

统计物理学中关于平动运动边界条件的教学实践

陈培锋 王铭海 钱壮林

(华中科技大学光学与电子信息学院, 湖北 武汉 430074)

摘要 热力学统计物理教材中求解平动运动粒子的波函数时, 对于边界条件往往任意选择无限深势阱模型和周期性边界条件中的一种。由于两种边界条件下求解得到的单位能量间隔中量子态数是完全一致的, 因此边界条件的具体形式不会影响统计物理研究问题的结果。然而, 边界条件的选择对于学生理解上下游特定课程的具体内容是有一定影响的, 部分课程中存在着不同的概念应用, 本文建议在热力学统计物理课程中还是应该将两种不同边界条件的适用范围给以详细说明。

关键词 热力学统计物理; 周期性边界条件; 无限深势阱模型

TEACHING PRACTICE ON BOUNDARY CONDITIONS OF TRANSLATIONAL MOTION IN STATISTICAL PHYSICS

CHEN Peifeng WANG Minghai QIAN Zhuanglin

(School of Optics and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract In thermodynamics and statistical physics textbooks, when solving for the wave function of translational particles, one of the infinite-potential-well model and periodic boundary conditions is often arbitrarily chosen for the boundary conditions. Since the number of quantum states per unit energy interval obtained under the two boundary conditions is exactly the same, the specific form of the boundary conditions will not affect the results of statistical physics research. However, the choice of boundary conditions does have some impact on students' understanding of the specific content of upstream and downstream courses, as some courses involve different conceptual applications. This paper suggests that in the course of thermodynamics and statistical physics, the scope of application of the two different boundary conditions should still be explained in detail.

Key words thermodynamic statistical physics; periodic boundary conditions; infinite-potential-well model

1 统计物理课程中关于粒子自由运动的边界条件

统计物理学课程中在描述粒子的自由平动运

动状态量子化时, 需要引入必须的边界条件。对于在体积为 $V=L^3$ 中自由运动的粒子, 可以采用两种边界条件进行量子化。

基于量子力学无限深势阱理论的边界条件,

收稿日期: 2024-03-04

作者简介: 陈培锋, 华中科技大学光学与电子信息学院教授, pfcchen@hust.edu.cn。

引文格式: 陈培锋, 王铭海, 钱壮林. 统计物理学中关于平动运动边界条件的教学实践[J]. 物理与工程, 2024, 34(5): 9-12.

Cite this article: CHEN P F, WANG M H, QIAN Z L. Teaching practice on boundary conditions of translational motion in statistical physics[J]. Physics and Engineering, 2024, 34(5): 9-12. (in Chinese)

其核心是取边界处波函数为零。

无限深势阱理论假设在体积 $V=L^3$ 内粒子自由运动

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & 0 < x < L, 0 < y < L, 0 < z < L \\ \infty & \text{其他区域} \end{cases} \quad (1)$$

由于 $V=L^3$ 外粒子不能存在, 根据波函数连续的条件, 在边界上波函数为零, 由此得出波函数应该为驻波形式

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \times \sin\left(\frac{n_x \pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L}y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L}z\right) \quad (2)$$

相应的可能能级为

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots) \quad (3)$$

基于玻恩-卡门周期性边界条件的结果与无限深势阱理论边界条件的略有不同。

玻恩-卡门周期性边界条件假设体积 $V=L^3$ 外还有无数个完全相同的体积, 因此同样根据波函数连续的要求, 边界上的波函数需要满足对应点处的波函数相同, 即

$$\begin{cases} \psi\left(-\frac{L}{2}, y, z\right) = \psi\left(\frac{L}{2}, y, z\right) \\ \psi\left(x, -\frac{L}{2}, z\right) = \psi\left(x, \frac{L}{2}, z\right) \\ \psi\left(x, y, -\frac{L}{2}\right) = \psi\left(x, y, \frac{L}{2}\right) \end{cases} \quad (4)$$

由此得到一个量子化的行波解

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\left(\frac{2\pi n_x}{L}x + \frac{2\pi n_y}{L}y + \frac{2\pi n_z}{L}z\right)} \quad (5)$$

相应的可能能级为

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{2\hbar^2 \pi^2}{mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (6)$$

关于统计物理学的教材对上述两种边界条件都有采用, 例如参考资料[1, 3, 4]采用了周期性边界条件, 而参考资料[5-7]采用了无限深势阱模型。总体来看, 更多的教材愿意采用周期性边界条件。

2 为什么统计物理教材可以同时采用两种不同的边界条件

关于这一点, 教材[1]中明确表示: 在统计物理学研究的问题中, 边界条件的具体形式实际上是无紧要的。在教材[1]引用的文献[2]中所作的解释是: 统计物理研究的大量微观粒子的集合, 宏观尺度远大于德布罗意波长, 把边界条件看作无限远, 所以边界条件无关紧要。

笔者认为这样的解释容易给学生带来误解: 如果认为边界是无限远, 那就失去了量子化的作用, 边界条件实际上不存在了。这是实际教学中长期存在的学生理解问题。

边界条件的具体形式在统计物理学中无关紧要的具体原因, 主要是由这两种边界条件得到的, 在单位能量间隔中的量子态数是完全一致的, 从而对于统计热力学研究的问题的结果不会造成实质的影响[8]。

在无限深势阱描述中, 由于波函数为驻波形式, 所以量子数 n 只取正整数, 量子化后的能量值为

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots) \quad (7)$$

而在周期性边界条件下, 波函数是行波形式, 量子化后的能量值为

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{2\hbar^2 \pi^2}{mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (8)$$

量子数 n 可以取正负。这样, 从量子数的角度看, 似乎周期性边界条件下的量子数个数多了一倍, 但是由于周期性边界条件下的能量值正好是无限深势阱理论能量值的 4 倍, 同时量子数取值与能量值之间存在平方关系, 使得同等能量值下, 周期性边界条件下的量子数取值的最大值为无限深势阱理论下的二分之一, 所以单位能量间隔内的量子态数在两种理论中是完全相同的。这个结果在很早就被指出了[8]。

为了便于理解, 可以给学生进行具体进一步说明, 具体写出两种边界条件下的量子态分布。

取 $E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$ 且只考虑 n_x 的影响, 取 $n_y = n_z =$

0。采用无限深势阱模型时的最初几个量子态能量为

$$E_0, 4E_0, 9E_0, 16E_0, 25E_0, 36E_0, 49E_0, 64E_0, \dots$$

而采用周期性边界条件时为

$$4E_0, 4E_0, 16E_0, 16E_0, 36E_0, 36E_0, 64E_0, 64E_0, \dots$$

从上述可以看出在某个能量区间中,实际的量子态数目对于两种边界条件是相同的!

实际的结果是无限深势阱模型和周期性边界条件理论虽然具体结果不同,但是在 ΔE 范围内的量子态数实际是相同的。这就使得两种模型在统计物理中给出的所有统计结果实际上是一致的。正是因为这个原因,一些统计物理教材中直接通过相格 h^r 的形式直接给出 ΔE 范围内的量子态数,避免直接写出行波形式的波函数或者驻波形式的波函数。

从本节分析可以看出,在统计物理学理论中,恰恰因为单位能量间隔中的平动自由运动量子态数是完全相同的,因此可以认为“边界条件的具体形式实际上是无关紧要的”。

3 上下游课程中两种不同边界条件针对的不同应用

虽然说采用不同的边界条件不会对统计物理学研究的问题的结果产生实质影响,但在统计物理课程上下游的课程中实际存在着不同的概念应用。

在量子力学课程中,无限深势阱往往是求解薛定谔方程的第一个例子^[9,11]。在热力学统计物理课程中,无限深势阱理论应用于普通气体的平衡态热力学分析是有说服力的。因为平衡态条件下,气体的边界与气体达到热平衡,气体与边界之间不存在宏观的能量交换,因此可以认为气体的边界处势能无限大,气体分子无法穿过边界。

周期性边界条件在量子力学往往会出现在动量算符本征函数“箱归一化”过程中^[10,11]。其结果是波函数具有行波的特性,这个结果更适合应用于描述固体物理的导电性模型。考虑到固体物理主要的研究与导体或半导体的导电性有关,所以周期性边界条件适合用于固体物理,这也是所有固体物理中选择周期性边界条件的原因。

在分析电子的运动时,如果采用驻波形式,按照量子力学其概率流密度矢量为零。因为实数形

式的驻波波函数代入概率流密度矢量的定义式(9)中,很容易证明驻波形式的概率流密度矢量为零,因此驻波形式的波函数无法用于表述电流的电荷流动。

$$\mathbf{J} = \frac{i\hbar}{2m}(\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) \quad (9)$$

在周期性势场描述的固体中单电子运动模型中,单电子的波函数应该是周期性调制的行波形式,这一点可以通过布洛赫定理证明^[12]。采用周期性边界条件的行波形式,就可以很好地与布洛赫定理统一,并且利用粒子流密度来描述电流。因为在固体物理电子能带理论中恰恰是利用布洛赫波的形式描述周期势场中的电子波函数,所以在统计物理中直接采用行波形式更有利于学生接受固体物理内容。

由此可见,虽然采用不同的边界条件描述自由粒子的运动对于统计物理结果实际没有影响,但对于学生理解后续课程是存在区别的。

对于初学的学生来说,接受无限深势阱几乎不存在困难,因为可以直接想象限制在一个立方盒子中的平衡态气体。那么如何向学生解释周期性边界条件的物理可信性呢?实践证明作如下解释是比较容易为学生接受的:周期性边界条件要求

$$\begin{cases} \psi\left(-\frac{L}{2}, y, z\right) = \psi\left(\frac{L}{2}, y, z\right) \\ \psi\left(x, -\frac{L}{2}, z\right) = \psi\left(x, \frac{L}{2}, z\right) \\ \psi\left(x, y, -\frac{L}{2}\right) = \psi\left(x, y, \frac{L}{2}\right) \end{cases} \quad (10)$$

考虑固体导电的要求,如果要求流出导体前端的电流正好等于流入导体后端的电流,那么正好满足周期性边界条件的要求。实践证明利用导电分析时的电流平衡要求。在分析导电问题时,如果将固体看作导体,从导体一边流出的电荷,恰恰应该正好等于从另一边流入的电荷,因此要求固体两边对应点的波函数相同是满足实际物理需要的,因为只有这样才能保证整个晶体中的电荷是电中性的,从而保证物理条件的稳定。然而研究气体或者光子的平衡态时,则没有上述的要求,但需要满足能量守恒原则,因此在那些领域应该采用无限深势阱模型。

通过实践认识到,与其含糊地回避问题,不如

直面问题作出明确的解答,这样更容易解释,也会让学生更好地认识接受理论。

既然两种边界条件各有适用的范围,而且量子力学课程的教材一般会涉及两种不同的边界条件,因此在热力学统计物理课程中同时介绍两种边界条件不会存在困难。如果在热力学统计物理课程中展开两种边界条件认真分析,对于学生顺利接受后续课程内容是很有好处的,实践证明了这一点。

对于光电子专业的学生,导体或半导体的导电、气体平衡态的多普勒展宽和光子气体的平衡辐射,都是重要的学习和研究内容,因此教授清楚每一个模型的内涵是必要的。

4 周期性边界条件在固体物理晶格振动的教学中宜特别注意说明

无限深势阱来源于量子力学课程的教学,是学生学习量子力学的基础。学习过量子力学的学生很容易接受无限深势阱理论,特别是结合平衡态分子气体系统和光子气体的分析,使得该理论更有说服力。

相对而言,学生接受周期性边界条件反而困难一些。如果说结合电子气体理论中固体导电的特性,学生可以接受在电子论中无限深势阱被“打开”的要求,那么另外特别需要注意的是,将周期性边界条件应用于固体物理中晶格振动时则使很多学生提出疑问。对于晶格振动部分的学生疑问,建议可以采用论文^[8]中的解释:“但就这两种边界条件而言,固定性边界条件(本文作者注:无限深势阱理论)要求端部原子永远处于平衡位置上,似乎太苛求了。周期性边界条件则要求 $x_1 = x_{N+1}$,对于大多数长波来说相当于要求在任何时刻两端部原子的位移必须相同,这个条件比起固定边界条件来说是放宽了。”这是个人实践中较有说服力、学生愿意接受的解释。

另外,当对晶格振动现象采用周期性边界条件时,实际是要求晶体两端的相对位置的位移相同。从物理上说,这时保证了晶体的外形长度尺寸没有发生变化,从而保证了物理条件的稳定。这也是学生可以接受的一个观点。

5 热力学统计物理教学中宜同时采用两种边界条件并明确各自应用范围

通过实践,我们认识到在工科专业教学的统计物理课程中,应该同时介绍两种边界条件,同时介绍驻波和行波两种基本的波函数形式,这样对于学生正确地理解后续的课程内容是有很大帮助的,特别是对于后续需要学习固体物理和材料物理的课程的学生更是有益。

作者在光电专业开设热力学统计物理课程,后续课程如激光原理的多普勒展宽中需要理解普通气体或固体晶格的运动形式;光学探测课程需要理解光子气体模型;而固体物理和半导体物理则需要理解电子能带理论,这些课程都与上述结果紧密相连。实践证明基础理论课程的教学越明晰,后续课程越容易被学生接受。如果在理论上采用模棱两可的态度,对学生长期的理论学习是有害的。

参 考 文 献

- [1] 汪志诚. 热力学统计物理[M]. 北京:高等教育出版社, 2013:171-173.
- [2] REIF F. Fundamentals of statistical and thermal physics [M]. New York: McGraw Hill Book Company, 1965.
- [3] 胡承正. 统计物理学[M]. 武汉:武汉大学出版社, 2004:J7-8.
- [4] 梁希侠,班士良. 统计热力学[M]. 2版. 北京:科学出版社, 2008:8-9.
- [5] 高执棣,郭国霖. 统计热力学导论[M]. 北京:北京大学出版社, 2004:60-65.
- [6] 李铨. 理论物理简明教程第四册热力学与统计物理[M]. 北京:高等教育出版社, 1989:122-125.
- [7] 石学儒. 热力学与统计物理[M]. 北京:高等教育出版社, 1992:184-186.
- [8] 李树德. 固体物理学中两种边界条件的比较[J]. 南京师院学报(自然科学版), 1981, (4): 65-71.
LI S D. Comparison of two boundary conditions in solid state physics[J]. Journal of Nanjing Normal University (Natural Science Edition), 1981, (4): 65-71. (in Chinese)
- [9] 曾谨言. 量子力学[M]. 北京:科学出版社, 1981:60-61.
- [10] 曾谨言. 量子力学[M]. 北京:科学出版社, 1981:139-141.
- [11] 苏汝铨. 统计物理学[M]. 2版. 北京:高等教育出版社, 2004:166-169.
- [12] 曾谨言. 量子力学[M]. 北京:科学出版社, 1981:92-93.