随系统的能量的增加非常快速地增长（记住 N 的量级是 10^{23} ）。

¶ 现在我们定义系统的熵 $S(N, E, V)$ 为：

$$S = k_B \ln \Omega(N, E, V) , \quad (10.19)$$

这个定义实际上就是著名的玻耳兹曼关系。于是，将单原子分子理想气体的微观态数目 (10.18) 代入，并且利用大宗量的斯特林公式，我们就得到了单原子分子理想气体的熵：

$$S = Nk_B \ln \left[\left(\frac{4\pi mE}{3Nh^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] + \frac{5}{2} Nk_B , \quad (10.20)$$

其中我们已经忽略了诸如 $\ln(\Delta E/E)$ 和 $\ln(3N/2)$ 的项。由于粒子数 N 的数量级是非常巨大的（约 10^{23} 的量级），所以对于一般的 $(\Delta E/E)$ ，其对数都远远小于其他正比于 N 的项；同时，正比于 $\log N$ 的项与正比于 N 的项相比，也是可以忽略的。于是我们发现：我们上面定义的微正则系综的熵是一个广延量，它正比于粒子数 N （在所有强度量不变的情况下）；同时，系统的熵对于微正则系综的能壳宽度 ΔE 的依赖也趋于零。¹⁵ 细心的读者这时可能愿意将我们从微正则系综理论得到的单原子分子理想气体的熵的表达式 (10.20) 与以往热力学中的结果进行一下比较。如果我们代入单原子分子理想气体的内能表达式 $E = 3Nk_B T/2$ ，我们发现两者是完全一致的。这从一个侧面说明了我们的熵的定义 (10.19) —— 至少对于单原子分子理想气体这样一个简单的系统 —— 是与热力学理论体系中对熵的定义一致的。下面我们还要更为普遍地来阐明这一点。

为此我们考虑两个系统，分别称为系统 1 和系统 2。原先它们各自是达到平衡的孤立系。现在，我们让两个系统接触，使它们之间可以交换能量，¹⁶ 但每一个系统的粒子数和体积仍然保持不变。显然，这时两个系统各自都不再构成孤立系。但是如果我们将两个系统一起看成一个整个的系统，这个总系统的能量 E_0 仍然是守恒的，可以用微正则系综描写。也就是说，总系统的能量： $E_0 = E_1 + E_2$ 是一个守恒的常数。而且，这时总系统的微观态数目 Ω_0 就是两个子系统的微观态数目的乘积：

$$\Omega = \Omega_1(N_1, E_1, V_1) \Omega_2(N_2, E_2, V_2) , \quad (10.21)$$

¹⁵ 如果我们在计算微观态数目 (10.15) 的时候没有放入 $(1/N!)$ 的因子，那么我们由此得到的熵将不满足广延量的要求。这个问题仅仅出现在熵常数中。它对于通常的热力学过程不会造成影响，但是在讨论气体的混合这样的不可逆过程时，会造成所谓的吉布斯佯谬。具体的讨论参见第 47.3 节。

¹⁶ 原则上，我们要求这两个系统的能量交换过程进行得无限缓慢。用热力学的语言，就是这个交换过程是一个准静态过程。否则，下面的等式 (10.21) 原则上会变成一个不等式（熵增加）。

由于两个子系统可以交换能量，所以在达到平衡以后，两个系统的能量的平均值（期望值）将分别达到一个平衡的值： \bar{E}_1 和 \bar{E}_2 ，它们满足约束条件： $\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E_0$ ，所以其中一个的取值就确定了另一个。按照孤立系的熵增加原理，总系统达到平衡时 \bar{E}_1 的取值应当是使得总系统的熵取极大值。为此，我们将上式取对数并对 E_1 求导数，令其为零得到：

$$\left(\frac{\partial S_1(N_1, E_1, V_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} \Bigg|_{E_1=\bar{E}_1} = \left(\frac{\partial S_2(N_2, E_2, V_1)}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} \Bigg|_{E_2=E_0-\bar{E}_1}, \quad (10.22)$$

其中我们利用了能量的约束条件。这个式子告诉我们，当两个任意系统通过能量交换达到平衡时，它们具有相同的 $\left(\frac{\partial S(N, E, V)}{\partial E} \right)_{N, V}$ 值。与热力学第零定律和第二定律比较，我们发现这个相同的值可以定义为绝对温度的倒数。所以我们有：

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S(N, E, V)}{\partial E} \right)_{N, V}. \quad (10.23)$$

类似地，如果我们讨论两个系统可以交换粒子数，同时也可以发生体积改变（但是总粒子数和总体积保持不变），结合热力学的中两个系统达到平衡的条件，我们就可以验证：

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S(N, E, V)}{\partial V} \right)_{N, E}, \quad \frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S(N, E, V)}{\partial N} \right)_{E, V}. \quad (10.24)$$

其中 p 和 μ 分别是系统的压强和化学势。总结以上的讨论，我们实际上已经建立了一个孤立系的热力学基本微分方程：

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN. \quad (10.25)$$

因此，从微正则系综理论出发，我们说明了：如果我们利用玻耳兹曼关系（10.19）来定义系统的熵，那么我们可以得到与热力学理论完全一致的结果。注意我们这里的讨论是相当普遍的，没有任何涉及到具体系统的性质。所以我们可以认为，玻耳兹曼关系是自然界的一个普遍关系。实际上不仅对平衡态，对于非平衡态，玻耳兹曼关系也是熵的唯一合理的统计定义。公式（10.25）告诉我们：微正则系综中通过系统微观态数目所确立的熵，实际上是以系统的内能 E 、体积 V 和粒子数 N 为独立变量的特性函数。或者说，对于一个固定内能、固定体积、固定量子数的系统，与之自然对应的系综是微正则系综；与之对应的特性函数是熵（或者等价地说是系统的微观态数目）。一旦求出了系统的熵（微观态数目），系统的所有热力学性质就可以很容易地得到了。读者不难验证，利用公式（10.23）和公式（10.24），我们得到了单原子分子经典理想气体的熟知的结果：

$$\begin{aligned} E &= \frac{3}{2} N k_B T, \quad pV = N k_B T, \\ \mu &= k_B T \ln \left[\frac{p}{k_B T} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \right]. \end{aligned} \quad (10.26)$$

45.2 正则系综与巨正则系综

¶ 上一节中讨论的微正则系综是对应于能量 E 、体积 V 和粒子数 N 的系综。一旦系统微观态数目(或者说系统的熵)计算出来以后, 我们就可以得到系统的所有热力学性质。但是微正则系综在实际运用上并不十分便利, 在多数实际应用中, 我们需要知道系统在固定温度和粒子数时的热力学性质。这就对应于我们现在要讨论的正则系综。

正则系综的分布函数可以通过让系统与一个大热源接触来导出。为此我们仍然考虑两个系统, 一个是我们要研究的系统; 另一个是具有恒定温度 T 的大热源。¹⁷ 我们现在关心的是, 当两者达到平衡时, 我们所研究的系统处在一个指定的量子态 S 的概率 ρ_S 是多少。我们很快会发现, 这个概率实际上只依赖于系统所处的量子态 S 的能量(能级) E_S 。¹⁸ 按照等概率原理, 系统处在这个指定的量子态的概率一定是正比于这时总系统—也就是所考虑的系统加上大热源—的总微观状态数。由于所考虑的系统已经处于一个指定的量子态 S 了, 所以总系统的微观状态数就是大热源具有能量 $E_0 - E_S$ 时的微观态数目 $\Omega(E_0 - E_S)$ 。所以我们要求的概率为:

$$\rho(E_S) \propto e^{\ln \Omega(E_0 - E_S)} , \quad (10.27)$$

同时, 由于我们假设热源很大, 所以我们一定有 $E_S \ll E_0$ 。所以我们可以做级数展开:

$$\ln \Omega(E_0 - E_S) \sim \ln \Omega(E_0) - E_S \left(\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right)_{E=E_0} ,$$

利用前一节的结果 (10.23), 上式中的偏微商正是大热源的绝对温度之倒数:

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right)_{E=E_0} = \beta = \frac{1}{k_B T} .$$

因此, 我们所考虑的与大热源接触并达到平衡的系统处于一个指定量子态 S 的概率为:

$$\rho_S = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_S} , \quad (10.28)$$

其中 E_S 就是我们所指定的量子态的能量。这就是著名的吉布斯正则分布。具有这样概率分布的系综被称为正则系综。上式中的归一化常数 Z 由下式给出:

$$Z = \sum_S e^{-\beta E_S} , \quad (10.29)$$

其中的求和要遍及所有系统可能的量子态 S , 它被称为正则系综的配分函数(partition function), 它实际上是温度 T 、粒子数 N 、体积 V 的函数。¹⁹ 我们下面将会看到: 一旦

¹⁷即热容量趋于无穷大的系统。

¹⁸对于一个给定的量子态 S , 如何计算它的能量 E_S 是一个纯粹量子力学的问题, 不是一个统计物理的问题。因此在我们统计物理的讨论中, 我们都将假设对于任意一个给定的量子态 S , 它的能量 E_S 是已知的。

¹⁹这里指的是最简单的 PVT 系统, 否则的话, 体积应当换为相应的广义位移。

得到了系统的配分函数，系统的所有的平衡态热力学性质就完全确定了。²⁰ 显然，正则系综是对应于固定温度、体积和粒子数的系综。

¶ 与正则系综的讨论类似，我们还可以讨论一个与大热源兼大粒子源接触的系统的统计性质。这时系统可以与源交换能量和粒子数，所以只有总能量 E_0 和总粒子数 N_0 是守恒的。现在我们希望求出我们所考虑的系统处在具有指定的粒子数 N 的一个指定的 N -粒子的量子态 S 的概率 $\rho_{N,S}$ 。我们完全可以仿照上面正则系综的讨论得到：

$$\rho_{N,S} \propto e^{\ln \Omega(E_0 - E_S^{(N)}, N_0 - N)} , \quad (10.30)$$

其中 S 是我们指定的、具有 N 个粒子的、系统可能的一个量子态， $E_S^{(N)}$ 是这个量子态的能量。我们仍然可以假定： $E_S^{(N)} \ll E_0$ 和 $N \ll N_0$ ，于是我们可以将微观态数目的对数（熵）展开，并利用关系 (10.23) 和 (10.24) 得到：

$$\rho_{N,S} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta E_S^{(N)} - \alpha N} , \quad (10.31)$$

其中 $\beta = 1/(k_B T)$ 为大热源的温度倒数，而 $\alpha = -\mu/(k_B T)$ 与源的温度和化学势有关。上面公式中的归一化常数 Ξ 被称为系统的巨配分函数，它由归一化条件定出：

$$\Xi = \sum_N e^{-\alpha N} \sum_S e^{-\beta E_S^{(N)}} . \quad (10.32)$$

分布 (10.31) 被称为巨正则分布，满足巨正则分布的系综被称为巨正则系综。显然，巨正则系综是对应于固定温度、体积和化学势的系综。

¶ 上面巨正则分布的讨论中我们假定系统只包含一种化学组分。如果我们所考虑的系统中有 k 种化学物质，并且假定各个化学组分之间没有化学反应，同时我们假定要考虑的系统可以与热源兼粒子源交换所有组分的粒子。这时，公式 (10.31) 显然应推广为：

$$\rho_{N_1, N_2, \dots, N_k; S} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta E_S^{(\{N_i\})} - \sum_{i=1}^k \alpha_i N_i} . \quad (10.33)$$

其中 $\alpha_i = -\mu_i/(k_B T)$ 与源的温度和第 i 组元的化学势有关。这时，巨配分函数 $\Xi(T, V, \mu_1, \dots, \mu_k)$ 仍然由归一化条件定出：

$$\Xi = \sum_{S, \{N_i\}} e^{-\beta E_S^{(\{N_i\})} - \sum_{i=1}^k N_i \alpha_i} . \quad (10.34)$$

这个分布我们会在讨论混合理想气体时用到（参见第 47.3 节）。

²⁰ 配分函数的符号 Z 是首先由普朗克 (M. Planck) 使用的。玻耳兹曼用“态求和”(Zustandsumme) 来称呼配分函数，其实玻耳兹曼的名称倒是更贴切一些。所以普朗克就以 Z 来代表配分函数。

45.3 热力学公式

¶ 热力学公式是将处于平衡态系统的热力学量直接与其相应的统计配分函数联系起来的公式。本小节将以正则分布为例来导出热力学公式。正则系综对应于具有固定粒子数 N 、体积 V (或一般的一个广义位移 y) 和温度 T 的宏观系统。系统的内能是系统微观总能量的系综平均值，因此我们得到如下的内能热力学公式：

$$U = \bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_S E_s e^{-\beta E_s} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z . \quad (10.35)$$

¶ 类似的，对于广义力 Y ，如果它所对应的广义位移是 y ，系统的量子力学能级 E_S 会依赖于广义位移 y ，那么我们有：

$$Y = \frac{1}{Z} \sum_S \frac{\partial E_S}{\partial y} e^{-\beta E_S} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \log Z , \quad (10.36)$$

上述公式的一个重要特例就是关于 PVT 系统的压强公式：

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \log Z . \quad (10.37)$$

系统熵的统计表达式需要与热力学基本微分方程比较方能得出。首先注意到系统正则配分函数是 β 和广义位移 y 的函数(假定粒子数恒定)，所以一定有：

$$d \log Z = \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \log Z}{\partial y} dy , \quad (10.38)$$

利用上面给出的系统内能和广义力的统计表达式，我们得到：

$$\beta(dU - Ydy) = d \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) . \quad (10.39)$$

这个式子说明 β 是微分式 $dU - Ydy$ 的一个积分因子，与我们熟知的热力学第二定律比较，我们得知熵的表达式为：

$$S = k_B \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right) . \quad (10.40)$$

因此，对于一个给定粒子数 N 、体积 V 、温度 T 的系统，只要求出它的正则配分函数 Z ，就可以完全确定它的所有热力学函数，系统的热力学性质也就完全确定了。这个特性与热力学中的亥姆霍兹自由能 $F = U - TS$ 类似。事实上，利用这里导出的热力学公式，很容易直接证明：

$$F = -k_B T \log Z . \quad (10.41)$$

所以正则系综的配分函数与系统的亥姆霍兹自由能完全等价。

对巨正则系综而言，相应的系统具有固定化学势 μ 、体积 V (或一般的一个广义位移 y) 和温度 T 。相应的热力学公式的推导与上述正则系综的情形类似，我们不再重复其推导，而是直接列出最后得到热力学公式：

$$\begin{aligned}\bar{N} &= -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi, \quad U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi, \quad Y = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln\Xi, \\ S &= k_B\left(\ln\Xi - \alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha} - \beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right),\end{aligned}\tag{10.42}$$

其中 Ξ 是系统的巨配分函数，它被看成是 α , β , V (或任意给定广义位移 y) 的函数。因此，对于一个给定化学势 μ 、体积 V 、温度 T 的系统，只要求出它的巨正则配分函数 Ξ ，就可以完全确定其热力学性质。这个特性与热力学中的巨势 $J = F - \mu N = -pV$ 是类似的。利用这里推导出来的热力学公式，很容易直接证明：

$$J = -k_B T \log\Xi .\tag{10.43}$$

¶ 服从正则分布的系统具有固定的温度，但是它可以与大热源发生能量的交换，所以系统的能量并不是固定的，而是可以在其平均值附近涨落。这种涨落也可以利用前面的热力学公式加以计算。经过简单的计算我们得到：

$$\langle(E - \bar{E})^2\rangle = -\frac{\partial\bar{E}}{\partial\beta} = k_B T^2 C_V .\tag{10.44}$$

所以我们看到，系统的能量的涨落直接与温度以及系统的热容量有关。一个服从正则分布的系统的能量相对涨落的平方为：

$$\frac{\langle(E - \bar{E})^2\rangle}{\bar{E}^2} = \frac{k_B T^2 C_V}{\bar{E}^2} .\tag{10.45}$$

由于 C_V 和 \bar{E} 都是广延量，它们与系统的总粒子数 N 成正比。因此上式的相对涨落的平方与系统的总粒子数 N 成反比。对于一个宏观的热力学系统， N 的数量级很大，因此能量的相对涨落(与 $1/\sqrt{N}$ 成正比)是很小的。

类似的，对于巨正则分布的系统，其粒子数也可以有涨落。简单的计算表明，系统粒子数相对涨落的平方为：

$$\frac{\langle(N - \bar{N})^2\rangle}{\bar{N}^2} = \frac{k_B T}{\bar{N}^2} \left(\frac{\partial\bar{N}}{\partial\mu}\right)_{T,V} ,\tag{10.46}$$

运用热力学的关系可以证明上式可以化为：

$$\frac{\langle(N - \bar{N})^2\rangle}{\bar{N}^2} = \frac{k_B T}{V} \kappa_T ,\tag{10.47}$$

其中 $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 是系统的等温压缩系数。由于 V 是广延量，我们再次看到：对于一个宏观热力学系统，只要等温压缩系数不是很大，其粒子数的相对涨落仍然是非常小，与 $1/\sqrt{N}$ 成正比。只有在系统趋近于它的临界点时，等温压缩系数 κ_T 将趋于无穷，这时系统内的粒子数涨落也可以很强。

¶ 由前面的讨论我们得知：当构成宏观系统的微观粒子数目很大时，系统的能量、粒子数等宏观物理量的涨落都是非常小的。其相对涨落一般按照 $1/\sqrt{N}$ 的行为趋于零。如果忽略掉这些涨落效应，那么微正则系综、正则系综和巨正则系综都给出一个宏观系统等价的统计描述。也就是说，如果忽略涨落效应，用不同系综计算出来的宏观系统的热力学量将是一致的。选取不同的统计系综来处理，只不过相当于选取不同的热力学特性函数。当然，如果系统的涨落不能忽略（例如对于比较小的介观系统），那么不同的统计系综的结果一般是不等价的。

46 近独立子系的统计分布

¶ 本节中，我们将利用前面建立起来的统计系综理论来讨论最为简单的系统：由无相互作用的子系统构成的宏观系统。这类系统又被称为近独立子系。²¹ 一个近独立子系的总能量 E 可以表达为组成系统的各个子系统（我们姑且称之为粒子）的能量之和：

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i , \quad (10.48)$$

其中 ε_i 是构成系统的第 i 个子系统（粒子）的能量。需要注意的是：近独立子系只要求构成系统的各个子系统之间没有相互作用，从而系统的总能量就是各个子系统能量之和，但是各个子系统仍然可以和外界有相互作用。我们前面引入的统计系综理论是关于处于平衡态的宏观系统的普遍理论，当然也可以用来处理特殊的近独立子系。由于近独立子系的简单性，一个近独立子系的配分函数都可以得到简化。下面的讨论将分为两个部分：首先，我们利用正则系综来处理经典的、不考虑量子全同性影响的近独立子系的统计问题，这将导致著名的麦克斯韦-玻耳兹曼分布；然后我们讨论量子的近独立子系（又称为量子理想气体）的统计问题，这将导致费米-狄拉克分布或玻色-爱因斯坦分布。

对于一个由 N 个粒子构成近独立子系，各个粒子是否可分辨，或者说是否考虑量子力学全同性原理，将直接影响我们对于这个系统状态的描述。如果粒子是可分辨的，那么整个系统的状态 S 就由每一个可分辨的粒子所处的单粒子态所决定，即： $S = (s_1, s_2, \dots, s_N)$ 。换句话说，给定了每一个粒子所处的单粒子量子态，就唯一地确定了整个系统的一个状态，反之亦然。但如果粒子是不可分辨的，量子力学的全同性原理告诉我们，我们只能够以各个单粒子态上的粒子数： $\{a_s : s = 1, 2, \dots\}$ 来描述系统。也就是说，我们只能说在每个

²¹之所以称为近独立子系而不是独立子系是由于完全独立的子系统构成的系统是无法达成热平衡的。

单粒子态 s (它遍及所有可能的单粒子态) 上有几个粒子, 而无法区别是哪几个粒子, 因为它们在量子力学上是全同的。在表 10.2 中, 我们总结了全同性原理对于系统状态描述的影响。

表 10.2: 微观粒子组成系统的状态描述以及粒子数按照量子态的平均分布

构成系统的粒子	全同性原理	整个系统状态描述	粒子数按照量子态的平均分布
可分辨	不起作用	$S = (s_1, s_2, \dots, s_N)$	M.B. 分布
不可分辨	起作用	$S = (a_1, a_2, \dots)$	F.D 或 B.E. 分布

¶ 如前所述, 对于一个可分辨的粒子组成的近独立子系, 系统的量子态 S 由每个子系统所处的单粒子态: (s_1, s_2, \dots, s_N) 给出。这里我们用符号 (s_1, s_2, \dots, s_N) 表示: 第一个子系统处于单粒子态 s_1 , 第二个子系统处于单粒子态 s_2 , ..., 第 N 个系统处于单粒子态 s_N 。这时近独立子系的总能量显然就是: $E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{s_i}$, 这里 ε_{s_i} 表示单粒子态 s_i 的能量。

如果我们利用正则系综, 我们发现近独立子系的正则配分函数可以写成:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_S e^{-\beta E_S} = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_N} e^{-\beta \varepsilon_{s_1}} e^{-\beta \varepsilon_{s_2}} \dots e^{-\beta \varepsilon_{s_N}} \\ &= \left(\sum_{s_1} e^{-\beta \varepsilon_{s_1}} \right) \left(\sum_{s_2} e^{-\beta \varepsilon_{s_2}} \right) \dots \left(\sum_{s_N} e^{-\beta \varepsilon_{s_N}} \right) \\ &= \left(\sum_s e^{-\beta \varepsilon_s} \right)^N \equiv z^N. \end{aligned} \quad (10.49)$$

我们这里再次指出, 在推导公式 (10.49) 的时候实际上没有考虑粒子的全同性的影响。因此我们得到如下重要的结论: 对于不考虑全同性影响的近独立子系, 其系统的正则配分函数 Z 完全由其子系配分函数 z 给出:

$$Z = z^N, \quad z = \sum_s e^{-\beta \varepsilon_s}. \quad (10.50)$$

我们很容易求出一个粒子处于某个单粒子态 s 的概率:

$$p_s = \frac{1}{z} e^{-\beta \varepsilon_s}. \quad (10.51)$$

因此, 单粒子态 s 上的平均粒子数 \bar{a}_s 为:

$$\bar{a}_s = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}, \quad e^{-\alpha} = N/z. \quad (10.52)$$

经典的(不考虑量子力学全同性影响的)近独立子系的粒子所满足的这个分布就是著名的麦克斯韦-玻耳兹曼分布。满足这个分布的统计有时又被称为经典统计。利用这些结论以及

我们正则配分函数的热力学公式，我们可以将（不考虑粒子全同性的）近独立子系的热力学函数用系统的子系配分函数 z 表达出来。例如，对于系统的内能，我们有：

$$U = -N \frac{\partial \log z}{\partial \beta}. \quad (10.53)$$

¶ 如果我们必须考虑量子力学全同性的影响，那么上面公式 (10.49) 的推导不能成立。²² 由于在近独立子系中，系统的总能量就是各个子系统（粒子）能量之和，所以一个由量子的全同粒子组成的近独立子系的统计性质将完全由各个单粒子量子态上面的粒子数所确定。处在各个单粒子量子态上面的一组粒子数被称为粒子数按照单粒子态的一个分布。具体地说，如果我们用 s 来标记单粒子的量子态，处于量子态 s 上的粒子数记为 a_s ，那么一组完整的 a_s 的集合，即： $\{a_s : s = 1, 2, \dots\}$ 被称为系统粒子数按照单粒子量子态的一个分布，或简称分布。为了简化记号，我们将其记为： $\{a_s\}$ 。对于任意的一个分布 $\{a_s\}$ ，它显然满足：

$$\sum_s a_s = N, \quad \sum_s \varepsilon_s a_s = E, \quad (10.54)$$

其中 N 和 E 分别是系统的总粒子数和总能量。显然系统各种分布出现的概率并不是相同的。我们感兴趣的是在某个给定单粒子量子态 s 上占据的粒子数 a_s 的平均值： \bar{a}_s 。这样的一组平均值： $\{\bar{a}_s\}$ 称为系统粒子数按照单粒子量子态的平均分布。

对于由全同粒子构成的近独立子系，计算系统的巨配分函数是比较方便的。按照巨正则系综的理论，系统的巨配分函数 Ξ 可以表达为 [式 (10.32)]：

$$\Xi = \sum_{S,N} e^{-\beta E_S^{(N)} - \alpha N}, \quad (10.55)$$

这里的求和首先是对于具有固定粒子数 N 的系统的所有量子态求和，然后再对于粒子数 N 求和。这就等价于对于系统所有可能的量子态 S —无论粒子数为多少—求和。同时注意到：对于理想量子气体，系统的每一个量子态 S 是与粒子数按照单粒子量子态的分布 $\{a_s\}$ 一一对应的。所以，对于系统的所有量子态的求和就是对于不同单粒子量子态分布的求和利用其粒子数及总能量的表达式 (10.54)，我们得到：

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{\{a_s\}} \prod_s e^{-\beta a_s \varepsilon_s - \alpha a_s}, \\ &= \prod_s \sum_{a_s} e^{-(\beta \varepsilon_s + \alpha) a_s}. \end{aligned} \quad (10.56)$$

读者可以发现，上面这个等式正好体现了全同性的效应。它与公式 (10.49) 的最大不同是：公式 (10.49) 中是对于单粒子态 s_i 求和；这里是对于单粒子态上的粒子数 a_s 求和。也就是说，由于全同性的影响，我们只在乎单粒子态上有几个粒子，而不在乎是哪几个粒子。

²² 这时候，即使是无相互作用的近独立子系，要严格求出其正则配分函数也不是十分容易的。但是，这是求出系统的巨配分函数却是比较容易的。

需要注意的是，这个等式仅仅对于巨正则配分函数才是严格成立的，对于正则配分函数，由于其总粒子数必须守恒，因此全同性的影响会对各个 a_s 的求和加上一个约束条件；对于巨配分函数，我们反正要对所有可能的 N 求和，因此就没有了这个约束条件，这使得这个求和可以更容易地求出。

现在我们需要区分两种不同的情形：即构成系统的粒子是玻色子还是费米子。我们将分别称这两种系统为理想玻色气体和理想费米气体。对于理想玻色气体，它不受泡利不相容原理的限制，所以上式中对于 a_s 的求和可以从 0 延伸到无穷大；对于理想费米气体，由于受到泡利不相容原理的限制，上式中对于 a_s 的求和只能取 0 或 1 这两个可能的值。因此，我们就得到理想量子气体的巨配分函数的表达式：

$$\Xi = \prod_s (1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s})^{\pm 1}, \quad \log \Xi = \pm \sum_s \log (1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}), \quad (10.57)$$

其中上/下面一个符号对应于理想费米/玻色气体。

为了求出某个指定单粒子量子态 s 上的平均粒子数，我们定义：

$$\zeta_s = \pm \log (1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}), \quad (10.58)$$

那么我们可以轻易证明，某个单粒子量子态 s 上的平均粒子数 \bar{a}_s 由下式给出：

$$\bar{a}_s = -\frac{\partial \zeta_s}{\partial \alpha}. \quad (10.59)$$

利用前面的表达式，我们得到：

$$\bar{a}_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} \pm 1}. \quad (10.60)$$

这就是著名的玻色分布和费米分布。它给出了量子理想气体中粒子数按照单粒子量子态的平均分布。

公式 (10.52) 和 (10.60) 表明：无论对于经典的近独立子系还是对于量子的近独立子系，一个给定单粒子量子态上粒子数的平均值只与该量子态的能量 ε_s 有关，而与该量子态的其他量子数无关。因此，具有相同能量的单粒子态上面的粒子数的平均值是相等的。具体地说，如果某个单粒子能级 ε_l 的简并度为 ϖ_l ，那么这个单粒子能级上的平均粒子数为：

$$\begin{aligned} \bar{a}_l^{M.B.} &= \varpi_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}, \\ \bar{a}_l^{F.D./B.E.} &= \frac{\varpi_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} \pm 1}. \end{aligned} \quad (10.61)$$

如果费米或玻色分布中与化学势有关的参数 $\alpha = -\mu/(k_B T)$ 满足：

$$e^\alpha \gg 1, \quad (10.62)$$

此时费米和玻色分布的区别将消失，两者都退化为公式 (10.52) 所给出的、经典的麦克斯韦-玻耳兹曼分布。这个条件被称为非简并条件。上述非简并条件也可以等价地表述为，对于每个能级：

$$\varpi_l \gg \bar{a}_l . \quad (10.63)$$

这个公式的物理含义十分明确： ϖ_l 表示某个指定能级中可供占据的总的量子态的数目；如果在每个能级上平均的粒子数远远小于可供占据的能级数目，那么发生两个粒子同时占据到一个量子态的概率就是可忽略的，而恰恰是两个粒子同时试图占据一个量子态时，量子力学的全同性原理才起作用。所以，如果非简并条件成立，实际上量子力学的全同性原理所起的作用是可以忽略的，导致此时的量子统计（费米-狄拉克统计与玻色-爱因斯坦统计）都回到量子力学全同性原理不起作用的经典统计，即麦克斯韦-玻耳兹曼统计。

¶ 本节中，我们利用系综理论推导了近独立子系的统计分布。对于不考虑量子力学全同性影响的、经典近独立子系，我们得到了麦克斯韦-玻耳兹曼分布 (10.52)；对于量子力学全同性起作用的量子近独立子系（量子理想气体），我们得到了费米-狄拉克分布和玻色-爱因斯坦分布 (10.60)。下一章中，我们将介绍这三个分布的一系列应用。我们会看到，这些应用直接导致了量子理论的建立。



相关的阅读



这一章我们讨论了经典的系综理论，



第十一章

统计物理的具体应用

本章提要

- 经典理想气体 (47)
- 理想玻色气体与玻色爱因斯坦凝聚 (48)
- 理想费米气体 (49)
- 经典非理想气体 (50)

这

一章中，我们将利用前一章得到的关于统计系统的理论来考察若干重要的应用。本章中最主要的应用可以称为理想气体，它们都属于近独立子系：这包括经典的理想气体和量子的理想气体两大类。按照构成系统的粒子是玻色子还是费米子，量子理想气体可以分为理想玻色气体和理想费米气体两大类。在本章的最后，我们还将简要介绍非理想气体的情况。我们知道绝大多数的理想气体模型是不发生相变的。相变往往需要构成系统的粒子之间具有足够强的相互作用，这就导致非理想气体的研究。在最后一节，我们会简要介绍集团展开理论。

47 经典理想气体

47.1 单原子分子理想气体

¶ 我们首先考虑由单原子分子组成经典理想气体。一般来说，惰性元素原子组成的稀薄气体在常温下通常可以看成是单原子分子的理想气体。这类系统的能量仅包含所有粒子的平动动能：

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} , \quad (11.1)$$

其中 \mathbf{p}_i 是第 i 个分子的平动动量； m 为该分子的质量。由于系统的能量是各个分子能量之和，系统的正则配分函数 Z 就是各个子系统配分函数 z 的乘积：

$$Z = \sum_S e^{-\beta E_S} = \left(\sum_s e^{-\beta \varepsilon_s} \right)^N = z^N . \quad (11.2)$$

当气体分子处在一个宏观大小的容器中。每个分子的典型能级间隔大小：

$$\Delta \varepsilon \sim \frac{\hbar^2}{mL^2} ,$$

只要对于不太低的温度和宏观的尺寸 L ，我们发现都有： $\Delta \varepsilon \ll k_B T$ ，所以粒子的能量可以看成是准连续的。因此正则配分函数写成：

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\frac{\beta}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2} d^3 \mathbf{r}_i d^3 \mathbf{p}_i . \quad (11.3)$$

需要指出的是，上面式子中的因子 $1/N!$ 是考虑到气体分子的全同性所引入的。它可以说是量子力学的全同性原理在经典极限下的一个“遗迹”。¹对于坐标的积分可以积出得到体积 V ，剩下的动量部分的积分都是高斯积分。完成这些积分我们得到：

$$Z = \frac{1}{N!} z^N , \quad z = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} , \quad (11.4)$$

其中 z 是一个分子的子系配分函数。

¶ 按照压强的统计力学公式 (10.37)，很容易求出单原子分子理想气体的压强：

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \log Z = \frac{Nk_B T}{V} , \quad (11.5)$$

此即理想气体状态方程。按照内能的统计物理公式 (10.35)，我们有：

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = \frac{3}{2} Nk_B T , \quad (11.6)$$

与经典能均分定理的结论一致。由此我们看到单原子分子气体的摩尔热容量是常数： $3R/2$ 。类似地，系统的熵可以按照熵的统计物理公式 (10.40) 求出：

$$S = \frac{3}{2} Nk_B \log T + Nk_B \log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk_B \left[\frac{5}{3} + \log \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) \right] . \quad (11.7)$$

它也满足熵是广延量的要求。

¹这个因子首先是吉布斯首先引入的。他引入这个因子是为了解决所谓的“吉布斯佯谬”。如果没有这个因子，那么系统的熵将不是一个广延量从而会产生“吉布斯佯谬”。参见第 47.3 节中关于混合熵的讨论。

47.2 双原子分子理想气体及其热容量

¶ 下面我们来看一下双原子分子理想气体。子系统的能量由分子的平动动能 $\varepsilon^{(t)}$ 、转动动能 $\varepsilon^{(r)}$ 和振动能量 $\varepsilon^{(v)}$ 之和贡献：

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^{(t)} + \varepsilon_i^{(r)} + \varepsilon_i^{(v)} . \quad (11.8)$$

由于总能量仍是各分子能量之和，所以系统的正则配分函数仍然可以写成：

$$Z = \frac{1}{N!} z^N , \quad z = z^{(t)} \cdot z^{(r)} \cdot z^{(v)} , , \quad (11.9)$$

其中 z 是一个分子的子系配分函数， $z^{(t)}$ 、 $z^{(r)}$ 和 $z^{(v)}$ 则分别是与一个分子的平动、转动和振动对应的子系配分函数。平动部分的子系配分函数 $z^{(t)}$ 与单原子分子的子系配分函数 (11.4) 是相同的。需要注意到的一点是，系统配分函数 Z 对于体积的依赖仅源于平动部分。因此，不需要对转动和振动部分进行任何具体的计算，我们立刻发现：双原子分子理想气体的压强仍然由理想气体状态方程给出。

与气体的压强相比，双原子分子气体的内能和热容量则要复杂不少。这时，必须考虑气体分子的转动和振动对热容量的贡献。我们前面也曾提及，气体的热容量问题一直是统计物理历史发展中倍受关注的问题，它也是验证统计物理理论的试金石。在 1860 年麦克斯韦提出他的著名的速度分布律时就发现，理论预言的气体热容量并不能完全解释所有实验的结果。但不容否认的是，理论预言的确与大多数的实验结果吻合。此事一直困扰着经典的统计物理家们很久。直到量子力学诞生后，人们才认识到，那些理论与实验的不吻合完全是因为不恰当地应用了经典力学的结果。如果运用量子力学的方法，则所有理论的预言与实验高度地一致。而那些纯经典统计的理论预言与实验吻合得好的例子，恰恰是量子效应不显著，我们期待经典物理应当适用的例子。下面我们将从量子的玻耳兹曼分布出发来研究双原子分子理想气体的热容量，并讨论何时可以回到经典的能均分定理的结果。

根据热力学公式，双原子分子理想气体的内能也可以写成平动、转动和振动部分的贡献之和：

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = U^{(t)} + U^{(r)} + U^{(v)} . \quad (11.10)$$

相应的，双原子分子理想气体的热容量也可分为三部分之和：

$$C_V = C_V^{(t)} + C_V^{(r)} + C_V^{(v)} . \quad (11.11)$$

我们前面已经分析过，只要气体处在宏观的容器中并且温度不太低，气体分子的平动能级总是可以看成是准连续的，所以完全可以用积分代替求和。因此气体分子的质心平动部分对热容量的贡献正如经典统计中能均分定理所预言的，即： $C_V^{(t)} = \frac{3}{2} N k_B$ 。

下面再考虑双原子分子的振动。如果我们将双原子分子的振动看成是简谐振动，设其圆频率为 ω ；按照量子力学，分子振动的能量是量子化的，因此振动部分的子系配分函数应当用对于所有振动态的求和而不是积分来计算。简单的计算表明，振动部分对于内能的贡献是：

$$U^{(v)} = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} . \quad (11.12)$$

我们看到，振动部分对于内能的贡献依赖于振动的特征能量 $\hbar\omega$ 与 $k_B T$ 之比。在通常温度（不太高）下，由于对于一般的双原子分子都有 $\theta_v \equiv \hbar\omega/k_B \gg T$ ，其中 θ_v 称为分子振动的振动特征温度，其量级一般为 $10^3 K$ ，这远大于通常的室温。于是我们得到分子的振动对于热容量的贡献为：

$$C_V^{(v)} = Nk_B \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_v}{T}} , \quad (11.13)$$

也就是说，振动部分对于气体热容量的贡献指数地趋于零。在通常温度下，气体分子的振动对于其热容量的贡献是非常小的。这实际上是能级量子化后的典型行为。从物理上讲，这意味着气体分子的振动能级的间隔 $\hbar\omega$ 远远大于 $k_B T$ ，所以，分子被激发到高振动能级的几率几乎为零。所有的振动模式都被冻结在基态上，从而对于系统热容量没有贡献。事实上，对于大多数的双原子气体分子，其振动特征温度都相当高，以至于当温度不太高时，振动自由度根本不参加能量均分，从而对气体的热容量没有明显贡献。

最后我们来简要讨论双原子分子的转动对热容量的贡献。与分子的振动不同，分子的转动所对应的特征能量一般是小于室温时的 $k_B T$ 的。我们首先以异核的双原子分子（例如：HCl, CO 等）为例，来说明转动自由度对于气体热容量的贡献。按照量子力学，一个双原子分子转动的能级为：

$$\varepsilon^{(r)} = \frac{j(j+1)\hbar^2}{2I} , \quad (11.14)$$

其中 $j = 0, 1, \dots$ 称为转动量子数，它标志了双原子分子的角动量； I 是分子的转动惯量，这个能级的简并度是 $2j+1$ 。所以，分子转动部分的子系配分函数为：

$$z^{(r)} = \sum_j (2j+1) e^{-\frac{j(j+1)\hbar^2}{2Ik_B T}} = \sum_j (2j+1) e^{-j(j+1)\frac{\theta_r}{T}} , \quad (11.15)$$

其中我们引入了分子的转动特征温度 $\theta_r \equiv \hbar^2/(2Ik_B)$ ，对于大多数双原子分子来说，它们的转动特征温度一般介于 $10^0 - 10^1 K$ 的数量级。因此，在通常室温情形下，我们有 $T \gg \theta_r$ 。这意味着，分子的振动能级可以看成是准连续的。也就是说，上式中的求和可以用积分来替代。如果令 $x = (\theta_r/T)j(j+1)$ ，那么， $dx = (\theta_r/T)(2j+1)$ （因为 $dj = 1$ ）。所以我们得到：

$$z^{(r)} = \int_0^\infty \frac{T}{\theta_r} dx e^{-x} = \frac{2I}{\beta\hbar^2} . \quad (11.16)$$

由此，我们得到双原子分子转动自由度对于其内能的贡献为：

$$U^{(r)} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z^{(r)} = Nk_B T , \quad C_V^{(r)} = Nk_B . \quad (11.17)$$

这正是经典统计中能均分定理的结果：双原子分子的两个转动自由度各贡献 $\frac{1}{2}k_B T$ 的能量，或者说各贡献 $\frac{1}{2}k_B$ 的热容量，所以经典统计中，双原子分子的转动自由度对摩尔热容量的贡献为 $N_A k_B = R$ 。

如果气体的温度比较低，接近或低于气体的转动特征温度，那么转动配分函数 (11.15) 中分子转动能级的分立性将变得显著。这时我们不能用积分来代替求和，于是分子转动对于热容量的贡献也将明显地偏离能均分的结果。这种偏离完全是由分子转动能级的量子效应造成的，因此是利用纯经典物理无法解释的。对于分子转动配分函数 (11.15) 的数值计算表明，考虑了量子力学效应以后的结果完全可以与实验的结果很好地吻合。这就回答了当年长期困扰麦克斯韦和玻耳兹曼的问题。

47.3 混合理想气体及其化学反应

¶ 前面讨论了单元理想气体的性质，下面我们来考虑由多种（具体地说，我们假定有 k 种）分子组成的混合理想气体的性质。我们用 N_i 其中 $i = 1, 2, \dots, k$ 来表示各个化学组分的分子数目；总的分子数目 $N = \sum_{i=1}^k N_i$ 。

我们将利用巨正则系综来研究这个问题。由于是理想气体，所以系统的总能量仍然是各个分子的能量之和。经过计算，系统的巨配分函数 [式 (10.34)] 可以得到：

$$\ln \Xi = \sum_{i=1}^k e^{-\alpha_i z_i} , \quad (11.18)$$

其中 z_i 为第 i 个组元的分子的子系配分函数。类似于我们对于双原子分子理想气体的讨论，它包含了分子平动、转动、振动以及其他可能的内部自由度的积分或求和。一般来说，分子平动部分的能级总是可以看成是准连续的，因此对于平动能级的求和可以代为积分并分离出来。这部分包含了配分函数 z_i 对于体积的依赖：

$$z_i = z_i^{(t)} \cdot z'_i(T) , \quad z_i^{(t)} = V \left(\frac{2\pi m_i}{\beta h^2} \right)^{3/2} , \quad (11.19)$$

其中 m_i 是第 i 个组元分子的质量。式中的 $z'_i(T)$ 则包含了该组元的分子除平动以外其他运动量子态的求和或积分。一般来说，它可以是相当复杂的，但它仅是温度的函数，与体积无关。按照巨正则系综的热力学公式，第 i 个组元的分子数与其化学势的关系是：

$$N_i = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha_i} = e^{-\alpha_i} z_i , \quad (11.20)$$

由于配分函数 z_i 对于体积的依赖仅仅来自平动部分，我们得到气体的压强：

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \sum_{i=1}^k p_i, \quad p_i = \frac{N_i k_B T}{V}. \quad (11.21)$$

这个结果反映了所谓的道尔顿分压定律：混合理想气体的压强 p 等于各个化学组分所产生的分压 p_i 之和。混合理想气体的内能也可以利用系综理论的普遍热力学公式 (10.42) 求出：

$$U = \sum_{i=1}^k \bar{N}_i \left(\frac{3}{2} k_B T - \frac{d \ln z'_i(\beta)}{d\beta} \right) = \sum_{i=1}^k \bar{N}_i \bar{\varepsilon}_i \quad (11.22)$$

其中的 $\bar{\varepsilon}_i$ 代表了一个第 i 组元的分子的平均能量。

公式 (11.20) 可以利用来求出各个组元与一个分子相对应的化学势：

$$\mu_i = k_B T \ln \left[\frac{p_i}{k_B T z'_i(T)} \left(\frac{h^2}{2\pi m_i k_B T} \right)^{3/2} \right]. \quad (11.23)$$

在热力学中，一般感兴趣一摩尔物质的化学势，它可以写成：

$$\mu_i = RT [\phi_i(T) + \ln(p_i)], \quad \phi_i(T) = \ln \left[\frac{1}{k_B T z'_i(T)} \left(\frac{h^2}{2\pi m_i k_B T} \right)^{3/2} \right]. \quad (11.24)$$

¶ 我们还可以考察混合理想气体的熵。按照普遍热力学公式 (10.42)：

$$S = k_B \sum_{i=1}^k \bar{N}_i \left(\frac{5}{2} + \alpha_i - \beta \frac{d \ln z'_i(\beta)}{d\beta} \right),$$

将化学势的表达式 (11.23) 代入后得到：

$$S = k_B \sum_{i=1}^k \bar{N}_i (1 + \beta \bar{\varepsilon}_i - \phi_i(T) - \ln p) - k_B \sum_{i=1}^k \bar{N}_i \ln x_i. \quad (11.25)$$

这个公式的第一项实际上就是各个组分的熵的简单相加，彷彿其他组分不存在一样。最后一项只与各个组员的粒子数和相对浓度有关，而与温度、压强等等无关。它被称为混合熵：

$$S_{mix} = -k_B \sum_{i=1}^k \bar{N}_i \ln x_i. \quad (11.26)$$

混合熵永远是正的，表明了气体混合是一个不可逆的熵增加过程。

混合熵会出现在两种气体混合的不可逆过程中。考虑一个中间被隔板分隔成左右两部分的容器。我们将两种不同化学成分的气体（例如氧气和氮气）分别放入左边和右边。假设两种气体的温度和压强相等。这时，由于左右两边的气体都是化学纯的理想气体，因此系统的总的熵显然就是两种气体的熵之和：

$$S = k_B \sum_{i=1}^2 N_i \left(\frac{5}{2} - \phi_i(T) - \ln p - \beta \frac{d \ln z'_i(\beta)}{d\beta} \right). \quad (11.27)$$

现在，如果我们打开隔板允许两种气体进行混合并使整个系统变成一个混合理想气体，其温度、压强保持不变，这时我们必须用公式 (11.25) 来计算它的熵。显然，系统的熵比混合之前多出来的部分就是前面给出的混合熵 (11.26)。

这里我们特别讨论一下与此相关的所谓吉布斯佯谬的问题。公式 (11.25) 仅适用于不同的气体之间的混合。如果错误地将它用于同种气体的“混合”，就会得到同种气体在等温、等压下混合也存在熵变的荒谬结论。这就是所谓的吉布斯佯谬。按照量子力学的全同性原理，同种气体的分子之间是全同的，但它与不同气体的分子之间是不同的，这有着“天壤之别”，两种关系之间绝不存在一个连续的过渡。事实上，只要熵本身是广延量，就能够避免同种分子混合时的吉布斯佯谬。

¶ 上面求出的混合理想气体中各组元的化学势还可以用来研究混合理想气体的化学反应问题。按照我们在 42.5 小节中的讨论，多元系化学平衡的条件为（见式 (9.109)）： $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ 。于是，我们得到混合理想气体达到化学平衡时的条件：

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T) . \quad (11.28)$$

这个条件被称为质量作用定律，其中我们定义了定压平衡恒量 $K_p(T)$ ：

$$\ln K_p(T) = - \sum_i \nu_i \phi_i(T) . \quad (11.29)$$

定压平衡恒量只是温度的函数，与压强无关。如果把 $p_i = x_i p$ 带入，其中 $x_i = N_i / N = p_i / p$ 为第 i 种组元的摩尔百分比，我们有：

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K(p, T) , \quad K(p, T) = p^{-\sum_i \nu_i} K_p(T) , \quad (11.30)$$

其中 $K(p, T)$ 也称为平衡恒量，但它可能与压强有关。这也称为质量作用定律。

48 理想玻色气体

这一节中我们利用玻色-爱因斯坦分布来讨论一般的非相对论性的理想玻色气体。我们将首先讨论弱简并理想玻色气体并介绍强简并情形下会出现的玻色-爱因斯坦凝聚现象。

48.1 弱简并理想玻色气体与玻色爱因斯坦凝聚

¶ 为了简单起见，这一小节中我们假定组成气体的玻色子的自旋是 0。同时假定玻色子的能量是非相对论性的：

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} , \quad (11.31)$$

其中 m 和 \mathbf{p} 分别是玻色子的质量和平动动量。假定温度不太低或容器的体积足够大，此时粒子的平动能可以看成是准连续的。因此按照第 46 节中的讨论 [式 (10.57)]，系统巨配分函数的对数中的求和可用积分来代替。我们可以引入单粒子量子态的态密度 (density of states, DOS) 的概念。我们用 $g(\varepsilon)d\varepsilon$ 来表示系统中单粒子能量处在 $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ 之中的单粒子量子态之数目。由于：

$$\frac{Vd^3\mathbf{p}}{h^3} = \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon ,$$

其中第一步我们将 $d^3\mathbf{p}$ 写到动量空间球坐标中 ($p = |\mathbf{p}|$ 表示动量的大小) 而第二步我们利用了 $\varepsilon = p^2/(2m)$ 换成用单粒子能量来表达。于是我们得到系统的态密度 $g(\varepsilon)$ ：

$$g(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \quad (11.32)$$

我们可以将体系的巨配分函数的对数的积分进行无量纲化 (即令 $\beta\varepsilon = x$)，

$$\log \Xi = -\frac{2\pi V}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty \log(1 - e^{-\alpha-x}) x^{1/2} dx . \quad (11.33)$$

值得注意的是，由于能态密度的式子中的因子 $\varepsilon^{1/2}$ ， $\varepsilon = 0$ 能级 (即单粒子基态) 上粒子的贡献是被忽略了。这在温度不是很低时是可以的，因为此时单一能级上的粒子数与总粒子数比是个小量。²如果温度很低，低于某个凝聚温度时，则会出现所谓玻色-爱因斯坦凝聚，其标志是：系统中会有宏观数目的粒子凝聚到 $\varepsilon = 0$ 的量子态上。这时我们就必须将这个态单独考虑。假定温度仍然高于这个凝聚温度，因此公式 (11.33) 就确定了一个非相对论理想玻色气体的巨配分函数。

由于玻色子的单粒子能量从零一直准连续地延伸到正无穷，因此，对于任意一个给定的正数，在其附近总有一个无限接近它的单粒子能级存在。这个事实实际上决定了理想玻色气体的化学势必定是非正的 (也就是说它是负数或零)。因为如果不是这样，我们就可以找到一个与化学势无限接近的单粒子能级，按照第 46 节中玻色分布的公式 (10.60)，在这个能级上的平均粒子数将会任意地大，这与所有能级上粒子数加起来是有限大矛盾。因此，我们可以假定 $\alpha > 0$ (或 $\mu < 0$)。于是，我们可以将上面积分中的对数函数展开：

$$\log(1 - e^{-\alpha-x}) = -\sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-j(\alpha+x)}}{j} . \quad (11.34)$$

²尽管平均来讲，占据这个单粒子态 (基态) 上的粒子数比占据任何一个其他单粒子态上的都多。

将此展开式带入巨配分函数的表达式 (11.33) 并逐项积分得到:

$$\log \Xi = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{5/2}} \equiv \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) . \quad (11.35)$$

其中 $z = e^{-\alpha}$ 通常被称为体系的活度 (fugacity)，它与化学势相关。我们还定义了粒子的热波长 λ_T 为:

$$\lambda_T \equiv \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} . \quad (11.36)$$

这里我们引进了函数:

$$g_s(z) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{z^j}{j^s}, \quad s > 0 . \quad (11.37)$$

该函数一般不能用初等函数来表达。当 $z = 1$ 时，其数值就是著名的黎曼 ζ -函数: $g_s(z = 1) = \zeta(s)$ 。由于 $\alpha > 0$ 即 $0 < z < 1$ ，上式中的级数是一致收敛的。因此，前面的逐项积分在数学上是许可的。现在，可以利用我们已经得到的热力学公式计算出所有热力学量:

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z), \\ U &= \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z), \\ pV &= k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) = \frac{2}{3} U, \\ S &= k_B \left(\frac{5}{2} \log \Xi + \bar{N} \alpha \right) . \end{aligned} \quad (11.38)$$

我们引入一个无量纲变量 y ，它的定义为:

$$y = \frac{Nh^3}{V} (2\pi m k_B T)^{-3/2} = n \lambda_T^3 , \quad (11.39)$$

当变量 $y \ll 1$ 时，我们称玻色子系统是弱简并的。这时系统中粒子的平均距离大于粒子本身热运动能量的德布罗意波长。因此，我们预料这时量子效应应当是比较小的。

¶ 下面我们主要讨论体系的物态方程。根据前面的公式 (11.38)，我们可以将体系的物态方程写为:

$$\frac{pV}{\bar{N} k_B T} = \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} . \quad (11.40)$$

但是这并不是通常的物态方程的形式。为了得到通常的物态方程，我们需要将上式等号右边的活度 z 用变量 y (温度、数密度) 来表达。根据公式 (11.38)， y 和 z 之间的关系为:

$$y = g_{3/2}(z) \equiv \sum_{j=1}^{\infty} \frac{z^j}{j^{3/2}} . \quad (11.41)$$

当弱简并条件 $y \ll 1$ 成立时，我们可以反解出活度 z 作为 y 的级数：

$$z = y - \frac{1}{2^{3/2}}y^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}}\right)y^3 - \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{8^{3/2}} - \frac{5}{6^{3/2}}\right)y^4 + \dots . \quad (11.42)$$

将这个结果代回到公式 (11.40) 中，我们就得到了弱简并的理想玻色气体的状态方程：

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 - \frac{1}{2^{5/2}}y - \left(\frac{2}{3^{5/2}} - \frac{1}{8}\right)y^2 - \left(\frac{3}{32} + \frac{5}{2^{11/2}} + \frac{3}{6^{3/2}}\right)y^3 - \dots . \quad (11.43)$$

我们看到，弱简并理想玻色气体的状态方程与经典理想气体的状态方程相比有着偏差。上面的式子就是对于气体密度的系统展开。当弱简并条件成立时，这些量子修正量是小的。我们还注意到，这种对于经典理想气体的偏差并不是由于动力学的相互作用引起的。我们所研究的构成玻色气体的微观粒子之间完全没有任何物理的相互作用。即便如此，玻色气体的压强也比具有同样温度和密度的纯经典理想气体的压强要小，仿佛玻色子之间有等效的相互吸引似的。造成这个效应的根源是量子力学的全同性原理，换句话说，是由于采取了不同于经典的统计法。因此，我们称这种关联为统计关联，正是这种统计关联使得理想玻色气体表现出一种等效的相互吸引。

如果温度非常低，那么会有大量的玻色子聚集到 $\varepsilon = 0$ 的基态之上，此时上面的讨论不能成立。此时，系统的化学势会升高到零。因此我们必须将基态上的粒子和非基态上粒子的贡献分开考虑，后者仍然可以用准连续的积分来替代求和。系统会发生一个相变过程，这称为玻色-爱因斯坦凝聚。虽然在理论上，爱因斯坦早就提出了出现这样的相变的可能性，但在实验上要验证它却相当地困难，直到最近才得以实现。这里我们就不仔细讨论了。

48.2 光子气体与黑体辐射

¶ 利用纯粹热力学的方法就可以证明辐射场的能量密度与温度的四次方成正比：

$$u = aT^4 . \quad (11.44)$$

这被称为斯特藩-玻尔兹曼定律。这里我们将利用统计物理的方法来讨论平衡的辐射场问题。这个问题可以从两个不同的角度来处理，所得到的结果是完全一致的。一个方法是将空腔中的电磁场展开成简正振动的叠加，这些简正模式正是平面波。每一个平面波由它的波矢 \mathbf{k} 以及偏振方向 s 描述，波矢 \mathbf{k} 的方向代表了平面波的传播方向，而它的大小 k 与电磁波的圆频率 $\omega_{\mathbf{k}}$ 的关系为：

$$\omega_{\mathbf{k}} = ck , \quad (11.45)$$

其中 c 为真空中的光速。在空腔中，波矢 \mathbf{k} 的每一个分量都是量子化的。当然，如果空腔的尺度 L 很大，波矢实际上是准连续的。为简单起见，我们假定空腔是一个边长为 L 的立方体，运用周期边界条件，³那么我们有：

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}\mathbf{n} , \quad (11.46)$$

³实际上，如果运用更为复杂的边界，并不会影响我们得到的结论。

其中 \mathbf{n} 是一个分量取整数的矢量。对于一个给定的 \mathbf{k} , 电磁波可以有两个独立的偏振方向。由于 \mathbf{k} 可以取无穷多个值,⁴ 所以空腔中的辐射场是一个具有无穷多自由度(每个自由度由一个固定的 \mathbf{k} 和确定的偏振方向 s 描写)的力学体系。利用简正模式(或者说平面波展开)的好处是, 这些简正模式在统计上是相互独立的, 没有相互作用, 每一个模式都是一个简谐振子。将这些谐振子量子化以后, 电磁场的总能量可以写成:

$$E = \sum_{\mathbf{k}, s} (n_{\mathbf{k}, s} + 1/2) \hbar \omega_{\mathbf{k}} . \quad (11.47)$$

因此, 黑体辐射可以看成是由不同的 \mathbf{k} 和 s 标记的简正模构成的近独立子系。由于对每个 (\mathbf{k}, s) 所描写的简正模, 其圆频率只与波矢 \mathbf{k} 的大小有关 [式 11.45] 而与波矢方向、偏振 s 等无关, 因此更为方便的是将内能表达为按照圆频率的分布谱。

按照上述逻辑, 对于一个给定的波矢 \mathbf{k} 和偏振 s , 电磁场系统的正则配分函数 Z 可以写为:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{n_{\mathbf{k}, s}\}} e^{-\beta E} = \prod_{\mathbf{k}, s} z_{\mathbf{k}, s} , \\ z_{\mathbf{k}, s} &= \sum_{n_{\mathbf{k}, s}=0}^{\infty} e^{-\beta(n_{\mathbf{k}, s}+1/2)\hbar\omega_s(\mathbf{k})} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})}} , \end{aligned} \quad (11.48)$$

因此系统的总能量可以写成各简正模式的贡献之和:

$$U = \sum_{\mathbf{k}, s} -\frac{\partial}{\partial \beta} \log z_{\mathbf{k}, s} . \quad (11.49)$$

对于偏振 s 的求和只贡献一个因子 2, 同时利用在空腔中, 波矢的大小在 k 到 $k + dk$ 中的简正振动的个数: $8\pi V k^2 dk / (2\pi)^3 = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$, 我们得到空腔中圆频率 $d\omega$ 范围内的辐射场能量 $U(\omega, T)d\omega$ 为:⁵

$$U(\omega, T)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} d\omega , \quad (11.50)$$

这就是著名的普朗克黑体辐射谱公式, 或简称普朗克公式。

¶ 下面我们用另一种观点来讨论这个问题。我们不从简正模式出发, 而是从简正模式的激发—光子—的角度出发来研究黑体辐射。辐射场的振动模式的变化可以看成是不断地吸收或发射光子的过程。所谓黑体辐射就是这些光子所组成的思想气体。由于光子可以自

⁴也就是说, 三维整数矢量 $\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3$ 可以取所有整数值。

⁵实际上, 还有一项对应于各个简正模式的零点能的贡献被扔掉了。这一项与温度无关, 不参与任何物理量的贡献。它只是影响能量的零点的选取(这一项积分后实际上是发散的)。

由地被产生和吸收，将不再有光子数守恒的条件。与此相应光子气体的化学势为零。光子的能量 ε ，动量 \mathbf{p} 与辐射场的圆频率 ω 和波矢 \mathbf{k} 的关系是：

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad \varepsilon = \hbar\omega = cp, \quad (11.51)$$

也就是说，光子是零质量的粒子，它永远以光速运动。同时光子是玻色子且光子之间的相互作用很弱，可以看成是理想玻色气体。⁶所以在一个能级为 ε_l 上的平均光子数目为：

$$\bar{a}_l = \frac{\varpi_l}{e^{\beta\varepsilon_l} - 1}, \quad (11.52)$$

其中 ϖ_l 为该单粒子能级所对应的简并度。由于我们假定空腔是具有宏观尺度的，这时光子的能级是准连续的，我们只要求出光子的态密度就可以了。光子的自旋是 1，但是它的自旋沿其运动方向的分量只能取 ± 1 两个值。⁷ 简单的计算发现，空腔中在 ω 到 $\omega + d\omega$ 间的光子的量子态个数为： $\frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$ 。将其乘以一个光子的能量 $\hbar\omega$ ，我们再次得到普朗克公式：

$$U(\omega, T)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega, \quad (11.53)$$

这就是普朗克 (M. Planck) 在 1900 年发表的关于辐射场能量密度随频率分布的内插公式。它在当年几乎完美地拟合了高频和低频的实验曲线。后来，爱因斯坦等人认真地考虑了普朗克公式中提出的能量量子化的方案。从此，人类开始走出经典物理的笼罩，步入一个全新的量子世界。

在高频极限下，普朗克公式变为：

$$U(\omega, T)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \hbar\omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} d\omega, \quad (11.54)$$

这是维恩 (W. Wien) 在 1896 年提出的经验公式 (后被称为维恩公式)。它说明，在高频区域辐射场的能量随频率的分布指数地趋于零。这一特性从量子的观点也是很好理解的。在高频区域，高频光子的能量远远大于热激发的平均能量尺度 $k_B T$ ，因此产生这样高频光子的几率非常之小。所以，这类高能光子对于辐射场的能量几乎没有贡献的，这正象气体分子的高振动能级被冻结，对热容量没有贡献一样。

⁶ 在自由电子和正电子十分稀少的空间，光子与光子之间的相互作用是非常弱的。按照量子电动力学的估计，最低级的贡献来自光子 - 光子散射过程，这个过程中交换虚的正负电子对。它对于散射截面的贡献正比于 α_{EM}^4 ，其中 $\alpha_{EM} \sim 1/137$ 为电磁作用的精细结构常数。

⁷ 这一点与一般有质量的自旋是 1 的粒子不同。其原因是光子所对应的电磁场具有规范对称性。这种规范对称性要求光子的自旋分量不能取零的值，而只能够取 ± 1 。用简正模的语言，这对应于电磁波的左旋和右旋圆偏振。光子的自旋分量如果取零，对应于纵偏振的电磁波。电磁学的常识告诉我们：自然界中并不存在纵偏振的电磁波。

在另一个极限下(也就是低频极限下)我们得到:

$$U(\omega, T)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 k_B T d\omega , \quad (11.55)$$

所以辐射场的能量随频率的分布正比于 $k_B T$, 其比例系数正好就是在这个频率范围内的振动模式数。也就是说, 这正好是经典的能均分定理的结果: 每一个振动自由度会贡献 $k_B T$ 的能量—其中动能和势能各一半。这个结果是瑞利和金斯首先提出的, 因此被称为瑞利-金斯公式。这个公式也被当时低频辐射的实验所证实。

¶ 我们可以将普朗克公式对频率积分, 得到辐射场的总能量:

$$U = \frac{\pi^2 k_B^4}{15c^3 \hbar^3} V T^4 . \quad (11.56)$$

即辐射场的能量密度与温度的四次方呈正比, 而且其比例系数可以用自然界的基本常数来表示, 这是热力学理论无法预言的。著名的斯特藩-玻尔兹曼定律告诉我们, 黑体辐射的能流辐射强度为: $J = \frac{c}{4} \frac{U}{V} = \sigma T^4$, 其中斯特藩常数 σ 可以用自然界基本常数表达为:

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60c^2 \hbar^3} . \quad (11.57)$$

具体的数值计算得到的 σ 的数值与实验上观测到的高度吻合。

显然, 如果将能均分定理(或者说瑞利-金斯)的结果(11.55)对圆频率积分, 将得到发散的结果。这一点后来被厄任菲斯特(P. Ehrenfest, 1880—1933)称为紫外灾难, 它说明对于辐射场应用经典统计将得到多么荒谬的结果。其实瑞利、金斯包括普朗克等人都没有认为经典统计的结果可以应用于高频的辐射场。因此, 从这个角度来讲, 当时(1900年左右)并没有什么紫外灾难之说。但不可否认的是, 厄任菲斯特的论证⁸使得许多人相信: 经典统计的确已经不能应用在辐射场这样的对象上了。经典的物理理论必须变革, 代之以全新的量子理论。

¶ 黑体辐射的普朗克公式的最为完美的验证并不是来自地球上的任何一个实验室, 而来自空间卫星关于宇宙微波背景辐射的观测。⁹ 宇宙微波背景辐射(Cosmic Microwave Background, CMB)。可能是迄今为止宇宙大爆炸的最直接的实验证据。大约在大爆炸发生后30万年左右, 宇宙冷却到原子可以稳定的存在。这时, 宇宙空间中原先存在的大量的自由电子被原子所俘获, 组成了电中性的、稳定的原子。从这时起, 原先与自由电子剧烈反应(康普顿散射)的光子这时几乎可以自由地穿过宇宙空间而不被散射。也就是说, 仅仅从这时起, 宇宙才“混沌初开”, 开始变得“透明”起来。这个现象在宇宙学中称为光子的脱耦。光子脱耦的时刻对于宇宙中的光子来说是一个十分重要的时刻。从这时起, 宇宙

⁸这个词汇最早出现在1911年P. Ehrenfest的论述之中, 尽管他可能这之前就已经有类似的讨论了。

⁹早期的观测卫星有COBE卫星, 最近又有WMAP, PLANCK卫星的观测。

中的光子气开始可以用自由光子气体(或者说黑体辐射)来很好地描述了。在微波背景辐射形成的时候,宇宙的温度(或者说微波背景辐射所对应的黑体辐射的温度)还是很高的。随着宇宙的继续膨胀,到现在这个温度已经降低到大约 $2.7K$ 左右。来自卫星的辐射谱与普朗克的黑体辐射公式所预言的惊人地相符。其符合程度足以将微波背景辐射的温度确定到4~6位有效数字。这种符合程度不仅仅超过了当年普朗克的同事们验证普朗克公式的程度,而且远远超过了任何目前人工实验室中能达到的程度。因为,任何的人工实验装置都仅仅是理想黑体辐射的一个近似,人们无法将外界的各种干扰忽略。而宇宙的特点就是,它已经是一切,不存在宇宙之外的干扰。当然,CMB提供给我们的物理信息远不止验证黑体辐射这么简单,事实上,它可以看成是宇宙年轻时(只有30万年,与目前宇宙100多亿年比较,可以称为年轻)留下的一张旧照片,它可以为我们研究早期宇宙的各种物理性质提供重要的实验证据。

48.3 声子气体与固体低温热容量

¶ 在经典的麦克斯韦-玻耳兹曼统计理论中,一个重要的结果就是能均分定理。这个定理应用于固体热容量,就得到了著名的杜隆-珀替定律:固体的摩尔热容量是一个常数 $3R$ 。实际固体的热容量在高温时都满足这个定律;但在低温时,几乎都不满足这个定律。造成这个定律被违反的原因就是量子效应。

历史上,爱因斯坦是第一个研究固体(低温)热容量量子理论的人。他在早期量子论方面的工作首先是在光量子方面(1905年),他提出了光是量子化的观念并解释了光电效应。随后一年,也就是1906年,爱因斯坦提出了他的固体热容量的量子理论,第一次定性解释了固体热容量为何在低温时偏离经典的能均分定理(或杜隆-珀替定律)的预言。这个工作的重要意义就在于,它诞生于量子论的初期,远早于量子力学的诞生(1925年),甚至远早于玻尔的原子模型的诞生(1916年)。在1906年,量子理论处于它的萌芽期。多数人都对量子理论抱悲观和怀疑的态度。实际上,就连提出量子论的普朗克当时都对于量子论抱悲观态度。普朗克非常欣赏爱因斯坦的狭义相对论,并且是狭义相对论的积极支持者。但他对于爱因斯坦在量子论方面的尝试曾经发表了非常悲观的评论。直到1913年,他还认为爱因斯坦发展量子理论是爱因斯坦的一个“失误”。由此可以看出量子论在萌芽期的发展是多么地艰难。这也从一个侧面反映了爱因斯坦的固体热容量的量子理论的伟大意义。可以毫不夸张地说,爱因斯坦的固体热容量量子理论是当时人们所知道的寥寥无几的量子理论之一。

爱因斯坦假设固体中的原子的振动的 $3N$ 个独立简正模式的振动频率都相等,将其圆频率记为 ω 。这些振子的能量为:¹⁰

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega . \quad (11.58)$$

¹⁰这个公式中的 $1/2$ 实际上在爱因斯坦的原先讨论中是没有的。不过这样一个常数仅仅影响能量的零点的选取,对于热容量没有影响。

由于原子只是做小振动，它们是定域的、可分辨的。用我们现在的话来说，爱因斯坦将整个固体系统看成是 $3N$ 个可分辨的振子组成的近独立子系。对于一个振子的子系配分函数为：

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} . \quad (11.59)$$

整个系统的正则配分函数 $Z = z^{3N}$ ，因此固体的内能为：

$$U = -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \log z = 3N \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} . \quad (11.60)$$

由此，我们计算出固体的热容量为：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} . \quad (11.61)$$

于是，我们可以定义一个系统的特征温度：

$$\theta_E \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B} , \quad (11.62)$$

它称为固体的爱因斯坦温度。我们看到，当温度足够高时，即 $\theta_E \ll T$ 时，爱因斯坦理论预言的固体热容量趋于常数 $3Nk_B$ ，与杜隆-珀替定律刚好一致；反之，当温度很低时， $T \ll \theta_E$ ，爱因斯坦理论预言的固体热容量指数地趋于零。实际上，固体的低温热容量的确随温度趋于零而趋于零，但是并不象爱因斯坦理论所预言的这么快（指数地），而是按照温度的幂次趋于零。造成这种不一致的原因是因为爱因斯坦假设固体中的原子的所有振动模式的频率都是相同的。这是一个过于简化的假设。实际上固体振动的频率是有一个连续分布的。德拜 (P.J.W. Debye) 理论正是对于这一点进行了改进。但考虑到爱因斯坦理论是人类历史上早期的几个量子理论之一，它在物理学上的意义已经远远超出了仅仅解释固体的低温热容量这一范畴。因此，尽管爱因斯坦理论在定量地解释固体热容量上并没有德拜理论成功，但是它在整体物理学发展中的重要意义应当说远在德拜理论之上。

¶ 爱因斯坦引入量子化的概念从而定性地解释了固体热容量在低温时趋于零的事实，尽管定量上并不十分成功。真正的定量上比较成功的理论是由德拜 (P.J.W. Debye, 1884 – 1966) 完成的，不过那又是爱因斯坦提出固体热容量理论六年以后 (1912 年) 的事情了。当时，德拜刚刚接替爱因斯坦任苏黎士大学理论物理教授，便开始研究如何改进爱因斯坦的固体热容量理论。他注意到，固体中的振动实际上与固体中的声波相对应。因此，振动的频率与波长（或者说波数）是相互联系的。所以固体振动的频率并不是一个固定的常数，而是随波长有一个分布。当我们把固体中的声波量子化以后，我们就可以讨论激发的量子，它们被称为声子；就象在黑体辐射中我们可以讨论光子一样。于是，振动对于热容量的贡献可以等价的变为讨论声子气体的热容量问题。声子也是玻色子，它的数目也是不守恒的，所以一切的讨论都和我们上一节中光子气体的讨论类似。唯一的不同在以下几个方面：首先，声子的能谱和偏振与光子不同。对应于一个给定的波矢 \mathbf{k} ，三维固体中的声波可以有

三个不同的偏振方向：两个横偏振和一个纵偏振。这两个不同偏振的声波在固体中的传播速度不同：

$$\omega = c_l k , \quad \omega = c_t k , \quad (11.63)$$

其中 c_l 和 c_t 分别是固体中的纵声波声速和横声波声速。¹¹ 一般说来， $c_l > c_t$ ，即纵波比横波要快。所以，在圆频率 ω 到 $\omega + d\omega$ 之间声子（包括横声子和纵声子）的总量子态数目是：

$$g(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \omega^2 d\omega , \quad (11.64)$$

这个数目也就是频率处在 ω 到 $\omega + d\omega$ 间的固体的简谐振动的模式数。与黑体辐射不同的是，与固体所对应的总振动自由度数目并不是无穷大，而应当等于三维固体的总的振动自由度的数目： $3N$ ，其中 N 是构成固体的原子的数目。所以我们必须有：

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega)d\omega = 3N , \quad (11.65)$$

其中 ω_D 是一个截止频率，称为德拜截止频率。于是，固体的内能可以写成：

$$U = U_0 + \int_0^{\omega_D} g(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \quad (11.66)$$

现在我们引入无量纲变量：

$$y = \frac{\hbar\omega}{k_B T} , \quad x = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \equiv \frac{\theta_D}{T} , \quad (11.67)$$

式中的 θ_D 称为固体的德拜温度，它的数值必须由理论预言与实验相拟合得到。再引入德拜函数 $D(x)$ ：

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1} . \quad (11.68)$$

于是，固体的内能可以十分简洁地写成：

$$U = U_0 + 3Nk_B T D(x) . \quad (11.69)$$

当温度很高时， $T \gg \theta_D$ 或者说 $x \ll 1$ 时，我们发现 $D(x) \sim 1$ 。所以，当温度很高时固体的内能以及热容量就回到经典的杜隆-珀替定律的结果：

$$U = U_0 + 3Nk_B T , \quad C_V = 3Nk_B . \quad (11.70)$$

¹¹ 固体中的声速可以通过固体的弹性模量和密度计算出来。例如： $c_l = \sqrt{E/\rho}$ ，其中 E 是固体的杨氏模量， ρ 是固体的密度。

在另一个极限下，也就是说温度很低时， $x \gg 1$ ，我们可以将德拜函数定义中的积分上限移到无穷大，所以 $D(x) \sim (\pi^4/(5x^3))$ 。所以我们得到：

$$U = U_0 + 3Nk_B \frac{\pi^4}{5} \frac{T^4}{\theta_D^3}, \quad C_V = 3Nk_B \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3, \quad (11.71)$$

这就是著名的德拜 T^3 律，它告诉我们固体的低温热容量随温度的三次方趋于零。这个预言对于非金属固体非常好地与实验符合。金属固体的热容量在 $3K$ 以上时，也符合得很好，当温度进一步降低时，由于传导电子的贡献变得重要（参见第 49 节），所以晶格振动的热容量不能完全解释固体的热容量，必须要加上传导电子的贡献。

¶ 像声子这样的物理对象与我们前一节讨论的光子有很多相似的地方，但是它们也有着本质的区别。声子并不是所谓的基本粒子。它只是晶格振动的一种体现。它被称为准粒子，或者称为元激发。这个概念在凝聚态物理的多个方面有着广泛的应用。许多系统的动力学自由度本身之间具有很强的相互作用，例如：固体的各个原子之间相互作用是很强的。但是从这样具有强相互作用的基态上激发出的准粒子（例如声子）却往往相互作用不强，在低温时它们往往可以看成是无相互作用的理想气体。因此，可以相当好地用理想气体模型来近似。这样的概念也可以用来讨论更为复杂的量子流体（例如液氦、费米液体等等）。

49 理想费米气体

这一节中我们讨论理想费米气体的性质。我们将简要介绍弱简并的理想费米气体，虽然这并没有什么实际的物理系统相对应，但它有助于揭示由于统计所带来的关联；然后我们讨论强简并的费米气体（索末菲理论），多数金属中的传导电子在常温下可以近似地看成是强简并的理想费米气体。

49.1 弱简并的理想费米气体

¶ 与讨论玻色气体的情形类似，我们假定我们研究的理想费米气体是非相对论性的。同时，我们首先考虑弱简并的情形，即： $e^{-\alpha} \ll 1$ 。由于粒子的平动动能可以看成是准连续的，体系的单粒子量子态的态密度仍然由公式 (11.32) 给出。我们将对于单粒子态的求和换成积分，理想费米气体的巨配分函数的对数为：

$$\log \Xi = \frac{2\pi(2s+1)V}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty \log(1 + e^{-\alpha-x}) x^{1/2} dx. \quad (11.72)$$

由于是弱简并，我们可以将对数函数展开成级数并逐项积分得到：

$$\begin{aligned}
 \log \Xi &= \frac{(2s+1)V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \sum_{j=1}^{\infty} (-)^{j-1} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{5/2}} , \\
 \bar{N} &= \frac{(2s+1)V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \sum_{j=1}^{\infty} (-)^{j-1} \frac{e^{-j\alpha}}{j^{3/2}} , \\
 U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi = \frac{3}{2} k_B T \log \Xi , \\
 p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \log \Xi = \frac{2U}{3V} \\
 S &= k_B \left(\frac{5}{2} \log \Xi + \bar{N}\alpha \right) .
 \end{aligned} \tag{11.73}$$

类似于理想玻色气体的情形，我们引进变量 y ：

$$y = \frac{\bar{N} h^3}{(2s+1)V(2\pi m k_B T)^{3/2}} , \tag{11.74}$$

于是当 y 很小时，我们可以解出：

$$e^{-\alpha} = y + \frac{1}{2^{3/2}} y^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) y^3 + \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{8^{3/2}} - \frac{5}{6^{3/2}} \right) y^4 + \dots , \tag{11.75}$$

并带入热力学公式 (11.73) 得到：

$$\begin{aligned}
 \frac{pV}{Nk_B T} &= \frac{2U}{3Nk_B T} = \frac{\log \Xi}{N} \\
 &= 1 + \frac{1}{2^{5/2}} y - \left(\frac{2}{3^{5/2}} - \frac{1}{8} \right) y^2 + \left(\frac{3}{32} + \frac{5}{2^{11/2}} + \frac{3}{6^{3/2}} \right) y^3 - \dots .
 \end{aligned} \tag{11.76}$$

注意，这个公式与玻色子的相应公式 (11.43) 极为类似，只要将 y 的符号换一下就可以从一个公式得到另一个。与玻色子类似，我们再一次看到了所谓的统计关联现象：理想费米气体的压强，比具有同样温度和密度的经典理想气体的压强要大，仿佛构成理想费米气体的粒子之间有一个等效的排斥作用，这种等效排斥作用实际上源自泡利不相容原理。

49.2 强简并的理想费米气体

¶ 作为强简并理想费米气体的一个例子，我们在这一小节中讨论金属中的电子气体。将金属中的电子看成是自由的电子气体本身是一个近似。这种近似显然只能用于金属中的巡游电子。一般来说，构成金属的原子的内层电子不会是巡游电子。它们被原子实紧紧束缚着，显然不能够看成是自由电子。如果我们仅仅考虑巡游电子，同时我们作为一个初步的近似，忽略巡游电子与原子实之间的相互作用，同时忽略巡游电子之间的库仑相

互作用，我们就得到了一个关于金属中巡游电子的理想费米气体模型，它被称为索莫非 (Sommerfeld) 模型。

简单的数量级估计就可以发现，在常温以下的多数金属中的巡游电子都是强简并的。例如，如果我们利用上一节中的 y 的定义，我们不难估计出： $y \sim 10^7/T^{3/2}$ ，其中温度 T 以 K 为单位，并且我们利用了典型的金属的密度。于是，当温度大约是 $300K$ 时， y 的数值大约是 3400，这远远大于 1。所以，在一般温度下，金属中的巡游电子必须看成是强简并的费米气体来处理。这个工作首先是索莫非完成的。他利用量子统计的费米分布，首先讨论了金属中的巡游电子的物理性质，相当完美地对金属的多种性质给出了合理的解释。

索末菲模型 (1928) 主要澄清了当时的金属理论 (称为德鲁德 (Drude) 模型) 与实验上的矛盾。该模型是一个基于经典统计的自由电子气体模型。它与索末菲模型的区别就在于不是利用费米分布，而是用经典的麦克斯韦-玻耳兹曼分布。首先，按照经典的德鲁德模型，金属中的传导电子的平动动能应当也会对金属的热容量有所贡献。但是，在常温下测量金属的热容量似乎并没有发现传导电子的贡献，它们的贡献似乎完全消失了，只有符合杜隆-珀替定律的晶格振动的贡献。此外，按照德鲁德模型，金属的电导率 σ 、热导率 κ 满足一个简单的关系： $\kappa/(\sigma T) = 2k_B^2/e^2$ ，其中 e 为电子电荷。这个定律被很多实验所证实，被称为维德曼-弗朗茨 (Wiedermann-Franz) 定律，相应的比值称为洛伦兹数。但遗憾的是，实验上测出的洛伦兹数要比德鲁德模型预言的大 50% 左右。索末菲首先运用费米分布研究了这个问题，他证明经典的模型的预言是错误的。首先，索末菲模型解释了为何传导电子对金属固体热容量的贡献是可以忽略的；其次，索末菲模型给出的洛伦兹数应当是： $\kappa/(\sigma T) = \pi^2 k_B^2/(3e^2)$ ，恰好比原先的结果大约大 50%，与实验符合得更好。我们知道如果一个理想费米气体可以看成是弱简并的，那么利用经典的麦克斯韦-玻耳兹曼分布将是一个不错的近似。但是上面估计表明，通常温度下的金属中的巡游电子一定是强简并的。这就造成了索莫非模型与德鲁德模型的区别。

¶ 如果温度为零，那么费米分布随能量的依赖关系其实十分简单，就是一个阶梯函数。具体的说，当能量小于化学势时，所有的量子态上的粒子数为 1，而当能量大于化学势时，所有的量子态上的粒子数为 0。当温度比较低时，也就是 $\mu/(k_B T) \gg 1$ ，费米分布的分布函数基本上仍然类似于一个阶梯函数。只是在 $|\varepsilon - \mu| \sim k_B T$ 的范围内分布函数从 1 快速地变为 0，参见图 11.1。

首先研究一下零温时的情形是很有帮助的。在零温时，所有能量低于化学势的系统的量子态都被填充。所以，零温时的化学势 μ_0 与系统的粒子数有简单的关系：

$$N = \int_0^{\mu_0} \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon , \quad (11.77)$$

注意这里的态密度是公式 (11.32) 的两倍是因为我们考虑了电子的自旋， $(2s + 1) = 2$ 。将上式积分出来，我们就得到了零温时的化学势 μ_0 ：

$$\mu_0 \equiv \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} , \quad (11.78)$$

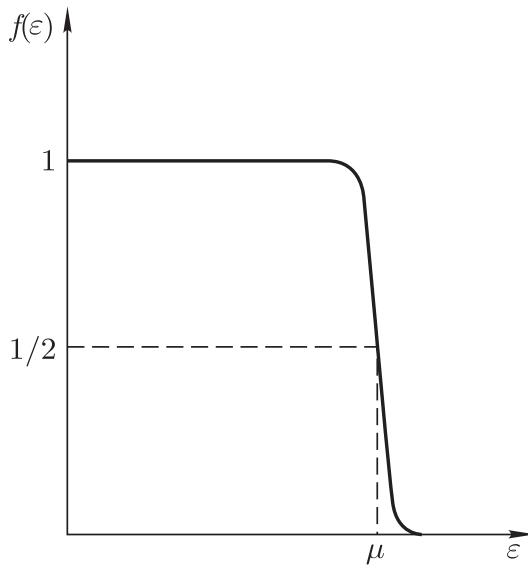


图 11.1: 低温时费米分布函数随能量的变化。在能量远离化学势时，分布函数仍然接近于阶梯函数；在化学势附近 $k_B T$ 的范围内，分布函数由 1 变为 0。

其中我们引进了符号 ε_F ，它称为费米能量，来表示零温时的化学势，式中 $n = N/V$ 代表自由电子的数密度。

费米能量是一个非常重要的概念。由于泡利不相容原理的影响，零温时全同费米子系统的基本图像是，每个粒子都试图从最低可能的单粒子能级一直向上填充，直至某个能量 ε_F 。高于该能量的单粒子能级都是空的，而低于该能量的单粒子能级都是填满的。粒子所填充到的最高的单粒子能量就是费米能量，又称为费米面（类比于海平面）。对于自由的非相对论性的费米子来说，其动量空间（或者 \mathbf{k} 空间）的等能面为球面。因此人们又称之为费米球。¹² 动量空间中费米球的“半径”称为费米动量：

$$p_F \equiv \hbar k_F = \hbar (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (11.79)$$

其中 k_F 称为费米波矢。类似定义的量还有所谓的费米速度： $v_F \equiv p_F/m$ 。因此费米能量可以等价地写为： $\varepsilon_F \equiv p_F^2/(2m) \equiv \hbar^2 k_F^2/(2m) \equiv (1/2)m v_F^2$ 。

与玻色子体系不同的是，零温时理想费米气体的能量不为零，而是等于：

$$U = \int_0^{\mu_0} \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{3}{5} N \varepsilon_F. \quad (11.80)$$

如果我们将典型的金属中的自由电子的数密度、电子质量等常数带入，不难估计出零温时金属中电子的费米能量的数量级。我们再次发现：即使在常温时， $\varepsilon/(k_B T) \sim 300$ ，这说明

¹²如果考虑金属中电子与原子实构成的晶格之间的相互作用，那么电子的单粒子能级 $\varepsilon(\mathbf{k})$ 将不再是球面，而是波矢 \mathbf{k} 的一个复杂的函数。它称为该粒子的能带。这时费米面的概念仍然可以运用，只是它不再是球面。具体的例子可以参见固体物理。

常温时的热激发能量远小于费米能量，所以这个理想费米子系统是强简并的。同样的，零温时费米气体的压强也不为零，事实上我们可以用

$$p = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{2}{5} n \varepsilon_F , \quad (11.81)$$

得到体系的压强。这个压强一般称为费米气体的简并压。

¶ 下面我们讨论温度不为零的情形。如前所述，我们将讨论温度不太高的情形，也就是说仍然有： $\varepsilon_F \gg k_B T$ 。这时，我们可以做一个低温展开。系统的粒子数和能量可以写成：

$$N = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} + 1} , \quad (11.82)$$

$$U = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} + 1} , \quad (11.83)$$

我们发现，这些物理量都可以写成下述的积分形式：

$$I = \int_0^\infty \frac{\eta(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} + 1} , \quad (11.84)$$

其中对于粒子数和能量，函数 $\eta(\varepsilon)$ 分别为 $c\varepsilon^{1/2}$ 以及 $c\varepsilon^{3/2}$ ，而 $c = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2}$ 是一个常数。索末菲首先证明了，积分 (11.84) 在低温时，具有下列的展开式：

$$I = \int_0^\mu \eta(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \eta'(\mu) + \frac{7\pi^4}{720} (k_B T)^4 \eta'''(\mu) + \dots , \quad (11.85)$$

这个展开式因此被称为索莫非展开。利用索莫非展开，我们就得到了有限温度时粒子数和能量的表达式：

$$N = \frac{2}{3} c \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] , \quad (11.86)$$

$$U = \frac{2}{5} c \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] . \quad (11.87)$$

上面的第一个式子给出了温度不为零时的化学势，将常数 c 的数值带入，我们得到：

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right] . \quad (11.88)$$

将此式带入能量的表达式 (11.87)，我们得到：

$$U = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right] . \quad (11.89)$$

这个式子的一个重要的结果就是巡游电子对于金属热容量的贡献:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk_B \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right), \quad (11.90)$$

即巡游电子在低温时对金属热容量的贡献与绝对温度成正比。由于在常温下 $k_B T \ll \mu_0$, 所以在常温下, 传导电子的热容量的贡献比起离子振动的热容量要小很多, 可以忽略。但是在低温时, 按照德拜理论, 离子振动的热容量随 T^3 趋于零, 而巡游电子的热容量仅仅按照 T 趋于零。所以在足够低的温度时 (对于多数金属这个温度大约是几个开尔文), 巡游电子对金属热容量的贡献就开始变得重要了。公式 (11.90) 与经典统计结果的区别是十分显著的。按照经典统计的结果, 传导电子也要参与能均分。所以, 巡游电子对于金属热容量的贡献应当数量级为 Nk_B 。但在实验上金属的热容量在常温时很好地符合杜隆-珀替定律, 根本看不到巡游电子的贡献, 似乎金属热容量几乎完全由离子振动给出。这在经典的麦克斯韦-玻耳兹曼统计中是无法解释的。索末菲首先运用量子的费米分布, 解释了这个现象的原因。按照费米分布, 并不是所有的电子都可以被热激发的。如果温度不够高, $k_B T$ 远小于费米能量时, 只有在费米能量附近的、 $k_B T / \mu_0$ 比例的电子可以被热激发从而参与能均分。其余的绝大部分电子都被深深地埋在费米能量以下。在那里, 所有量子态都被占据, 因此, 泡利不相容原理阻止了这些电子进行小能量差的跃迁。所以, 对于金属热容量有贡献的只是费密面附近的那“一小撮”电子, 从而巡游电子对金属热容量的贡献的数量级应当是 $Nk_B(k_B T / \mu_0)$, 这个估计与严格的公式 (11.90) 完全相符。

50 相变的统计物理理论

除了前面提及的由于统计性质造成的玻色-爱因斯坦凝聚之外, 一般来说量子的近独立子系是不会发生相变的。为了研究相变这类普遍存在的宏观现象, 我们往往需要考虑非理想的流体, 无论是经典的还是量子的。另一方面, 真实的气体往往只是近似地符合理想气体的规律并与之有着系统的偏离。利用普遍的统计系综理论, 我们可以计算实际气体 (假定它偏离理想状态不远) 对于理想气体的偏离。本节将简要介绍这方面的内容。

处理经典非理想气体的系统理论首先是迈耶夫妇得到的, 就是迈耶夫妇提出的集团展开理论。我们首先以单原子分子组成经典气体为例来阐述这个理论。假设原子势可用对势 $\phi(r)$ 描述, 单原子分子气体的哈密顿量为

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \phi(r_{ij}), \quad (11.91)$$

其中 \mathbf{p}_i 是第 i 个分子的平动动量, m 是其质量, $\phi(r_{ij})$ 是第 i 个分子与第 j 个分子之间相互作用的势能, 我们假定它只是两个分子之间距离 $r_{ij} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 的函数。

要得到系统的物态方程或其他任何热力学性质, 须计算其巨配分函数 Ξ :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{z}{\lambda_T^3} \right)^N Q_N(T, V), \quad (11.92)$$

其中 $z = e^{-\alpha} = e^{\beta\mu}$ 与化学势有关, $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi mk_B T}$ 为分子的热波长, $Q_N(T, V)$ 是 N 个粒子的系统的正则配分函数中的所谓位形积分,

$$Q_N(T, V) = \frac{1}{N!} \int \cdots \int \exp \left(-\beta \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) \right) d^3 \mathbf{r}_1 \cdots d^3 \mathbf{r}_N, \quad (11.93)$$

所以实际气体的巨配分函数的计算完全依赖于系统位形积分 Q_N 的计算. 如果分子之间的势完全可以忽略, 那么上式的积分是平庸的:

$$Q_N(T, V) = \frac{V^N}{N!}. \quad (11.94)$$

这将直接导出标准的理想气体的结果, 与我们在第 47.1 小节中获得的结果完全一致, 只不过这里是采用了巨正则系综罢了。

如果分子之间的对势是短程的力, 那么 Q_N 的计算并不简单。为了处理这个位型积分, 迈耶提出了集团展开的方法。我们这里将不会仔细介绍其中的细节。这个方法最后能够将位型积分 (以及巨配分函数) 表达为如下的形式:

$$\frac{pV}{k_B T} = \ln \Xi = \sum_c \left(\frac{z}{\lambda_T^3} \right)^{n_c} V b_c(T), \quad (11.95)$$

其中的求和 c 是对各种拓扑不等价的粒子集团求和, n_c 则是集团 c 包含的点的数目; 依赖于点数称为单粒子集团、双粒子集团等等; 而 $b_c(T)$ 则是与集团 c 相应的集团积分, 它与分子之间的对势有关, 需要针对不同的集团单独计算。另一方面, 对于粒子数密度我们又有:

$$n \equiv \frac{N}{V} = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = \sum_c n_c \left[\left(\frac{z}{\lambda_T^3} \right)^{n_c} b_c(T) \right], \quad (11.96)$$

上述两式都是关于 $z = e^{-\alpha}$ 的幂级数展开式。这一点与第 48.1 小节中讨论的理想玻色气体类似, 体系的物态方程是以 z 为参数表达的 [式 (11.40) 到 (11.43)]。从这两式之中消去参数 z 就可以获得气体的实际物态方程。

$$\frac{p}{k_B T} = n + B_2(T)n^2 + B_3(T)n^3 + \cdots, \quad (11.97)$$

其中 $B_2(T)$, $B_3(T)$ 分别称为第二和第三位力系数, 它们可以由各个集团积分 $b_c(T)$ 给出。这恰恰是热力学中所谓的昂尼斯方程的形式。特别的, 对于典型的只有短程排斥、长程吸引的势能比如著名的连纳德-琼斯势, 上述的统计物理计算表明, 昂尼斯方程可以很好地用热力学中熟知的范氏气体方程给出。也就是说, 迈耶的集团展开理论为范氏气体方程给出了具体的统计物理诠释。

正如我们前面指出的, 理想气体一般是不会相变的。但只要物态方程偏离了理想气体的形式, 系统就可能发生相变。这类相变现在既可以在热力学的范畴内进行讨论, 也可以在统计物理的范畴内进行讨论。这里我们就不再深入了。



相关的阅读

本章我们讨论了经典的和量子的理想气体的几个实例，这几个实例的选择的重点放在了它们对后续量子力学建立具有很重要的启发性。关于经典流体的相变的讨论这里几乎没有涉及。另外没有涉及的是玻尔兹曼方程的内容。

第十二章

量子力学的建立

本章提要

- 量子力学建立前夕的实验和旧量子论的发展 (51)
- 量子力学理论的建立 (52)

量

子力学的建立是十九世纪末到二十世纪初一系列重要的实验和理论探索的最终结果。这个理论框架与人们日常生活以及之前物理学家所熟知的宏观经典物理现象的理论框架并不一致，从这两方面来看，量子力学的理论是反直觉的。因此，在本章之中，我们将分别从实验和理论两方面，简要阐述一下量子力学理论框架的建立过程。

概括来看，量子的原始含义就是不连续的、分立的，也就是说是一份一份的。物质世界由分立的部分构成的概念本身其实在早年的原子论中就已经存在了。我们在讨论宏观物质世界的很多物理现象—特别是热现象—的认识时就曾提及两大类的理论代表：一个是以热质说为代表的连续的物质构成的观念；另一个就是以原子论为基础、以分子动理论为代表的分立物质构成的观念；前者后来演化为普适的热力学理论，而后者则演化为统计物理理论。在本部的前几章关于热力学和统计物理的讨论之中，我们也介绍了历史上人们将上述两种理论观念融合在一起的多种尝试。原则上，如果这两种截然不同的观念都是正确的，或至少部分是正确的；那么这两种理论方法应当对同一热现象给出不同角度的、但完全一致的科学诠释。在这个过程中，我们也说明了真正的统计物理学的理论诠释要与实验和热力学相一致，就不可避免地要引入某种量子的观念。这些事实在事后来看并不奇怪，因为统计物理本身就根植于物质世界是由分立的微观粒子所构成的基本假设。不同于传统和古老的原子论—这在十九世纪已经逐步被化学家所接受—统计物理还需要引进额外的量子观念：即不仅仅物质的构成是分立的，就连描写这些分立的微观粒子的物理量及其所遵循的物理规律也将是分立的、全新的；换句话说，这些微观粒子遵从与牛顿和麦克斯韦经典宏观物理体系完全不同的物理规律，这就是在 1925 年诞生的量子力学。

51 量子力学建立前夕的实验与旧量子论的发展

本节中，我们简要讨论促成量子力学理论框架建立过程中的重要实验事实。为了解释这些实验，人们也建立了称为旧量子论的理论框架—这实际上是量子力学的诞生的萌芽。

这些重要的实验是建立在以往人们对于经典物理的深刻理解的基础之上的。恰恰是到十九世纪下半叶，人们对于机械力学以及经典的电磁学的认识达到了空前的高度。麦克斯韦电磁理论统一了电、磁、光现象。同时，热力学和统计物理也开始它们的融合之旅。在这些基础之上，进行宏观实验的人们可以利用更加丰富的探测手段来感知微观世界的信息。这些新的实验发现大致可以归为相互关联的两大类：第一大类是关于物质构成的（卢瑟福原子模型导致原子有核模型的建立、阴极射线导致电子的发现、放射性的发现、还包括化学元素周期表的建立等）；第二大类则集中于物理量的量子化方面（普朗克的黑体辐射、光电效应、固体热容量）以及原子发光机制和光谱学方面的研究。下面我们稍微简述一下这两大类实验，详细的内容读者可以参见原子物理或现代物理的相关教科书。

51.1 物质构成方面的实验

二十世纪初人们从观念上开始普遍地接受物质是由分立的原子、分子构成。这一点对于量子概念的建立无疑也是非常重要的。尽管在之前的统计物理中，也存在着两种对物质的观念：连续的观念和分立的观念，但到爱因斯坦布朗运动的理论解释（1905）为止，两者终于获得了统一。这为大部分科学家接受分立的量子观念是非常有帮助的。随着化学的发展，特别是热力学和统计物理在化学之中的运用，化学反应中保持不变的基本单元—原子也称为人们研究的重要对象。

与物质构成相关的一系列重要的实验可以罗列如下：

- 放射性的发现（1896, Henri Becquerel）：起初，人们只是发现包含某些元素的盐具有放射性，并按照其穿透能力的大小将这些射线分为 α , β , γ 射线。在卢瑟福原子模型建立后的研究中，这些射线逐渐被确认是源自原子核而非核外电子。
- 第一个基本粒子—电子的发现（1897）：汤姆孙发现阴极射线是由带负电的小微粒构成。通过考察其在磁场之中的偏转，汤姆孙还测定了电子的荷质比，这个荷质比比起氢原子的要大得多。
- 爱因斯坦在布朗运动方面的理论解释（1905）以及随后佩兰的实验验证彻底颠覆了唯能论的基础，使得公众真正相信物质的确是由微观的粒子构成的；
- 原子结构方面：1911年，卢瑟福散射实验（利用 α 粒子轰击金箔）。发现了大角度的偏转，这说明原子的主要质量集中在很小的一个区域。这确立了原子的有核模型。不久之后，卢瑟福的实验还发现了质子，也就是氢的原子核。质子和电子是当时人们发现的唯二的基本粒子。卢瑟福还进一步研究了核反应，发现了原子的嬗变。
- 在化学方面的贡献：元素周期表的逐步成型，人们总结出核外电子的排法。

51.2 物理量量子化以及光谱学方面进展

代表性的当然首推普朗克在 1900 为了解释以太的振动提出的能量量子化观念。随后有弗朗克-赫兹实验，验证了原子外电子轨道（能级）的量子化现象。

- 普朗克关于黑体辐射（1900）定律的研究，见第 48 节的第 48.2 小节中的讨论；
- 爱因斯坦对光电效应的解释（1905），阐明了光既是波，又是粒子；
- 固体热容量的爱因斯坦模型（1906）的提出（第 48.3 小节）以及热力学统计物理方面的种种迹象：例如，早年困扰麦克斯韦和玻尔兹曼等人的双原子分子理想气体的热容量问题（第 47.2 小节）、金属热容量中电子贡献的缺失（第 49.2 小节）等。一直到 1924 年，玻色统计的提出和建立。值得注意的是，上述这些实验和理论的探索多集中于一系列的谐振子的统计性质；还没有专注于一个孤立的原子的性质。
- 玻尔模型（1913）的提出以及原子光谱学方面的研究：早在 19 世纪就已经开端了，除了太阳光的连续谱之外，人们早就发现了连续谱的背景之上，存在着分立的原子吸收谱线。因此，发光源于原子的概念早已形成，只是这种机制究竟是怎样的尚不清楚。典型的例子是氢谱线的巴尔末线系被发现（1885），只是不知道如何解释而已。在这些光谱学结论以及卢瑟福原子有核模型的基础之上，旧量子论的玻尔模型（1913）提出并可以成功解释氢原子光谱，随后索末菲将其进行了成功推广（1916），但是这种理论仍然存在的巨大的问题——在理论方和实验方面都是如此。
- 弗朗克-赫兹实验（1914）说明原子之中的核外电子的能量的确是如玻尔所假设那样，是量子化的；
- 康普顿散射（1922-1923），这个实验既需要狭义相对论又需要量子论来加以解释；
- 为了协调原子发光和旧的经典洛伦兹电子论对于介质色散的解释（见第 28 节），玻尔提出了著名的对应原理，即经典的洛伦兹电子论对介质色散的诠释，对应于玻尔理论之中量子数非常大的情形。但玻尔-索末菲理论仍然有许多无法合理解释的现象（例如反常塞曼效应等），这些矛盾促使了 Kramers-Heisenberg 色散模型的发表以及最终海森堡矩阵力学的提出。

51.3 玻尔模型和旧量子论的建立与发展

1913 年，丹麦物理学家尼尔斯·玻尔提出了氢原子中核外电子的量子化条件，从而开启了旧量子论研究原子光谱的大门。也正是从这一年开始，人们对于量子物理的研究逐渐从之前的研究与多个谐振子为主的路线转移到单个原子中电子及其光谱的研究。

玻尔汲取了英国关于原子模型和普朗克物理量量子化的概念，首先提出了一个氢原子模型，特别是提出了其核外电子仅仅允许特定的轨道的概念；不同轨道之间电子的跃迁就会形成分立的光谱线。这是关于原子发光的全面的解释的重要尝试。

索末菲则是将玻尔的量子化条件推广到了任意的椭圆轨道。特别值得一提的是，利用类似于我们在第 9.1 小节中给出的经典相对论性哈密顿量 [式 (2.92)]，他的相对论性能谱的公式不仅包含了传统的玻尔模型的结论，同时还令人惊叹地可以解释氢原子光谱的精细结构。在几乎多同一时间段 (1915-1916)，普朗克也开始考虑在电子的每一对共轭变量的子相空间 (q_i, p_i) 之中，将其切为面积为 \hbar 的小方格，就像我们在统计力学的第 44.1 小节中所讨论的那样。

令人惊奇的是，旧量子论中被量子化的物理量与经典的简约作用量之间的联系并没有立刻被索末菲或普朗克注意到。首先发现这一点的是一位德国的天体物理学家施瓦兹希尔德 (Karl Schwarzschild)。¹ 当时的天体物理学家比较广泛地使用 Hamilton-Jacobi 理论中的正则微扰 (天文学中称为摄动) 理论对行星的轨道进行计算，因此对于其中的作用量-角度正则变量相当熟悉。² 就在索末菲的结果发表后不久，施瓦兹希尔德就指出了索末菲的量子化条件中出现的量正是天体物理中人们所熟悉的简约作用量变量。³ 这是一个非常重要的发现。同样在 1916 年，玻尔兹曼的学生厄任费斯脱 (P. Ehrenfest) 直接将旧量子论之中的简约作用量与经典力学中的绝热不变量联系在了一起。按照经典力学的结论，这些量恰恰是所谓的绝热不变量：它们在经典哈密顿力学系统的某些参数缓变时将保持不变。因此，施瓦兹希尔德和索末菲的工作表明，正是这些绝热不变量在旧量子论中将演变为被量子化的物理量；换句话说，它们只能取分立的数值，因此也只能分立地、而不是连续的发生改变。由于厄任费斯脱与爱因斯坦关系的密切，后者也曾引用这一观点来回应洛伦兹提出的关于物理量量子化的质疑：如果一个单摆的能量只能取某个量子的整数倍，那么当该单摆的摆长连续缓慢地改变时，它的能量将如何变化呢？

到 1916 年左右，比较完整的旧量子论的理论框架—又被称为玻尔-索末菲理论—已经基本建立起来了：对于任意一个具有多个核外电子的原子而言，我们可以某个电子的广义坐标 q_i 及其共轭动量 p_i 对坐标在一个周期内积分的量子化条件写为：

$$I_i = \frac{1}{2\pi} \oint p_i dq_i \simeq n_i \hbar, \quad (12.1)$$

其中 \hbar 为约化普朗克常数 $\hbar = h/(2\pi)$ ， n_i 为相应的量子数。这个年轻的理论框架在当时最为人所称道的成就包括上面提及的量子化条件与经典力学中作用量-角度变量以及绝热不变量之间的关联和索末菲对于氢原子精细结构的解释等一系列包含原先玻尔模型的重要结论。

¹一位物理学方面的杰出全才。读者第一次听说这位名为“黑盾”的科学家很可能是广义相对论中爱因斯坦方程的全世界第一个解析解；更加难能可贵的是，这个解是他在第一次世界大战的前线上研究出来的。不幸的是，他患有严重而痛苦的天疱疮皮肤病（一种免疫系统疾病，但当时并不知道如何治疗），这使得他 1916 年不得不提前退役归家，就在这时他注意到了索末菲的论文，并且发现这就是简约作用量。他在三月一日特地写信给索末菲告知后者这个联系，并且他本人很快运用该量子化条件得出了氢原子的斯塔克效应的公式。不幸的是，在不久后的 5 月 11 日，施瓦兹希尔德就溘然离世，年仅 42 岁。

²由于课时上的原因，简约作用量、绝热不变量以及作用量-角度正则变量的内容在本讲义之中并未涉及。有兴趣的读者可以参考《理论力学》，刘川，北京大学出版社，的相关章节。

³Schwarzschild, Karl. 1916. “Zur Quantenhypothese.” Königlich Preussische Akademie der Wissenschaften (Berlin). Sitzungsberichte: 548-568.

很自然地，物理学家将玻尔-索末菲的旧量子论应用在比氢原子更为复杂的原子，以及原子在外加电场或磁场的效应的研究之中。这些研究带来了丰硕的成果，但与此同时，也揭示出了一系列的问题。一个典型的问题就是人们在研究磁场中的原子的谱线时发现的。如果我们选择不同的正则坐标，那么体系的能量仍然是相同的，但是它们可以对应于完全不同的“电子的轨道”：有些是圆形的、有些是椭圆形的等。由于当时人们还没有完全放弃电子的经典轨道的概念，因此，这似乎暗示着电子的轨道具有某种不确定性，这与放大版的原子—也就是我们的太阳系—非常不同，在太阳系中每个行星的轨道都是完全确定的。这种不确定性不仅仅体现在哲学层面，它还体现在可观测物理量上。这些未加磁场时能量相同的不同轨道对应于电子的不同磁量子数。当加上磁场之后，不同磁量子数的能级就会劈裂；这会产生多于实验观察的谱线的数目。换句话说，实验观察到劈裂的谱线之间的跃迁需要遵从一些所谓的选择定则。

另外一个明显的矛盾在于对物质反常色散的解释。在经典的洛伦兹电子论之中，我们可以运用经典的振子模型，相当好地描写一般物质对电磁波传播的反常色散行为，参见经典电动力学的第七章的第28节中的讨论。反常色散是指介质的折射率随着频率的增加反而减小的“反常”现象，它往往发生在构成介质的原子发生共振吸收的频率附近。旧量子论中最基本的一个假设就是，当电子从一个能级 E_n 跃迁到另一个能级 E_m 时，相应吸收或放出的光子的频率满足：

$$\hbar\omega = E_n - E_m , \quad (12.2)$$

其中的能级对应于量子数 n 和 m 。玻尔早年的研究就已经发现，要使得这个频率能够与成功的洛伦兹电子论相一致，上述的量子数 n, m 必须比较地大才行；但是另一方面，为了获得氢原子的巴尔末线系的谱线结构，相应的频率（波长）则对应于小的一些 n, m 。实际上，正是这方面的研究导致玻尔后来提出了所谓的对应原理：量子理论在大的量子数的时候应当会过渡到传统的经典理论。恰恰是这方面的后续研究—首先是（1916年）克拉莫斯（H. Kramers），后续是（1924年）海森堡（W. Heisenberg）—最终直接导致了矩阵力学的诞生。⁴

在1924年还发生了一件非常重要的、具有深远影响的事件，那就是年轻的法国物理学家德布罗意（Louis de Broglie）在他的博士论文之中，提出了一个大胆的观点：所有的物质粒子本身也是波。对于任意一个具有动量 p 的实物粒子，其相应的波长满足：

$$\lambda = \frac{h}{p} , \quad (12.3)$$

其中 $h = 2\pi\hbar$ 为普朗克常数。德布罗意的论文开始并没有受到物理学界的重视，直到爱因斯坦发现了它潜在的可能性。其实，正如德布罗意所说，他的这个观点正是受到爱因斯坦早年（1905）对于光的双重属性的启发。生活在光的波动说诞生国度的德布罗意对于波动说是情有独钟的。他立刻想到，也许电子这种被认为是粒子的客体也具有波动性。这正

⁴Kramers, H.(1924).The quantum theory of dispersion. Nature, 114, 310–311. Born, M.(1924).Über Quantenmechanik. Zeitschrift für Physik, 26, 379 – 395. Kramers, H., Heisenberg,W.(1925).Über die Streuung von Strahlung durch Atome. Zeitschrift für Physik, 31, 681–708.

是他在论文中所提出的观点。当时这个观点并没有任何直接的实验验证。有趣的是，就在同一年，戴维森与合作者昆斯曼实际上在电子在晶体表面的散射实验中就观察到了电子衍射的迹象。只不过他当时并没有意识到这实际上是具有波动性的电子的衍射。一直到了1927年，在波动力学已经提出并取得成功间接验证之后，他再次重复当年的实验，确定了电子的确也具有波动性。电子的波动性还在1928年被小汤姆孙的实验所证实。德布罗意在1924年只是从直觉上觉得电子应当也可以是波—这种波后来自然地被称为物质波或德布罗意波。尽管当时没有直接的实验验证，但电子的波动说可以为玻尔的量子化条件提供一个非常直观的经典解释：这些量子化的条件就等价于物质波形成驻波的条件，就像两端固定的经典弦上形成经典驻波一样。这些重要的信息后来也进一步激发薛定谔尝试去寻找到了物质波所满足的方程，即波动力学中的薛定谔方程，最终促成了波动力学在1926年正式诞生。

¶ 本节之中，我们简要概述了量子力学诞生之前的所谓旧量子论发生和发展的脉络：概括来说，基于原子发光的认识，关于物质色散方面的进一步探讨导致了矩阵力学的诞生；而德布罗意波的波动方程的寻找则导致了波动力学的诞生；它们构成了量子力学初期的两种表述方式。随着狄拉克和约当等人将两种表述统一在一起，完整的量子力学理论框架就大致建立起来了。这些过程我们将在下一节进一步介绍。

52 量子力学理论框架的建立

从1900年普朗克第一次提出量子的概念，到旧量子论逐步建立起来的25年之中，物理学家对于量子概念的认识也逐步完善起来。最初，普朗克仅仅将以太振动的量子化视为一种计算微观态数目的数学手段而已。他最初甚至认为，那些以太的振子能量其实本身并非只能够取分立的数值，而是像经典物理中一样，可以选取任意连续的数值；仅仅是在计算整个系统的微观态的数目时，我们需要将其量子化一下，以便计算总的态数目；只要将这个分立化后计算的态数目代入玻尔兹曼关于熵的方程就可以获得与实验相符合的黑体辐射定律。一直到爱因斯坦（1905）才清晰地认识到，只有要求经典振子的能量严格取完全分立的数值，才有可能获得最终量子的黑体谱。这种量子化，还能够解释光电效应以及固体的低温热容量问题。换句话说，经典振子的能量并不能取两个量子化能量之间的任意数值，只能取那些分立的数值才行。事实上，一直到1916年左右，普朗克仍没有最终放弃经典的、关于电子的轨道以及位置和动量的执念。他虽然开始将相空间划分为大小为 \hbar 的相格，但是对于相应的电子能量以及电子的经典轨道的概念仍然没有非常清晰的图像。当然，这本身其实并不是普朗克一个人的问题。事实上，按照目前量子力学的观点，电子实际上是一种具有波粒二象性的“电子云”，它并不具有确定的经典轨道，除非你专门地测量它。但这些我们目前所接受的现代量子力学概念需要等到随后德布罗意提出物质波的概念（1924）、特别是薛定谔建立的波动力学（1926）表述以及玻恩（1927）对波函数给出的概率解释之后，才可能完整地加以理解。

前一节我们也提到，按照旧量子论的观点，电子的坐标和动量只有满足玻尔-索末菲的量子化条件的那些轨道才是量子理论所允许的轨道，不满足的那些轨道则不是电子可以

选取的轨道。不同的、可选择的轨道之间的量子跃迁就造成了原子的吸收和发射光谱。到 1925 年左右，人们慢慢意识到，这些旧量子论中电子可能的轨道已经逐渐成为进一步发展和完善量子理论的关键所在。一方面，它们的存在的确可以相当好地解释很多的光谱学中的现象；但另一方面，轨道的存在又显然与洛伦兹电子论中关于经典的色散理论预言不完全一致。正是由于这个原因，海森堡在 1925 年去玻尔所在的理论物理研究所—现在一般称为玻尔理论物理所—访问期间，心心念念地就是希望能够寻找到一种全新的理论框架：在这种新的理论框架之中，电子并不一定要遵循那些旧量子论中所规定的固定轨道。几乎在同一时期，海森堡的好友泡利也持类似的观点：电子轨道的概念应当设法被扬弃。

事实上，在海森堡 1925 年访问哥本哈根玻尔研究所之前，玻尔和他的助手克拉莫斯就已经着手研究了量子理论与经典色散理论之间的关系了。玻尔更是发现了后来被称为对应原理的关系：即当玻尔理论中的量子数很大时，旧量子论的预言就会与经典的洛伦兹电子论的结果趋于一致：不仅是其对反常色散频率的预言可以趋于一致，而且相应的跃迁的谱线的强度也与实验趋于一致。正是在这种背景下，海森堡与克拉莫斯开启了重要的合作，两人在 1925 年 2 月发表了一篇关于原子发光和色散理论的论文，⁵ 这篇论文被认为对不久后海森堡创立矩阵力学的重要论文—又被称为 Umdeutung(意为重新解读) 论文—起到了至关重要的影响。关键的突破发生在 1925 年初夏，当时的海森堡来到北海中的小岛黑尔戈兰 (Helgoland) 度假 (据说是为了躲避花粉过敏)。⁶ 整整一百年之后，为了纪念当年海森堡的这一伟大发现，全世界著名的量子物理学家将在 2025 年初夏再次聚首在 Helgoland 岛上。⁷

在考察了玻尔理论的众多假设之后，海森堡认为振子跃迁前后的能级差给出辐射或吸收光子的频率的假设必须加以保留：

$$\hbar\omega_{n,m} = |E_n - E_m|, \quad (12.4)$$

其中 E_n 和 E_m 分别是电子在由量子数 n 和 m 时的量子化的能级。按照玻尔和克拉莫斯之前的研究，在这两个量子数都很大的时候，这个理论可以回到经典的洛伦兹电子论的结论；但对于小的量子数似乎并不符合。另一方面，当量子数很小时，这些能级的差又能够符合氢原子巴尔末线系的所需要的频率。这说明玻尔理论之中的电子轨道概念在大的量子数和小的量子数时针对不同的物理现象并不一致。海森堡经过思考后认为，经典的电子的轨道并不是可以直接实验测量的，它原则上只存在于物理学家的头脑之中，但是原子之中电子不同轨道之间的跃迁才是实实在在可以测量的物理量。为此，在这篇革命性十足的论

⁵Kramers, H., Heisenberg,W.(1925).Über die Streuung von Strahlung durch Atome. Zeitschrift für Physik, 31, 681-708.

⁶W. Heisenberg, Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen, Zeitschrift für Physik 33, 879-893, 1925 (received July 29, 1925).

⁷ “黑尔戈兰 2025”会议将于 2025 年 6 月 9-14 日在 Helgoland 岛上举行。2024 年 4 月份注册就已经完全关闭。来此“朝圣”的世界各地的量子追随者们 (其中包括五位诺贝尔奖获得者和多位知名物理学家) 早就将岛上有限的房间预定一空。多数与会者需要两人分享一个房间，这已是常规操作，会议组织者甚至建议某些一定要参加的与会者自己携带露营设备。

文中，海森堡尝试将传统的坐标 x 推广为具有两个指标 n, m 的量：

$$x(t) \Rightarrow x_{n,m}(t) = e^{-i\omega_{n,m}t} x_{n,m}(0), \quad (12.5)$$

其中 $x_{m,n}(t)$ 随时间的变化按照频率 $\omega_{n,m} = |E_n - E_m|/\hbar$ 振荡，它实际上代表了微观粒子从量子数 n 跃迁到量子数 m 的概率振幅，它的模方将正比于跃迁过程中光谱线的明暗程度，至少对于大的量子数而言，这一认定是没有问题的，也正是玻尔对应原理所要求的。也就是说，海森堡决定暂时不去考虑电子的坐标，而是直接考虑这些实验上可以直接测量的物理量—即电子跃迁时发生的光的频率。借鉴同年早期他与克拉莫斯论文中的结论，海森堡发现这一设定实际上会使得电子坐标的共轭动量也变成两个指标的量：这些具有两个指标的东西其实就是矩阵—或者说量子力学的算符在某个表象里面的具体实现。只不过海森堡并没有一眼认出这就是矩阵，一个重要的原因是，对当时的物理学家而言，矩阵并不是一个家喻户晓的常见概念。虽然数学家已经使用这个概念多年了，但对绝大多数的物理学家而言，他们并知晓矩阵。无论如何，海森堡的尝试已经成功地让电子的量子运动摆脱了旧量子论中仅能沿着固定轨道的命运了。海森堡还意识到，由于将 $x(t)$ 及其共轭的动量 $p(t)$ 都按照特定的频率进行了傅里叶变换，两者之间的乘法规则将变为卷积，而不是普通的乘积。换句话说，这样一来 $x \cdot p$ 一般与 $p \cdot x$ 并不相等（也就是现代学习过线性代数的同学们都十分熟悉的事：两个矩阵的乘积一般不可交换次序）。在获得这个重要结论后，海森堡兴奋地彻夜难眠，只好跑到海边坐等日出。

从北海度假返回哥廷根后，海森堡将他的论文给了他的好友泡利一份，与此同时也给了更加资深的物理学家玻恩一份，希望他能够看看这篇过于革命性的论文是否可以发表。是早年在 Breslau 上大学时曾经旁听过代数课程的玻恩，发现了海森堡的论文中奇怪的乘法规则非常像是矩阵的乘法规则。也就是说，海森堡 Umdeutung 论文的核心思想，相当于用矩阵来表示电子的坐标和动量等物理量。玻恩立即找来他的数学功底深厚的年轻助手约当 (P. Jordan)，请他确认海森堡的这篇文章中不可交换的乘法规则就是矩阵的乘法规则。很快两人也完成了一篇文章。随后玻恩、约当和海森堡三人又合作了一篇文章，详细阐述了量子力学的基本原则（即所谓的三人组文章，Dreimännerarbeit）。他们三人也因此被称为量子力学三人组，上述三篇文章也标志着量子力学的矩阵力学表述正式诞生。⁸

矩阵力学的一个重要的应用由海森堡的好友—泡利—很快给出（工作完成于 1925 年底，杂志收到投稿是 1926 年 1 月 17 日）。利用刚刚建立的矩阵力学的方法并借助于拉普拉斯-龙格-楞次矢量的量子力学版本，泡利成功导出了氢原子的能级公式。这标志着新生的矩阵力学的巨大成功。换句话说，完全不依赖于玻尔-索末菲的量子化条件，纯粹从矩阵力学的规则出发，就可以完全导出氢原子的能级。⁹ 与此同时这个理论在大的量子数的

⁸W. Heisenberg, Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen, Zeitschrift für Physik 33, 879-893, 1925 (received July 29, 1925). M. Born and P. Jordan, Zur Quantenmechanik, Zeitschrift für Physik 34, 858-888, 1925 (received September 27, 1925); M. Born, W. Heisenberg, and P. Jordan, Zur Quantenmechanik II, Zeitschrift für Physik 35, 557-615, 1926 (received November 16, 1925).

⁹W. Pauli, Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik, Zeitschrift für Physik 36 (5): 336-363 (1926).

情形下，可以完全复刻传统的洛伦兹电子论的色散关系，这也与玻尔的对应原理完全符合，同时也与色散的相关实验符合。

矩阵力学的诞生的确震撼了当时的物理学界。这个突破很快引发了两方面的重要进展：一方面是在苏黎世的薛定谔受德布罗意物质波思想的启发，试图寻找波函数所满足的本征方程，这导致了波动力学的创立（1926年）。¹⁰ 薛定谔虽然正确地求解出了氢原子的能谱，但是他并不清楚波函数本身的物理含义。波函数的概率诠释是玻恩后来给出的。¹¹ 另一方面则是在英伦三岛，狄拉克发现了海森堡等人的矩阵力学中对易括号与经典力学中泊松括号（见第9.3小节）的类似性，¹² 与此同时，他还发现了我们现在称为费米-狄拉克统计（见第44.1小节）的统计规则。¹³ 还是在1926年底，狄拉克更是借助于他发明的代数符号——这就是我们现在也广泛运用的狄拉克符号，发现了我们现在称为表象变换的规则，¹⁴ 表象理论可以成功地将薛定谔的波动力学和海森堡的矩阵力学统一在一起，这些工作同时也开启了量子力学的严格数学基础建立的过程。到1927年，冯诺依曼（J. von Neumann）正式引入了希尔伯特空间的概念来概括量子力学的数学基础并在随后的若干年内逐步将其完善，我们将在下一章对此做简要介绍。¹⁵

量子力学是一个相当奇特的理论框架，其建立的历史也是相当独特的。我们将在下一章中简要介绍其数学基础。在直接介绍这些看似颇为抽象的数学理论之前，对量子力学理论框架建立的历史过程有一个大致的了解显然是有必要的，否则很难理解当初的先贤们是如何在此如此短暂的时间段之内，连续提出了如此多且相当抽象和诡异的物理以及数学规则的。量子力学理论框架的建立过程同时也给予我们两点重要的启示：第一，物理学是实验科学。如果没有大量的、确凿的实验作为指引，任何理论物理学家恐怕都很难凭空想象出如此疯狂的、背离常识的、但在微观领域却是正确的理论。第二，任何新的理论框架不是凭空产生的，而是从旧的理论的基础之上生长出来的。如果没有经典分析力学的积淀、经典电磁理论的积淀、特别是人们对于热现象、光现象本质的多年探究和思考，也是不可能诞生出像量子力学这样的理论框架的。事实上，物质科学上每一次重大突破大致都是如此的，而量子力学理论的诞生只是在这两点上体现得非常典型罢了。

¹⁰Schrödinger, Erwin. 1926a. "Quantisierung als Eigenwertproblem. (Mitteilung I-IV)." Annalen der Physik 79: 361-376 (I); 79: 489-527 (II); 80: 437-490 (III); 81: 109-139 (IV).

¹¹Born, M. (1926a). "Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge". Z. Phys. 37 (12): 863-867; Born, M. (1926b). "Quantenmechanik der Stoßvorgänge". Z. Phys. 38 (11-12): 803-827.

¹²Dirac, Paul Adrien Maurice. (1926). "The Fundamental Equations of Quantum Mechanics." Proceedings of the Royal Society of London. A109:642-653. Dirac, Paul A. M. (1926). "On the Theory of Quantum Mechanics". Proceedings of the Royal Society A. 112 (762): 661-77.

¹³意大利物理学家费米（E. Fermi）更早独立地发现了费米子的统计规则。Fermi, Enrico (1926). "Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico". Rendiconti Lincei (in Italian). 3: 145 - 9., translated as Zannoni, Alberto (1999-12-14). "On the Quantization of the Monoatomic Ideal Gas". arXiv:cond-mat/9912229.

¹⁴同时独立发现这些变换规则的还有量子力学三人组中的约当（P. Jordan）。

¹⁵Von Neumann, John. 1927. "Mathematische Begründung der Quantenmechanik." Königliche Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse. Nachrichten: 1-57.



相关的阅读

本章我们简要回顾了量子力学诞生过程中重要的实验和理论突破，为下一章介绍量子力学的理论框架奠定一个历史的基础。

第十三章

量子力学的基本理论框架

本章提要

■ 希尔伯特空间 (53)

■ 表象理论 (54)

■ 薛定谔方程 (55)

■ 泊松括号与绘景 (56)

■ 密度矩阵与统计物理 (57)

量

子力学的建立是十九世纪末到二十世纪初一系列重要的实验和理论研究的最终结果。第一部大致阐述了这个历史过程中一系列具有重要代表性的实验，同时也说明了为了解释这些实验现象，物理学家如何一步一步建立起了量子力学的理论框架。这个框架是与日常生活的宏观经典物理现象不一致的，或者说是反直觉的。

正如量子力学中开创的第一个版本—矩阵力学诞生在德国哥廷根一样，量子力学的数学基础实际上也是由哥廷根的一系列重要的数学物理学家希尔伯特 (D. Hilbert)、他的学生冯. 诺依曼 (J. von Neumann) 以及英国物理学家狄拉克 (P. Dirac) 所构建的。其标志性的成果是狄拉克 1930 年的经典著作：《量子力学原理》(The Principles of Quantum Mechanics) 和冯. 诺依曼 1932 年的著作：《量子力学的数学基础》(Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik)，讨论了算符及其在希尔伯特空间中的矩阵表象。

量子力学诞生近 100 年来的形式和内容的变化都非常巨大：从仅仅处理微观原子中的个别电子的某些自由度、到处理拥有大量原子构成的系统中的多电子的所有自由度、再到可以处理更加微观的原子核、甚至原子核内部的各种基本粒子的相互作用等；但是量子力学的数学基础实际上近 100 年来变化并不是非常剧烈。换句话说，在 1932 年左右由冯. 诺依曼、狄拉克等人建立起来的数学架构仍然适用。这一章我们将结合上一部中阐述的重要的实验事实，说明量子力学理论框架的基本概念及其数学基础结构。

53 希尔伯特空间

前面曾提到，按照量子力学的矩阵力学表述，物理量比如能量、动量、位移矢量都变成了“矩阵”。矩阵 (matrix) 实际上是作用于某个线性空间中的线性算子 (算符)。量子力学中的这些矩阵与我们在普通的线性代数课程中的矩阵有类似的乘法规则；但也有一点是非常不同的，它们往往不是有限维的矩阵，也就是可以具有无穷的维数。这样的矩阵在数学上称为算符 (operator)。矩阵所在的矢量空间一般也是一个无穷维的矢量空间。当然，这并不是说量子力学中的矩阵或算符一定是无穷维的。例如，如果仅仅考虑一个电子的自旋自由度，这个空间事实上只是二维的。但一般来说这个空间可以是无穷维的。这样的复矢量空间就是所谓的希尔伯特空间 (Hilbert space)，希尔伯特空间 \mathbb{H} 中归一化以后的态矢量 (state vector) 代表了一个孤立量子系统的量子态。

从数学上讲，希尔伯特空间 \mathbb{H} 是一个复内积空间 (complex inner product space)，同时也是一个完备赋范空间 (complete normed space)。下面我们分别给出相应的定义。¹

复内积空间：复内积空间是指在 $\mathbb{H} \times \mathbb{H}$ 上定义了称为内积的二元运算 (\cdot, \cdot) 。它的两个宗量 (argument) x, y 都是 \mathbb{H} 上的元素 (物理学家习惯用矢量代替宗量)，而值域是复数域 \mathbb{C} 。首先，内积运算关于第一个宗量是线性的 (其中系数 $a, b \in \mathbb{C}$)：

$$(ax_1 + bx_2, y) = a(x_1, y) + b(x_2, y), \quad \forall x_1, x_2, y \in \mathbb{H}. \quad (13.1)$$

其次，该空间中的任意两个矢量的内积满足交换复共轭

$$(x, y) = (y, x)^*, \quad \forall x, y \in \mathbb{H}. \quad (13.2)$$

利用上述两条很容易验证，内积关于第二个宗量一定是反线性的，即：

$$(y, ax_1 + bx_2) = a^*(y, x_1) + b^*(y, x_2), \quad \forall x_1, x_2, y \in \mathbb{H}, a, b \in \mathbb{C}. \quad (13.3)$$

第三，这个内积一定要满足所谓自我正定性 (positive definite)：

$$(x, x) \geq 0, \quad \forall x \in \mathbb{H}, \quad (13.4)$$

其中等号成立当且仅当 $x = 0$ 是该矢量空间的零矢量。

完备赋范空间：按照内积的自我正定性，可以在空间 \mathbb{H} 上定义一个范数 $\|\cdot\|$ ：

$$\|x\| = \sqrt{(x, x)}, \quad \forall x \in \mathbb{H}. \quad (13.5)$$

同样地，可以定义空间 \mathbb{H} 中任何两矢量间的距离：

$$d(x, y) = \|x - y\| = \sqrt{(x - y, x - y)}. \quad (13.6)$$

¹这里将仅简单介绍其数学基础。对其数学结构感兴趣的读者可以参考：Brian C. Hall, Quantum Theory for Mathematicians, Graduate Text in Mathematics 267, Springer, New York, 2013.

这个距离函数同时满足著名的三角不等式。即两边之和大于第三边：

$$d(x, y) \leq d(x, z) + d(y, z), \quad \forall x, y, z \in \mathbb{H}, \quad (13.7)$$

上式意味着 $\|x - y\| \leq \|x\| + \|y\|$ 。同时也可证明著名的柯西-施瓦兹不等式：

$$|(x, y)| \leq \|x\| \cdot \|y\|. \quad \forall x, y \in \mathbb{H}. \quad (13.8)$$

其中等号成立的充要条件是 x 与 y 线性相关 (即只相差一个复的常数)。

基于玻恩的概率诠释，我们一般要求与希尔伯特空间的矢量对应的量子态是归一的，也就是说它的范数 (norm) 是 1，这代表了量子态总的概率是 1，称为归一化条件。上述原则就构成了量子力学基本公设 (postulate) 中的第一条 (称为态叠加原理)：

公设 13.1 态叠加原理：描写一个孤立量子系统的是一个希尔伯特空间 \mathbb{H} 中归一化的矢量，记为 $|\alpha\rangle$ ，它称为该系统的态矢量。任何两个态矢量的线性叠加再归一化后仍是一个可能的态矢量，所有些态矢量对应的量子态构成的空间称为该系统的态空间。

这里我们启用了狄拉克的左右矢记号 (bra-ket notation)²：我们约定与系统的量子态对应的是归一化的右矢，记为 $|\alpha\rangle \in \mathbb{H}$ ，它和另一个态 $|\beta\rangle \in \mathbb{H}$ 之间可以按照式 (13.1) 到 (13.4) 定义内积如下 (数学家习惯于将右矢放在内积的左侧)：

$$(|\alpha\rangle, |\beta\rangle) \equiv \langle \beta | \alpha \rangle \in \mathbb{C}. \quad (13.9)$$

按照玻恩的概率诠释，式 (13.9) 称为概率振幅 (probability amplitude)， $\langle \beta | \alpha \rangle$ 的模方—即 $|\langle \beta | \alpha \rangle|^2$ 反映了对态 α 进行测量得到系统处于态 β 的概率。

在量子力学中，系统的各种物理可观测量 (observable)，包括粒子的坐标、动量、能量、自旋等等，这些都将变为希尔伯特空间中的算符。为了保证物理量的所有测量都得到实的数值，狄拉克和冯·诺依曼要求测量到的都是这些算符的本征值。这就要求可观测物理量必须对应于希尔伯特空间中的厄米算符 (hermitian operator)，数学中严格来说应当叫空间 \mathbb{H} 中的自伴算符 (self-adjoint operator)³，但是物理书籍中一般都将两者混用。这就是量子力学的第二条算符公设：

公设 13.2 物理量的算符公设：一个孤立量子力学系统的一个可观测物理量 \hat{A} 是其态矢量空间中的自伴算符 (厄米算符)。在任何量子态中测量该物理量一定得到该算符的本征谱中的一个本征值。

²首见于：P.A.M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics, Oxford University Press, 1930.

³一个算符 \hat{A} 的伴随 (adjoint) 记为 \hat{A}^\dagger 。自伴算符的定义是对任意维的希尔伯特空间，都有 $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ 而且两者的定义域相同。 $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ 看上去跟厄米算符的定义一样，但请注意厄米算符与自伴算符的差异主要存在于无穷维空间。对于有限维的 \mathbb{H} ，自伴算符和厄米算符是完全一致的。可以证明，希尔伯特空间中自伴算符的本征值以及它在任何态矢量中的期望值 $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ 都是实数。

一般将物理量 \hat{A} 的本征矢量记为 $|\alpha\rangle$, 它满足本征方程 (eigen equation):

$$\hat{A}|\alpha\rangle = a_\alpha |\alpha\rangle, \quad (13.10)$$

算符 \hat{A} 的本征矢量 (eigen vector) $|\alpha\rangle$ 及相应的本征值 (eigen value) 记为 a_α ($a_\alpha \in$ 实数域 \mathbb{R}) 也被称为可测量算符 \hat{A} 的本征对 (eigen pair)。

这里可以顺便讨论一下量子力学中所谓力学量的完全集 (complete set of observables) 的概念。海森堡提出的不确定度原理告诉我们, 不可对易的两个物理量一般来说是无法同时测量的。对一个量子力学系统而言, 可以完全同时测量的一系列力学量的最大集合称为这个量子力学系统的力学量完全集, 它包含了互相对易 (commute) 的可测量力学量的算符 (矩阵)。这个完全集就是我们对该量子力学系统最全面的刻画。

希尔伯特空间中力学量的完全集总是包括系统的总能量算符 \hat{H} , 即哈密顿力学中的哈密顿量 (Hamiltonian)。通过求解氢原子的有心力场中的电子的本征值, 薛定谔和泡利分别利用两种截然不同的方法给出了氢原子的能级, 即玻尔模型给出的巴耳末线系的公式。也就是说, 描写氢原子的确定能级的态矢量就是哈密顿量的本征矢量:

$$\hat{H}|\alpha\rangle = \mathcal{E}_\alpha |\alpha\rangle. \quad (13.11)$$

在这个能量的本征态 $|\alpha\rangle$ 中测量能量, 就会获得哈密顿量 \hat{H} 的本征值 \mathcal{E}_α 。对于氢原子的基本能谱, α 可以就取为其主量子数 n , 相应的 \mathcal{E}_n 就是前面给出的氢原子能级。

空间 \mathbb{H} 中任意一个物理态矢量可以用其力学量完全集中算符的一组完备本征基矢进行展开, 这构成量子力学的第三个本征公设:

公设 13.3 本征公设: 力学量的完全集的共同本征矢量 $\{|\alpha\rangle : \alpha = 1, 2, \dots\}$ 构成了希尔伯特空间中一组正交归一完备基。任意右矢可以视为完备基的一个展开: $|\psi\rangle = \sum_\alpha c_\alpha |\alpha\rangle$ 。在量子态 $|\psi\rangle$ 中测量物理量 \hat{A} 获得 a_α 的概率等于 $|c_\alpha|^2$ ($\sum_\alpha |c_\alpha|^2 = 1$)。

前面三个量子力学的公设中, 第一个是关于系统的量子态的线性表示 (希尔伯特空间中的归一态矢量), 第二个是关于可测量的物理量 (自伴算符)。量子力学的第三和第四公设则都是关于测量的, 第三个公设涉及物理量测量的结果, 即任一矢量用这个物理量的本征完备基展开, 测量值为本征值之一。而下面的量子力学的第四个公设则是涉及测量后量子态的结果, 这个公设又称为测量公设:

公设 13.4 测量公设: 对量子系统进行任何的物理量 \hat{A} 的测量, 在获得该物理量的某个本征值 a_n 的同时, 会立刻导致系统塌缩 (collapse) 到该本征值相对应的本征态 $|a_n\rangle$ 。

正是这个测量公设导致了薛定谔构造了著名的薛定谔的猫的悖论。在涉及全同粒子的时候, 还有第五个公设, 一般称为泡利原理 (Pauli principle) 或全同性原理:

公设 13.5 全同性原理: 由全同粒子构成的量子系统, 在交换任何两个全同粒子时不产生新的量子态; 在交换任何两个全同粒子时, 其量子态的变化因子为 $(-)^{2S}$, 其中 S 是该粒子的自旋。 S 可能是整数或者半奇数, 前者为玻色子 (boson), 后者为费米子 (fermion)。

54 表象理论

前一节介绍了希尔伯特空间 \mathbb{H} 中关于态矢量、右矢 (ket vector) 和线性算符的定义。把这些抽象的量表述为具体数字的方式不是唯一的，有很多可能性可以选择不同的坐标架来表征不同的态矢量以及算符。每个这样的表述方式叫一个表象 (representation)，在一个表象中代替矢量或算符的一组数字叫这个抽象物理量的表示 (representation)。抽象物理量的表示是与选择的坐标架相关的。在量子力学中，为解决一个问题，应该选择主要研究的抽象物理量的数字表述最简单的表象，以减少工作量。

在狄拉克左右矢记号中有一个很有启发性的解释，即公式 (13.9) 中所显示的概率振幅 $\langle \beta | \alpha \rangle = (\langle \alpha |, |\beta \rangle)$ 。它可以理解为在两个相同的希尔伯特空间 $\mathbb{H} \times \mathbb{H}$ 上内积的定义，也可以将量 $\langle \beta |$ 视为原希尔伯特空间的对偶空间中的矢量。由于这个对偶空间与空间 \mathbb{H} 完全同构，因此其中的每个矢量也都与原空间中的一个矢量一一对应。对偶空间中实际上包含了原矢量空间中的所有可能的线性函数—即将 $|\alpha\rangle \in \mathbb{H}$ 对应于一个复数 (这个复数就是 $\langle \beta | \alpha \rangle$) 的所有线性函数的集合。与右矢空间对偶的空间称为左矢空间 (bra space)，其中的矢量则称为左矢 (bra vector)。正像右矢满足我们的态叠加原理 13.1一样，左矢也满足类似的公理。

现在我们考虑力学量的完全集的一组本征右矢 $\{|\alpha\rangle\}$ 。按照本征公设 13.3，希尔伯特空间 \mathbb{H} 中任意的一个态矢量可以在右矢空间或者其对偶的左矢空间中展开：

$$|\psi\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} |\alpha\rangle, \quad \Leftrightarrow \quad \langle \psi | = \sum_{\alpha} c_{\alpha}^* \langle \alpha |, \quad (13.12)$$

其中的 α 标志了系统的所有量子数；左矢空间的展开系数 c_{α}^* 需要取复共轭是因为按照内积的定义，它关于第二个宗量是反线性的 [式 (13.2)]。所有 $\{|\alpha\rangle\}$ 叫一组基础右矢 (basic kets)，类似三维空间的 $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ ，完备的基础右矢 (或基础左矢) 足够完全确定一个表象。式 (13.12) 中的所有 $\{c_{\alpha}\}$ 就是右矢 $|\psi\rangle$ 的一个表示。

量子力学的公设 13.2 假设了量子力学中物理量变为希尔伯特空间中的自伴算符是有其物理根源的。主要是下面的这些自伴算符的性质恰好对应于可观测物理量：

定理 13.1 自伴算符 \hat{A} 满足如下的性质：1) 其本征值必定是实数；2) 在任意态矢量 $|\psi\rangle$ 中的期望值 $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ 必定是实数；3) 对应不同本征值的本征矢量必定正交。

定理 13.1 的证明基本上只需要利用算符自伴的定义： $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ 以及关于两个宗量的内积线性和反线性的性质 [式 (13.1) 和 (13.2)] 就可以说明。如果 $|\alpha\rangle$ 是 \hat{A} 的一个本征态，其本征值为 a_{α} ，那么显然 $\langle \alpha | \hat{A} | \alpha \rangle = a_{\alpha}$ ，将这个式子取复共轭得到： $a_{\alpha}^* = \langle \alpha | \hat{A}^\dagger | \alpha \rangle = \langle \alpha | \hat{A} | \alpha \rangle = a_{\alpha}$ ，即本征值一定是实数。类似的可以证明在任意态矢量 $|\psi\rangle$ 中的期望值 $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ 。

同样考虑 \hat{A} 的两个对应于不同本征值的本征矢： $|\alpha\rangle$ 和 $|\beta\rangle$ ，我们有，

$$\hat{A}|\alpha\rangle = a_{\alpha}|\alpha\rangle, \quad \hat{A}|\beta\rangle = a_{\beta}|\beta\rangle, \quad (13.13)$$

并且 $a_{\alpha} \neq a_{\beta}$ ，那么第一个式子左乘 $\langle \beta |$ ，第二个式子左乘 $\langle \alpha |$ 后取复共轭 (记住我们已经

说明了 a_α, a_β 都是实数), 再将两式相减就得到,

$$(a_\alpha - a_\beta)\langle\beta|\alpha\rangle = \langle\beta|\hat{A}|\alpha\rangle - \langle\beta|\hat{A}^\dagger|\alpha\rangle = 0. \quad (13.14)$$

我们发现, 只要 $a_\alpha \neq a_\beta$ 就一定有 $\langle\beta|\alpha\rangle = 0$, 即不同本征值的本征矢量一定正交。

如果对应于系统的哈密顿量 \hat{H} 的同一个本征值有不止一个线性独立的本征矢量, 这时候我们称系统具有简并 (degenerate)。此时需要进一步寻找其他的算符以表征简并的本征矢。例如, 氢原子能谱的基础结构 (以量子数 n 表示) 实际上是简并的。如果进一步考虑自旋-轨道耦合, 或者加上外磁场, 即引入磁量子数 l, m 和自旋 s 以后, 它的能级 n 的简并就会解除。所有表征系统的一组最大可能同时测量的物理量的集合, 就是前面提到的力学量的完全集, 这个完全集对应于一组完整表征系统的量子数 ($nlms$)。量子力学的公设 13.3 则保证了力学量的完全集可以完全地表征一个量子系统。

作为表象的定义, 一组基础右矢 $\{|\alpha\rangle\}$ 不一定是正交的; 不正交会出现在本征值发生简并的情形中。量子力学公设 13.3 保证了总是可以选择基础右矢的恰当组合, 使得本征右矢 $\{|\alpha\rangle\}$ 构成正交归一完备集 (complete set)。本书中将主要使用正交表示, 这使得计算方便很多。

定理 13.2 力学量的完全集的本征右矢 $\{|\alpha\rangle\}$ 是希尔伯特空间 \mathbb{H} 中一组正交归一完备的基础右矢 (其对偶空间中的正交归一基础左矢为 $\{\langle\alpha|\}$), 它们必定满足:

$$\langle\beta|\alpha\rangle = \delta_{\alpha\beta}, \quad \sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = \mathbb{1}, \quad (13.15)$$

其中 $\delta_{\alpha\beta}$ 称为克朗内克 (Kronecker) δ 符号 (δ 函数的表示): 只要 α 和 β 这两个代表一系列量子数的抽象符号中有一个量子数不同 $\delta_{\alpha\beta}$ 就等于零; 所有量子数均相同 $\delta_{\alpha\beta}$ 就等于 1。式 (13.15) 中的第一式被称为本征矢量的正交归一性 (ortho-normal)。对自伴算符而言, 推论 13.2 中本征矢的正交性在前一个推论 13.1 中已经说明了。

式 (13.15) 中的第二式称为完备性 (completeness), 又称为单位算符的分解。推论 13.2 实际上就是公设 13.3, 只不过这里用刚刚阐明的基础左右矢的含义更明确地表达出来了。有了推论 13.2 中的符号系统, 可以非常方便地求出右矢空间中任意一个态矢量 $|\psi\rangle$ 用力学量的完全集的共同本征右矢构成的正交归一完备基 $\{|\alpha\rangle\}$ 的展开系数 $\{c_\alpha\}$ 了。例如, 我们可以将 (13.12) 的第一式左乘以 $\langle\beta|$ 就得到,

$$\langle\beta|\psi\rangle = \sum_\alpha c_\alpha \delta_{\alpha\beta} = c_\beta, \quad \forall \beta. \quad (13.16)$$

这样就得到了任意的展开系数。将 c_α 代入到 $|\psi\rangle$ 的表达式中, 就得到完备关系:

$$|\psi\rangle = \sum_\alpha (\langle\alpha|\psi\rangle) |\alpha\rangle = \sum_\alpha |\alpha\rangle \langle\alpha|\psi\rangle = \left(\sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| \right) |\psi\rangle. \quad (13.17)$$

正交归一完备性 [式 (13.15)] 是量子力学中非常常用的关系。

推论 13.2 说明了，力学量的完全集的本征右矢 $\{|\alpha\rangle\}$ 构成了希尔伯特空间 \mathbb{H} 中一组正交归一完备的基础右矢。所谓表象变换无非是在希尔伯特空间中选择不同的基础右矢。这相当于线性代数中不同坐标架之间的旋转，相互之间相差一个幺正的变换。如果我们两组不同的基础右矢 $\{|\alpha\rangle\}$ ，和 $\{|\alpha'\rangle\}$ 都满足正交归一完备性关系 (13.15)，那么任何一个态矢量既可以在 $\{|\alpha\rangle\}$ 系统中展开，也可以在 $\{|\alpha'\rangle\}$ 系统中展开，

$$|\psi\rangle = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|\psi\rangle = \sum_{\alpha'} |\alpha'\rangle \langle \alpha'|\psi\rangle . \quad (13.18)$$

其中的系数 $\langle \alpha|\psi\rangle$ 和 $\langle \alpha'|\psi\rangle$ 分别称为态 $|\psi\rangle$ 在基础右矢 $\{|\alpha\rangle\}$ 和 $\{|\alpha'\rangle\}$ 中的表示。当然，两组不同的基矢本身 ($|\alpha\rangle$ 或 $|\alpha'\rangle$)，作为一个态矢量也可以用另外一套基矢来展开，

$$|\alpha\rangle = \sum_{\alpha'} |\alpha'\rangle \langle \alpha'|\alpha\rangle , \quad |\alpha'\rangle = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|\alpha'\rangle , \quad (13.19)$$

其中的系数 $\langle \alpha'|\alpha\rangle$ 和 $\langle \alpha|\alpha'\rangle$ 就是两套基础右矢之间变换的幺正变换 (unitary transformation)。以上讨论的是态矢量的表象变换 (transformation of representation) 规则。

表象变换同样可以用于讨论线性自伴算符 (物理可观测量)。例如，我们总是可以利用完备性关系 (13.15) 写出任意一个算符 \hat{X} 如下，

$$\hat{X} = \sum_{\alpha, \beta} |\alpha\rangle \langle \alpha| \hat{X} |\beta\rangle \langle \beta| = \sum_{\alpha, \beta} (|\alpha\rangle \langle \beta|) \langle \alpha| \hat{X} |\beta\rangle . \quad (13.20)$$

其中圆括号中的量 $|\alpha\rangle \langle \beta|$ 是一个由左右基矢构成的一个算符 (并矢)；系数 $\langle \alpha| \hat{X} |\beta\rangle$ 则被称为算符 \hat{X} 在选定的基础右矢 $\{|\alpha\rangle\}$ 中的矩阵元。它其实就是当年启发海森堡的矩阵 X_{nm} 。如果我们考虑在另外一组基础右矢 $\{|\alpha'\rangle\}$ 中表示的同一算符 \hat{X} 的矩阵元，就得到算符的表示 (矩阵元) 的变换规则

$$X_{\alpha' \beta'} = \langle \alpha' | \hat{X} | \beta' \rangle = \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha' | \alpha \rangle \langle \alpha | \hat{X} | \beta \rangle \langle \beta | \beta' \rangle = U_{\alpha \alpha'}^* X_{\alpha \beta} U_{\beta \beta'} , \quad (13.21)$$

与线性代数中坐标变换完全一致，算符的矩阵元的变换规则就是在原来的矩阵 $\langle \alpha| \hat{X} |\beta\rangle$ 左右各乘以相应的幺正矩阵 $U_{\alpha \alpha'}^* = \langle \alpha' | \alpha \rangle$ 和 $U_{\beta \beta'} = \langle \beta | \beta' \rangle$ 。如果用爱因斯坦约定，就可以去掉求和号，用重复指标代表求和，见式 (13.21) 中的最后一个等式。

55 波函数与薛定谔方程

前两节关于量子力学的讨论主要是沿着海森堡的矩阵力学的思路进行阐述的。这一节我们将转换视角，从当年薛定谔的波动力学的思路进行讨论。这个路线在当年能够更快地获得广泛的认可，主要是因为当时的绝大多数物理学家相较于矩阵这个抽象的算符对象而言，对于微分方程更为熟悉一些。但是如果用希尔伯特空间中的态矢量来理解薛定谔的波函数，需要将态矢量投影到所谓的坐标表象中，这需要利用狄拉克所发明的处理连续本征

值的方法。本节中，我们将首先说明如何利用狄拉克的 δ 函数来处理这个问题，并说明薛定谔的波函数就是态矢量在坐标表象的投影；最后我们将其总结为量子力学的最后一个公设，即一个态矢量是如何随时间演化，这将给出含时薛定谔方程。

55.1 坐标表象与波函数

前一节的表象理论是基于所有力学量的完全集的本征谱都是分立的情形。这一节中将处理连续谱的可能性。这需要利用著名的狄拉克发明的 δ 函数 (δ -function)。⁴ 我们首先讨论一个一维的量子力学体系，随后再推广到三维情形。

考虑一个一维的量子力学体系中对于粒子坐标 x 的测量问题。按照前面的讨论，每当我们测量后，必定会获得这个粒子的一个数值 x_0 ，这个数值原则上是可以连续变化的。按照量子力学的测量公设 13.4，测量之后粒子的态立即会塌缩到具有这个确定数值的态矢量，我们将这个态矢量记为 $|x_0\rangle$ ，它是位移算符 \hat{x} 的本征矢量：

$$\hat{x}|x_0\rangle = x_0|x_0\rangle. \quad (13.22)$$

所有的这样的本征右矢 $|x_0\rangle$ 构成下面的集合：

$$\{|x_0\rangle : x_0 \in \mathbb{R}\}, \quad (13.23)$$

其中粒子的坐标 x_0 为一个确定的实数值。与前一节不同的是，这样的本征右矢 $|x_0\rangle$ 有不可数的无穷多个。事实上，位移算符 \hat{x} 的本征矢量也满足正交关系，即如果 $y_0 \neq x_0$ ，我们一定有： $\langle y_0 | x_0 \rangle = 0$ 。也就是说，不可能发现粒子在一个位置 x_0 的同时，又发现它在另一个位置 y_0 ，这两个事件是完全互斥的。但是，如果希望将这个本征右矢 $|x_0\rangle$ 进行归一化，我们会发现一些问题。通常的克朗内克的 δ 并不能适用于连续谱的情形。实际上我们需要的恰恰是狄拉克发明的 δ 函数。使用 δ 函数这个设定的好处是可以继续沿用推论 13.2 中关于左右矢归一和完备性的符号，只不过需要将求和都换为相应的积分；也就是说，需要将推论 13.2 中的正交归一完备关系 (13.15) 改为下面的连续谱的情形：

$$\langle y_0 | x_0 \rangle = \delta(x_0 - y_0), \quad \int dx_0 |x_0\rangle \langle x_0| = \mathbb{1}. \quad (13.24)$$

这个规则的道理是这样的：分立的情形下的克朗内克 δ 满足一个性质，即对所有可能的分立指标的求和给出 1： $\sum_r (\delta_{rs}) = 1$ ；当指标变为连续的变量之后，对 r 求和应当化为相应的积分 $\int dx_0$ ，所以需要一个函数 $f(x_0, y_0)$ ，它在 $x_0 \neq y_0$ 时等于零，但对于所有可能的 x_0 积分后要等于 1，这个要求只有 δ 函数 $\delta(x_0 - y_0)$ 能够胜任。

有了连续谱的完备性 (13.24) 之后，任一态矢量 $|\psi\rangle$ 就可以展开为坐标的本征态，

$$|\psi\rangle = \int dx |x\rangle \langle x | \psi \rangle, \quad (13.25)$$

⁴ 我们沿用了物理学家习惯的称谓 δ 函数。从严格的数学意义上说，它不是真正的函数，而是属于广义函数，或者称为分布 (distribution)。因此本书中的处理更多地是形式上的，并不符合数学的严格性。对此有追求的读者可以参考相关的数学书籍。

其中 $\langle x|\psi\rangle$ 就是态矢量 $|\psi\rangle$ 在坐标表象 (coordinate representation) 中的表示, 也就是波函数 (wave function)。对应于态 $|\psi\rangle$ 的波函数运用广泛, 所以引入下面的记号:

$$\psi(x) \equiv \langle x|\psi\rangle . \quad (13.26)$$

按照玻恩的概率诠释, $|\psi(x)|^2$ 就代表了在 $[x, x + dx]$ 区间中找到粒子的概率密度, 对应于公设 13.3 中分立的本征态 $|\alpha\rangle$ 的概率密度 $|c_\alpha|^2$ 。也就是说, $|\langle x|\psi\rangle|^2$ 就是坐标表象中玻恩诠释中的概率密度, 它对于全空间进行积分的确得到 1:

$$\int dx |\langle x|\psi\rangle|^2 = \int dx \langle\psi|x\rangle\langle x|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1 . \quad (13.27)$$

将上述表述推广到三维是直接了当的。我们只需要三维的 δ 函数。具体来说, 一个粒子的三维坐标算符记为 $\hat{\vec{x}}$, 相应的本征矢记为 $|\vec{x}\rangle$, 那么 (13.24) 可以改写为,

$$\langle\vec{y}|\vec{x}\rangle = \delta(\vec{x} - \vec{y}) , \quad \int d\vec{x} |\vec{x}\rangle\langle\vec{x}| = \mathbb{1} . \quad (13.28)$$

其中 $\delta(\vec{x} - \vec{y})$ 代表三维的狄拉克 δ 函数, 而第二式中的积分代表对三维的积分。同样的, 三维的波函数记为

$$\psi(\vec{x}) = \langle\vec{x}|\psi\rangle , \quad (13.29)$$

而 $|\psi(\vec{x})|^2$ 则代表了在 \vec{x} 处的概率密度。容易证明它的归一性质:

$$\int d\vec{x} |\langle\vec{x}|\psi\rangle|^2 = \int d\vec{x} \langle\psi|\vec{x}\rangle\langle\vec{x}|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1 . \quad (13.30)$$

55.2 动量表象与空间平移算符

上一小节我们讨论的态矢量 $|\psi\rangle$ 在坐标表象中的投影, 即波函数 $\psi(\vec{x}) = \langle\vec{x}|\psi\rangle$ 。本小节中, 我们设想将坐标轴平移一个常矢量 \vec{x}_0 , 那么同样的量子态 ψ 的投影将变为,

$$\langle\vec{x} + \vec{x}_0|\psi\rangle = \psi(\vec{x} + \vec{x}_0) , \quad (13.31)$$

显然, 这个波函数描写的仍然是同一个量子态, 只不过其三维空间的坐标平移了一个常矢量 \vec{x}_0 。我们可以将这个视为一个算符作用于态 $|\psi\rangle$ 然后再投影到坐标表象。这个算符就称为平移算符, 记为 $\hat{T}(\vec{x}_0)$ 。按照定义, 它满足:

$$\langle\vec{x}|\hat{T}(\vec{x}_0)|\psi\rangle = \langle\vec{x} + \vec{x}_0|\psi\rangle = \psi(\vec{x} + \vec{x}_0) . \quad (13.32)$$

式 (13.32) 中引入的平移算符 (translation operator) 是一个幺正算符 (unitary operator), 并且它可以写为一个矢量型的自伴算符 $\hat{\vec{p}} = \hat{\vec{p}}^\dagger$ 的指数的形式,

$$\hat{T}(\vec{x}_0) = e^{i\vec{x}_0 \cdot \hat{\vec{p}}/\hbar} . \quad (13.33)$$

由于平移算符的作用是使得 $|\psi\rangle$ 被投影的坐标原点平移一个三矢量 \vec{x}_0 , 因此两个相继的平移一定是可以交换的。这意味着算符 \hat{p} 的不同分量之间一定对易:

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0, \quad (13.34)$$

但是 \hat{p} 与坐标算符 \hat{x} 的分量之间并不一定对易。另一方面, 根据波函数的泰勒展开

$$\psi(\vec{x} + \vec{x}_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\vec{x}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \right)^n \psi(\vec{x}), \quad (13.35)$$

在坐标表象中的平移算符 $\hat{T}(\vec{x}_0)$ 作用于 $|\psi\rangle$ 等价于一个微分算子作用于波函数之上:

$$\langle \vec{x} | (\hat{T}(\vec{x}_0) |\psi\rangle) = \exp(\vec{x}_0 \cdot \nabla) \cdot \langle \vec{x} | \psi \rangle. \quad (13.36)$$

将上式与式 (13.33) 比较可知, 在坐标表象中平移算符中的生成元 \hat{p} 可以写为,

$$\hat{i}\vec{p}/\hbar = \nabla \quad \rightarrow \quad \hat{p} = (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial \vec{x}}. \quad (13.37)$$

自伴算符 \hat{p} 即为动量算符 (momentum operator); 而式 (13.37) 则是它在坐标表象中的算符表达式。这一点并不奇怪。在经典力学中平移就是与系统的动量联系在一起的。

我们可以简单地验算一下, 表达式 (13.37) 所给出的动量算符的表达式确实满足当年玻恩猜出的正则对易关系:

$$x_i \hat{p}_j - \hat{p}_j x_i = x_i \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} \right) - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} \right) x_i = i\hbar \delta_{ij}. \quad (13.38)$$

本节至此是在坐标表象—即坐标算符是一个实数的表象—中的讨论。在经典的哈密顿力学中我们知道, 一对正则变量 (例如 x 和 p_x) 之间实际上并没有严格的区分。例如, 在特定的正则变换下, 两者可以互换。我们能够确定的就是, 经典的坐标和动量一起构成一对共轭变量对。因此, 可以选取动量是对角的表象, 而不是坐标为对角的坐标表象, 即动量表象 (momentum representation), 这实际上就是坐标空间的傅里叶空间。仿照上小节坐标表象的讨论, 在动量表象中, 本征态矢记为 $|\vec{p}\rangle$, 它满足,

$$\hat{p}|\vec{p}\rangle = \vec{p}|\vec{p}\rangle, \quad \vec{p} \in \mathbb{R}^3, \quad (13.39)$$

其中 \vec{p} 是粒子的动量。如果我们希望求出动量的本征态在坐标表象的投影, 这称为动量本征函数, 记为 $\psi_{\vec{p}}(x) = \langle \vec{x} | \vec{p} \rangle$ 。据式 (13.37), $\psi_{\vec{p}}(x)$ 满足方程

$$(-i\hbar) \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \psi_{\vec{p}}(\vec{x}) = \vec{p} \psi_{\vec{p}}(\vec{x}). \quad (13.40)$$

这个方程的解就是自由电子物质波的平面波解:

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{x}) \propto e^{i\vec{p} \cdot \vec{x}/\hbar} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}, \quad (13.41)$$

其中的波矢 $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ 。波矢和动量是连续变化的量，因此期待它应当像坐标本征矢一样地按照 δ 函数来进行归一化，根据这个要求可得到归一化系数：

$$\int d\vec{x} \psi_{\vec{p}}(\vec{x}) \psi_{\vec{p}'}^*(\vec{x}) = \delta(\vec{p} - \vec{p}') \quad \rightarrow \quad \psi_{\vec{p}}(\vec{x}) = \langle \vec{x} | \vec{p} \rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar}. \quad (13.42)$$

在有限大的体积 V 中 \vec{k} 是分立的， ψ 会符合箱归一化 $\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = V^{-1/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}$ 。

55.3 含时薛定谔方程

哈密顿量在一个量子系统的时间演化上具有举足轻重的作用。这个作用其实在海森堡当年就已经隐约地猜测到了。1926 年，在他的系列文章的第四篇中⁵，薛定谔进一步写出了含时 (time dependent) 薛定谔方程。薛定谔方程本身并不能够完全从逻辑推导出来，它应被认为是一种假定 (ansatz)，一般将其归纳到量子力学的基本公设之中。

公设 13.6 么正时间演化：描写一个孤立量子力学系统的归一化的矢量 $|\psi(t)\rangle$ 随时间的变化满足含时的薛定谔方程：

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle, \quad (13.43)$$

其中有下界的自伴算符 $\hat{H}(t)$ 称为系统的哈密顿量 (可能含时)。

这个方程阐明了哈密顿量在量子力学中的特殊地位：它实际上是驱动一个量子态时间演化的“生成元”(generator)，即 \hat{H} 对应于 $i\hbar d/dt$ 。由于哈密顿量 \hat{H} 是一个自伴算符，因此与上式中右矢时间演化对应的左矢演化方程为，

$$-i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | = \langle \psi(t) | \hat{H}, \quad (13.44)$$

根据公设 13.6 和式 (13.44) 很容易证明态的么正演化 (unitary evolution)：

$$\frac{d}{dt} [\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle] = \left(\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \right) |\psi(t)\rangle + \langle \psi(t) | \left(\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \right) = 0. \quad (13.45)$$

态的么正演化意味着如果我们在 $t = 0$ 时刻将态归一化好了： $\langle \psi(0) | \psi(0) \rangle = 1$ ，那么时间演化不会改变态矢量的归一化，即 $\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = 1$ 。如果哈密顿量不显含时间，那么含时的薛定谔方程可以直接给出如下的形式解：

$$|\psi(t)\rangle = e^{-it\hat{H}/\hbar} \cdot |\psi(0)\rangle, \quad (13.46)$$

其中的算符 $\exp(-it\hat{H}/\hbar)$ 被称为时间演化 (time evolution) 算符，记为 $\hat{U}(t)$ ，

$$\hat{U}(t) \equiv e^{-it\hat{H}/\hbar}. \quad (13.47)$$

⁵E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem-(IV), Annalen der Physik 386 (18): 109–139 (1926).

显然 \hat{H} 的自伴性保证了时间演化算符 $\hat{U}(t)$ 是幺正 (unitary) 算符: $\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{U} \hat{U}^\dagger = 1$ 。时间的零点选取并不是固定的，而是可以变化的。如果我们是从某个时间原点 t_0 出发讨论问题，相应的时间演化算符将包含两个宗量，

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i(t-t_0)\hat{H}/\hbar}. \quad (13.48)$$

这个从某个时间原点 t_0 出发的时间演化算符当然仍是幺正的。

如果系统的哈密顿量显含时间，那么公设 13.6 中的含时薛定谔方程无法简单地写出一个形式解。最主要的困扰来源于不同时刻的哈密顿量 $\hat{H}(t)$ 很可能是不可对易的。这个时候必须运用所谓的时序指数 (time-ordered exponential) 来表达:

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t_0) &= T \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt' \right] \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \frac{1}{n!} \int_{t_0}^t \cdots \int_{t_0}^t dt_1 \cdots dt_n T [\hat{H}(t_1) \cdots \hat{H}(t_n)]. \end{aligned} \quad (13.49)$$

第一个式子是时序指数 $T \exp(\cdot)$ 的一个形式化写法，其具体定义是第二个式子；其中操作 $T[\hat{H}(t_1) \cdots \hat{H}(t_n)]$ 称为编时乘积 (time-ordered product) 操作，它的含义是将其中的各个因子 $\hat{H}(t_i)$ (它们一般来说是相互不可对易的) 按照时间先后次序由右到左排列好，使得时间较晚的永远在靠左侧，即：

$$T[\hat{H}(t_1) \cdots \hat{H}(t_n)] = \hat{H}(t_{p_1}) \cdots \hat{H}(t_{p_n}), \quad (13.50)$$

其中 (p_1, p_2, \dots, p_n) 是 $(1, 2, \dots, n)$ 的某个置换，它使得 $t_{p_1} > t_{p_2} > \dots > t_{p_n}$ 。这个更为复杂的时间演化算符仍然是幺正的，并且它可以视为下面微分方程的解，

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0), \quad \hat{U}(t_0, t_0) = 1. \quad (13.51)$$

¶ 将上面讨论的态矢量投影到坐标表象，我们就可以得到一个关于波函数的偏微分方程，这就是著名的含时薛定谔方程。为此，我们考虑一个三维中运动的由量子力学描述的粒子，它的态矢量由上节给出的薛定谔方程描述，其态矢量在坐标表象的投影—也就是它的波函数记为 $\psi(\vec{x}, t) = \langle \vec{x} | \psi(t) \rangle$ 。这个波函数满足如下的含时薛定谔方程：

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{x}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\vec{x}, t), \quad (13.52)$$

其中的 \hat{H} 是粒子的哈密顿量在坐标表象的表示。如果我们假设 \hat{H} 由动能 $T = \vec{p}^2/(2m)$ 和势能 $V(\vec{x}, t)$ 之和给出：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}, t), \quad (13.53)$$

其中我们已经利用了坐标表象中动量算符的形式 [式 (13.37)]。因此坐标表象中波函数的薛定谔方程 (13.52) 实际上是关于 $\psi(\vec{x}, t)$ 的一个线性偏微分方程。

下面首先讨论一下方程 (13.52) 的一些基本性质。首先, 按照玻恩的概率诠释, $|\psi(\vec{x}, t)|^2$ 表示在 t 时刻, 位置 \vec{x} 处测量到该粒子的概率密度。因此我们必定有归一化条件:

$$\int d\vec{x} |\psi(\vec{x}, t)|^2 = 1. \quad (13.54)$$

尽管第 55.3 小节中已经证明了, 一般的薛定谔方程保证了在 $t = 0$ 时刻归一化好的态矢量在随时间演化过程中仍保持归一化 [见式 (13.45)]。在这里仍然可以再次直接了当地验证一下这个性质。为此首先写出式 (13.52) 的共轭所满足的方程,

$$i\hbar \frac{\partial \psi^*(\vec{x}, t)}{\partial t} = -\hat{H}\psi^*(\vec{x}, t). \quad (13.55)$$

请特别注意复共轭之后由于 i 的出现而带来的额外的负号。只需要将薛定谔方程 (13.52) 乘以 ψ^* , 将其共轭的方程 (13.55) 乘以 ψ , 再相加就可以得到:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int d\vec{x} |\psi(\vec{x}, t)|^2 &= \int d\vec{x} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right) \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int d\vec{x} [\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*], \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int d\vec{x} \nabla \cdot [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*], \end{aligned} \quad (13.56)$$

上式的最后一行可以化为在无穷远处边界的积分。由于波函数在无穷远处趋于零, 因此这个边界贡献等于零。⁶ 这再次印证了, 如果我们在 $t = 0$ 时刻将 $\psi(\vec{x}, t)$ 进行了归一化, 即它满足式 (13.54), 那么在任意时刻 t , 波函数仍然保持归一。

上面的推导还可以进一步写为概率守恒定律的形式。我们令 $\rho(\vec{x}, t) = |\psi(\vec{x}, t)|^2$ 表示概率密度 (probability density), 但我们不一定考虑全空间的积分, 而是在任意一个三维区域 Ω 中的积分, 那么上式 (13.56) 可以给出:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0, \quad \vec{J}(\vec{x}, t) = \frac{i\hbar}{2m} [\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi]. \quad (13.57)$$

其中的矢量 $\vec{J}(\vec{x}, t)$ 表示了概率流密度 (probability flux)—单位时间穿过区域 Ω 边界上单位面积的概率, 对带电粒子 $q\vec{J}$ 就是电流密度 \vec{j} 。式 (13.57) 就是概率的连续性方程: 三维任意区域 Ω 内找到粒子的总概率的变化率, 等于从 Ω 的边界上流入的概率变化率。 \vec{J} 的定义对研究散射问题意义重大, 玻恩也是在研究一维散射时总结出的概率诠释。

⁶ 我们将假设波函数属于三维空间中平方可积的函数, 它在无穷远处衰减得足够快。因此概率流密度 \vec{J} 在无穷远球面上等于零。

55.4 定态本征问题

本小节中我们考察作为微分方程的薛定谔方程 (13.52) 的解。这时哈密顿算符的本征函数将起非常重要的作用。假定在某个时刻 $t = t_0$ 时，系统波函数恰好是哈密顿量的能量本征函数，将其记为 $u_\alpha(\vec{x})$ ，它满足：

$$\hat{H}u_\alpha(\vec{x}) = \mathcal{E}_\alpha u_\alpha(\vec{x}), \quad (13.58)$$

其中的 E_α 为相应的能量本征值。那么薛定谔方程 (13.52) 的解可以简单地写为，

$$\psi(\vec{x}, t) = e^{-i\mathcal{E}_\alpha(t-t_0)/\hbar} u_\alpha(\vec{x}). \quad (13.59)$$

换句话说，系统在任意时刻的波函数仅仅与其在 $t = t_0$ 时刻的相差一个相因子。因此，在任意时刻 t 对系统的不显含时间的物理量的测量都将与初始时刻的测量完全相同。这样的量子态被称为定态 (static state)。定态实际上就是哈密顿量的本征态。式 (13.58) 又称为定态薛定谔方程，是薛定谔在 1926 年写下并求解的，见 ?? 节的讨论。

如果 $t = t_0$ 时的波函数并不是简单的哈密顿量的本征函数，它又会如何随时间演化呢？这个问题其实也容易解决。我们注意到量子力学的公设 13.3 之中假定了哈密顿量的所有本征函数集合 $\{u_\alpha(\vec{x})\}$ 一定构成一组正交归一完备的函数基。如果我们将式 (13.58) 中坐标表象的能量本征函数 $u_\alpha(\vec{x})$ 看成是某个抽象的能量本征态 $|\mathcal{E}_\alpha\rangle$ 在坐标表象的投影，那么利用狄拉克符号不难写出能量本征函数的表达：

$$u_\alpha(\vec{x}) = \langle \vec{x} | \mathcal{E}_\alpha \rangle, \quad (13.60)$$

因此任何的函数，包括 $\psi(\vec{x}, t)$ 都可以用 $\{u_\alpha(\vec{x})\}$ 进行展开：

$$\psi(\vec{x}, t) = \sum_{\alpha} c_{\alpha}(t) u_{\alpha}(\vec{x}), \quad (13.61)$$

含时的薛定谔方程 (13.52) 等价于各展开系数的一组常微分方程并可以轻易解出：

$$i\hbar \frac{dc_{\alpha}(t)}{dt} = \mathcal{E}_{\alpha} c_{\alpha}(t), \quad c_{\alpha}(t) = c_{\alpha}(t_0) e^{-i\mathcal{E}_{\alpha}(t-t_0)/\hbar}. \quad (13.62)$$

如果已知波函数的初态 $\psi(\vec{x}, t_0)$ ，我们只需要将其展开为 $u_\alpha(\vec{x})$ 的线性组合：

$$\langle \vec{x} | \psi(t_0) \rangle = \sum_{\alpha} \langle \vec{x} | \mathcal{E}_{\alpha} \rangle \langle \mathcal{E}_{\alpha} | \psi(t_0) \rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha}(t_0) u_{\alpha}(\vec{x}), \quad (13.63)$$

其中初态系数 $c_{\alpha}(t_0) = \langle \mathcal{E}_{\alpha} | \psi(t_0) \rangle$ ，在坐标表象中它可以由下式明确给出：

$$c_{\alpha}(t_0) = \langle \mathcal{E}_{\alpha} | \psi(t_0) \rangle = \int d\vec{x} \langle \mathcal{E}_{\alpha} | \vec{x} \rangle \langle \vec{x} | \psi(t_0) \rangle = \int d\vec{x} u_{\alpha}^*(\vec{x}) \psi(\vec{x}, t_0). \quad (13.64)$$

类似力学中的初值问题，一旦波函数的初态 $\psi(\vec{x}, t_0)$ 给定，按照式 (13.64) 求出展开系数 $c_\alpha(t_0)$ 之后，任意时刻的波函数 $\psi(\vec{x}, t)$ 就由下式给出：

$$\psi(\vec{x}, t) = \sum_{\alpha} c_{\alpha}(t_0) e^{-i\mathcal{E}_{\alpha}(t-t_0)/\hbar} u_{\alpha}(\vec{x}) . \quad (13.65)$$

我们再次看到了哈密顿量的本征函数 [式 (13.58)] 在量子力学的时间演化中的独特作用。只要求出了这些定态薛定谔方程的解 $u_{\alpha}(\vec{x})$ ，它们一般都构成一组正交完备基，任何相关量子力学问题的波函数都可以用完备基进行展开从而迎刃而解。

¶ 以现代的逻辑来看，最为简单的定态问题就是一个自由粒子的定态问题的求解。这个问题实际上我们已经在第 55.2 节讨论动量表象和平移算符的时候给出了。那里我们的能量就是自由粒子的能量 $\mathcal{E}_{\vec{k}} = (\hbar\vec{k})^2/(2m)$ ，而相应的波函数就是平面波，由式 (13.42) 给出，它既是动量的本征函数，也是能量的本征函数。当然，一般来说这个平面波在空间无穷延展，一点也不像我们想象中的一个粒子。要真正描写一个粒子实际上需要构造一个波包 (wave packet)，也就是说并不是单色的平面波，而是在动量空间有一定延展的波包。

虽然平面波是逻辑上最为简单的，但历史上第一个薛定谔方程 (以及它的求解) 恰恰是选择了最为困难的情形：即氢原子的定态薛定谔方程。正如我们在第 52 节中介绍的那样，当时多数物理学家对于微分方程的熟悉程度远高于对于矩阵的了解，因此薛定谔的解立刻获得了非常广泛的关注。这某种程度上得益于从十九世纪末以来，人们对于波动问题 (特别是光的波动问题) 的研究。当然，经过狄拉克的努力，人们逐渐认识到海森堡和薛定谔的量子理论实际上是统一的，只不过它们运用了不同的表象或绘景而已。

在下一章中，我们将会更细致地讨论量子力学历史上若干重要的初等应用。这些都属于本小节介绍的定态问题。它们主要包括一维问题 (方势阱、谐振子、散射问题)、二维问题 (均匀磁场中回旋的粒子) 以及三维问题 (中心力场、三维球方势阱。氢原子) 的定态薛定谔方程的解。

56 泊松括号与绘景的等价性

含时薛定谔方程给出了态矢量随时间的变化规则。如果我们将式 (13.43) 投影到第 55.1 节讨论的坐标表象中，就可以得到薛定谔提出的波动力学中的波函数 $\psi(\vec{x}, t) \equiv \langle \vec{x} | \psi(t) \rangle$ 所满足的微分方程，这种描述方法在抽象的希尔伯特空间框架中称为薛定谔绘景 (Schrödinger picture)。与之等价的另外一种描述方法是将态矢量随时间的演化剥离到可观测量算符的时间演化中，而态矢量永远选择固定时刻的态矢量，这被称为海森堡绘景 (Heisenberg picture)。⁷ 本节将讨论这两种不同的绘景并结合泊松括号说明它们的等价性。

⁷ 我们使用多数书籍中的词语，即用绘景来代表 picture。也有不少书籍使用表象 (representation) 这个词。

56.1 从薛定谔绘景到海森堡绘景

在第 55.3 节中已经讨论了含时薛定谔方程与时间演化算符的关系。因为含时薛定谔方程被当做公设 13.6，所以时间演化算符 $\hat{U}(t, t_0)$ 被当做是随后导出的结果。其实也可以倒过来，即将时间演化算符作为公设，而时间薛定谔方程将变为导出的结果。

公设 13.7 兮正时间演化：描写一个孤立量子力学系统的归一化的矢量 $|\psi(t)\rangle$ 与某个初始时刻 t_0 的态矢量由一个兮正的时间演化算符 $\hat{U}(t, t_0)$ 相联系 [初条件 $\hat{U}(t_0, t_0) \equiv \mathbb{1}$]：

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle, \quad (13.66)$$

根据上面这个公设，我们就可以获得态矢量的运动方程 (equation of motion)：

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle &= \lim_{t \rightarrow t_0} \frac{|\psi(t)\rangle - |\psi(t_0)\rangle}{t - t_0} \\ &= \lim_{t \rightarrow t_0} \left(\frac{\hat{U}(t, t_0) - \mathbb{1}}{t - t_0} \right) |\psi(t_0)\rangle. \end{aligned} \quad (13.67)$$

式 (13.67) 的圆括号中与时间演化算符有关的极限，在乘以常数 $i\hbar$ 之后一定等于一个自伴算符，记为 $\hat{H}(t_0)$ ，即系统的哈密顿算符。态矢量的运动方程即含时薛定谔方程：

$$(i\hbar) \lim_{t \rightarrow t_0} \frac{\hat{U}(t, t_0) - \mathbb{1}}{t - t_0} = \hat{H}(t_0), \quad \rightarrow \quad i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{H}(t)|\psi(t)\rangle. \quad (13.68)$$

在海森堡绘景中，态矢量不运动，转为算符受时间演化算符控制 [仍由公设 13.7]：

$$\begin{aligned} \langle \alpha(t) | \hat{A}(t_0) | \beta(t) \rangle &\rightarrow \langle \alpha(t_0) | \hat{A}(t) | \beta(t_0) \rangle \\ \hat{A}(t) &= \hat{U}(t, t_0)^\dagger \hat{A}(t_0) \hat{U}(t, t_0), \end{aligned} \quad (13.69)$$

因为时间演化算符 $\hat{U}(t, t_0)$ 是兮正的，式 (13.69) 中矩阵的兮正变换可以写成

$$\hat{U}(t, t_0) \hat{A}(t) = \hat{A}(t_0) \hat{U}(t, t_0). \quad (13.70)$$

将式 (13.70) 对时间求微分

$$\frac{d\hat{U}(t, t_0)}{dt} \hat{A}(t) + \hat{U}(t, t_0) \frac{d\hat{A}(t)}{dt} = \hat{A}(t_0) \frac{d\hat{U}(t, t_0)}{dt}, \quad (13.71)$$

对时间演化算符的微分代入式 (13.68) 中 $t \rightarrow t_0$ 的极限关系式，

$$\frac{\hat{H}}{i\hbar} \hat{A}(t) + \hat{U}(t, t_0) \frac{d\hat{A}(t)}{dt} = \hat{A}(t_0) \frac{\hat{H}}{i\hbar} \quad (13.72)$$

然后令 $t \rightarrow t_0$ ，就可以得到海森堡运动方程 (Heisenberg's form for equation of motion)：

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} (\hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A}) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{H}]. \quad (13.73)$$

注意时间演化算符的微分 [式 (13.68)] 是与含时薛定谔方程 [式 (13.43)] 等价的，所以这就证明了从薛定谔绘景是可以导出海森堡绘景的算符运动方程 (13.73)。

56.2 泊松括号与对易括号

由此，我们可以直接计算与系统相关的某个物理量的期望值的变化规律。如果我们考虑一个自伴算符 $\hat{A}(t)$ 在某个态矢量 $|\psi(t)\rangle$ 中的期望值随时间的变化率：

$$\frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\hat{A}(t)|\psi(t)\rangle = \left\langle\psi(t)\left|\frac{1}{i\hbar}[\hat{A}(t), \hat{H}(t)]\right|\psi(t)\right\rangle + \left\langle\psi(t)\left|\frac{\partial\hat{A}(t)}{\partial t}\right|\psi(t)\right\rangle, \quad (13.74)$$

这将包含三项，即 d/dt 分别作用于左矢、右矢和中间的算符。根据含时薛定谔方程 [式 (13.43)] 及与之对应的左矢微分方程 [式 (13.44)]，就可得式 (13.74) 中的第一项；式 (13.74) 中的第二项则描写了自伴算符 $\hat{A}(t)$ 可能显含时间的影响。

薛定谔绘景中的式 (13.74) 和海森堡绘景中的类似公式 (13.73) 其实都与经典分析力学中的泊松括号 (Poisson bracket) 有对应。经典力学中，两个与广义坐标 q 和广义动量 p 有关的函数的泊松括号定义为，

$$\{u(q, p), v(q, p)\} = \sum_i \left\{ \frac{\partial u}{\partial q_i} \frac{\partial v}{\partial p_i} - \frac{\partial u}{\partial p_i} \frac{\partial v}{\partial q_i} \right\}. \quad (13.75)$$

而一个任意经典力学量 $A(p, q, t)$ 的时间变化率为 [其中 $\mathcal{H}(p, q, t)$ 是经典的哈密顿量]：

$$\frac{dA(p, q, t)}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \{A, \mathcal{H}\}, \quad (13.76)$$

在量子力学中，泊松括号可以定义为算符的对易子 (commutator) 再除以 $i\hbar$ ：

$$\{x_i, p_j\} \leftrightarrow \frac{1}{i\hbar}[x_i, p_j] = \delta_{ij}. \quad (13.77)$$

此时，经典的运动方程 (13.76) 对应于希尔伯特空间中的算符运动方程

$$\boxed{\frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{\partial\hat{A}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[\hat{A}, \hat{H}].} \quad (13.78)$$

可以看到，只要算符不显含时间 ($\partial\hat{A}/\partial t = 0$)，式 (13.78) 自然就对应于海森堡方程 (13.73)。如果把式 (13.78) 放到态矢量 $|\psi(t_0)\rangle$ 中求平均，就回到薛定谔绘景的式 (13.74)。因此，通过经典分析力学中泊松括号的对应，希尔伯特空间中的态矢量的运动方程 (薛定谔绘景) 及算符的运动方程 (海森堡绘景) 就统一起来了，这在历史上是狄拉克首先注意到的。

方程 (13.78) 在量子力学中最为重要的应用就是在算符的水平讨论量子力学意义下的守恒量。对于一个不显含时间的量子力学可观测量 \hat{A} 而言，如果它与系统的哈密顿量 \hat{H} 对易，即 $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$ ，那么这个算符 \hat{A} 实际上是可以与 \hat{H} 一起对角化的，即两者可以同时测量。这对于我们在定态本征问题中寻找力学量的完全集非常重要。

57 密度矩阵

¶ 希尔伯特空间中态的概念适用于完全由一个态矢量所描述的量子系统。这类系统的态矢量在量子力学的意义下完全刻画了该态的行为，而含时的薛定谔方程则完全确定了该系统随时间演化的行为。这样的系统我们称之为由纯态 (pure state) 描写的系统。但有的时候不可能完全地刻画一个系统，这常常出现在仅仅对一个系统中的一个子系统感兴趣的情况。这时候对系统的描述需要叠加“经典概率”的权重的影响。

57.1 密度算符

如果我们考察一个大的封闭量子系统，按照量子力学的公设，它总是对应于希尔伯特空间中一个可归一的态矢量 $|\Psi\rangle$ 。在坐标表象之中（我们这里选择了坐标表象，但是原则上也可以是任意的其他表象），其波函数由 $\Psi(x, q) = \langle x, q | \Psi \rangle$ ，这里 x 标记我们感兴趣的子系统的坐标，而 q 则表示其他我们不感兴趣的其他坐标。如果我们对子系统之外的部分不感兴趣，仅仅感兴趣子系统的物理性质，可以将额外的坐标 q 进行积分。如果两者的坐标仅仅是直积形式的，即 $|x, q\rangle = |x\rangle \otimes |q\rangle$ ，我们定义如下的函数，

$$\rho(x', x) = \int \Psi^*(x', q) \Psi(x, q) dq = \int dq \langle \Psi | x' \rangle \otimes |q\rangle \langle q| \otimes \langle x | \Psi \rangle \quad (13.79)$$

注意 $\rho(x', x)$ 一般来说并不能写为一个仅依赖于子系统坐标 x 的波函数 $\phi(x)$ 的双线性型： $\phi^*(x')\phi(x)$ 。这意味着子系统本身并不能用一个简单的波函数来描写，即子系统处在一个系综 (ensemble) 之中，或有一定的概率处于各种量子态中，这样的态叫混合态 (mixed state)；相应的，以 $\phi(x)$ 所描写的量子力学状态则称为纯态 (pure state)。

如果我们基于统计 (statistics) 的思想，去测量仅仅依赖于子系统坐标的一个物理量，与其对应的自伴的物理量记为 \hat{A} ，那么其期望值应当是：

$$\langle \hat{A} \rangle = \iint dx dq \Psi^*(x, q) \hat{A} \Psi(x, q) = \int dx [\hat{A} \rho(x', x)]_{x'=x} = \text{Tr}[\hat{A} \hat{\rho}] . \quad (13.80)$$

其中的 $\hat{\rho}$ 是子系统的希尔伯特空间中的密度算符 (density operator)，它在坐标表象中的密度矩阵 (density matrix) 元由公式 (13.79) 给出：

$$\langle x' | \hat{\rho} | x \rangle = \rho(x', x) , \quad (13.81)$$

很容易验明，这样定义的密度算符 $\hat{\rho}$ 是厄米的算符。

虽然通过一个大系统将不感兴趣的部分积掉以获得系统的密度算符的方法总是可行的，但是有时候我们并不纠结于子系统的密度矩阵是如何产生的，完全可以引进经典概率的描述方法，即认为子系统是以一定的经典概率处于某个量子态。只要用于描写子系统的量子态是完备的，总是可以赋予它某个经典的概率。前面讨论的纯态就对应于系统以 100% 的概率处于一个量子态。这就是 1927 年冯·诺依曼 (J. von Neumann) 引入的密度矩阵的概念⁸，而式 (13.79) 中定义的就是密度算符在坐标表象中的矩阵元。

⁸J. v. Neumann, Wahrscheinlichkeitstheoretischer Aufbau der Quantenmechanik, Göttinger Nachrichten, 1: 245–272 (1927).

考虑服从公设 13.3 的正交归一完备基 $\{|\alpha^{(i)}\rangle\}$, 系统并不是处于某个给定的 $|\alpha^{(i)}\rangle$, 而是以经典概率 P_i 处于 $|\alpha^{(i)}\rangle$ 量子态。当然, 我们必须要求这些经典概率对正交归一完备基中的态求和是归一的:

$$\sum_i P_i = 1, \quad 0 \leq P_i \leq 1, \quad \forall i. \quad (13.82)$$

此时, 我们可以将密度算符直接写为,

$$\hat{\rho} = \sum_i P_i |\alpha^{(i)}\rangle \langle \alpha^{(i)}|, \quad (13.83)$$

这时候如果我们对于系统的某个自伴的物理量算符 \hat{A} 进行测量, 我们获得的应该是下面定义的系综平均值 (或系综期望值):

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i P_i \langle \alpha^{(i)} | \hat{A} | \alpha^{(i)} \rangle = \text{Tr}[\hat{A} \hat{\rho}], \quad (13.84)$$

与 (13.80) 完全一致。这里 $\langle \alpha^{(i)} | \hat{A} | \alpha^{(i)} \rangle$ 就是系统以 100% 的概率处于态 $|\alpha^{(i)}\rangle$ 时得到的 \hat{A} 的期望值 $\langle \alpha^{(i)} | \hat{A} | \alpha^{(i)} \rangle$, 而系综平均值 $\langle \hat{A} \rangle$ 则是各个量子态中期望值的一个加权平均值, 相应的权重就是该态的经典概率 P_i 。如果将系统可能占据的量子态 $|\alpha^{(i)}\rangle$ 用算符 \hat{A} 的本征矢 $|a\rangle$ 展开: $|\alpha^{(i)}\rangle = \sum_a |a\rangle \langle a | \alpha^{(i)} \rangle$, 式 (13.84) 中的系综平均值可以改写为,

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_a \sum_i P_i \langle a | \alpha^{(i)} \rangle |^2 a, \quad \hat{A}|a\rangle = a|a\rangle, \quad (13.85)$$

这说明在 \hat{A} 的本征态中的本征值为 a 的话, 系综平均矩阵 $[A]$ 实际上是一个双重加权平均: 第一重对 a 的加权平均是由于 \hat{A} 的量子力学本征态的原因其概率为 $|\langle a | \alpha^{(i)} \rangle|^2$; 第二重对 i 的加权则由系统处于态 $|\alpha^{(i)}\rangle$ 的经典概率 P_i 给出。

式 (13.83) 中定义的密度算符满足归一化条件 [式 (13.82)]:

$$\text{Tr}(\hat{\rho}) = \sum_i P_i = 1. \quad (13.86)$$

这实际上就是经典概率归一的条件 (13.82), 假定我们已经将态 $|\alpha^{(i)}\rangle$ 归一化了。显然, 如果我们假定系统处于某一个量子态的经典概率为 1, 其余皆为零, 我们就回到了纯态描写系统的情形。例如, 如果 $w_1 = 1$, 这时候的密度算符为,

$$\hat{\rho} = |\alpha^{(1)}\rangle \langle \alpha^{(1)}|, \quad \Rightarrow \quad \hat{\rho}^2 = \hat{\rho}. \quad (13.87)$$

可以证明, 只有对于纯态我们才有 $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$, 从而有 $\text{Tr}(\hat{\rho}^2) = 1$ 。

我们还可以讨论一个混态系统的密度算符如何按照时间演化。可以直接从其定义 (13.83) 出发，并考虑到 $|\alpha^{(i)}\rangle$ 随时间按照薛定谔方程 [式 (13.43)] 演化，这直接导致，

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}] . \quad (13.88)$$

读者应当注意到这个额外的负号，密度算符 $\hat{\rho}$ 的方程与海森堡算符运动方程 (13.73) 差一个符号。这是由于 $\hat{\rho}$ 本质上是一个左矢和右矢的直积，并不是通常的力学量，它反映的是系统的统计性质。值得注意的是，上式实际上与经典统计物理中的刘维尔定理是一致的，只要我们将量子力学中的对易括号换为经典力学中的泊松括号即可。

57.2 量子正则系综与巨正则系综

上小节讨论了非纯态描写的量子系统，这类系统需要利用密度算符或密度矩阵 ρ 加以刻画。本小节中我们简要介绍在量子力学的框架下如何给出特定的平衡态的系综所对应的密度算符。按照密度算符的时间演化的规律式 (13.88)，平衡时系统的密度算符必定与系统的哈密顿量对易。因此，讨论宏观系统平衡态的最恰当选择就是选择能量本征态，这些态自然是哈密顿量 H 和密度算符 ρ 的共同本征态 $|\alpha\rangle$ ，相应的本征值分别为 E_α 和 p_α 。显然 p_α 代表了系统处于能量本征值的概率，而 $\alpha \in A$ 标记了系统所有可能的量子态。

一个多自由度的平衡量子系统的密度矩阵依赖于其外加的条件。对一个由 N 个粒子构成的、固定体积和能量的孤立体系而言，如果我们要求其总粒子数 N 、总能量 E 以及体积 V 保持固定，体系能够取得的微观状态数目 $\Omega(N, E, V)$ 仍然是非常庞大的。热力学第二定律要求在平衡时其熵必定取极大值，其中系统的熵可以定义为，

$$S = k_B \ln \Omega(N, E, V) , \quad (13.89)$$

(N, E, V) 固定的系综称为微正则系综，它对应的热力学基本微分方程可以写为：

$$dS = \frac{1}{T} [dU + pdV - \mu dN] , \quad (13.90)$$

其中 p , μ 和 U 分别是系统的宏观压强，粒子的化学势和内能 [见第 45.1 小节的式 (10.25)]。

多数的系统都不是孤立系。在平衡态统计物理中运用最为广泛的是所谓的正则系综和巨正则系综。下面我们分别加以简要讨论。考虑与温度为 T 的大热源接触的一个宏观系统的统计问题，我们就得到了正则系综：

$$\rho_S = \frac{1}{Z} e^{-E_S/k_B T} , \quad Z = \sum_S e^{-\beta E_S} , \quad (13.91)$$

其中 $\beta = 1/k_B T$ 。这里 ρ_S 代表了宏观系统处于某个指定的量子态 S 的概率，归一化系数中的 Z 被称为正则系综的配分函数 (partition function)，其中的求和遍及体系所有的可能量子态 (包括简并的)。我们看到系统统计概率只依赖于所处量子态的能量，与系统其他的守恒量并不直接相关。这一点凸显了能量在有限温度系统中的特殊地位。

如果考虑任意的表象，也就是说不一定取能量对角的表象，那么我们可以将正则系综的密度算符和配分函数写为，

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}, \quad Z = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}). \quad (13.92)$$

其中 \hat{H} 表示系统的哈密顿量。宏观量子系统的任意一个热力学物理量可以表达为其对应的算符 \hat{O} 的系综期望值：这既包含了统计的期望值，又包括了量子力学意义上的期望值。按照上小节中的讨论，算符 \hat{O} 的期望值为 [式 (13.84)]：

$$\langle O \rangle = \text{Tr}(\hat{O}\hat{\rho}) = \frac{1}{Z} \text{Tr}(\hat{O}e^{-\beta \hat{H}}). \quad (13.93)$$

其中的第二步我们代入了正则系综的密度算符 $\hat{\rho}$ [式 (13.92)]。

对于巨正则系综，所考虑的系统与一个温度为 T ，化学势为 μ 的大热源兼粒子源接触，相应的密度算符和巨配分函数为，

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}, \quad Z = \text{Tr}(e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}). \quad (13.94)$$

上式中 \hat{H} 和 \hat{N} 分别是系统的哈密顿量和总粒子数算符。巨正则系综中任意算符 \hat{O} 的系综期望值仍然由式 (13.93) 给出，只不过对巨正则系综来说， $\hat{H}' = \hat{H} - \mu\hat{N}$ 替代了正则系综中的 \hat{H} 的位置而已。

本节中介绍的密度算符的可以拓展我们在统计物理部分讨论的微正则、正则、巨正则系综的内容 (第45节)。分别比较本节的式 (13.92) 以及 (13.94) 与第45节中的式 (10.28) 和 (10.29) 以及式 (10.31) 和 (10.32) 可以发现，那里的讨论可认为是选取能量/能量和粒子数为本征态表象下的分布形式。利用本节介绍的密度算符，我们也可以在任意表象下，讨论一个量子系统的统计行为。需要指出的是，由于统计不可避免地涉及多个量子的自由度，因此这方面的讨论一般会放在多体量子理论—或者更广义地说，是量子场论—之中进行。

58 有限维空间与无穷维空间中的矩阵之差别

¶ 在介绍量子力学的基础理论时，为了方便我们经常会使用一些使得初学者易懂的词汇来说明量子力学与经典力学的差别。例如，我们经常会说，在量子力学中，原先的物理量都变成了矩阵。这个说法本身当然没有任何问题，只是我们这里所说的矩阵，实际上往往是指在无穷维线性空间 (希尔伯特空间) 中的算符。不仅如此，量子力学中的算符往往还是所谓的无界算符，因此算符的定义域等问题就会变得相当微妙了。由于多数读者在大学的线性代数中所学习的矩阵往往是有限维的，因此当我们说“在量子力学中物理量变为矩阵”时，这个表述在数学上实际上存在某种不严格性；在很多情况下，上述表述中的“矩

阵”与同学们在线性代数课程中所学习的矩阵的数学含义并不完全一致。唯一的例外是当我们仅讨论微观粒子的自旋自由度的时候（例如第 63 节）；在那个特殊的情形下，希尔伯特空间 \mathbb{H} 退化为与线性代数中完全一致的 n 维的复线性空间 \mathbb{C}^n 。

另外一点需要强调的是，本讲义前面第 53 节介绍的标准希尔伯特空间还不够宽泛；物理学家真正经常使用的是所谓的“改装”希尔伯特空间（rigged Hilbert space），⁹ 这是希尔伯特空间的一个扩充版本，它可以用来处理诸如狄拉克 δ -函数—像我们在第 55.1 小节中所做的那样—这类的广义函数（又称为分布）；这样一来，我们不仅能够处理哈密顿量的束缚态对应的分立谱，也可以同时处理哈密顿量的连续谱—前者对应于原子或分子物理中的束缚态问题（光谱学），而后者则对应于散射过程中的散射态（散射）—这两方面对于现代物理研究都至关重要。因此，本讲义中我们实际上采用的阐述方法在数学上并非是严格的，但我想它对绝大多数的物理学家是足够了，特别是考虑到本讲义所希望给出的是量子力学理论的一个框架性的介绍。对于数学严格性有执着的读者，可以参考上面引用过的参考论文以及第 245 页处曾经引用的更偏重数学的书籍。



相关的阅读

本章我们简要介绍量子力学的理论框架，为下一章简单量子力学的应用奠定了基础。我们并没有特别在意于数学的严格性。对这方面有需求的同学请参考第 245 页的书籍

⁹有兴趣的读者可以参考 arXiv:quant-ph/0502053.

第十四章

量子力学的初等应用

本章提要

- 一维势问题 (59)
- 一维谐振子 (60)
- 角动量和转动算符 (61)
- 有心力场中的量子态 (62) 及氢原子的量子态 (62.4)
- 电子的自旋自由度 (63)

本

章将主要从波动力学的观点出发，讨论量子力学中一系列初等但重要的应用，这包括单电子的一维定态问题和三维中心力场中的问题。这些问题的原型是一维谐振子 (harmonic oscillator) 和三维中氢原子的能级和波函数。就像前面讨论空间平移与动量之间的关系一样，我们还会讨论三维空间转动与粒子的角动量之间的联系。上述这些具体应用中的相互作用是与电子的自旋自由度无关的，即单电子的哈密顿量不依赖于其自旋；因此，电子对应的量子态对其自旋必定是双重简并的。在本章的最后，我们还将讨论电子自旋自由度的量子力学描写以及粒子自旋对于多个全同粒子系统的统计性质的影响。与此同时，我们的讨论也将从单电子情形拓展到两个电子系统，但将仅仅涉及其自旋自由度的部分。为了简化记号，本章中我们将系统性地略去所有物理量上面的算符标记。因此，所有的物理量都缺省地理解为希尔伯特空间中的算符。

59 一维势阱问题

本节我们首先讨论若干典型的一维势阱或势垒问题。这类问题大致分为两类：一类是束缚态问题，另一类是散射问题。在本节中，我们总是假设相互作用的势能部分 $V(x) = 0$ ，即只要 $|x|$ 足够地大，我们总是得到一个自由的一维运动的粒子，其波函数可以由式 (13.42)

给出。这类问题中如果能量本征值小于零，则其无穷远处的概率流为零，即粒子一定被束缚在有限的区域之内，这称为束缚态问题；反之，如果能量本征值大于零，则波函数在无穷远处存在非零的概率流，因此属于散射问题。需要注意的是，我们下一节要讨论的一维谐振子并不符合这个规律，因为其势能在无穷远处并不为零。

59.1 一维无限深势阱

考虑一个束缚在无穷深方势阱中质量为 m 的量子力学的粒子，坐标表象中哈密顿量 $H = p^2/(2m) + V(x)$ 中的势能函数为，

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x \in [0, a] \\ \infty & \text{其他情形} \end{cases} \quad (14.1)$$

能量本征值为 \mathcal{E} 的粒子的定态薛定谔方程 [式 (13.58)] 为：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x) = \mathcal{E} \psi(x). \quad (14.2)$$

由于势能在势阱外为无穷而在势阱内为零，因此粒子实际上只能够在有限宽度的势阱内运动，即如果 $x > a$ 或 $x < 0$ ， $\psi(x) = 0$ 。又考虑到阱内的势能为零等同于自由粒子，因此我们就得到如下无限深势阱的本征值和驻波本征函数：¹

$$\mathcal{E}_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}, \quad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(k_n x), \quad k_n = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (14.3)$$

这样的波函数已经满足如下的正交归一条件：

$$\int_0^a dx \psi_m^*(x) \psi_n(x) = \delta_{nm}, \quad (14.4)$$

函数序列 $\{\sin(n\pi x/a) : n = 1, 2, \dots\}$ 对 $[0, a]$ 的无限深势阱还是完备的，即所有满足边界条件 $\psi(0) = \psi(a) = 0$ 的函数都可以用它们展开。

59.2 一维有限深势阱的束缚态

作为第二个的例子，考察有限深的一维方势阱 (one-dimensional potential well) 的定态波函数。不失一般性，我们将假设只有一个势阱，其势能函数为，²

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & x \in [-a, a] \\ 0 & \text{其他情形} \end{cases} \quad (14.5)$$

¹ 其形式完全类似于经典力学中非相对论性的弦在两端点固定时的波动模式，解为驻波解，又称为伯努利解。对于给定的正整数 n ，函数恰好拥有 $n - 1$ 个节点。

² 这里我们有意将势能 $V(x)$ 选择为具有奇偶对称性的形式。这样可以将波函数选择为具有确定宇称 (奇偶性) 的函数。事实上，前一小节讨论的无穷深势阱实际上也可以视为本小节例子的极限。我们只需要将本例中的 a 替换为 $a/2$ ，然后将 V_0 替换为 $-V_0$ 并令 $V_0 \rightarrow \infty$ 。

除了上小节的无穷深势阱，以及第 60 节讨论的谐振子之外，本节中讨论的所有其他的一维定态问题中，在 $x \rightarrow \pm\infty$ 时总有 $V(x) \rightarrow 0$ 。这类一维问题的解可分为两类：一类是类似于我们在前面第 55.2 节中讨论过的自由粒子的行波解 (13.42)；另一类则是下面要讨论的束缚态解。这两类解的最大的区别在于，行波解在 $x \rightarrow \infty$ 时会趋于复的 $e^{\pm ikx}$ ，相应的能量本征值 $\mathcal{E} = \hbar^2 k^2 / (2m) > 0$ ；束缚态解在 $x \rightarrow \infty$ 时则会趋于实的 $e^{-\kappa|x|} (\kappa > 0)$ ，相应的能量 $\mathcal{E} = -\hbar^2 \kappa^2 / (2m) < 0$ 。这两类解还有一个显著的区别就是，两者的概率流密度 \vec{J} 是不同的。根据概率流密度的定义 [式 (13.57)]，行波解在无穷远处具有非零的概率流密度，预示着这是一个散射问题。在问题中有粒子流从无穷远入射和出射；而对于束缚态解，由于波函数 ψ 可以选为实的，因此其概率流恒等于零。束缚态是一个稳定的状态，粒子的概率密度永远集中在有限区域。当然，束缚态是否能够真正存在，依赖于势能函数的形式。下面我们将证明，对于一维方势阱 (14.5) 来说，束缚态解总是存在的。

在势阱内外的两个区域中束缚态 (bound state) 波函数满足的微分方程分别为，

$$\begin{cases} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0, & k^2 = \frac{2m\mathcal{E}}{\hbar^2}, \quad |x| > a, \\ \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k_2^2\psi(x) = 0, & k_2^2 = \frac{2m(\mathcal{E} + V_0)}{\hbar^2}, \quad |x| \leq a, \end{cases} \quad (14.6)$$

外部和内部两个区域中的方程解将分别被记为 $\psi_>(x)$ 和 $\psi_<(x)$ 。根据我们上面讨论，要获得束缚态的解，也就是 $\mathcal{E} < 0$ 的解，我们需要选取纯虚的 k 和实的 k_2 。我们令，

$$k = i\kappa = i\sqrt{\frac{2m|\mathcal{E}|}{\hbar^2}}, \quad k_2 = \sqrt{\frac{2m(\mathcal{E} + V_0)}{\hbar^2}}. \quad (14.7)$$

于是，在势阱外部指数衰减的解为 $\psi_>(x) \sim e^{-\kappa|x|}$ ，而势阱内的解可以选为 $\psi_<(x) \sim \sin(k_2 x)$ 或 $\cos(k_2 x)$ 。我们需要将两个区域的解在 $x = \pm a$ 衔接起来。作为一个二阶微分方程，连接的条件是函数本身连续 (这保证了一阶导数存在) 和一阶导数连续 (这保证了二阶导数存在):³

$$\psi_<(\pm a) = \psi_>(\pm a), \quad \psi'_<(\pm a) = \psi'_>(\pm a), \quad (14.8)$$

由于波函数满足的方程以及它们的连接条件都对于 $x \rightarrow (-x)$ 保持确定的对称性—这称为一维的宇称—因此方程的解也一定可以分为不同宇称的解：即关于 x 的奇函数和偶函数不会发生混合。

我们将分别讨论两类宇称的解。对于偶宇称 [$\psi^e(-x) = \psi^e(x)$] 的解，波函数

$$\begin{cases} \psi_>^e(x) = A e^{-\kappa|x|}, & |x| > a, \\ \psi_<^e(x) = B \cos(k_2 x), & |x| \leq a. \end{cases} \quad (14.9)$$

由于函数具有确定的宇称，因此 $+a$ 处和 $-a$ 处的连接条件是完全一样的。我们只需要选择一个即可。对于偶宇称的情形，边条件 [式 (14.8)] 给出

$$A e^{-\kappa a} = B \cos(k_2 a), \quad A \kappa e^{-\kappa a} = B k_2 \sin(k_2 a). \quad (14.10)$$

³这两个连接条件必须将形如 δ 函数类的势能排除在外。在势能正比于一个 δ 函数时，波函数本身仍然保持连续，但是它的一级导数在 δ 函数的位置会有一个跃变。

上式中的两式相除我们就得到了,

$$(\kappa a) = (k_2 a) \tan(k_2 a), \quad (14.11)$$

另一方面, 根据式 (14.6) 和式 (14.7) 给出 (其中 $|\mathcal{E}|$ 和 \mathcal{E} 项消掉了),

$$(\kappa a)^2 + (k_2 a)^2 = \frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2}. \quad (14.12)$$

如果我们定义无量纲的量,

$$X = k_2 a, \quad Y = \kappa a, \quad (14.13)$$

那么式 (14.12) 定义了 XY 平面的一个圆, 其半径为 $\sqrt{2mV_0 a^2 / \hbar^2}$ 。同样, 式 (14.11) 定义了 XY 平面的一条曲线: $Y = X \tan X$ 。我们需要将两者联立。

$$\begin{cases} (\kappa a)^2 + (k_2 a)^2 = 2mV_0 a^2 / \hbar^2, \\ (\kappa a) = (k_2 a) \tan(k_2 a), \end{cases} \quad (14.14)$$

这两条曲线的交点就确立了一个束缚态的解 κ , 相应的能量本征值为

$$\mathcal{E} = - \left(\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} \right). \quad (14.15)$$

对于一个给定的势阱 (V_0 和 a 给定), 圆的半径是给定的。考察 $f(x) = x \tan(x)$ 的行为, 只要 $V_0 a^2 > 0$, 联立方程 (14.14) 总至少有一个解。这意味着对于一维方势阱而言, 我们总是能够找到一个束缚态的解, 即使势阱非常浅。事实上, 随着势阱深度 V_0 或者其范围 a 的增加我们还有可能获得更多的解。例如读者可以验证如果势阱的参数满足

$$\sqrt{\frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2}} > \pi, \quad (14.16)$$

那么联立方程 (14.14) 至少有两个束缚态的解。

上面讨论的是偶宇称的解。对奇宇称的解 $[\psi^\text{o}(-x) = -\psi^\text{o}(x)]$ 的解, 波函数

$$\begin{cases} \psi^\text{o}_>(x) = A \text{sgn}(x) e^{-\kappa|x|}, & |x| > a, \\ \psi^\text{o}_<(x) = B \sin(k_2 x), & |x| \leq a. \end{cases} \quad (14.17)$$

其中 $\text{sgn}(x)$ 代表符号函数, 当 $x > 0$ 时, $\text{sgn}(x) = +1$; 当 $x < 0$ 时, $\text{sgn}(x) = -1$ 。于是对奇宇称的解, 替代方程 (14.14) 的是下列的联立方程:

$$\begin{cases} (\kappa a)^2 + (k_2 a)^2 = 2mV_0 a^2 / \hbar^2, \\ (\kappa a) = -(k_2 a) \cot(k_2 a), \end{cases} \quad (14.18)$$

我们看到, 这个并不一定总是有正的 (κa) 的解存在。具体来说, 如果

$$\sqrt{\frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2}} < \frac{\pi}{2}, \quad (14.19)$$

那么我们就得不到任何的束缚态的解。当然, 如果 $\sqrt{2mV_0 a^2 / \hbar^2} > \pi/2$, 我们一定至少能够找到一个正的 κ 的解, 相应的能量本征值仍然由式 (14.15) 给出。

总结以上讨论, 在一维方势阱中总是存在一个束缚态的解的。解的基态一般来说是一个偶宇称的态; 如果势阱的强度足够大, 我们还可能获得更多的束缚态的解。

59.3 一维有限深势阱或势垒的散射问题

第 59.2 节讨论了一维方势阱可能存在的束缚态解。这类解的波函数总是可以选为实数，而且波函数在势阱外部是指数衰减的。相应的偶/奇宇称波函数将分别由方程 (14.9) 或方程 (14.17) 给出，其中的波数 $\pm i\kappa$ 则分别由非线性方程 (14.14) 或方程 (14.18) 确定，其能量本征值 $\mathcal{E} = -(\hbar\kappa)^2/(2m) < 0$ 给出。本小节将考虑波数 q 为实的 $\mathcal{E} > 0$ 的本征态，这些态对应于散射，波函数在无穷远处一定具有行波解 $e^{\pm iqx}$ 的形式。

我们假设势垒是方的，在散射过程中的势能函数 [式 (14.5)] 变为

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & x \in [-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}] \\ 0 & \text{其他情形} \end{cases} \quad (14.20)$$

散射问题中 $V_0 > 0$ 或 $V_0 < 0$ 都可能，分别对应于势阱和势垒。考虑图 ??(a) 中的从左边向右入射的平面波解，在它遇到势阱之后一般会有透射波和反射波的存在：

$$\psi_l(x) = \begin{cases} e^{iqx} + re^{-iqx}, & x \leq -\frac{a}{2}, \\ c_1 e^{iq_2 x} + c_2 e^{-iq_2 x} & |x| \leq \frac{a}{2}, \\ t e^{iqx}, & x \geq \frac{a}{2}. \end{cases} \quad (14.21)$$

上式中的复系数 r 和 t 分别叫反射振幅 (reflection amplitude) 和透射振幅 (transmission amplitude)；而 $R = |r|^2$ 为反射率 (reflection rate)， $T = |t|^2$ 为透射率 (transmission rate)。这些都是波动光学中定义过的物理量，这里我们仍然可以借用。

对于方势阱而言，式中出现的的波数 q 和 q_2 由下式确定：⁴

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \Leftrightarrow q^2 = \frac{2m\mathcal{E}}{\hbar^2}, \quad q_2^2 = \frac{2m(\mathcal{E} + V_0)}{\hbar^2}. \quad (14.22)$$

事实上， $x \rightarrow -\infty$ 处入射波 e^{iqx} 的概率流 $J(x)$ [式 (13.57)] 实际上等于速度：

$$J = \frac{i\hbar}{2m} [e^{iqx}(e^{-iqx})' - e^{-iqx}(e^{iqx})'] = \frac{\hbar q}{m} = v. \quad (14.23)$$

利用波函数及其导数在 $x = \pm \frac{a}{2}$ 处的连续条件就可以确定反射系数和透射系数之间的关系。例如在 $x = \frac{a}{2}$ 处的边条件给出

$$\begin{aligned} te^{iq_2 a/2} &= c_1 e^{iq_2 a/2} + c_2 e^{-iq_2 a/2}, \\ t(iq)e^{iq_2 a/2} &= c_1(iq_2)e^{iq_2 a/2} - c_2(iq_2)e^{-iq_2 a/2}, \end{aligned} \quad (14.24)$$

在 $x = \frac{a}{2}$ 处的边条件方程 (14.24) 可以用矩阵写成如下的形式：

$$\tilde{A}(q) \cdot \begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix} = \tilde{A}(q_2) \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}, \quad (14.25)$$

⁴下面的讨论中，我们将假定 q_2 总是实数。这对于势阱总是没有问题的。但是对于势垒，我们必须假定 $(\mathcal{E} + V_0) > 0$ ，否则的话 q_2 将变为纯虚的总量，这会影响后面关于反射系数和透射系数的讨论。如果 $(\mathcal{E} + V_0) < 0$ ，这对应于隧穿的情形，严格来说需要额外的讨论。

类似地，我们可以将 $x = -\frac{a}{2}$ 处的边条件也写成如上的形式：

$$\tilde{A}(-q) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} = \tilde{A}(-q_2) \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}. \quad (14.26)$$

式 (14.25) 和式 (14.26) 中定义的矩阵 $A(k)$ 及其相应的逆矩阵为，

$$\tilde{A}(q) = \begin{pmatrix} e^{iq_a/2} & e^{-iq_a/2} \\ qe^{iq_a/2} & -qe^{-iq_a/2} \end{pmatrix}, \quad \tilde{A}(q)^{-1} = \frac{1}{2q} \begin{pmatrix} qe^{-iq_a/2} & e^{-iq_a/2} \\ qe^{iq_a/2} & -e^{iq_a/2} \end{pmatrix} \quad (14.27)$$

由此我们可以将矢量 $\vec{c} = (c_1, c_2)^T$, $\vec{r} = (1, r)^T$ 以及 $\vec{t} = (t, 0)^T$ 用各个矩阵 \tilde{A} 联系起来。式 (14.25) 和式 (14.26) 可以统一地解为：

$$\vec{c} = [\tilde{A}(q_2)]^{-1} \cdot \tilde{A}(q) \cdot \vec{t}, \quad \vec{c} = [\tilde{A}(-q_2)]^{-1} \cdot \tilde{A}(-q) \cdot \vec{r}. \quad (14.28)$$

式 (14.28) 中的两个式子都等于 \vec{c} ，由此可以解出 \vec{r} 和 \vec{t} 的关系，也就是反射振幅 r ，透射振幅 t 与波数 q 或能量 \mathcal{E} 的关系。然后当然也解出了势阱中的波函数 \vec{c} 。

为了写得更为简洁一些，我们引入下列简化的记号：

$$u = e^{iq_a/2}, \quad u_2 = e^{iq_2 a/2}, \quad s \equiv \frac{q_2}{q}, \quad \bar{s} = \frac{1}{s}. \quad (14.29)$$

那么式 (14.27) 中给出的矩阵及其逆矩阵可以写为，

$$\tilde{A}(q) = \begin{pmatrix} u & u^* \\ qu & -qu^* \end{pmatrix}, \quad \tilde{A}(q)^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}u^* & \frac{u^*}{2q} \\ \frac{1}{2}u & -\frac{u}{2q} \end{pmatrix}. \quad (14.30)$$

现在我们定义 \tilde{T} 矩阵，代入不同的宗量以后的两个 \tilde{T} 矩阵如下，

$$\begin{aligned} \tilde{T}(q, q_2) &\equiv [\tilde{A}(q)]^{-1} \tilde{A}(q_2) = \begin{pmatrix} \frac{1+s}{2}u_2u^* & \frac{1-s}{2}(uu_2)^* \\ \frac{1-s}{2}uu_2 & \frac{1+s}{2}u(u_2)^* \end{pmatrix}, \\ \tilde{T}(-q_2, -q) &\equiv [\tilde{A}(-q_2)]^{-1} \tilde{A}(-q) = \begin{pmatrix} \frac{1+\bar{s}}{2}u_2u^* & \frac{1-\bar{s}}{2}(uu_2)^* \\ \frac{1-\bar{s}}{2}(uu_2)^* & \frac{1+\bar{s}}{2}u(u_2)^* \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (14.31)$$

那么式 (14.28) 说明 \vec{t} 和 \vec{r} 可以由两个 \tilde{T} 矩阵联系起来：

$$\vec{t} = \tilde{O} \cdot \vec{r}, \quad \tilde{O} \equiv \tilde{T}(q, q_2) \cdot \tilde{T}(-q_2, -q), \quad (14.32)$$

其中我们定义了一个矩阵 \tilde{O} ，它是式 (14.31) 中定义的两个 \tilde{T} 矩阵的乘积。另点很容易验明的事实是式 (14.31) 中定义的两个 T 矩阵的行列式分别是 s 和 \bar{s} ，因此矩阵 \tilde{O} 的行列式刚好是 $\det(\tilde{O}) = s\bar{s} = s \cdot (1/s) = 1$ 。如果我们将 2×2 的矩阵 \tilde{O} 的矩阵元分别记为 \tilde{O}_{ij} ，那么上面的透射矢量 \vec{t} 和反射矢量 \vec{r} 的关系可以明确地写出：

$$\begin{cases} t = \tilde{O}_{11} + \tilde{O}_{12}r \\ 0 = \tilde{O}_{21} + \tilde{O}_{22}r. \end{cases} \Rightarrow r = -\frac{\tilde{O}_{21}}{\tilde{O}_{22}}, \quad t = \frac{1}{\tilde{O}_{22}}, \quad (14.33)$$

其中我们利用了上面提及的事实 $\det(\tilde{O}) = 1$ 。根据两个 \tilde{T} 矩阵的明确表达式 (14.31) 不难明确地计算出下面的结果：

$$\tilde{O}_{22} = e^{-\text{i}qa} \left[\cos(q_2 a) - \text{i} \frac{s^2+1}{2s} \sin(q_2 a) \right], \quad \tilde{O}_{21} = -\text{i} \frac{s^2-1}{2s} \sin(q_2 a). \quad (14.34)$$

实际上 $|\tilde{O}_{22}|^2 = |\tilde{O}_{21}|^2 + 1$, 这样给出的 r 和 t 的确满足守恒律: $|r|^2 + |t|^2 = 1$ 。

上面这个例子中我们仅仅考虑了入射波从左边入射的情形。事实上，我们可以同时从右方也入射粒子从而写出一个 $\psi_r(x)$ 。当然最一般的解总是可以写为,

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{\text{i}qx} + Be^{-\text{i}qx}, & x \leq -\frac{a}{2}, \\ c_1 e^{\text{i}q_2 x} + c_2 e^{-\text{i}q_2 x} & |x| \leq \frac{a}{2}, \\ Fe^{\text{i}qx} + Ge^{-\text{i}qx}, & x \geq \frac{a}{2}. \end{cases} \quad (14.35)$$

此时，我们可以定义一个将入射的波 A 和 G 联系到散射的波 F 和 B 的矩阵 S :

$$\begin{pmatrix} F \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A \\ G \end{pmatrix}. \quad (14.36)$$

这个矩阵就对应于一维情形的散射矩阵，或者称为 S 矩阵:

$$S = \begin{pmatrix} t & r' \\ r & t' \end{pmatrix}, \quad (14.37)$$

其中的 r 和 t 就对应于上面例子中的反射和透射振幅，而加撇的 r' 和 t' 则对应于从右方入射时的反射和透射振幅。可以证明只要中间的势能是实的，我们一定有:

$$t' = t, \quad r' = -\frac{tr^*}{t^*}, \quad (14.38)$$

从而可以证明 S 矩阵一定是一个幺正矩阵，这其实就是概率守恒的要求。三维有心力场散射问题中的 S 矩阵将在本章后面的第 62.2 小节做简要的介绍,

60 一维谐振子

一维谐振子 (one-dimensional harmonic oscillator) 的哈密顿量为:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2, \quad (14.39)$$

其能量本征态和本征值可以通过所谓因子化的方式获得。这个方法首先是薛定谔提出的，即将哈密顿量 (除去一个相加的常数之外) 表达为两个互为厄米共轭的因子的乘积的形式。

为此, 我们可以定义湮没算符 (annihilation operator) a 和产生算符 (creation operator) a^\dagger 来求解量子态⁵:

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} q + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p , \quad (14.40)$$

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} q - i\sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}} p . \quad (14.41)$$

根据坐标 q 和动量算符 p 的正则对易关系

$$[q, q] = [p, p] = 0 , \quad [q, p] = i\hbar \quad (14.42)$$

可以证明产生算符 [式 (14.41)] 和湮没算符 [式 (14.40)] 著名的对易关系式:

$$[a, a] = [a^\dagger, a^\dagger] = 0 , \quad [a, a^\dagger] = 1 . \quad (14.43)$$

由正则对易关系式 (14.42), 哈密顿量 (14.39) 可由产生算符和湮没算符表达:

$$H = \hbar\omega \left(\frac{p^2}{2\hbar m\omega} + \frac{m\omega}{2\hbar} q^2 \right) = \hbar\omega (a^\dagger a + \frac{1}{2}) . \quad (14.44)$$

其中算符 $n \equiv a^\dagger a$ 显然是一个自伴或厄米算符, 它的本征态一定也同时是哈密顿量 H 的本征态。因此, 我们下面将直接求解 n 的本征态。我们很快会发现, n 的本征值一定是非负的整数, 所以 n 也被为一维谐振子的“粒子数”算符。

为了讨论方便, 下面我们改用自然单位制 ($\hbar = 1$), 同时进一步令 $m = \omega = 1$ 。将 \hat{n} 的本征值和本征矢分别记做 n 和 $|n\rangle$ 。如前所述, $|n\rangle$ 一定也是 \hat{H} 的本征矢量:⁶

$$\hat{n} \equiv a^\dagger a , \quad \hat{n}|n\rangle = n|n\rangle , \quad \rightarrow \quad \hat{H}|n\rangle = \mathcal{E}_n|n\rangle , \quad \mathcal{E}_n = n + \frac{1}{2} . \quad (14.45)$$

另一方面, 从式 (14.43) 中的产生-湮没算符的对易关系可以证明

$$\hat{n}\hat{a} = (\hat{a}^\dagger \hat{a})\hat{a} = (\hat{a}\hat{a}^\dagger - 1)\hat{a} = \hat{a}(\hat{n} - 1) . \quad (14.46)$$

式 (14.46) 说明, 如果将湮没算符 \hat{a} 作用于本征值为 n 的算符 \hat{n} 的本征态 $|n\rangle$ 上时, 我们得到的仍然是 \hat{n} 的本征态的矢量, 只不过 \hat{n} 的本征值恰好减小了 1:

$$\hat{n}(\hat{a}|n\rangle) = (n - 1)(\hat{a}|n\rangle) , \quad \hat{H}(\hat{a}|n\rangle) = (\mathcal{E}_n - 1)(\hat{a}|n\rangle) . \quad (14.47)$$

⁵产生湮没算符分别又被称为升算符和降算符。在后续的二次量子化以及场的量子化中都会涉及到更为复杂的产生算符与湮没算符。本节则从坐标和动量出发给出产生与湮没算符具体的表达式, 虽然是最简单的一维谐振子, 但为后续的讨论奠定了基础。

⁶在下面的式子中, 我们在会造成混淆的情形下, 会恢复算符上面的小帽子符号。比如公式 $\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle$ 的左边第一个就是强调 \hat{n} 是一个算符, 而右边的 n 则是 \hat{n} 的本征值, 相应的本征态记为 $|n\rangle$ 。

这个操作似乎可以无限进行：只要不断地将 \hat{a} 作用于某个本征态 $|n\rangle$ ，似乎我们可以得到无限延伸的、依次下降 1 的本征值；这将使得 \hat{n} ，同时 \hat{H} 的本征谱一直延伸到负的无穷大。但这与公设 13.6 中哈密顿量的本征值有下界矛盾；谐振子的 \hat{H} 是正定 (positive definite) 的算符： \hat{H} 的本征值不可能是负的。这个“矛盾”的解决方案是要存在一个能量最低的态 $|0\rangle$ —我们称之为谐振子的基态—它恰好会被算符 \hat{a} 所湮没：

$$\hat{a}|0\rangle = 0, \quad (14.48)$$

这样一来，将不可能继续使用用 \hat{a} 作用于基态 (ground state) $|0\rangle$ 上以获得能量更低的态，因为这样将只能得到希尔伯特空间的零矢量。因此，粒子数算符的 \hat{n} 以及能量的本征值就完全确定了。一维谐振子的能级是等距的，粒子数算符和哈密顿量的本征值为：

$$\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle, \quad \hat{H}|n\rangle = (n + \frac{1}{2})|n\rangle, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (14.49)$$

其中基态 $|0\rangle$ 满足湮没条件 (14.48)。任意的本征矢 $|n\rangle$ 可以从基态 $|0\rangle$ 出发，被产生算符作用 n 次后得到。事实上，由产生算符和湮没算符的表示，可以确定任意的 $\langle n'|\hat{a}|n\rangle$ ：

$$|0\rangle = \sqrt{n!} \hat{a}^n |n\rangle \quad \leftrightarrow \quad |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle \quad (14.50)$$

$$\langle n|\hat{a}^\dagger \hat{a}|n\rangle = n \quad \rightarrow \quad \langle n'|\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n} \delta_{n'(n-1)}, \quad (14.51)$$

$$1 = \langle n|n\rangle = \frac{1}{n!} \langle n-1|\hat{a}\hat{a}^\dagger|n-1\rangle = \frac{1}{n!} \langle 0|\hat{a}^n(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle. \quad (14.52)$$

最后，我们讨论坐标表象中的一维谐振子的波函数。利用 $\hat{a}|0\rangle = 0$ 的关系，代入湮没算符 [式 (14.40)] 由坐标算符 q 和动量算符 p 的表达式，我们有

$$(p - iq)|0\rangle = 0, \quad (14.53)$$

这样基态波函数 $\psi_0(q) = \langle q|0\rangle$ 满足的微分方程为

$$\left(-i\frac{\partial}{\partial q} - iq \right) \psi_0(q) = 0. \quad (14.54)$$

由上式微分方程的解可得一维谐振子的基态波函数

$$\psi_0(q) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-q^2/2}. \quad (14.55)$$

一维谐振子的第 n 本征态的波函数 $\psi_n(q)$ 则是基态波函数 $\psi_0(q)$ 再乘以厄米多项式 (Hermite polynomials) $H_n(q)$ ：

$$\begin{aligned} \psi_n(q) &= \frac{1}{\sqrt{2^n n! \pi^{1/4}}} e^{-q^2/2} H_n(q), \\ H_n(q) &= (-1)^n e^{q^2} \frac{d^n}{dq^n} e^{-q^2}. \end{aligned} \quad (14.56)$$

如果希望恢复传统的量纲，可以令 $q_0^2 = \hbar/(m\omega)$ [式 (14.41)] 后做如下的替换：位移 $q \rightarrow q/q_0$ ，波函数 $\psi \rightarrow q_0^{-1/2} \psi$ 。

61 角动量和转动算符

经典力学就已经告诉我们，角动量与转动有着密切关系。这种联系在量子力学中仍然保持，只不过除了经典的轨道角动量之外，在量子力学粒子还可以有自旋角动量。

与所有物理量类似，在量子力学中角动量 \hat{l} 成为希尔伯特空间中的算符。类似于动量算符与平移算符的关系，角动量算符也“生成”了空间的转动，其作用于态矢量时会体现为转动算符。为了研究转动算符的表示，我们需要借助经典力学中介绍的转动矩阵 (rotation matrix)。我们还知道，所有三维正常转动矩阵构成了 $SO(3)$ 群。

我们期待由角动量算符 \hat{J} (含单位 \hbar) 所生成的转动算符为 \hat{D} ；空间的任意坐标 \vec{x} ，以某个方向的单位矢量 \hat{n} 为轴转动一个角度 ϕ ，这个操作的转动算符记为 $\hat{D}(\hat{n}, \phi)$ 。它应当同时使得希尔伯特空间中的态矢量 $|\alpha\rangle$ 发生相应的转动。类比于前面动量算符 \hat{p} 和平移算符 \hat{T} 的表达式 (13.32) 和 (13.33)，我们期待应当有：

$$\langle \vec{x} | \hat{D}(\hat{n}, \phi) | \alpha \rangle = e^{-i(\hat{J} \cdot \hat{n})\phi/\hbar} \langle \vec{x} | \alpha \rangle , \quad (14.57)$$

这样由转动矩阵小角度下的关系就可以得到角动量算符的对易关系：

$$\hat{D}(\tilde{R}) \sim 1 - i\hat{J} \cdot \hat{n}\epsilon/\hbar , \quad \rightarrow \quad [\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z . \quad (14.58)$$

式 (14.58) 中的角动量算符 \hat{J} 的矩阵表示是 $SO(3)$ 群的生成元 (generator)：

$$-iJ_{1,2,3} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & +1 & 0 \end{pmatrix} , \begin{pmatrix} 0 & 0 & +1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} , \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ +1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} , \quad (14.59)$$

生成元 \hat{J} 满足的对易关系就是角动量算符 $\hat{J} = \hat{l}\hbar$ 的基本对易关系：

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{J}_k , \quad [\hat{l}_i, \hat{l}_j] = i\epsilon_{ijk}\hat{l}_k , \quad (14.60)$$

其中 ϵ_{ijk} 是三阶完全反对称张量：除了 ϵ_{123} 及轮换为 1, ϵ_{321} 及轮换为 (-1)，其余都是零。

对易关系 (14.60) 也可以通过轨道角动量 $\hat{J} = \vec{x} \times \hat{p}$ 的定义以及坐标 \vec{x} 和动量 \hat{p} 的基本对易关系直接加以验证。首先，角动量算符 \hat{l} 与位移算符 \vec{x} 的对易关系 (使用自然单位制，爱因斯坦求和约定)

$$[\hat{l}_i, x_j] = [\epsilon_{ikl}x_k\hat{p}_l, x_j] = -i\epsilon_{ikl}x_k\delta_{lj} = i\epsilon_{ijk}x_k , \quad (14.61)$$

以及角动量算符 \hat{l} 和动量算符 \hat{p} 的对易关系为

$$[\hat{l}_i, \hat{p}_j] = [\epsilon_{ikl}x_k\hat{p}_l, \hat{p}_j] = i\epsilon_{ikl}\hat{p}_l\delta_{kj} = i\epsilon_{ijl}\hat{p}_l . \quad (14.62)$$

根据式 (14.61) 和 (14.62) 就可以得到角动量算符的基本对易关系

$$[\hat{l}_1, \hat{l}_2] = [\hat{l}_1, x_3 \hat{p}_1 - x_1 \hat{p}_3] = -ix_2 \hat{p}_1 + ix_1 \hat{p}_2 = i\hat{l}_3. \quad (14.63)$$

其他几组对易关系的验证也类似。

式 (14.58) 告诉我们, 角动量作为一个自伴算符可以视为三维转动的生成元, 它所对应的转动算符 (14.57) 是希尔伯特空间中的么正算符, 这与自伴的动量算符生成的三维平动算符类似。所不同的是, 三动量的三个分量之间是相互对易的, 因此三维平动的算符在涉及沿各个不同方向的平移时也是对易的, 但是三维转动则由于作为生成元的角动量的各分量间不对易。

对一个经典刚体而言, 在确定了其转动轴的方向 (这由两个角度描述), 它仍可绕该转动轴旋转, 这就需要第三个角度了。在量子力学中处理诸如分子的运动时, 也需要三个参数来描述最一般的三维转动。此时我们一般会采用经典力学中的欧拉角表述 (Euler angles), 记为 α, β, γ . 另外一种就是所谓的凯莱-克莱因表述 (Cayley-Klein parameters)。

转动算符的二维复表示, 即上面提及的凯莱-克莱因表述, 或者称为单位四元数表述 (versor parameters), 在量子力学之中的作用更加得到凸显。在经典力学的层面, 它更多地是体现为一种数学家的奇思妙想而已, 因为经典的刚体只出现在实的欧几里得空间中, 是不会出现复的坐标的; 但在量子力学的表述中, 凯莱-克莱因表述恰好就是第 63 节中介绍的自旋 $1/2$ 粒子的自旋希尔伯特空间。

61.1 角动量的本征值和本征态

确定有心力场中的力学量的完全集的出发点就是上节中的角动量基本对易关系 (14.60), 我们将记 $\hat{j} = \hat{j}\hbar$ 并研究无量纲的角动量 \hat{j} 的对易关系。首先从式 (14.60) 容易证明虽然 \hat{j} 的不同分量之间不可对易, 但是任何一个分量都可以与算符 \hat{j}^2 对易:

$$[\hat{j}_i, \hat{j}^2] = 0, \quad j = 1, 2, 3. \quad (14.64)$$

这意味着我们可以选取 \hat{j}^2 与任意一个分量的共同本征态。按照传统的约定, 一般选取 $\hat{j}_3 \equiv \hat{j}_z$ 与 \hat{j}^2 的共同本征态; 当然, 原则上也可以是 \hat{j} 沿着空间任意方向的投影与 \hat{j}^2 的共同本征态。总角动量平方算符 \hat{j}^2 称为 $SU(2)$ 群的卡西米尔算子 (Casimir operators)。

我们将用磁量子数 m 和 j 分别标志 \hat{j}_z 与 \hat{j}^2 的共同本征态: $|jm\rangle$, 其量子数 m 就是 \hat{j}_z 的本征值, 而相应的 \hat{j}^2 的本征值则记为 $f(j)$:

$$\hat{j}_z |jm\rangle = m |jm\rangle, \quad \hat{j}^2 |jm\rangle = f(j) |jm\rangle. \quad (14.65)$$

这里 f 是一个待定的函数, 唯一的要求是它必须是非负的实数。

我们现在构筑两个重要的角动量升降算符 \hat{j}_\pm 如下:

$$\hat{j}_\pm = \hat{j}_1 \pm i\hat{j}_2 \equiv \hat{j}_x \pm i\hat{j}_y . \quad (14.66)$$

考察 \hat{j}_\pm 作用于 $|jm\rangle$ 后的结果, 我们将证明它正比于磁量子数 m 升高/降低了 1 的本征态。第一步先看一下 \hat{j}_z 作用于算符 \hat{j}_\pm 的结果, 这跟新的 \hat{j}_z 本征值有关:

$$\hat{j}_z \hat{j}_\pm = (\hat{j}_z \hat{j}_x \pm i\hat{j}_z \hat{j}_y) = \hat{j}_x \hat{j}_z + i\hat{j}_y \pm i(\hat{j}_y \hat{j}_z - i\hat{j}_x) = \hat{j}_\pm (\hat{j}_z \pm 1) , \quad (14.67)$$

上式第二个括号里面的项是在利用角动量的基本对易关系将 \hat{j}_z 移到 \hat{j}_\pm 的右方时所额外产生的。现在借助式 (14.67) 分析 \hat{j}_\pm 作用后的 $|jm\rangle$ 的新本征值:

$$\hat{j}_z (\hat{j}_\pm |jm\rangle) = (m \pm 1) (\hat{j}_\pm |jm\rangle) . \quad (14.68)$$

这正是我们前面提到的结论: 将升降算符作用于 $|jm\rangle$ 会使得相应的 \hat{j}_z 的本征值升高或降低一个单位, 因此, 在引入一个归一化因子 $C(j, m)$ —它可以依赖于量子数 j 和 m —之后, 我们可以把式 (14.68) 中得到的结论写为:

$$\hat{j}_\pm |jm\rangle = C_\pm(j, m) |j, m \pm 1\rangle . \quad (14.69)$$

为了确定上面引入的 \vec{j}^2 的本征值 $f(j)$ 以及归一化系数 $C(j, m)$, 注意到:

$$\vec{j}^2 = \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + \hat{j}_z^2 , \quad \vec{j}^2 |jm\rangle = f(j) |jm\rangle . \quad (14.70)$$

因此, 如果我们将 \hat{j}_\pm 持续地作用于 $|jm\rangle$ 时, 磁量子数不断地升高或降低一个单位。显然, 这个过程必须在上下两个方向得以终结, 否则磁量子数 m 将可能无上界或者无下界。无论是哪一种情况, $(\hat{j}_z)^2$ 的本征值 m^2 都不是无上界的, 实际上它必须满足: $m^2 \leq f(j)$, 因为按照上面的算符等式 $\hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2$ 在态 $|jm\rangle$ 中的期望值不可能是负的。这意味着我们必须有一个最大的和一个最小的 m 所允许的数值, 分别记为 m_{\min} 和 m_{\max} , 在这两个本征态上, 如果我们继续使用降低或升高算符的话, 将得到希尔伯特空间的零矢量。这个论述和论证一维谐振子的基态必须存在的逻辑类似。类比于式 (14.48), 我们有,

$$\hat{j}_- |j, m_{\min}\rangle = 0 , \quad \hat{j}_+ |j, m_{\max}\rangle = 0 . \quad (14.71)$$

另一方面根据如下的算符等式,

$$\hat{j}_+ \hat{j}_- + \hat{j}_z^2 = \vec{j}^2 + \hat{j}_z . \quad (14.72)$$

将上式的两边分别作用于最小 m 的态 $|j, m_{\min}\rangle$ 中我们得到:

$$(\hat{j}_+ \hat{j}_- + \hat{j}_z^2) |j, m_{\min}\rangle = m_{\min}^2 |j, m_{\min}\rangle = [f(j) + m_{\min}] |j, m_{\min}\rangle . \quad (14.73)$$

注意 \hat{j}_- 作用于 $|j, m_{\min}\rangle$ 会给出零矢量 [式 (14.71)]。上式给出 $f(j) = m_{\min}^2 - m_{\min}$ 。

类似地可以利用式(14.72)中 \hat{j}_- 与 \hat{j}_+ 交换次序的恒等式,作用于 $|j, m_{\max}\rangle$,这将给出 $f(j) = m_{\max}^2 + m_{\max}$ 。与此同时,由于 m_{\min} 和 m_{\max} 之间只可能相间整数个单位,因此必定要求 $m_{\max} - m_{\min} + 1$ 为正整数。由此得到算符 \hat{j}^2 的本征值:

$$m_{\min} = -j, \quad m_{\max} = +j, \quad f(j) = j(j+1), \quad j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (14.74)$$

正确的归一化可以帮助我们确定前面引进的系数 $C_{\pm}(j, m) = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}$ 。我们可以将归一化的角动量本征态 $|jm\rangle$ 及相应的本征值总结如下:

$$\begin{aligned} \langle jm' | jm \rangle &= \delta_{m'm}, \\ \hat{j}^2 | jm \rangle &= j(j+1) | jm \rangle, \\ \hat{j}_z | jm \rangle &= m | jm \rangle, \\ \hat{j}_{\pm} | jm \rangle &= \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} | j, m \pm 1 \rangle. \end{aligned} \quad (14.75)$$

因此角动量子数 $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ 取非负整数或半奇数, $(2j+1)$ 是角动量希尔伯特子空间的维数, $\{|jm\rangle : m = -j, -(j-1), \dots, +j\}$ 构成了其中一组正交归一完备基。

62 有心力场中的量子态

前面几节讨论了一维的量子力学问题的求解。本节中我们将讨论三维有心力场中与自旋无关的粒子的薛定谔方程的本征值问题。经典力学的经验告诉我们,这个问题中除了能量以外,粒子的角动量也是一个非常重要的守恒量。因此,本节将首先讨论量子力学的角动量的本征态和本征值问题。这也将给出一个有心力场中的粒子的力学量的完全集。随后我们讨论一般有心力场中能量的本征方程的普遍性质。作为两个典型的例子,我们将依次讨论三维方势阱问题和著名的氢原子问题的求解。

62.1 束缚态本征方程和力学量的完全集

下面我们考虑三维有心力场中的定态本征问题(eigen problem)。前面多次提及的薛定谔首次求解的氢原子的波动力学问题就属于这一类。在坐标表象中,由于三维的势能为一有心势 $V(\vec{x}, t) = V(r)$,我们显然应当选取球坐标。相应的本征方程为,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right)\psi(\vec{x}) = \mathcal{E}\psi(\vec{x}), \quad (14.76)$$

其中能量本征函数为 $\psi(\vec{x})$,其相应的能量本征值为 \mathcal{E} 。由于对于多数的有心力场问题 $V(r)(r \rightarrow \infty) = 0$,因此这类本征问题又可以大致分为两类:第一类是束缚态问题,这类问题满足 $\mathcal{E} < 0$,其波函数 $\psi(\vec{x})$ 在 $r \rightarrow \infty$ 处一般是指数衰减的,它一般会给出分立谱;第二类就是散射问题,这类问题中 $\mathcal{E} > 0$,其特点是在无穷远有非零的概率流存在,其能

谱 $\mathcal{E} = \hbar^2 \vec{k}^2 / (2m)$ 也是连续的。本小节中我们将着重讨论束缚态的问题。散射问题将在第 62.2 小节论述。

三维球坐标 (r, θ, ϕ) 中的拉普拉斯算子的表达式为：

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\vec{l}^2}{r^2}, \quad (14.77)$$

其中与角度有关的算符 \vec{l}^2 就是轨道角动量平方算符，类似的，我们也可以给出 \hat{l}_z 的表达式。它们在球坐标中的具体表达式为：

$$\vec{l}^2 = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}, \quad \hat{l}_z = -i \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad (14.78)$$

算符 \vec{l}^2 和 \hat{l}_z 的共同本征函数就是所谓的球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ ：

$$\vec{l}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad \hat{l}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = \pm m Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (14.79)$$

其中球谐函数 (spherical harmonics) 是轨道角动量量子数为 l 的 $2l+1$ 维希尔伯特子空间中的本征函数 $Y_{lm}(\theta, \phi) = \langle \theta, \phi | l, m \rangle$ ，其中 $l = 0, 1, 2, \dots$ 为非负整数，而整数 m 的取值范围是： $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ 。球谐函数的形式可以通过轨道角动量的升降算符得到。常用的球谐函数的约定为：

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad (14.80)$$

其中 $P_l^m(\cos \theta)$ 是连带勒让德函数 (associated Legendre function)，它的定义为：

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l. \quad (14.81)$$

由于在球坐标中 (θ, ϕ) 与三维空间的单位矢量 $\hat{r} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ 一一对应的，为了简化记号可把球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 简记为 $Y_{lm}(\hat{r})$ ，球谐函数⁷满足：

$$Y_{l,-m}(\hat{r}) = (-1)^m Y_{lm}^*(\hat{r}). \quad (14.82)$$

⁷ 球谐函数有很多不同的约定，请参考：吴崇试，数学物理方法，北京：北京大学出版社，1999；J. D. Jackson, Classical electrodynamics, 3rd edition, John Wiley & Sons, 1975；高等教育出版社，2004。

球谐函数作为轨道角动量的本征函数，它的总角动量量子数 j 只能够取整数，无法取半奇数。它当然满足一系列非常重要的性质。其中最为重要的就是正交归一性：

$$\int d\hat{r} Y_{lm}^*(\hat{r}) Y_{l'm'}(\hat{r}) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} , \quad (14.83)$$

以及完备性：

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\hat{r}') Y_{l'm'}(\hat{r}) = \delta(\cos \theta' - \cos \theta) \delta(\phi' - \phi) . \quad (14.84)$$

即任何一个角度的函数（例如我们希望求的本征函数 $\psi(\vec{x})$ ）都可以展开成球谐函数。

回到有心力场中的本征问题 [式 (14.76)]，并代入拉普拉斯算符 [式 (14.77)]，本征波函数 $\psi(\vec{x}) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ ，角动量算符 \hat{l}^2 作用到 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 上得到本征值 $l(l+1)$ ，这就得到了径向波函数 $R_{nl}(r)$ 应当满足的方程，

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V(r) \right] R_{nl}(r) = \mathcal{E}_{nl} R_{nl}(r) , \quad (14.85)$$

给定中心势的形式 $V(r)$ ，本征方程 (14.85) 会给出一系列分立的束缚态的能谱（如果存在的话） $\mathcal{E}_{nl} < 0$ 以及相应的本征函数 $R_{nl}(r)$ 。注意，新引进了量子数 n 以标志不同的径向波函数的本征解。径向波函数依赖于角动量量子数 l 是因为 ∇^2 直接与 l 有关 [式 (14.77)]。注意函数 $R_{nl}(r)$ 一般不依赖于磁量子数 m ，也就是说能级至少是 $(2l+1)$ 重简并的。这是有心力场的典型特性，是角动量守恒 $[\hat{H}, \hat{l}] = 0$ 或转动不变性的要求。

上面的讨论说明，对于一个有心力场 $V(r)$ 中忽略自旋的粒子而言，其力学量的完全集可以取为哈密顿量 \hat{H} 、轨道角动量的平方 \hat{l}^2 ，轨道角动量的 z 分量 \hat{l}_z 的集合。显然这三个算符 $(\hat{H}, \hat{l}^2, \hat{l}_z)$ 之间是完全相互对易的。按照前面第 260 页的讨论，力学量的完全集 $(\hat{H}, \hat{l}^2, \hat{l}_z)$ 的共同本征函数可以取为 $\psi_{nlm}(\vec{x}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\hat{r})$ ，其相应的本征值为 $(\mathcal{E}_{nl}, l(l+1), m)$ 。本征能量 \mathcal{E}_{nl} 以及相应的径向波函数 $R_{nl}(r)$ 必须针对特定的 $V(r)$ ⁸ 求解本征方程 (14.85) 获得。因此一般需要三个量子数 n, l, m 来完全刻画一个有心力场中的粒子的状态，其能量本征值 \mathcal{E}_{nl} 一般会依赖于主量子数 n 以及轨道角动量量子数 l ，但并不依赖于磁量子数 m 。在原子物理光谱学的讨论中，曾经提及 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ 亚壳层一般用光谱符号（spectral symbol）分别记为 S, P, D, F, \dots ，而 s, p, d, f, \dots 态的简并度分别为 $(2l+1) = 1, 3, 5, 7, \dots$ 。这里我们从量子力学的薛定谔方程出发，对这个事实给出了解释。

本征方程 (14.85) 中的势能项和角动量平方的项可以合并成一个有效势能：，

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 \hat{l}^2}{2mr^2} . \quad (14.86)$$

⁸多数问题是多电子的，需要数值求解，等效单电子势能 $V(r)$ 是需要迭代的，参考图 ??。

当然这时候径向波函数看起来更像一个一维的波动方程。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right) + V_{\text{eff}}(r) \right] R_{nl}(r) = \mathcal{E}_{nl} R_{nl}(r), \quad (14.87)$$

注意到上式中的第二项就是经典力学中也存在的离心势。由于这个离心势总是非负的，它在量子力学情形下对粒子的能量贡献一定也是非负的。由此我们得到一个非常重要的结论：对于一个给定的主量子数来说，角动量量子数 l 越高，其相应的能量本征值也越大；一般来说， $l=0$ 的态——也就是球对称的 s 波的能量一定是最低的。

¶ 本小节最后简要说明有心力场中粒子的径向波函数的在无穷远和原点的定性行为。这对于具体求解这个方程是至关重要的。首先是在 $r \rightarrow \infty$ 处的行为，这基本上完全由能量本征值 \mathcal{E} 的符号所确定。注意到在 $r \rightarrow \infty$ 处由于 $V(r) = 0$ ，径向波函数满足的 (14.85) 实际上回到经典的球贝塞尔方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \right] R(r) = \mathcal{E} R(r), \quad r \rightarrow \infty. \quad (14.88)$$

如果我们令，

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (14.89)$$

式 (14.88) 的解可以用汉克耳函数 $h^{(1)}(kr)$ 和 $h^{(2)}(kr)$ ⁹ 的线性组合表达出来：

$$R(r) = c_1 h^{(1)}(kr) + c_2 h^{(2)}(kr), \quad (14.90)$$

这两个 $h_l^{(1/2)}$ (可表达为球贝塞尔函数 j_l 和 n_l) 在无穷远处的渐进行为是球面波：

$$h_l^{(1/2)}(kr) \equiv j_l(kr) \pm i n_l(kr), \quad h_l^{(1/2)}(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{e^{\pm i(kr - (l+1)\pi/2)}}{kr}, \quad (14.91)$$

其中的 + 或 - 号分别对应于汉克尔函数上标的 1 或 2。对于 $\mathcal{E} > 0$ 的情况，这时候式 (14.89) 所确定的 k 是实的，因此在无穷远处， $h^{(1)}(kr)$ 和 $h^{(2)}(kr)$ 分别对应于出射或入射的球面波。这时候读者可以简单计算无穷远处的概率流密度，就会发现它们对应于有粒子出射或入射的散射的情形，这对应于三维有心力场中的散射问题，将在第 小节中更详细地讨论。另一方面如果 $\mathcal{E} < 0$ ，此时 \mathcal{E} 由式 (14.89) 所确定的 k 是纯虚的情形，这时候我们必须选取 $k = i\kappa$ 且 $\kappa > 0$ 为正实数，相应的波函数必须选取为 $h^{(1)}(i\kappa r) \sim e^{-\kappa r}/(\kappa r)$ ，它是随着 r 指数衰减的实的函数。这不仅保证的波函数的平方可积（另外一个选择 $h^{(2)}(kr)$ 会使得波函数随 r 趋于无穷而指数发散，因此并不是物理上许可的波函数）。同时读者不难验证，此时在无穷远处并没有概率流的入射或出射。这对应于束缚态的情况。这一点其实与一维的情况非常类似。只不过一维的情形中无穷远处是平面波 $e^{\pm ikx}$ （或者是束缚态波函数对应的 $e^{-\kappa|x|}$ ），三维的则换为了球面波 $h^{(1/2)}(kr)$ 。

类似的可以讨论，如果我们要求 $V(r)$ 在原点保持有限，特别的如果 $V(0) = 0$ ，那么径向波方程 (14.85) 在 $r \rightarrow 0$ 极限下的解可以用两个球贝塞尔函数 $j_l(kr)$ 和 $n_l(kr)$ 给出。

⁹汉克耳函数 (Hankel function) 又称为球贝塞尔函数 (spherical Bessel function)，请参考 [?].

这两个球贝塞尔函数在原点附近的行为如下,

$$j_l(kr) \sim \frac{(kr)^l}{(2l+1)!!}, \quad n_l(kr) \sim -\frac{(2l-1)!!}{(kr)^{l+1}}. \quad (14.92)$$

如果 $V(0) \neq 0$, 那么这只会更改上式中的 k 的数值, 不会改变波函数在原点的渐进行为。换句话说, 只要在原点的 $V(0)$ 是一个有限的数值, 径向波函数总是可以视为由两个球贝塞尔函数 $j_l(kr)$ 和 $n_l(kr)$ 的叠加构成, 它们分别具有 r^l 和 $1/r^{l+1}$ 的渐进行为。当然, 对于物理的波函数—无论是束缚态的波函数还是散射问题中的波函数, 我们都必须选取那个在原点有限的解。

62.2 有心力场中的散射问题与分波法

散射 (scattering) 问题与束缚态问题完全不同。束缚态的本征能量是分立的, 我们感兴趣的是哪些能量 \mathcal{E} 是允许的以及其相应的量子数和波函数; 对于散射而言, 本征能量是连续的, 它对应于从无穷远入射和出射的粒子束, 它们具有确定的、正的能量 \mathcal{E} 。我们感兴趣的是入射和出射束经过势阱散射以后的散射截面。这就是多数散射实验进行的初衷。正是通过对散射截面的研究, 卢瑟福当年发现了原子的有核模型, 参见第 ?? 节。事实上, 绝大多数后来的粒子物理或核物理的发现都与散射过程有关联。

在前面的第 59.3 小节讨论过一维量子力学问题中的散射问题, 那里我们只能讨论反射系数和透射系数。对于三维而言, 散射截面的概念就显得十分重要了。散射截面的概念在经典物理中其实也有非常重要的应用。对于经典的粒子或者经典的电磁波来说, 都可以定义散射截面的概念。有兴趣的读者可以分别参考相关的教材。¹⁰

对于一个三维有心力场中的量子力学散射问题, 显然问题关于入射粒子速度的方向具有轴对称性, 可将其选为 z 轴的方向。我们一般会将散射问题的波函数表达为一个沿正 z 方向入射波 (平面波) 和一个散射的球面波之和:

$$\psi(\vec{x}) \sim e^{ikz} + f(\theta) \left(\frac{e^{ikr}}{r} \right), \quad r \rightarrow \infty, \quad (14.93)$$

其中的复系数 $f(\theta)$ 称为散射振幅 (scattering amplitude)。微分散射截面 $d\sigma(\theta)/d\Omega$ 的定义是, 单位入射的概率流所产生的散射到无穷远处 $d\Omega$ 立体角中的概率:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = |f(\theta)|^2. \quad (14.94)$$

因此, 三维散射问题中需要确定的就是每个分波的散射振幅 $f(\theta)$, 上式就给出了相应的微分散射截面的大小。

¹⁰ 关于经典粒子的散射, 可参考: 刘川, 理论力学, 2019 年, 第 18 节; 关于经典电磁波的散射, 可以参考: 刘川, 电动力学, 2022 年, 第 27 节。

轴对称性意味着散射问题的本征函数 $\psi(\vec{x})$ 将只依赖于 r 和 θ 而与 ϕ 无关。或者更为直接地说，它可以用勒让德多项式 (Legendre polynomials) $P_l(\cos \theta)$ 进行展开：

$$\psi(\vec{x}) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l R_l(r) P_l(\cos \theta). \quad (14.95)$$

其中复的系数 A_l 则标志了不同分波的大小，它除了依赖于轨道角动量量子数 l 之外，一般还与入射粒子的波数 k (即能量 \mathcal{E}) 有关； $R_l(r)$ 是径向波函数，它满足径向薛定谔方程 (14.85)，但本征能量不是束缚态中的 \mathcal{E}_{nl} ，而是散射问题中的连续谱，即正的能量：

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}. \quad (14.96)$$

由于角动量守恒，有心力场中的散射问题不会将不同角动量的态混合起来。换句话说，我们仍然可以专注于求解某个特定的 l 的径向波函数，一般称之为不同的分波 (partial waves)。例如对于 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ ，它们分别被称为 s, p, d, f, \dots 分波。相应的研究解法也被称为分波法，其基础是角动量守恒保证了具有不同角动量的部分不会发生混合。

散射平面波 e^{ikz} 用球面波 $j_l(kr)$ 展开即重要的瑞利展开 (Rayleigh expansion)：

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta). \quad (14.97)$$

它说明同为亥姆霍兹方程的解： e^{ikz} 和 $j_l(kr)$ ，平面波可以用球面波进行展开。展开中不涉及另外一个解 $n_l(kr)$ 是因为它在原点是发散的而 e^{ikz} 则是有限的。

要求粒子的波函数 (14.95) 在 $r \rightarrow \infty$ 处具有式 (14.93) 的渐进行为，我们可以证明系数 A_l 一定具有如下的形式，并且给出散射振幅 $f(\theta)$ 的表达式：

$$A_l = \frac{1}{2k} (2l+1) i^l e^{i\delta_l(k)}, \quad f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) [e^{2i\delta_l(k)} - 1]. \quad (14.98)$$

其中 $\delta_l(k)$ 是一个依赖于能量 (波数 k) 的实数，称为第 l 分波 (partial wave) 的散射相移 (scattering phase shift)。我们看到，粒子在中心力场中的散射振幅 $f(\theta)$ 可以完全由其波数 k 以及一系列依赖于波数的分波相移 $\delta_l(k)$ 所刻画。

要证明结论 (14.98)，首先注意到在渐进区域 $V(r) = 0$ ，径向波函数 $R_l(r)$ 总可以展开为 $j_l(kr)$ 和 $n_l(kr)$ 的线性组合，因此它在远处一定可以表达为，

$$R_l(r) \simeq \frac{2}{r} \sin \left(kr - \frac{1}{2} l\pi + \delta_l(k) \right), \quad r \rightarrow \infty, \quad (14.99)$$

其中 $\delta_l(k)$ 是一个依赖于 k 的实数，即分波散射相移。这个名称的由来是因为假设势能在全空间 $V(r) \equiv 0$ ，那么径向波函数的解就严格是 $j_l(kr)$ ，而上式 \sin 函数的总量的前面的

部分 $(kr - \frac{1}{2}l\pi)$ 恰好就是自由的球面波 $j_l(kr)$ 对应的渐进行为。换句话说， $\delta_l(k)$ 出现恰好体现了相互作用势能 $V(r)$ 对自由球面波的影响，将第 l 球面波的位相移动了一个 $\delta_l(k)$ ，因而称之为相移。这个展开式也可以用 $h_l^{(1)}(kr)$ 和 $h_l^{(2)}(kr)$ 展开，

$$R_l(r) \simeq \frac{1}{ir} \left[e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)} - i^l e^{-i(kr + \delta_l)} \right], \quad r \rightarrow \infty, \quad (14.100)$$

将此式代入 (14.95)，结合渐进关系 (14.93) 以及展开式 (14.97)，并且比较 $e^{\pm ikr}/r$ 前面的系数，我们就可以证明公式 (14.98)。

根据分波法的基本公式 (14.98) 中的第二个式子中的散射振幅

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) e^{i\delta_l(k)} \sin \delta_l(k). \quad (14.101)$$

而微分散射截面则由 $|f(\theta)|^2$ 给出，根据式 (14.101)，似乎微分散射截面中不同的分波 l 会有干涉的效应。但是如果我们将 $|f(\theta)|^2$ 对立体角积分，利用 $P_l(\cos \theta)$ 的正交归一性，我们发现有心力场中总的截面一定是各个分波截面之和：

$$\sigma_T = \int |f(\theta)|^2 d\Omega = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k). \quad (14.102)$$

上面讨论的分波法对任何的三维有心势 $V(r)$ 都是适用的（只要它在原点不发散，在无穷远趋于零）。注意，分波法并没有直接给出散射截面的明显的公式。分波法做到的只是将微分散射截面 $|f(\theta)|^2$ 用一系列分波散射相移 $\{\delta_l(k), l = 0, 1, 2, \dots\}$ 表达出来了。要具体求出特定问题中的散射相移 $\delta_l(k)$ ，我们仍然需要通过具体求解其波函数来确定相移。在下小节的例子中，我们将以三维球形方势阱为例，说明如何计算散射相移。

最后我们指出，如果我们定义分波法基本公式 (14.98) 中的相因子，

$$S_l(k) \equiv e^{2i\delta_l(k)}, \quad (14.103)$$

它显然是一个幺正的因子。在普遍的散射理论的讨论可以说明，这个相因子实际上是希尔伯特空间中散射算符 $\hat{S}(k)$ (scattering operator) 在角动量表象中的矩阵元。由于有心力场中角动量守恒，散射矩阵在角动量表象中是对角的：

$$\langle lm | \hat{S}(k) | l'm' \rangle = e^{2i\delta_l(k)} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (14.104)$$

因此分波散射相移 $\delta_l(k)$ 可以视为更为抽象的散射算符 $\hat{S}(k)$ 的一种表示。散射算符在任何表象中的表示通常又称为散射矩阵 (scattering matrix)，或者 S 矩阵 (S matrix)。概率守恒导致散射算符是希尔伯特空间中的一个幺正的算符，即 S 矩阵一定是一个幺正矩阵。这个性质称为 S 矩阵的幺正性。由于散射算符 $\hat{S}(k)$ 在角动量表象中是对角的，因此它只能通过散射相移 $\delta_l(k)$ 体现为相因子 $e^{2i\delta_l(k)}$ 。

62.3 三维球形方势阱

本小节我们讨论三维球形方势阱 (three-dimensional spherical well) 中的薛定谔方程的求解问题，它的有心势 $V(r)$ 的形式是，

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & r \leq a, \\ 0 & r > a, \end{cases} \quad (14.105)$$

其中 $a > 0$ 是势阱的尺度 (或者称为半径)， V_0 则标志着势阱的深度。如果希望存在束缚态，则 V_0 必须是正的，否则该问题只存在散射态的解。当 $V_0 < 0$ 时，我们又习惯性地称之为三维球形方势阱。球形方势阱尽管是一个理想化的简化系统，但是它所体现出来的特性实际上可以相当好地描述一些复杂的量子系统。下面我们仍然分为束缚态和散射态两种情形加以讨论。

¶ 首先来看束缚态的解。按照上一小节的讨论，定态薛定谔方程的径向部分为在势阱之外 (即 $r > a$ 的部分) 一定是汉克尔函数 $h^{(1)}(ikr)$ 的形式，而球内的波函数为了保持在 $r = 0$ 处的有限，它必定是取 $j_l(k_1 r)$ 的形式，其中 k_1 是考虑到势能部分之后的波数。粒子的能量本征值是负的，并且可以统一写为：

$$\mathcal{E} = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} - V_0, \quad (14.106)$$

即这时候粒子的能量是一个介于区间 $(-V_0, 0)$ 之间的一个负的数值。类似于一维方势阱的情形，对应于给定的 V_0 ，方程 (14.106) 实际上确立了 $k_1 - \kappa$ 平面上的给定半径的圆。势阱内外区域中的波函数分别正比于 $j_l(k_1 r)$ 和 $h^{(1)}(ikr)$ 。

$$R(r) = \begin{cases} Aj_l(k_1 r) & r \leq a, \\ Bh^{(1)}(ikr) & r > a, \end{cases} \quad (14.107)$$

在两个区域的边界面 $r = a$ 处将径向波函数的 $R'(r)/R(r)$ 连续地连接起来就得到，

$$k_1 \frac{j'_l(k_1 a)}{j_l(k_1 a)} = (ik\kappa) \frac{h^{(1)'}(ik\kappa a)}{h^{(1)}(ik\kappa a)}, \quad (14.108)$$

其中记号 j'_l 和 $h^{(1)'} \hat{}$ 代表对其宗量求导。这是一个关于 k_1 和 κ 的超越方程，与前面 k_1 和 κ 的关系式 (14.106) 联立，就可以求解出束缚态的能量相关的参数 κ ：

$$\begin{cases} (\kappa a)^2 + (k_1 a)^2 = 2mV_0 a^2 / \hbar^2, \\ (k_1 a) \frac{j'_l(k_1 a)}{j_l(k_1 a)} = (ik\kappa) \frac{h^{(1)'}(ik\kappa a)}{h^{(1)}(ik\kappa a)}, \end{cases} \quad (14.109)$$

这个方程与一维方势阱中求本征值的方程 (14.14) 和 (14.18) 非常类似。特别是注意到球贝塞尔函数实际上完全可以用初等的三角函数来表达。

前面曾经提及，三维有心势中的基态总是具有 $l = 0$ 的 s 波态。下面我们来仔细考察一下三维球形方势阱中的束缚态基态。利用具体的表达式： $j_0(z) = \sin(z)/z$ 以及 $h_0^{(1)}(z) = e^{iz}/(iz)$ ，联立方程 (14.109) 的第二式可以写得更为明确 ($l = 0$)：

$$\begin{cases} (\kappa a)^2 + (k_1 a)^2 = 2mV_0 a^2 / \hbar^2, \\ (\kappa a) = -(k_1 a) \cot(k_1 a), \end{cases} \quad (14.110)$$

读者不难发现，此式与一维方势阱中奇宇称的束缚态联立方程 (14.18) 完全一样。其原因就在于三维问题中，束缚态波函数要在原点处保持有限，因此我们必须选取与 j_0 成正比的波函数，除去与三维归一化相关的 $1/r$ 因子外，它正比于 $\sin(k_1 r)$ ，这类似于一维问题中的奇宇称的行为。因此最终联立方程也完全一致。在一维问题中我们曾提及，联立方程 (14.110) 并不一定总是有实数的解 κ 存在。势阱的参数必须满足

$$\sqrt{\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}} > \frac{\pi}{2}, \quad (14.111)$$

否则三维球形方势阱对于 $l = 0$ 的态就不会存在束缚态。由于我们已经知道 $l = 0$ 的态一定是基态，因此如果上述不等式 (14.111) 得不到满足，那么该三维球形方势阱中将不存在任何的束缚态，只能存在散射态。

¶ 下面我们来看三维球形方势阱中的散射态。对于三维球形方势阱中的散射问题利用分波法，其第 l 分波的径向波函数（未归一化）以及能量为，

$$R_l(r) = \begin{cases} j_l(k_1 r) & r \leq a, \\ h_l^{(1)}(kr) + Ch_l^{(2)}(kr) & r > a, \end{cases} \quad \mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} - V_0. \quad (14.112)$$

为了简化讨论，这里将仅涉及 $l = 0$ 的分波贡献，更为复杂的情形将放在第 ?? 章讨论。对 $l = 0$ 无论是在势阱内外，波函数都可以写为 $R_0(r) = \chi(r)/r$ 。为了确定相移 $\delta_0(k)$ ，注意到 $r \leq a$ 和 $r > a$ 部分的径向波函数 $\chi_{<}(r) \sim rj_0(k_1 r)$ 和 $\chi_{>}(r) \sim rh_0^{(1)}(kr) + Crh_0^{(2)}(kr)$ 可分别写为，

$$\chi_{<}(r) = A \sin k_1 r, \quad \chi_{>}(r) = B \sin(kr + \delta_0), \quad (14.113)$$

于是波函数及其导数在 $r = a$ 处的连续连接条件给出，

$$(k_1 a) \cot(k_1 a) = (ka) \cot(ka + \delta_0). \quad (14.114)$$

再根据式 (14.112) 中的能量可以得到 k 与 k_1 的另一个方程：

$$k_0^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}, \quad \rightarrow \quad k_1^2 = k_0^2 + k^2. \quad (14.115)$$

将上面两个方程联立，就可以给出 $l = 0$ 的 s 分波散射相移 $\delta_0(k)$ 。

62.4 氢原子的量子态

本小节简要介绍氢原子的束缚态问题。这个问题在量子力学的理论框架的建立过程中起过极其重要的作用。旧量子论时期，玻尔-索末菲理论首先处理的就是量子化的氢原子能级的基本结构。十余年后，首先是海森堡、玻恩、约当等人创立矩阵力学，泡利解出了氢原子能级；随后薛定谔波动力学也首先通过求解氢原子能级问世。这个问题的严格讲虽然历史上第一个波动力学处理的例子，但它其实并不是一个简单的例子。

¶ 氢原子能量可以利用薛定谔方程求解本征值问题获得。¹¹ 根据有心力场中的本征方程 [式 (14.76)], 以及三维球坐标 (r, θ, ϕ) 中的拉普拉斯算子的表达式 (14.77), 氢原子 (势能 $V(r) = -e^2/r$) 的波函数满足的定态本征方程为:

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\tilde{l}^2}{r^2} + \frac{2me^2}{\hbar^2} \frac{1}{r} \right\} \psi(\vec{x}) = \frac{1}{a^2} \psi(\vec{x}), \quad (14.116)$$

其中尺度 a 与束缚态本征能量 \mathcal{E} 的关系为

$$a^2 = -\frac{\hbar^2}{2m\mathcal{E}}. \quad (14.117)$$

薛定谔猜测基态 ($l = 0$) 波函数的形式为 $\psi_0 \propto e^{-r/a}$, 代入式 (14.116) 得到

$$-\frac{2}{ra} e^{-r/a} + \frac{1}{a^2} e^{-r/a} + \frac{2me^2}{\hbar^2} \frac{1}{r} e^{-r/a} = \frac{1}{a^2} e^{-r/a}, \quad (14.118)$$

这样就得到了量子力学中最重要的尺度—玻尔半径的表达式, 以及基态能量

$$a = a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}, \quad \mathcal{E}_0 = -\frac{\hbar^2}{2ma_B^2} = -\frac{e^2}{2a_B}, \quad (14.119)$$

并证实了里德伯单位 (Rydberg unit) 与玻尔半径 (Bohr radius) 的关系: $Ry = e^2/2a_B$ 。

要获得普遍的氢原子所有的能级 (这在量子力学初等问题中是最重要的结论之一), 则需要通过特殊函数的方法系统地求解对应于 nlm 量子数的量子态。第 62.1 节中已经得到了有心力场中本征波函数的一般形式:

$$\psi_{nlm}(\vec{x}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi);, \quad (14.120)$$

其中球坐标 $\vec{x} = (r, \theta, \phi)$, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 是球谐函数。现在只要令有心力场为氢原子中的原子核与电子之间的库伦势: $V(r) = -e^2/r$, 通过式 (14.85) 就可以求得氢原子中电子的径向本征波函数 $R_{nl}(r)$, 我们使用式 (14.116) 中的归一化, 令 $\rho = r/a_B$:

$$\left\{ \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right\} R_{nl}(\rho) = \frac{\mathcal{E}_{nl}}{\mathcal{E}_0} R_{nl}(\rho), \quad (14.121)$$

式 (14.121) 求解称为量子开普勒问题, 在当年是很有挑战的。微分方程 [式 (14.121)] 的本征函数为:

$$R_{nl}(\rho) = -\frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2\rho}{n} \right)^l L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2\rho}{n} \right) e^{-\rho/n}. \quad (14.122)$$

¹¹E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, Annalen der Physik **79**: 361–377 (1926).

$L_{n+l}^{2l+1}(z)$ 叫广义拉盖尔多项式 (generalized Laguerre polynomials):

$$L_{n+l}^{2l+1}(z) = \frac{(n+l)!}{(n_r)!} e^z \frac{d^{n+l}}{dz^{n+l}} (e^{-z} z^{n_r}) , \quad n_r = n - (l + 1) \geq 0 \quad (14.123)$$

在类氢原子中, 原子核与电子之间的库伦势为: $V(r) = -Ze^2/r$, 此时式 (14.121) 的本征方程和式 (14.122) 中的径向波函数 $R_{nl}(\rho)$ 的形式不变, 只不过 r 的归一化因子要从氢原子的玻尔半径 a_B 变为类氢原子的 a_Z , 本征能量 \mathcal{E} 和 a_Z 都依赖于核电荷 Z :

$$a_Z = \frac{a_B}{Z} , \quad \rho = \frac{r}{a_Z} = \frac{Zr}{a_B} , \quad \mathcal{E}_n = -\frac{Ze^2}{2a_Z n^2} = -\frac{Z^2 \text{Ry}}{n^2} . \quad (14.124)$$

本征能量 \mathcal{E} 只依赖于主量子数 $n > 0$, 不依赖于 $l < n$ 。

63 电子的自旋自由度

¶ 本章前面的讨论中均未涉及电子的自旋自由度。本节中我们将简单介绍一下这个自由度的理论起源。在早年研究元素周期表以及原子核外电子的排布的过程中, 不少人就隐约猜测到电子具有某种内部的自由度, 特别是 1924 年当泡利提出了不相容原理之后, 他已经比较清楚电子具有一个隐藏的内部自由度, 称为自旋。自旋的实验迹象则是由于偶然的机会由 Ulenbeck 和 Goldsmidt 在解释反常塞曼效应的偶数条光谱线时证实。随后不久, 泡利提出了包含自旋自由度的薛定谔方程, 这后来被称为泡利方程, 它可以完美地处理具有自旋 (磁矩) 的电子的量子行为。电子自旋也完美地解释了原子的精细结构以及反常塞曼效应, 这个效应曾经困扰人们很久。1928 年, 狄拉克提出了关于电子的相对论性方程—狄拉克方程。他同时还论证了, 如果将狄拉克方程取非相对论性极限, 电子自然地就展现出自旋的自由度并可以得到泡利方程; 与此同时, 其磁矩也具有实验上所描述的行为。因此, 自旋可以认为是电子的相对论性效应。这些内容本课程不会具体涉及, 将在后续课程中讨论。

用我们前面建立的量子力学的现代观点, 对于有自旋的电子来说, 其状态仍然由希尔伯特空间中的一个态矢量 $|\psi(t)\rangle$ 所描写; 只不过为了它的完整呈现—除了原先投影到的实空间的坐标 \mathbf{x} 之外—还需要加上一个描述其自旋的参数 σ 。除此以外, 自旋也是一个角动量。换句话说, 它对应于一个量子力学算符 \mathbf{S} , 其三个分量均满足角动量的对易关系。我们这里取 $\hbar = 1$ 的单位, 于是对比第 44.1 小节中的式 (10.8) 可得

$$\mathbf{S}^2 = s(s+1) , \quad \mathbf{S}_z = m_s , \quad s = \frac{1}{2} \quad m_s = \pm \frac{1}{2} , \quad (14.125)$$

因此, 对于电子而言, 它的角动量除了一般的轨道角动量 \mathbf{L} 之外, 还包含自旋角动量 \mathbf{S} 。电子的总角动量是两者之和:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} . \quad (14.126)$$

当然，其中的轨道角动量算符也满足角动量对易关系，并且其角动量量子数必定为整数。而自旋角动量恰恰提供了角动量量子数为半奇数的情形。

微观粒子的角动量是通过它的磁矩在实验中被探测出来的。一般来说，如果一个微观粒子同时具有轨道角动量 \mathbf{L} 和自旋角动量 \mathbf{S} ，那么它的磁矩可以写成 [即式 (10.10)]：

$$\mu = \mu_B(g_s\mathbf{S} + g_l\mathbf{L}), \quad (14.127)$$

其中 $\mu_B = |e|\hbar/(2mc)$ 是玻尔磁子； g_s 和 g_l 分别称为该粒子自旋角动量和轨道角动量的回转因子。对于电子而言： $g_s = -2$, $g_l = -1$ ：这里的负号纯粹是因为电子带负电； $g_l = -1$ 实际上是经典的结果；而 $g_s = -2$ 则是狄拉克方程的预言，这同时也与当时原子精细结构的实验结果高度符合。如果我们在空间加一个均匀磁场 \mathbf{B} ，电子与磁场的相互作用能量中的塞曼能量可以写为：

$$H_{\text{Zeeman}} = -\mu \cdot \mathbf{B} = -\mu_B(g_s\mathbf{S} + g_l\mathbf{L}) \cdot \mathbf{B}. \quad (14.128)$$

如前所述，一个电子的完整量子力学描述，除了其坐标（这可以用波函数语言表述）外，还需要其自旋的状态。因此我们需要：

$$\langle \sigma = +\frac{1}{2}, \vec{x} | \psi(t) \rangle, \quad \langle \sigma = -\frac{1}{2}, \vec{x} | \psi(t) \rangle; \quad (14.129)$$

它们分别刻画了电子的自旋 z 分量 $m_s = +\frac{1}{2}$ 和 $m_s = -\frac{1}{2}$ 的波函数。因此，我们可以将其排为一个列矢量（旋量）：

$$\psi = \begin{pmatrix} \langle \sigma = +\frac{1}{2}, \vec{x} | \psi(t) \rangle \\ \langle \sigma = -\frac{1}{2}, \vec{x} | \psi(t) \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_+(t, \vec{x}) \\ \psi_-(t, \vec{x}) \end{pmatrix}. \quad (14.130)$$

换句话说，具有 $1/2$ 自旋的粒子的希尔伯特空间是其原先的希尔伯特空间再直积一个二维的自旋的复空间。如果哈密顿量中仅仅考虑电子与磁矩相关的部分，此时可以不去考虑其轨道部分的运动，而仅仅局限于二维的自旋复空间。此时，量子力学的希尔伯特空间变成了真正的有限维空间，所有的量子力学算符也都变成了该空间中的有限维的矩阵。比如，对于自旋而言，泡利就给出了著名的泡利矩阵：

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2}\sigma, \quad \sigma_x = \sigma^1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \sigma^2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \sigma^3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (14.131)$$

按照通常的约定，在自旋空间我们选择了 S_z 或 σ_z 为对角的表象，相应的本征矢量常常被称为自旋向上/向下的本征矢，在右矢空间它们被记为 $|\pm\rangle$ 或 $|\uparrow\rangle$ 和 $|\downarrow\rangle$ 。

当然，空间的转动对称性说明，空间任何一个方向原则上都可以选为 z 轴，事实上上也的确如此。读者不难验证，给定任意的一个三维空间中的单位方向矢量：

$$\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta), \quad (14.132)$$

矩阵 $\sigma \cdot \mathbf{n}$ 或者说自旋沿着 \mathbf{n} 方向的投影也是量子化的，并拥有与 σ_z/S_z 一样的本征值。当然，相应的本征矢量不再是简单的 $(1, 0)$ 或 $(0, 1)$ ，它们可以由下式给出：

$$\chi_{\mathbf{n}}^+ = \begin{pmatrix} e^{-i\phi/2} \cos \frac{\theta}{2} \\ e^{i\phi/2} \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}, \quad \chi_{\mathbf{n}}^- = \begin{pmatrix} -e^{i\phi/2} \sin \frac{\theta}{2} \\ e^{i\phi/2} \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}, \quad (\sigma \cdot \mathbf{n}) \cdot \chi_{\mathbf{n}}^\pm = (\pm 1) \chi_{\mathbf{n}}^\pm. \quad (14.133)$$

这两个矢量实际上与前面提及的 $(1, 0)$ 和 $(0, 1)$ 相差一个 $SU(2)$ 的转动 $U = (\chi^+, \chi^-)$ 。

前面讨论微观粒子的统计性质时曾经提到，微观粒子的统计行为与其自旋量子数具有一一对应的关系：所有的自旋量子数 s 为半奇数的粒子都是费米子，其多粒子波函数必须是反对称的，遵从费米统计；所有自旋量子数 s 为整数的粒子都是玻色子，其多粒子波函数必须是对称的，遵从玻色统计。因此，对于多个电子而言，其总的波函数必定是反对称的情形，因为电子是 $s = 1/2$ 的费米子。在电子感受到的相互作用不明显依赖于其自旋的情况下，这对于通常的电磁相互作用是正确的，电子的自旋更多地是与其他自由度脱耦的。这就是人们发现自旋之前所观察到的电子似乎有某个双重简并的内部自由度。当然，如果加上磁场——无论是均匀的磁场还是非均匀的磁场，由于与自旋直接成正比的磁矩的存在，这种简并被解除，于是我们观测到了塞曼效应和斯特恩-盖拉赫实验等现象。当相互作用不明显依赖于自旋时，多电子的总波函数可以分解为轨道部分的波函数和自旋部分的波函数的乘积的形式。下面我们着重讨论两个电子的情形。此时，我们将两个电子的坐标 \vec{r}_1 和 \vec{r}_2 ，以及它们的自旋标记 σ_1 和 σ_2 合并为一个综合的标记 $\xi_1 = (\vec{r}_1, \sigma_1)$ 和 $\xi_2 = (\vec{r}_2, \sigma_2)$ 。那么两个电子的波函数：

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) \equiv \Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(\sigma_1, \sigma_2). \quad (14.134)$$

其中包含两个电子的坐标的部分一般被称为电子的轨道波函数；而仅仅涉及它们自旋的部分则被称为自旋波函数。费米子的总波函数 Ψ 必定是反对称的。因此我们必须有：

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = -\Psi(\xi_2, \xi_1). \quad (14.135)$$

因此，在轨道和自旋部分完全因子化的情形下，我们可以有两种选择：选择对称的轨道波函数 ψ 和反对称的自旋波函数 χ ；或者选择反对称的轨道波函数 ψ 和对称的自旋波函数 χ ：两种情形下轨道和自旋波函数的乘积都是反对称的。因此对于原子的基态而言，由于其中主导的相互作用为库仑相互作用，并不明显地依赖于电子的自旋，我们往往观察到前一种情形：即两个电子的轨道部分是对称的，但自旋部分是反对称的；但在含巨量电子的晶体中，两种情形都有可能，可能出现铁磁性。

两个电子的自旋部分的希尔伯特空间是 $2 \times 2 = 4$ 维的复空间。要在这个空间中构建对称/反对称的波函数并不困难。我们可以将原先两个电子的自旋基矢，比如说 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 进行直积，构成新的基矢

$$|\sigma_1, \sigma_2\rangle = |\sigma_1\rangle \otimes |\sigma_2\rangle, \quad \sigma_1, \sigma_2 = +/-. \quad (14.136)$$

事实上，可以通过多种方式构筑下列的四个状态就具有这个性质：

$$T : \begin{cases} |1,1\rangle = |+,+\rangle \\ |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+,-\rangle + |-,+\rangle) \\ |1,-1\rangle = |-,-\rangle \end{cases} \quad (14.137)$$

$$S : |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+,-\rangle - |-,+\rangle)$$

其中前面的三个态是对于 σ_1, σ_2 完全对称的，称为三重态 (triplet states)；随后一个态关于 σ_1, σ_2 是反对称的，称为单态 (singlet state)。而且不难验证，它们实际上是两个电子的总自旋算符：

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2, \quad (14.138)$$

的本征态，只不过三重态对应于总自旋角动量量子数 $S = 1$ (因此 $2S + 1 = 3$)，而单态则对应于总自旋角动量量子数 $S = 0$ 。这实际上是两个任意的量子力学角动量相加的一般结果的一个特例—也是最简单的特例。一般而言，当角动量量子数分别为 j_1, j_2 的两个相互对易的角动量相加时，最终会获得总角动量量子数 $j = j_1 + j_2$ 一直到 $|j_1 - j_2|$ 的各个角动量刚好各一份。

64 关于多自由度系统的量子理论

¶ 本章中我们着重讨论了单电子的量子力学问题，而且绝大多数情况下，还忽略了电子的自旋与其其他自由度的耦合。读者一定会好奇多个自由度的量子理论会是怎样的呢？这一点当然是有应用背景的。最为典型的例子就是多电子原子或分子的情形。在这些量子对象中，除了各个电子与各原子核之间的相互作用之外，还必须包含电子和电子之间的相互作用。作为多个电子的波函数，它当然仍然要遵从我们前面提及的泡利不相容原理，即它的波函数对于交换两个全同的电子自由度—这里指同时交换其坐标和自旋自由度—而言必须是反对称的。这些内容将在更加深入的专门的量子力学课程中涉及。此外，上面的讨论仅仅涉及了非相对论性的电子。电子作为最轻的基本粒子，还经常会表现出相对论性的一面。比如电子的自旋事实上就源于其相对论效应。在非相对论性的多电子的量子理论中，电子是不会消失或产生的。但是一旦涉及到相对论性的理论，我们往往不再能够保证固定的电子数目了。电子和它的反粒子—正电子会发生对产生和湮灭，这就自然涉及到多自由度且粒子数可能发生变化的量子体系的理论。这些理论可以统称为量子场论，这也是后续的其他课程 (高等量子力学、量子场论等) 将涉及的内容。我们这个课程仅仅介绍了量子力学理论框架的建立及其应用于单电子系统的最基本的内容。量子理论更加丰富的实例将在后续其他课程中涉及。但我们希望强调的是，本课程介绍的量子力学的基本理论框架同样适用于后续的这些复杂的量子体系。



相关的阅读



本章我们简要讨论了量子力学的简单应用。更多的应用需要留待后续关于量子问题的其他课程来加以完善。



参 考 文 献

- [1] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Mechanics*, 3rd ed., Pergamon Press, 1994.
- [2] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *The Classical Theory of Fields*, 4th ed., Pergamon Press, 1994.
- [3] H. Goldstein, *Classical Mechanics*, 2nd ed., Addison-Wesley, 1980.
- [4] Jorge V. José and Eugene J. Saletan, *Classical Dynamics: a contemporary approach*, Cambridge University Press, 1998.
- [5] C. Truesdell, *Essays in the history of mechanics*, Springer-Verlag, New York, 1968.
- [6] Arnold V. I., *Mathematical methods of classical mechanics*, Springer-Verlag, New York, 1978.
- [7] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., 1975.
- [8] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Quantum Mechanics*, Pergamon Press, 1994.
- [9] S. Sternberg, *Group theory and physics*, Cambridge University Press, 1994.

总索引

Symbols

δ 函数 (δ -function)	251
克朗内克 (Kronecker) δ	251
$O(3)$ 群	49
S 矩阵	284
分波法	284
幺正性	284
散射相移	284
一维散射问题的	272
$SO(3)$ 群	49, 275
生成元 (generator)	275
$SU(2)$ 群	
卡西米尔算子	276

A

爱因斯坦求和规则	8, 33
爱因斯坦温度	224
爱因斯坦约定 (Einstein convention)	250
安培—麦克斯韦定律	85
安培环路定律	85

B

保守系统	28
被动观点	49
本构方程	see 本构关系
本构关系	90
本征频率	56, 139
本征矢量	56
编时乘积 (time-ordered product)	255
边界节点	115
变分	18, 179
变分法	18, 115
变分学基本引理	19

标量场	23
标量势	24
表面张力系数	166, 178
表象 (representation)	
表象变换 (transformation-)	250
幺正变换	250
动量表象 (momentum-)	253
基础右矢 (basic kets)	248
基础左矢 (basic bras)	248
坐标表象 (coordinate-)	251
波包	133
波包 (wave packet)	258
波导	135
介质波导	135
金属波导	135
波动方程 (wave equation)	
波速 (wave velocity)	67
推广的波动方程	67
一维的波动方程	67
波函数	194
波函数 (wave function)	251
波数	
波导管中电磁波的	136
波阻抗	137
真空的	149, 150
玻恩 (Max Born)	73
玻恩概率诠释	246, 256
玻尔半径 (Bohr radius)	
薛定谔方程	287
玻尔磁子	195, 289
玻耳兹曼关系	199
玻色-爱因斯坦统计	196
玻色-爱因斯坦凝聚	217

玻色—爱因斯坦统计	195
玻色分布	208
玻色子	194, 195
玻色子 (boson)	247
玻印廷矢量	95
伯努利解	73
不可逆过程	165
不确定度原理 (uncertainty principle)	
力学量的完全集	247
不确定性关系	133
布儒斯特角	127
C	
参照系	12
测量 (measurement)	247
塌缩 (collapse)	247
差分	112
产生算符 (creation operator)	272
一维谐振子	274
场	15
场强张量	24
超导体	92
驰豫时间	131
尺度变换	31
纯态 (pure state)	261
磁场的能量	102
磁场强度矢量	89
磁单极	85
磁导率	91
真空中的	85
磁导率张量	91
磁感应强度	25, 85
磁化率	91
磁化率张量	91
磁化强度	89
磁矩	89, 119, 195, 289
磁矩 (magnetic moment)	
角动量算符	275
磁量子数	194
磁偶极场	119
磁偶极辐射	152
磁偶极辐射场	151
磁偶极矩	89, 119
磁偶极矢势	119

磁偶极子	89
磁学	92
D	
达朗伯解	68
达朗伯原理	8
代表点	35, 190
单纯剖分	114
单纯形	114
单位四元数表述 (versor parameters)	276
单相系	163
单元系	163
弹性刚度张量 (elastic stiffness tensor)	76
弹性理论 (theory of elasticity)	76
弹性常数 (elastic constants)	76
弹性刚度张量	76
拉格朗日量 (Lagrangian)	76
与晶格谐振理论	73
导体组	101
道尔顿分压定律	215
德拜 T^3 律	226
德拜函数	225
德拜截止频率	225
德拜温度	225
德鲁德公式	131
等概率原理	198
等离子体频率	131
等温过程	164
等温压缩系数	205
狄拉克 (Paul Adrien Maurice Dirac)	244, 260
第二类永动机	169
第一类永动机	166
电场强度	25, 85
电磁波	
均匀平面电磁波	122
电磁场	85
电磁现象的动量守恒	95
电磁现象的能量守恒	95
电磁现象的守恒律	94
电感	103
电感系数	103
电荷密度	85
电荷守恒	95

电极化率	91
电极化率张量	91
电极化强度	89
电离层	131
电量	24
电流密度	85
电偶极辐射	150
电偶极辐射场	150
电偶极矩	88, 89, 117
电偶极子	89
电容	102
电容率	91
电四极辐射	152
电四极辐射场	152
电四极矩	117, 152
电位移矢量	89
定态 (static state)	257
定压平衡恒量	216
定域系	196
动力学对称	44
动量守恒	29
动量算符 (momentum operator)	253
动能	27
度规张量	13
杜隆-珀替定律	223
对称陀螺	54
对偶空间 (dual space)	248
对易括号	39
对易子 (commutator)	260
角动量算符	275
泊松括号 (Poisson bracket)	260
多个自由粒子的作用量	22
多极矩	117
多极展开	
静磁场的	119
多元系	163
多元系的复相平衡条件	186
E	
厄米多项式 (Hermite polynomials) ...	274
二级相变	183
F	
发散解	160
法拉第电磁感应定律	83, 85
反常色散	134
反射角	124
反射率 (reflection rate)	270
反射系数	71
反射振幅 (reflection amplitude)	270
反应热	187
反应物	186
泛函	16
菲涅耳公式	127
非定域系	196
非简并条件	209
非理想气体	231
非完整约束	6
非线性振动	62
非相对极限	26
费米-狄拉克统计	195, 196
费米波矢	229
费米动量	229
费米分布	208
费米面	229
费米能量	229
费米球	229
费米速度	229
费米子	194, 195
费米子 (fermion)	247
分波 (partial waves)	283
分波的散射相移	283
角动量守恒	283
三维球形方势阱	286
分布	207
分布 (distribution)	251n
分立对称性	32, 87
分析力学	79
分子电流密度	89
分子动力学方法	191n
冯·卡门 (Theodore von Karman) ...	73
冯·诺依曼 (John von Neumann) ...	244, 261
辐射阻尼	159
辐射阻尼力	160
傅里叶变换	71
一维的	71
复介电常数	128

复相系 163

G

概率流密度 (probability flux) 256
概率密度 (probability density) 256
感应系数 102
刚体 48
刚体的自由度 48
高级相变 183
高斯定律 85
格林函数 71
 一维推迟格林函数 71
各态历经假设 191
各种介质的定义 90
共轭 20
共振吸收 132
固有频率 139
惯量张量 53
惯性 21
光谱 (light spectrum)
 光谱符号 (spectral symbol) 280
光速不变原理 12
光纤 139
光锥条件 144
光子质量上限 139
广延量 165, 184, 199
广义动量 20, 190
广义力 8, 20, 165, 166
广义速度 4
广义位移 165
广义坐标 4, 166, 190
傀标 13
规范变换 25
规范不变性 25, 79, 86
规范对称性 25
国际单位制 85

H

哈密顿方程 34, 190
哈密顿量 34, 190
 电磁场中的 36
 相对论性粒子的 36
哈密顿量 (Hamiltonian) 247
哈密顿密度 68

一维弦上的横波 68
哈密顿正则方程 34
海森堡 (Werner Heisenberg) 260
海森堡绘景 (Heisenberg picture) 258
焓 167, 175
汉克耳变换 108
好量子数 194
赫斯定律 187
横磁波 136
横磁模式 136
横电波 136
横电磁波 136
横电磁模式 136
横电模式 136
胡克定律 (Hooke's Law) 73
互感系数 103
化学平衡条件 188
化学势 177, 185
 名称的由来 181
回转因子 195, 289
混合假设 192n
混合态 (mixed state) 261
活度 218

J

基尔霍夫方程 187
机械动量 24
激波 159
吉布斯-杜海姆关系 185
吉布斯分布 201
吉布斯关系 185
吉布斯函数 176
吉布斯函数判据 179
吉布斯相律 186
吉布斯佯谬 199n, 216
吉布斯自由能 176
集团展开理论 231
伽利略时空 26
加速器 156
假定 (ansatz) 254
 薛定谔方程 (Schrödinger equation)
 254
简并 59
简并 (degenerate) 249

简并度	208
简并压	230
简正模	57
简正坐标	57
焦点	42
焦耳定律	167
角动量量子数	194
角动量平方算符	108
角动量守恒	30, 41
角动量算符 (angular momentum operator)	275
磁矩 (magnetic moment)	275
轨道角动量升降算符	279
球谐函数	279
基本对易关系	275
角动量本征矢量	278
角动量平方算符	279
矩阵元	278
转动算符 (rotation operator)	275
阶梯函数	71
截止频率	138
节点	114
解的叠加性	64
介电常数	91
真空中的	85
介电张量	91
介质边界的边条件	93
介质波导	139
金属的紫外透明	131
近独立子系	205
近日点	42
近日点的进动	43
晶格谐振理论 (lattice dynamics)	73
偏振 (polarization)	75
三维动力矩阵	75
谐振近似	73
谐振势能的形式	74
经典电动力学	79
经典极限	197
经典力学	79
经典统计	196
经典振子模型	130
镜像电荷	105
静电/静磁边值问题	99
静电/静磁多极展开	116
静电多极展开	118
静电镜像法	104
静止质量	21
久期方程	56
巨配分函数	
非理想气体的	231
巨势	180
巨正则分布	202
绝对热力学温标	171, 172
K	
Kelvin 温标	172
Kramers-Kronig 关系	90
卡诺定理	171
卡诺循环	
理想气体的	168
开普勒第二定律	41
开普勒第三定律	31, 43
开普勒第一定律	43
开普勒问题	42
凯莱-克莱因表述	276
单位四元数表述	276
康普顿散射	155
康普顿效应	155
抗磁性	92
柯西-施瓦兹不等式	246
可见光	132
可逆过程	165
克拉珀龙-克劳修斯方程	183
克拉珀龙方程	182
克朗内克 (Kronecker) δ	249
克劳修斯不等式	173
空间反射	32, 87
空间平移不变性	29
空间色散	90
空间转动不变性	30
库仑定律	82, 85
扩散方程	112
L	
拉格朗日乘子	179
拉格朗日量	9, 16

电磁场中带电粒子的	24
一维弦上的横波	66
拉格朗日量 (Lagrangian)	76
拉格朗日密度	66
一维弦上的横波	66, 68
拉梅常数 (Lamé constants)	77
拉摩公式	154, 159
拉普拉斯-龙格-楞次矢量	44
拉普拉斯方程	99
数值解法	111, 116
网格法	112
勒让德变换	33, 34, 175
勒让德多项式 (Legendre polynomials)	282
勒让德函数 (Legendre function)	279
连带的 (associated-)	279
类氢原子 (hydrogen-like atom)	288
本征波函数	288
离心势能	41
李纳-维谢尔势	144
李纳公式	154
理想玻色气体	208, 210
理想导体	92, 100
理想费米气体	208, 210
理想气体	167
里德伯单位 (Rydberg unit)	
薛定谔方程	287
力常数矩阵 (force constants)	74
连带勒让德函数	108
连续方程	95
连续介质 (continuous media)	76
连续介质力学	65
弹性理论 (theory of elasticity)	73
一维振动与波	65
量子理想气体	210
量子力学 (quantum mechanics)	
本征对 (eigen pair)	247
本征方程 (eigen equation)	247
本征矢量 (eigen vector)	247
本征值 (eigen value)	247
哈密顿量 (Hamiltonian)	247
基本公设 (postulate)	246
本征公设	247
测量公设	247
含时薛定谔方程	254
全同性原理	247
算符公设	247
态叠加原理	246
可观测量 (observable)	246
量子数	193
量子数 (quantum number)	247
量子态	194
量子统计	196
量子统计 (quantum statistics)	
玻色子 (boson)	247
费米子 (fermion)	247
全同性原理	247
自旋 (spin)	247
量子性	193
临界点	205
刘维定理	192
刘维尔定理	37
流强	46
卢瑟福散射	47
洛伦兹变换	12
洛伦兹标量	12
洛伦兹不变性	86
洛伦兹力	86
洛伦兹群	15
M	
麦克斯韦-玻耳兹曼分布	206
麦克斯韦-拉摩作用量	80
麦克斯韦-玻耳兹曼统计	196
麦克斯韦方程	79
介质中的	88
真空中的	85
麦克斯韦关系	175
麦克斯韦协强张量	97
麦氏关系	175
密度矩阵	193
密度矩阵 (density matrix)	261
密度算符	193
密度算符 (density operator)	261
与配分函数	264
闵氏时空	12
模态矩阵	57

N

- 内部节点 115
 内积 14
 内能 166
 能均分定理 223
 能壳 191
 能量-动量四矢量 22
 能量密度 95
 能量守恒 29
 能量守恒定律 69, 166
 机械能守恒定律 69
 能流密度 69, 95
 一维弦上的横波 69
 逆变矢量 13
 逆变四矢量 13
 逆变指标 13
 逆磁性 92
 牛顿 (Isaac Newton) 65
 牛顿方程 27
 牛顿力学 79

O

- 欧拉 (Leonhard Euler) 65
 欧拉-拉格朗日方程 9, 19
 欧拉定理 32, 49
 欧拉方程 55
 欧拉角 50
 欧拉角表述 (Euler angles) 276
 欧姆定律 92
 广义的 92

P

- 泡利不相容原理 195
 泡利原理 (Pauli principle) 247
 配分函数
 巨正则系综的 202
 正则系综的 201
 配分函数 (partition function) 263
 巨正则系综 264
 与密度算符 264
 正则系综 263
 膨胀系数 164
 碰撞参数 45
 偏摩尔吉布斯函数 185

- 偏摩尔内能 184
 偏摩尔熵 184
 偏摩尔体积 184
 偏心率 42
 偏振 123
 椭圆偏振 123
 线偏振 123
 右旋圆偏振 123
 左旋圆偏振 123
 平动动能 52
 平衡态 163
 平衡条件 163, 179
 平均分布 207
 平移算符 (translation operator) 252
 泊松比 (Poisson ratio) 77
 泊松定理 39
 泊松方程 99
 泊松方程及其形式解 99
 泊松括号 38
 泊松括号 (Poisson bracket) 260
 对易子 (commutator) 260
 普朗克公式 220

Q

- 齐次函数 184
 欧拉定理 184
 气体的热容量
 理想气体的 212
 强度量 165, 184, 199
 切变模量 (shear modulus) 77
 与横波声速 77
 切丛 16
 切伦可夫辐射 157, 159
 切伦可夫锥 158
 氢原子 266
 球谐函数 108
 加法定理 109
 完备性 109
 正交归一性 109
 球谐函数 (spherical harmonics) 279n
 完备性 280
 正交归一性 280
 球形陀螺 54
 趋肤深度 129

趋肤效应	129	s 波散射相移	286
全反射角	128	散射问题	286
全同性	193	三维正交群	49
全同性原理	194	三维转动群	49
群	49	散射 (scattering)	282
群速度	134, 138	本征能量连续	282
R			
热波长	218	反射系数	270
热动平衡	179	三维球形方势阱	286
热力学第二定律	170	透射系数	270
Clausius 表述	170	一维方势阱	270
Kelvin 表述	170	散射截面 (cross section)	
两种表述之等价性	170	散射的本征问题	282
热力学第零定律	163	散射振幅 (scattering amplitude)	282
热力学第一定律	166	微分散射截面	282
热力学公式		散射矩阵 (scattering matrix) . see S 矩阵	
巨正则系综的	204	散射率	46
正则系综的	203	散射算符 (scattering operator)	284
热力学函数		角动量表象中的表示	284
表面体系的	178	散射矩阵 (scattering matrix)	284
范氏气体的	178	色散	92, 122
理想气体的	177, 211	非色散介质	122
热力学基本微分方程	175	色散介质	122
开系的	180	熵	173
热力学势	176	微正则系综的	199
热力学体系	163	熵判据	179
状态空间	163	熵增加原理	174
热容量	167	上标	13
定容	167	声速 (sound velocity)	78
定压	167	横波 (transverse-)	78
理想气体的	169	纵波 (longitudinal-)	78
任意陀螺	54	声速的计算	
冗余自由度	6	拉普拉斯的	168
入射角	124	牛顿的	168
入射面	124	声子	224
瑞利—金斯公式	222	生成物	186
瑞利展开 (Rayleigh expansion)	283	实际气体	231
弱简并	218	时间反演	87
S			
塞曼能量	195, 289	时间反演变换	32
三维球形方势阱 (3D spherical well) ..	285	时间平移不变性	29
分波 (partial waves)	286	时间演化算符 (time evolution operator)	
		254	
		编时乘积	255
		时空观	12

矢量场	24
矢量势	24
世界线	20, 143
势能	27
守恒量	38
舒曼谐振	139
束缚电荷	89
束缚电流密度	89
衰减常数	132
顺磁性	92
斯奈尔定律	126
斯托克斯参数	123
四动量	22
四矢量	12
四矢量势	24
算符 (operator)	245
厄米算符 (hermitian-)	246, 273
正定 (positive definite-)	274
自伴算符 (self-adjoint-)	246n, 273
缩并	13
索莫非模型	228
索莫非展开	230

T

TE 波	136
TE 模式	136
TEM 波	136
TEM 模式	136
TM 波	136
TM 模式	136
态变量	163
态函数	164
态密度	197, 217
态矢量 (state vector)	245
汤姆孙公式	154
汤姆孙散射	154
特殊三维正交群	49
特殊三维转动群	49
特性函数	200
体弹性模量 (bulk modulus)	77
体坐标架	48
铁磁介质	92
铁磁体	92
硬铁磁体	92

铁磁性	92
铁电体	92
统计 (statistics)	261
纯态 (pure state)	261
混合态 (mixed state)	261
密度矩阵 (density matrix)	261
配分函数 (partition function)	263
系综 (ensemble)	261
统计关联	219
透射率 (transmission rate)	270
透射系数	71
透射振幅 (transmission amplitude)	270
推迟格林函数	142

W

外尔 (Hermann Weyl)	287
网格	112
的边界格点	112
的格点	112
的内格点	112
微分流形	16
微分散射截面	46
微功	

磁性介质中的功	165
电介质中的功	165
二维表面扩张收缩功	166
流体的膨胀压缩功	165
微观粒子分类	194
微观态数目	198
理想气体的	198
唯一性定理	103, 104
维德曼-弗朗茨定律	228
维恩公式	221
维里定理	32
位型空间	16
位型流形	16
位形积分	232
位移电流	85
温度	163
稳定条件	179
物态方程	184

X

吸收系数	132
------	-----

希尔伯特 (David Hilbert)	244	线性介质	91
希尔伯特空间 (Hilbert space)	245	各向同性	91
表象 (representation)		线性振动	62
表象变换 (transformation-) ...	250	相	163
对偶空间 (dual space)	248	相变潜热	183
复内积空间	245	相对磁导率	91
矩阵 (matrix)	245	相对介电常数	91
力学量的完全集	247	相对性原理	12
哈密顿量 (Hamiltonian)	247	相轨道	35, 190
量子数 (quantum number)	247	相空间	35, 190
矢量 (vector)	246	能量曲面	191
范数 (norm)	246	体积元与量子态数目的对应关系 .	197
算符 (operator)	245	相流形	35
伴随算符 (adjoint-)	246n	相平衡条件	
对易 (commute)	247	单元复相系的	181
厄米算符 (hermitian-)	246	相速度	122, 124, 138
矩阵 (matrix)	246	相体积元	194
幺正算符 (unitary-)	252, 254	相图	181
自伴算符 (self-adjoint-)	246n	相宇	190n
态矢量 (state vector)	245	效率	
幺正演化 (unitary evolution) ..	254	热机的	168
完备赋范空间	245	协变矢量	13
维数 (dimension)	245	协变四矢量	13
右矢空间 (ket space)	248	协变指标	13
正交归一完备集 (complete set) ..	249	谐振腔	135
完备性 (completeness)	249	谐振子 (harmonic oscillator)	266
正交归一性 (ortho-normal) ..	249	基态 (ground state)	274
宗量 (argument)	245	降算符	272
左矢空间 (bra space)	248	升算符	272
系综	192	一维谐振子 (1D-)	272
不同系综的等价性	205	产生算符	272
巨正则	201, 202	厄米多项式	274
平均值	192	粒子数算符	274
微正则	198	湮没算符	272
正则	201	虚变动	179
系综 (ensemble)	261	虚功原理	7
巨正则系综	263	虚位移	7
微正则系综	263	薛定谔 (Erwin Schrödinger)	260, 287
正则系综	263	薛定谔方程 (Schrödinger equation)	
系综理论	190	玻尔半径	286
狭义相对论	12, 79	定态 (static-)	257
下标	13	含时 (time dependent-)	254
线性叠加原理	86	时间演化算符	255

氢原子的量子态	286
广义拉盖尔多项式	288
径向波函数	288
球谐函数	288
薛定谔绘景 (Schrödinger picture)	258
巡游电子	227
循环坐标	30
Y	
压强系数	164
压缩系数	164
雅可比方法	113
雅克比恒等式	38
亚伯拉罕—洛伦兹方程	160
湮没算符 (annihilation operator)	272
一维谐振子	274
赝标量	32
赝矢量	32
杨氏模量 (Young's modulus)	77
幺正变换 (unitary transformation)	250
幺正算符 (unitary operator)	252
一级相变	183
一维方势阱 (1D potential well)	267
散射 (scattering)	270
反射系数	270
透射系数	270
束缚态 (bound state)	268
偶宇称的解	269
奇宇称的解	269
一维无穷深势阱	267
一维固体的振动	62
一维谐振子 (1D harmonic oscillator)	272
产生算符	272
湮没算符	272
以太	121
因果性	90
应变矩阵 (strain tensor)	76
有限元	114
有限元方法	114
有效势能	41
有心力场 (central field)	
本征问题 (eigen problem)	278
汉克尔函数	281
径向波函数	280
连带勒让德函数	279
球贝塞尔函数	281
球谐函数 (spherical harmonics)	279
磁量子数的本征态	276
力学量的完全集	276
哈密顿量	280
角动量	280
氢原子的量子态	286
广义拉盖尔多项式	288
径向波函数	288
球谐函数	288
三维球形方势阱	285
宇称	32
宇称变换	32, 87
元激发	226
原子势	231
对势	231
约化质量	41
约束	4
完整约束	4
约束力	7
运动方程 (equation of motion)	259
海森堡绘景 (Heisenberg picture)	259
海森堡运动方程	259
含时薛定谔方程	259
薛定谔绘景 (Schrödinger picture)	259
运动积分	38
Z	
张量	12
张量的阶	12
涨落	
巨正则系综的粒子数	204
正则系综的能量	204
长波近似	149
折合质量	41
折射定律	126
折射角	124
折射率	122, 124
振动特征温度	213
振子强度	130
正常色散	134
正焦弦	42
正则动量	20

电磁场中的	24	准静态过程	164
正则对易关系		的微功	165
泊松括号 (Poisson bracket)	260	准粒子	226
谐振子的产生湮没算符	272	准连续	197
正则方程	34, 190	准连续条件	197
正则分布	201	紫外灾难	222
正则系综	201	自感系数	103
质量作用定律	216	自旋	194
质心系	30, 41	自旋 (spin)	
重参数化变换	21	玻色子 (boson)	247
重参数化不变性	21	费米子 (fermion)	247
轴矢量	32, 88	自旋—统计定理	195
主动观点	49	自旋角动量	194
主动力	7	自旋统计定理	195n
主轴方向	53	自由度数	186
主轴转动惯量	53	自由度数目	4
转动动能	52	自由能	176
转动量子数	213	自由能判据	179
转动算符 (rotation operator)		子系配分函数	211
角动量算符	275	总散射截面	46
凯莱-克莱因表述	276	组合频率	63
三维表示	276	最小作用量原理	16
欧拉角表述	276	最小作用量原理 (principle of least action)	
转动特征温度	213	76	
状态方程	164	作用量	16