

目 錄

甲部 量子論 (1900-1925)

第一章 黑體輻射	1
1. 定義與基本關係	2
2. 黑體輻射之經驗定律	6
3. Rayleigh-Jeans 定律與 Wien 定律	8
4. Planck 之量子論	11
第二章 愛因斯坦之光量子理論與波-質點之二象性	23
1. 光量子理論	23
2. 光電效應	25
3. Compton 效應	26
第三章 固體之比熱與量子論	31
1. Dulong-Petit 定律	31
2. 愛因斯坦 (1905) 理論	32
3. Debye (1912) 理論	33
4. Born 與 Von Kármán (1912) 理論	35
5. 聲子	39
第四章 氫原子的 Bohr 理論	43
第五章 Bohr 理論之改進 (Sommerfeld 理論)	51
1. 相對運動	51
2. 橢圓軌道	52

3. 精細結構之理論.....	55
第六章 空間量子化與 Zeeman 效應	61
1. 空間量子化與 Stern-Gerlach 實驗.....	61
2. Zeeman 效應	64
3. 氣體的順磁化率隨溫度之變化	68
第七章 對應原理	71
第八章 古典力學對量子論之應用	77
1. 量子化條件與緩漸不變數 (adiabatic invariants)	77
2. 氫原子	79
3. Zeeman 效應	82
第九章 愛因斯坦的躍遷理論	83
1. 躍遷係數	87
2. 受激 (或誘發) 放射	89
3. 內稟 (inherent) 的機率	92
4. 邁射 (maser) 與雷射 (laser) 的理論	93
第十章 分子的振動-轉動光譜	97
1. 雙原分子的振動.....	98
2. 線性分子的轉動.....	99
3. 異極分子的振動-轉動光譜.....	99
4. 多原分子.....	101
第十一章 Boltzmann, Bose-Einstein 與 Fermi-Dirac 統計:	
在量子論的應用	107
1. Boltzmann 統計.....	108

2. Planck 公式的 Bose 理論	113
3. 氣體的 Bose-Einstein 統計	115
4. Fermi-Dirac 統計	116
5. 三種統計的性質	118
(1) Boltzmann 氣體	120
(2) Bose-Einstein 及 Fermi-Dirac 氣體	121
(3) 強簡併性的 Bose-Einstein 氣體	122
(4) Fermi-Dirac 氣體: 強簡併態	123
(5) 金屬中的電子與金屬比熱	125
(6) 原子中的電子	126

乙部 原子構造與光譜

第一章 原子光譜的經驗結果	129
1. Balmer 系, Ritz 原理與 Rydberg 系	129
2. 多重譜系結構	131
3. 選擇法則	132
4. 精細結構間距	134
5. 反常 Zeeman 效應	135
第二章 電子自旋	139
1. 鹼金屬原子: 自旋 = $\frac{1}{2}$	140
2. 軌道角動量 lh	140
3. $\{L, S\}$ 耦合方式-向量模型	141
4. Stern-Gerlach 銀原子實驗	143
5. 反常Zeeman 效應的Landé g 公式	144
第三章 自旋-軌道交互作用與光譜線的精細結構	147
1. 自旋-軌道交互作用	147
2. 精細結構, H_α 線, Lamb 移動	150
第四章 Zeeman 效應: 弱磁場與強磁場	155
第五章 Pauli 原理與元素週期表	161
第六章 多電子組態的原子能階	171
1. $\{L, S\}$ 耦合方式	171

2. $\{j, j\}$ 耦合方式	175
3 中間耦合方式	177
4. 選擇定則	177
第七章 超精細結構與核矩	181
1. 超精細 (hfs) 間矩	182
2. Zeeman 效應; Back-Goudsmit 效應	184
第八章 Stark 效應	187
第九章 原子與離子之 Thomas-Fermi 電位	191
1. 中性原子	191
2. 正 (原子的) 離子	193
第十章 單電子原子: 非 Coulomb 場之能量	197
第十一章 X - 射線光譜	203
1. X射線的經驗結果; Auger 效應	203
2. X - 光譜理論	207
第十二章 量子論所遭遇的困難	213

第一章

黑體輻射

物理學發展至十九世紀末期，古典力學、電磁學、熱力學與統計理論皆已完成。至少有一位很卓越的物理學家，認為物理的主要發展至此已經完成，更進一步的發展只是對其精確度加以改進而已。可是1895年Roentgen發現了X-射線，1896年 Becquerel 發現了放射性現象，隨著對於氣體中導電性的研究，又有許多驚人的進展，因此打開了另一完全嶄新知識的領域之窗，而開創了物理歷史的新紀元。此一新紀元，一般人皆稱之為近代物理（文獻中與大學用書中都沿用此名）。此近代物理學，乃由兩個創新，革命性的基本理論所開創，即量子論與相對論。事實上，全部近代物理的發現，是完全建立於此兩個基石上的。

本冊分甲乙兩部。甲部將討論量子論的起源，以及其早期很成功地解釋物理的一些問題。在乙部中，我們隨着量子論的進展而將其應用於原子光譜及其結構等問題。本冊中我們所討論的物理範圍，係至1925年為止的發展——正好是在量子力學誕生之前。

我們知道量子力學較優於量子論，而我們爲什麼要花這麼長的篇幅來討論量子論呢？其原因至少有下列兩個，因此我們絕不應該認爲這是在浪費時間： 1. 雖然在基本觀念上，量子力學與量子論極爲不同，但本冊甲部和乙部中許多的物理觀念和結果，仍極有用且經修改後即可以轉移至量子力學的正确觀念的。此二部所討論的階段，實係近代物理發展過程中極重要的一個階段，爲量子力學之前奏。 2. 有些科學哲學家（如晚年的愛因斯坦）以爲物理學的基礎是建立在思維（演繹的），而非在經驗結果，但本書作者不同意這樣的觀點。物理學與數學不同，他的對象是“現象”，不能如純粹數學的與現象完全脫離的。爲了求物理學（量子力學）深入的瞭解，物理學的主要發展知識雖非絕對必需，但這樣的知識無疑的是有很大的幫助的——至少是對絕大多數的習物理學者。在此值得著重的是：量子論是在原子光譜問題首先得到成功的應用的（參閱第四，五，六章），但後來也是在此同一領域內遭到了基本性的困難，卒之導致了量子力學的誕生。

上面我們曾提起過近代物理學中之另一基本柱石——相對論。此理論將在本書第四冊中討論之。

量子論的起源，乃是爲了解釋“黑體”輻射能量在光譜中的分佈的一些實驗結果而來的。首先我們要定義下面一些觀念與基本關係。

1 定義與基本關係

1) 單色放射功率 E_λ 與總放射功率 E

E_λ 之定義由下式表示:

$E_\lambda d\lambda$ = 一物體之每單位面積, 每秒在波長介於 λ 和 $\lambda + d\lambda$ 間放射輻射的能量。

E 的定義為

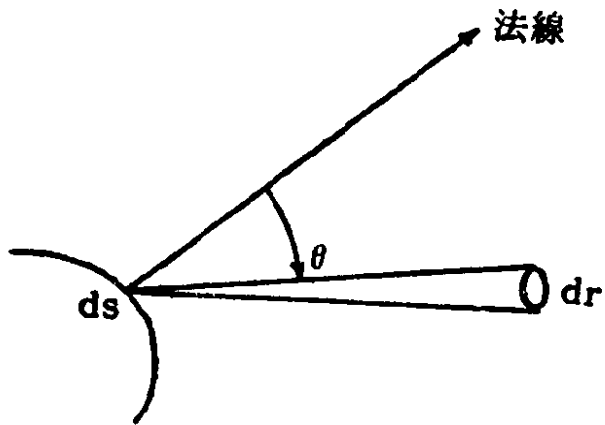
$$E = \int_0^\infty E_\lambda d\lambda \quad (1-1)$$

2) 單色輻射度 I_λ 與總輻射強度 I

I_λ 之定義為

$$dE_\lambda = I_\lambda d\Omega \cos\theta$$

$d\Omega$ 為立體角單元, θ 為單位表面 dS 之法線與 $d\Omega$ 之方向的交角 (參見右圖) 由於 $d\Omega = \cos\theta d\theta d\varphi$, 因此對 dS 一邊的所有方向積分後即可得



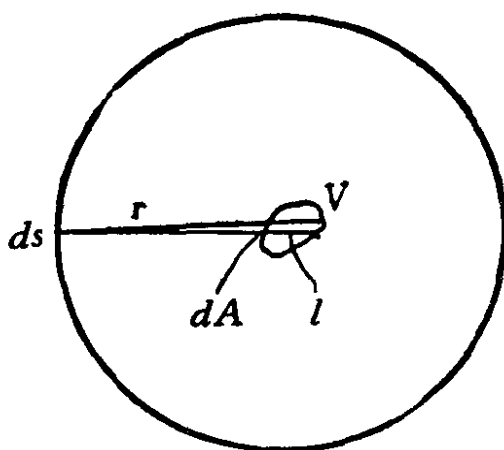
$$E_\lambda = \pi I_\lambda$$

同理可得

$$E = \pi I \quad (1-2)$$

3) 空穴內輻射之能量密度 ψ

若一溫度為 T 之物體中有一圓形空穴, 此空穴表面放出之輻射線, 縱橫滿佈于空穴之空間內。爲了得知空穴內輻射之能量密度, 我們考慮在空穴中央之一小體積 V (任何形狀皆可, 只須其大小比空穴的體積小)。因此由定義 2) 知從 dS 達到小體積 V 之 IdA 的能量爲



$$I d\Omega \cos \theta \times \text{面積 } dS \times \text{時間} = I \frac{dA}{r^2} dS \frac{l}{c}$$

此處 c 爲輻射（光）之速度，因此由整個空穴表面達到 V 之輻射能量爲

$$\sum_A \int_S I \frac{dA}{cr^2} dS = \int_S I \frac{dS}{cr^2} V = \frac{4\pi I}{c} V \quad (1-3)$$

故總能量密度爲

$$\phi = \frac{4\pi I}{c} \quad (1-4)$$

同理可得單色輻射之能量密度爲

$$\phi_\lambda = \frac{4\pi I_\lambda}{c}$$

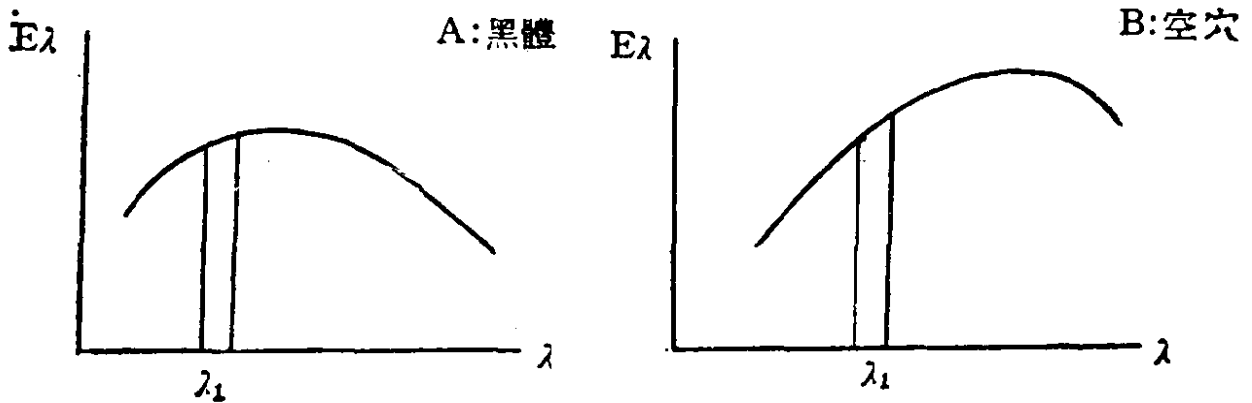
以上的結果與空穴和體積 V 之形狀無關，事實上可證明 ϕ_λ 只與物體的溫度有關。

4) 黑體輻射

下面將討論黑體之重要觀念。我們定義“黑體”爲一可吸收所有入射在其上之輻射線的物體。因此它乃一理想之物體。我們通常把從“空穴”的一小洞放射出來的輻射，視爲很接近於黑體

輻射。我們利用熱力學的根據，可證明下面定理：

“黑體輻射之光譜分布，與同溫度的空穴的相同”。因為如果光譜分布不同的話，如下圖所示：



則利用幾個濾過器 (selective filter) 我們即可建造一引擎，在同一溫度時，在 λ_1 處從 A 吸收熱量而連續不斷地傳遞到 B 去，但此過程係違背了熱力學第二定律的，因此黑體與空穴的光譜分佈必須相同。

5) 輻射壓力

讓我們考慮一束平行之輻射線，其能量密度為 ϕ ，根據古典電磁學，此輻射線具有之動量密度為 ϕ/c 。當此束光線，射落某一表面而被吸收時，其每秒所產生動量改變為

$$\frac{\phi}{c} c = \phi$$

因而其作用之壓力為 ϕ 。

如 λ 射線係由各個方向來的，則將 ϕ 在所有方向取平均，即可得與表面垂直的正壓力 (normal pressure)：

$$p = \phi \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta \cos \theta d \cos \theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} d \cos \theta} = \frac{1}{3} \phi \quad (1-5)$$

此處一 $\cos \theta$ 來自入射線之斜角，另一 $\cos \theta$ 來自動量改變在法線方向之分量。

2 黑體輻射之經驗定律

1) Stefan 定律 (1879年), Boltzmann (1884年)

由溫度為 T 之黑體，每單位面積秒內放出之能量與 T 之四次方成正比：

$$E = \sigma T^4 \quad (1-6)$$

由式(1-4)可知，黑體達平衡溫度 T 時之輻射能量密度為：

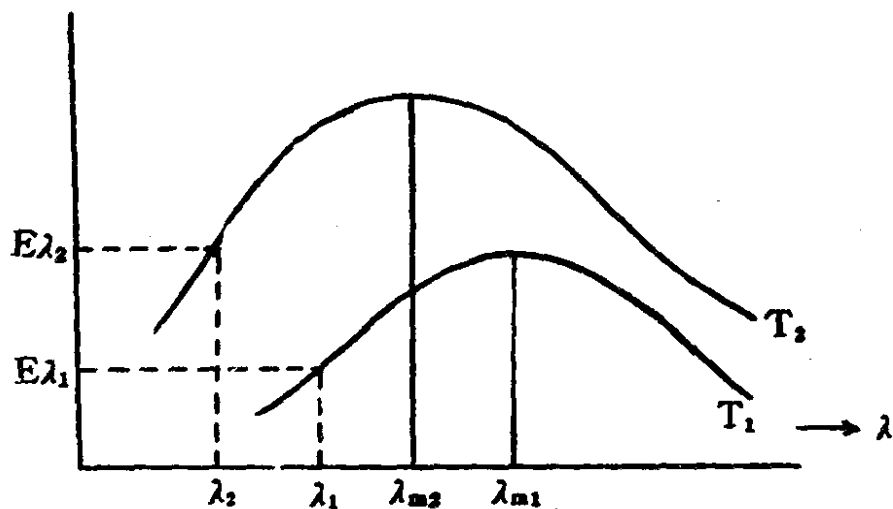
$$\phi = \frac{4\sigma}{c} T^4 \quad (1-6')$$

$T^4 \sigma$ 之實驗值為

$$\sigma = 5.735 \times 10^{-8} \text{ 爾格/厘米}^2 \text{ 秒-度}^4$$

2) Wien 波長移定律 (1894年)

下圖表示在各種溫度 $T_1, T_2, \dots$ 時，黑體輻射之光譜分佈曲線



實驗上發現，若物體之溫度為 T 時， λ_m 為 $E_\lambda(T)$ 最大時之波長，則 λ_m 與 T 之乘積為一常數：

$$\lambda_{m1} T_1 = \lambda_{m2} T_2 = \text{常數} = 0.2884 \text{ 厘米-度} \quad (1-7)$$

由上述的 Wien 定律，可得另一形式如下：

由溫度 T_1 之 $E_\lambda - \lambda$ 曲線，任意選一波長 λ_1 ，其對應之單色放射功率為 $E_{\lambda 1}$ ，從另一溫度 T_2 時之 $E_\lambda - \lambda$ 曲線，取波長 $\lambda_2 = \lambda_1 T_1 / T_2$ ，此時對應之縱軸為 $E_{\lambda 2}$ （參見上圖），則可得以下經驗關係

$$\frac{E_{\lambda 1}}{T_1^5} = \frac{E_{\lambda 2}}{T_2^5} = \text{常數} \quad (1-8)$$

因此，由第 (8) 式及以下關係

$$\lambda_1 T_1 = \lambda_2 T_2 = \text{常數},$$

即可由某一溫度之 $E_\lambda - \lambda$ 曲線而得其他不同溫度時之 $E_\lambda - \lambda$ 曲線。此經驗定律亦可表示如下列關係

$$\frac{E_\lambda}{T^5} = f(\lambda T)$$

或

$$E_\lambda = \frac{1}{\lambda^5} f(\lambda T) \quad (1-9)$$

此處 $f(\lambda T)$ 為 λT 乘積之函數。

一般為著便利起見，常將 (9) 式中之波長改為頻率，即

$$\frac{E_\nu}{\nu^3} = f\left(\frac{\nu}{T}\right) \quad (1-9')$$

3) 事實上 (6)，(7)，(9) 等諸定律亦可由一般熱力學原理導得，並不須對輻射過程之性質作任何假設。Boltzmann (1884年)

曾導出 (6) 式，他只利用了輻射線產生壓力這項已知之事實。

設 V 為 4 節所述之空穴之體積。由熱力學第一與第二定律：

$$dQ = d(\phi V) + p dV = \frac{4}{3} \phi dV + V d\phi$$

$$\frac{dQ}{T} = dS$$

由此可得

$$\frac{4}{3} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\phi}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{V}{T} \right)$$

$$\frac{d\phi}{\phi} = 4 \frac{dT}{T}$$

積分之即得 (6') 式

$$\phi = \sigma T^4 \quad a = \frac{4\sigma}{c}$$

又得熵

$$S = \frac{4}{3} a T^3 V + \text{常數。} \quad (1-10)$$

由 (9) 式之積分，即可得 Wien-Boltzmann 定律 (6) 式。第 (6) 式旋經 Paschen, Lummer, Pringsheim (1897 年) 的準確實驗證實。

第 (9) 或 (9') 定律的導出，見本章末附錄。

3 Rayleigh-Jeans 定律與 Wien 定律

Wien 位移定律 (9) 式中之 $f(\lambda T)$ 函數的導出，乃係黑體輻射理論中的中心問題，1900 Lord Rayleigh 及 1905 年 Jeans

兩人基于古典物理，導得 $f(\lambda T)$ 爲：

$$f(\lambda T) = c\lambda T$$

及波長介於 λ 與 $\lambda + d\lambda$ 間的輻射能量密度爲

$$\phi_\lambda d\lambda = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} d\lambda$$

此結果的導出如下。

輻射能量密度 $\phi_\lambda d\lambda$ 可以寫成下列乘積：

$$\phi_\lambda d\lambda = n_\lambda d\lambda \bar{E} \quad (I-11)$$

此處 $n_\lambda d\lambda$ 爲波長介於 λ 與 $\lambda + d\lambda$ 之間的電磁波振動自由度之數目。 $\bar{E}$ 爲輻射線與溫度 T 之黑體達到平衡時，其每自由度之平均能量，

對橫波而言， n_λ 可證明爲*

$$n_\lambda d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} d\lambda \quad (I-12)$$

* 考慮一長度爲 L 之一維空間，駐波之條件爲 $L = n \frac{\lambda}{2}$ ， n 爲整數，波長在 λ 與 $\lambda + d\lambda$ 間之振動波數爲

$$\Delta n = 2L \frac{\Delta \lambda}{\lambda^2}$$

對於一長度分別爲 L_1 與 L_2 之二維空間，其駐波之條件爲

$$L_1 \sin \theta_1 = n_1 \frac{\lambda}{2}$$

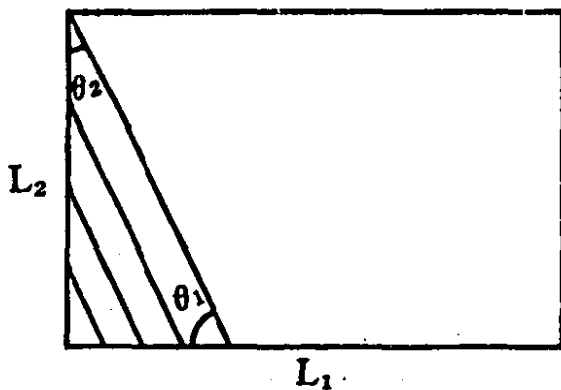
$$L_2 \sin \theta_2 = n_2 \frac{\lambda}{2}$$

故

$$\left(\frac{n_1}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{L_2}\right)^2 = \frac{4}{\lambda^2}$$

同理，對於體積爲 $L_1 L_2 L_3 = V$ 之三維空間，其駐波之條件爲

$$\left(\frac{n_1}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{n_2}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{n_3}{L_3}\right)^2 = \frac{4}{\lambda^2} \quad (I-15)$$



若改用頻率 ν , $d\nu = n_\lambda d\lambda$

$$n_\nu d\nu = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} d\nu \quad (I-12')$$

根據古典物理學中之能量等分配定理, $\bar{E}$ 爲

$$\bar{E} = kT \quad (I-13)$$

因此 (11) 可寫爲

$$\phi_\lambda d\lambda = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} d\lambda \quad (I-14)$$

或

$$\phi_\nu d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^3 d\nu \quad (I-14')$$

此稱爲 Rayleigh—Jeans 定律。由這裡我們可看出 (14) 式亦滿足根據經驗與熱力學而得的通式 (9)。

但由 Rayleigh—Jeans 公式 (14), 立即可看出有下列嚴重缺點, 即當 $\lambda \rightarrow 0$ 時, ϕ_λ 變爲無限大, 且在任何溫度 T , 總能量密度 ϕ 亦爲無限大的

$$\phi = \int_0^\infty \phi_\lambda d\lambda \rightarrow \infty$$

第 (14) 式雖不正確, 但亦非全無是處, 因當波長極長 (或

因此在此體積內波長爲 λ 的駐波之可能數目即爲滿足條件 (15) 之正整數 n_1, n_2, n_3 的可能組合數目, 如波長爲 λ , 此組 n_1, n_2, n_3 即分佈於一橢圓球 (15) 上, 由此可算出從最大波長到 λ 的所有駐波數目, 此數目即爲上述橢圓球之第一卦限內由正整數組合的座標點數目, 此數的約值是

$$\frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2}{\lambda}\right)^3 L_1 L_2 L_3 = \frac{4\pi}{3\lambda^3} V \quad (I-16)$$

如波係橫波, 則此數應乘以一因子 2。所以在波長介於 λ 與 $\lambda + d\lambda$ 之間, 每單位體積之自由度数 (即振動方式之數目) 爲

$$n_\lambda d\lambda = \left| \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{8\pi}{3\lambda^3} \right) \right| d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} d\lambda \quad (I-12)$$

λT 值極大) 時, (14) 式之 ϕ_λ 與實驗結果是符合的。祇在光譜, 波長極短 (或 λT 值極小) 的部份, 第 (14) 式與實驗結果完全不符。

1896年 Wien 假設黑體分子輻射之波長及強度, 係分子速度 v 之函數。按古典統計力學, N 個分子中, 其速度介於 v 與 $v + dv$ 間者之數為

$$N_v dv = A N \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^3 dv$$

(見下第十一章)。Wien 假設

$$\phi_\lambda = g(\lambda) \exp\left(-\frac{f(\lambda)}{T}\right)$$

惟此式務須滿足第 (9) 式的形式, 故

$$\phi_\lambda \propto \frac{1}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{c_1}{\lambda T}\right), \quad c_1 = \text{常數} \quad (1-17a)$$

或

$$\phi_\lambda \propto \nu^3 \exp\left(-\frac{c_2 \nu}{T}\right), \quad c_2 = \text{常數} \quad (1-17b)$$

此二式稱為 Wien 定律, 在波長極短處, 旋為 Paschen 及 Wanner 的實驗所證實。惟當 λT 值大時, 則與實驗不符。

4 Planck 之量子論

1900年 Planck 面臨了下面的問題, 對黑體輻射的能量密度 $\phi(\lambda, T)$, 或 $\phi(\nu, T)$, 尋求一正確公式, 冀其在長波長的極限情形下符合 Rayleigh—Jeans 定律, 在短波長的極限則符合 Wien

定律。

Planck 原來的理論是基於熵 (entropy) 的觀點，下文我們將 Planck 的考慮以畧不同的方式表達之。此為稍後愛因斯坦所用的觀點，這樣可在下文便於很容易瞭解愛因斯坦的光量子 (光子) 理論。光量子理論乃係量子力學的主要基礎之一，也就是所謂的波與質點的二象性 (duality)。Bohr 和 Heisenberg 的互補原理 (complementarity) 一即 Copenhagen 學派的觀點 一即基於此二象性。

愛因斯坦的討論乃基於統計力學，一個系綜 (ensemble) (由獨立的相同的，有一定的總能量的系統構成)，如其分佈為正則的 (canonical)，則能量起伏平方之平均值 (mean square fluctuations) 為

$$\overline{(\Delta\epsilon)^2} = \overline{(\epsilon - \bar{\epsilon})^2} = -\frac{d\bar{\epsilon}}{d\beta}, \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (1-18)$$

不論能量分佈為連續的或者為不連續的都有此關係式。為了簡單起見，下文以不連續之能量分佈為例，導出 (18) 式。配分函數 (partition function) Z 之定義為

$$Z(\beta) = \sum_r g_r e^{-\beta\epsilon_r}$$

ϵ_r 為系統之能階 r 的能量， g_r 為能階 r 的統計權重 (statistical weight)。平均能量 $\bar{\epsilon}$ 為

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_r g_r \epsilon_r e^{-\beta\epsilon_r}}{Z} = -\frac{d \ln Z}{d\beta}$$

能量平方之平均值為

$$\overline{\epsilon^2} = \frac{\sum g_r \epsilon_r^2 e^{-\beta \epsilon_r}}{Z} = \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\beta^2}$$

則能量起伏平方之平均值爲

$$\overline{(\Delta\epsilon)^2} = \overline{(\epsilon - \bar{\epsilon})^2} = \overline{\epsilon^2} - (\bar{\epsilon})^2 = \frac{d^2}{d\beta^2} \ln Z = - \frac{d\bar{\epsilon}}{d\beta}$$

此即爲 (18) 式

茲將此式應用於黑體輻射。由 Rayleigh-Jeans 定理與 Wien 定律，我們已知在兩極限情況下之 $\bar{E}$ ，在溫度很高時，（即 λT 很大時），由 (13) 式即得 $\bar{E}$ ；在低溫時（即 λT 很小）則 $\bar{E}$ 可由 (17) 而得：

$$\frac{1}{\beta} \xleftarrow{\lambda T \text{ 很大}} \bar{\epsilon} \xrightarrow{\lambda T \text{ 很小}} \bar{\epsilon}_0 e^{-\beta \epsilon_0} \quad (I-19)$$

此處 E_0 爲某一能量，其涵義將由以下討論而得。由 (19) 可得

$$\frac{\overline{\epsilon^2}}{\beta^2} \xleftarrow{\lambda T \text{ 很大}} - \frac{d\bar{\epsilon}}{d\beta} \xrightarrow{\lambda T \text{ 很小}} \epsilon_0 \bar{\epsilon}_0 e^{-\beta \epsilon_0} = \epsilon_0 \bar{\epsilon} \quad (I-19')$$

此二極限值係由兩種不同而獨立的情況而得。此兩種情況之特性雖不完全瞭解，可是根據統計理論中之一般結果，我們知道由獨立原因而得之起伏平方之平均值，應該相加的，因此由 (18) 與 (19') 可得

$$\overline{(\Delta\epsilon)^2} = - \frac{d\bar{\epsilon}}{d\beta} = \frac{\overline{\epsilon^2}}{\beta^2} + \epsilon_0 \bar{\epsilon} \quad (I-20)$$

此爲 $\bar{\epsilon}$ 之微分方程式，其通解爲

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_0}{e^{\alpha + \beta \epsilon_0} - 1} \quad (I-21)$$

α 爲積分常數。爲了滿足兩種極限情況，必須選擇 $\alpha = 0$ ，又爲了適合 Wien 位移定律（即 $\phi_\nu / \nu^3 = \frac{8\pi \bar{\epsilon}}{c^3 \nu}$ 僅與 λT 或 T/ν 有

關)，我們必須指定

$$\epsilon_0 = h\nu \quad (1-22)$$

這裏 h 爲一新常數— Planck 常數。因此 Planck 所得之平均能量爲

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad \left(\beta = \frac{1}{kT} \right) \quad (1-23)$$

由 (11) 即得能量密度 ϕ_λ 或 ϕ_ν ,

$$\phi_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu} - 1}$$

或

$$\phi_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\beta hc/\lambda} - 1} \quad (1-24)$$

此 Planck 公式已經由非常精密的測量而得到證實。

在 Planck 理論中，常數 h 仍然是一個未知數。但我們可以由以下的討論而得知此常數。由 (24) 式，當 $\phi_\lambda = \text{極大值}$ 時，

$$\frac{d\phi_\lambda}{d\lambda} = 0$$

因此到得

$$\left(1 - \frac{x}{5} \right) e^x = 1, \quad x = hc/\lambda k T$$

此方程式之一根爲 $x=0$ ，另一根爲

$$x_m = 4.965$$

利用 (7) 式中， $\lambda_m T$ 之 Wien 經驗數值，可得

$$hc/k = 0.2884 \times 4.965 \text{ 厘米度}$$

由 (24)，將 ϕ_λ 對整個光譜範圍積分，則得

$$\phi = \int_0^\infty \phi_\lambda d\lambda = \frac{8\pi(kT)^4}{(hc)^3} \frac{\pi^4}{15}$$

再利用 (6') 之 Stefan 的經驗定律，即得

$$\frac{8\pi(kT)^4}{15(hc)^3} = 7.652 \times 10^{-15} \text{ 厄格/厘米}^3\text{-度}^4$$

由上兩式即可決定 k 與 h 兩常數。目前所得到的最精確值為

$$k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ 厄格/度}$$

$$h = 6.61 \times 10^{-27} \text{ 厄格-秒} \quad (1-25)$$

在此值得一提的是，在1900年左右時，分子的真實性仍非所有的科學家所接受的（其中顯赫之士如化學家 Ostwald 即不接受分子的存在）。該時氣體運動論，有人亦認為只是一可用的假說或理論而已。因此如何測定 Boltzmann 常數 k 並不是一顯易當然的事。

一般教科書中並不用起伏現象之理論，而用下法來導出 Planck 公式。茲假設與輻射達到平衡之振子 (oscillator) 具有不連續之能量 $0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon \dots$ 。按 Boltzmann 分佈定理，具有這些能量的振子之相對數目為 $1: e^{-\beta\epsilon}: e^{-\beta 2\epsilon}: e^{-\beta 3\epsilon} \dots$ ， $\beta = 1/kT$ ，因此所有振子的總數為

$$N = N_0 \sum_n e^{-nx} = N_0 \frac{1}{1 - e^{-x}}, \quad x = \epsilon/kT$$

所有振子的總能量為

$$E = N_0 \sum_n n\epsilon e^{-nx} = N_0 \frac{\epsilon e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2}$$

如使 $\epsilon = h\nu$ 如 (22) 式，由 $\bar{\epsilon} = \frac{E}{N}$ 即可得公式 (23)。

附 錄

1. Wien 定律 (9), (9')

此定律，可用 (10) 式及 Doppler 效應導出。

設有一管形容器，內有黑體輻射，其能量密度為 ϕ_ν 。管之一端為一反射鏡，以速度 v 向外移動。頻率 ν 之輻射以入射角 θ 射落鏡面，其反射後之頻率因 Doppler 效應而減為

$$\nu' = \nu \left(1 - 2 \frac{v}{c} \cos \theta \right) \quad (1-27)$$

設射入之輻射能強度為 I ，則每秒射落鏡面（面積為 A ）之能為 IA 。由於輻射壓力 P 使鏡外移，輻射每秒所作之功為 PAv 。惟 $P = 2 \frac{I}{c} \cos \theta$ 。故反射之輻射之強度 I' 為

$$I' = I - 2 \frac{I}{c} v \cos \theta = I \left(1 - 2 \frac{v}{c} \cos \theta \right) \quad (1-28)$$

由於 (27) 式，故原為頻率 ν 之輻射能，因反射頻率變更而移至 ν' 處。但原為頻率 $\nu'' = \nu \left(1 + 2 \frac{v}{c} \cos \theta \right)$ 之 u_ν ，則因反射而移至 ν 處。在 Δt 秒中，由立體角 $\Delta \Omega$ 射落 A 面之輻射為

$$\Delta E = \frac{1}{4\pi} \phi_{\nu''} d\nu'' c \Delta t \Delta \Omega A \cos \theta \quad (1-29)$$

$$d\nu'' = d\nu \left(1 + 2 \frac{v}{c} \cos \theta \right)$$

由 (29)，我們須減去因 Doppler 作用 (27) 由 ν 移至 ν' 之能 $\nu_{\nu'}$

$$\phi_{\nu'} - \phi_{\nu} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \nu} \right) \left(2\nu \frac{v}{c} \cos \theta \right) + \dots \quad (1-30)$$

又因反射作用 (28) 之減少，故因反射，在頻率 ν 與 $\nu + d\nu$ 間之輻射能之增加為

$$\frac{1}{2\pi} \nu \left(\frac{\partial \phi_{\nu}}{\partial \nu} \right) d\nu \Delta V \int \cos^2 \theta d\Omega, \quad \Delta V = A \Delta t$$

或

$$d(\phi_{\nu} V) d\nu = \frac{1}{3} \nu \frac{\partial \phi_{\nu}}{\partial \nu} d\nu dV$$

此式為一微分方程式

$$V \frac{\partial \phi_{\nu}}{\partial V} = \frac{1}{3} \nu \frac{\partial \phi_{\nu}}{\partial \nu} - \phi_{\nu}$$

此式之解為

$$\phi_{\nu} = \nu^3 \phi(\nu^3 V) \quad (1-31)$$

茲應用熱力學的結果 (10)；假設上述鏡面 A 之外移係一絕熱過程，故熵係一常數。按 (10)，得下列關係

$$T^3 V = \text{常數}$$

故 (31) 式可寫為

$$\phi_{\nu} = \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

此即 Wien 定律 (9') 也。

2. Rayleigh-Jeans 定律

上文第3節中，按 Rayleigh-Jeans 計算振動自由度之數法，導得 (12) (或 (12')) 式，又按古典物理 (氣體運動學，統計力學) 之能量等分配定理 (13)，獲得黑體輻射能分佈定律 (14) (或 (14')) 式。

Rayleigh-Jeans 定律亦可純由電動力學得之。按電動力學，一個一維單諧振子的輻射率爲

$$p = \frac{\omega_0^4 (ea)^2}{3c^3} \quad (\text{I-32})$$

$$= \frac{2\omega_0^2 e^2}{3mc^3} \epsilon, \quad \epsilon = \frac{1}{2} m (a\omega_0)^2 \quad (\text{I-32a})$$

ϵ 爲振子之能量。

茲計算一個單諧振子在電磁場吸收能量的率。設振子的頻率爲 ω_0 (同 (10) 式)，其在電場 E 之運動方程式爲

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} E_x \quad (\text{I-33})$$

設在 $0 \leq t \leq T$ 間， E 之 x 分量 E_x 可作 Fourier 變換如下

$$E_x(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) e^{i\omega t} d\omega,$$

$$f(\omega) = \int_0^T E_x(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (\text{I-34})$$

$$E_x(t) = 0, \quad t < 0, \quad t > T.$$

$E_x(t)$ 爲一實數之條件爲

$$f^*(\omega) = f(-\omega) \quad (\text{I-35})$$

$E_y(t)$, $E_z(t)$ 分量亦同此。按電動力學，此電磁場之輻射能密度 ϕ 爲下列平均值 (對時間作平均)

$$\begin{aligned}\phi &= \frac{1}{8\pi} \overline{(E^2 + H^2)} = \frac{1}{4\pi} \overline{E^2} \\ &= \frac{3}{4\pi} \overline{E_x^2} \quad (1-36)\end{aligned}$$

由 (34) 式, 即得

$$\begin{aligned}\overline{E_x^2} &= \frac{1}{T} \int_0^T E_x^2 dt = \frac{1}{2\pi T} \int_0^T E_x dt \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) e^{i\omega t} d\omega \\ &= \frac{1}{2\pi T} \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) d\omega \int_0^T E_x e^{i\omega t} dt \\ &= \frac{1}{2\pi T} \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) f^*(\omega) d\omega = \frac{1}{\pi T} \int_0^{\infty} |f(\omega)|^2 d\omega\end{aligned}$$

故能量密度在 ω 與 $\omega + d\omega$ 間者爲 ($\omega = 2\pi\nu$)

$$\phi_\omega = \frac{3}{4\pi^2 T} |f(\omega)|^2 \quad \text{或} \quad \phi_\nu = \frac{3}{2\pi T} |f(\nu)|^2 \quad (1-37)$$

(33) 方程式之解爲

$$x(t) = \frac{e}{\omega_0 m} \int_0^t E_x(\xi) \sin \omega_0(t - \xi) d\xi \quad (1-38)$$

$$x(0) = \dot{x}(0) = 0,$$

E_x 對振子每秒所作之功爲

$$\begin{aligned}\Delta\omega &= \frac{e}{T} \int_0^T \dot{x} E_x dt \\ &= \frac{e^2}{mT} \int_0^T E_x(t) dt \int_0^t E_x(\xi) \cos \omega_0(t - \xi) d\xi \\ &= \frac{e^2}{mT} \int_0^T E_x(\xi) d\xi \int_\xi^T E_x(t) \cos \omega_0(t - \xi) dt^* \\ &= \frac{e^2}{2mT} \int_0^T E_x(t) dt \left\{ \int_0^t + \int_t^T \right\} E_x(\xi) \cos \omega_0(t - \xi) d\xi \\ &= \frac{e^2}{4mT} \left\{ \int_0^T E_x(t) e^{i\omega_0 t} dt \int_0^T E_x(\xi) e^{-i\omega_0 \xi} d\xi + \right.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \int_0^T E_x(t) e^{-i\omega t} dt \int_0^T E_x(\xi) e^{i\omega \xi} d\xi \} \\
 & = \frac{e^2}{2mT} |f(\omega)|^2 \quad \text{由 (34)} \\
 & = \frac{\pi e^3}{3m} \psi_\nu \quad \text{由 (37)} \quad (I-39)
 \end{aligned}$$

在穩定狀態下，單諧振子的輻射率 (32) 必與其吸收能率 (39) 相等，亦即

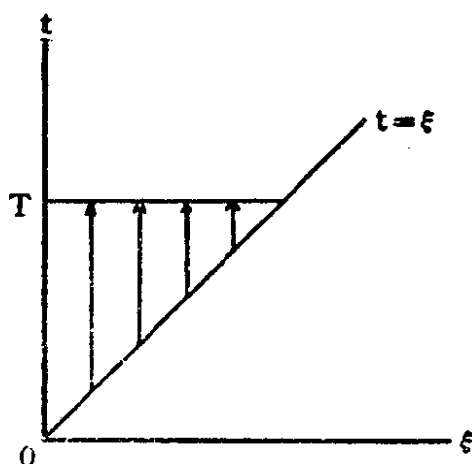
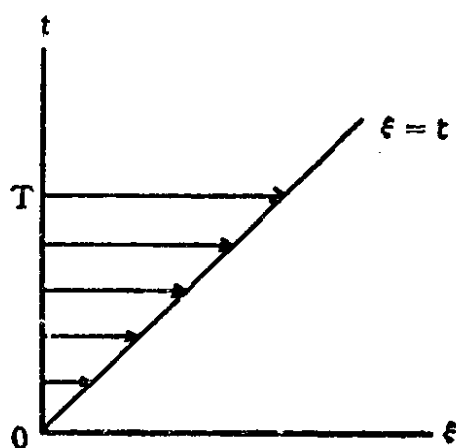
$$\dot{\psi}_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \epsilon \quad (I-40)$$

如以古典物理之“能之等分配律” $\epsilon = kT$ 值用于此式，即得 Rayleigh-Jeans 定律。

*

$$\int_0^T E(t) dt \int_0^t E(\xi) \cos \omega(t-\xi) d\xi$$

積分乃左圖橫線之面積



$$\int_0^T E(\xi) d\xi \int_\xi^T E(t) \cos \omega(t-\xi) dt$$

積分則係右圖豎線之面積。故上二式相等。

習題

1. 導出 Wien 位移定律: $\lambda T = \text{常數}$ 。

(例如, 可參閱: Richtmyer 和 Kennard 所著: Introduction to Modern Physics)

2. 假設太陽爲一黑體, 以 5000°K 之溫度輻射。計算太陽表面之能量密度 ϕ (單位爲卡路里/厘米²)。

“太陽常數”(solar constant) 爲與太陽光正午直射地球時正交之表面, 每平方厘米, 每分鐘所吸收之能量, 其值爲 2 卡路里/分。試求太陽輻射於地球表面之能量密度?

在天文學中, 此密度與在太陽之黑體輻射密度 ϕ 之比值稱爲“稀釋因數”(Dilution factor)。

第二章

愛因斯坦之光量子理論與波—質點之二象性

1 光量子理論

不連續能量分佈的觀念，按古典物理學中看起來是非常奇異而不易懂的。因此 Planck 初時很不得已地假設振動體的不連續性質，來描述輻射之放射與吸收現象。但他仍然相信輻射本身仍有如古典物理，是連續性的電磁波。

1905年，愛因斯坦發表了一篇論文，他比 Planck 更進一步地認為輻射本身，亦非如古典理論的連續性波動，而係具有不連續之性質，他的理由是基於以下之統計學的討論。

茲考慮黑體輻射與其起伏現象。假如輻射為一具有所有頻率、振幅和方向之諧波系統，則其平均能量與起伏平方之平均值皆可算出，結果為

$$\overline{(\Delta\epsilon)^2} = (\bar{\epsilon})^2 \quad (\text{II-1})$$

此結果即可導出 Rayleigh-Jeans 定律，此定律當 λT 值很大時是正確的。但此定律對當 λT 值很小時甚為準確的 Wien 定律，則無法解釋。

愛因斯坦假設輻射之能量分佈是不連續的，並假設頻率為 ν 之輻射，其“光量子”之能量為

$$\epsilon_0 = h\nu$$

如輻射場中，每單位體積，單位頻率範圍內，光量子之數目為 n ，則平均能量密度為

$$\bar{\epsilon} = \bar{n} \epsilon_0$$

$\bar{n}$ 為平均數目密度。而起伏平方之平均值為

$$\overline{(\Delta \epsilon)^2} = \epsilon_0^2 \overline{(\Delta n)^2} = \epsilon_0^2 \overline{(n - \bar{n})^2}$$

現在，對於一包含了許多獨立質點之系統，由統計理論可得下式

$$\overline{(\Delta n)^2} = \bar{n} \quad (\text{II-2})$$

茲綜合 (1) 與 (2)，再由 (I-20) 和 $\bar{\epsilon} = \bar{n} \epsilon_0$ ，即得

$$-\frac{1}{\epsilon_0} \frac{d\bar{n}}{d\beta} = \bar{n}^2 + \bar{n}$$

此方程式之解為

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_0} - 1} \quad (\text{II-3})$$

爲了滿足 $\lambda T \rightarrow \infty$ 之極限情形，常數 α 必須爲 0。

最後由 $\bar{\epsilon} = \bar{n} \epsilon_0$ ，即又得到 Planck 公式 (I-23)。

在此理論中，愛因斯坦視“輻射”係以“光量子”播進，光量子的能量和動量與頻率和波長的關係如下：

$$E = h\nu, \quad p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (\text{II-4})$$

在此應該注意的是，此二式乃係將兩組基本不同如質點和波的觀念連併起來，從古典物理觀點，是不可瞭解的。

愛因斯坦在1905年的同一篇論文中，以光電效應爲一例子，來解釋他的理論。

2 光電效應

光電效應首先爲 H. Hertz 於1887年發現，後有 Lenard 作很有系統的研究。此效應爲當光射落某一物質上時放出帶電的質點。實驗上發現此質點的電荷和質量之比值，與 J. J. Thomson 所發現的陰極射線粒子的相同。後來的測量證明這些質點即爲電子。

光電效應的重要實驗結果如下：

1. 光電電流的強度與某一固定波長輻射線的強度成正比。
2. 對某一波長之入射線，若阻礙電位差高過一臨界值，則無光電電流。
3. 此阻礙電位的臨界值，與入射線的頻率成正比，但與其強度無關。

上述的後兩點，很難由光的波動理論解釋，因爲根據此理論，輻射能量乃均勻分佈於波前 (wave front)，因此放出來的電子能量，應與射線的強度有關，而與其波長無關的。

按1905年的愛因斯坦光量子理論，輻射的能量並不是均勻分佈於波前的，而是集中於“光量子”（現在稱之爲光子 (photon)）每一個光子之能量爲 $h\nu$ 。若某一原子吸收了一個輻射光子，則其放出之電子能量 $E = \frac{1}{2}mv^2$ 與 ν 之關係爲

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu + \phi$$

此處 ϕ 爲物質的“功函數”(work function)，即電子離開物質表面所需要作的功。此光電方程式旋經 O. W. Richardson 和 K. T. Compton 兩人(1912年)與 R. A. Milliken (1916年)的實驗得到證實。

因“光”可用光柵分光儀量其波長，又因光有干涉和繞射等現象，人們一直認爲“波動”乃光的特性。Maxwell 的電磁理論包括了光的現象，可說是古典物理學成就的最高峯。現在愛因斯坦的光量子理論與光電效應的發現，却顯示其電磁“波”亦有“質點”的性質。這個“波與質點的二象性”並不僅僅限於光電效應。下節，我們暫時離開歷史的發展而討論所謂的 Compton 效應。此效應亦顯示輻射（這裏是X-射線）也具有“質點”的性質。

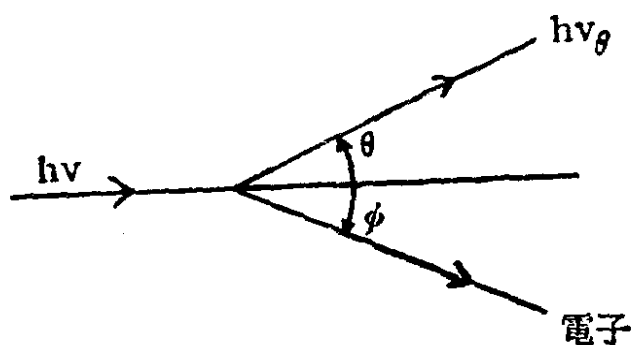
3 Compton 效應

1923年，A. H. Compton 發現下述現象並予以解釋：以一束波長爲 λ 之單色X射線，射在一物質上，而觀察在與入射線之方向成 θ 角的散射X射線。利用晶體繞射儀 (crystal diffractometer) 分析其光譜，乃發現散射線波長在 λ 處的強度有一最高點。此強度最高點，可以解釋爲輻射經物質原子內束縛甚緊的電子之散射而來。但在散射X射線的波長 $\lambda_s > \lambda$ 處，又出現了另一個比較微弱的強度最高點。由不同角度 θ 之測量，顯示此波長 λ_s

與 θ 之關係爲

$$\Delta\lambda = \lambda_0 - \lambda = 0.0242(1 - \cos \theta) \quad \text{單位爲 } \text{\AA} \quad (\text{II-5})$$

Compton 解釋此結果如下，他認爲此波長 λ_0 是由於 X 射線被原子內束縛較鬆之電子散射而來。因爲 X 射線的光量子 $h\nu$ 能量很大，所以這些電子與光量子碰撞時，可視爲是“自由的”。根據愛因斯坦的光量子理論，入射與散射之 X 射線光量子的能量分別爲 $h\nu, h\nu_0$ ，其動量分別爲 $h\nu/c, h\nu_0/c$ 。將電子的質量與動



能，以相對論中之形式表之，則由能量與動量守恒定律，可得

$$h\nu = h\nu_0 + (m - m_0)c^2 \quad m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu_0}{c} \cos \theta + m v \cos \phi, \quad \beta = v/c$$

$$0 = \frac{h\nu_0}{c} \sin \theta - m v \sin \phi,$$

v 爲反衝電子 (recoil electron) 之速度， ϕ 爲電子反衝之方向與入射線之方向的交角 (見圖)。由後兩式，消去 ϕ 後即得

$$(m v c)^2 = h^2 (\nu^2 + \nu_0^2 - 2\nu \nu_0 \cos \theta)$$

將第一式平方，再與上式相減，即可得

$$\Delta\lambda = \lambda_0 - \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta) \quad (\text{II-5A})$$

此處 $\frac{h}{m_0 c}$ 之因次爲長度，稱爲電子的 Compton 波長，其值爲

$$\lambda_c = \frac{h}{m_0 c} = 0.0242 \text{ \AA} \quad (\text{II-5B})$$

由理論所得結果 (5A) 與 (5B) 與實驗值 (5) 完全相符。

以上對於 X 射線具有質點性質的解釋，後來經過 Bothe 和 Geiger 及 Compton 和 Simon 的研究得到了更進一步的證實。他們證明了 X 射線在 θ 方向的散射與電子在 ϕ 方向的反衝，是同時發生的。因此，光電效應和 Compton 效應，是電磁波具有質點性質的實驗上直接證明。

後來實驗上又發現電子（還有許多其他粒子）也具有波的性質，這樣更提高了電磁波顯示了質點性質的玄奧性。1927 年，Davisson 和 Germer 二人作單能量的電子爲鎳單晶體散射的研究，發現電子的散射現象與 X 射線爲晶體的繞射一樣，遵守 Bragg 氏定律，且此電子的“波長” λ 與其動量的關係如下：

$$\lambda = h/p$$

這新穎的關係，初見於 1924 年，Louis de Broglie 的博士論文中。他的出發點是基於相對論的討論。他大膽創立一個假定，以爲質點亦應有波的性質。這個離奇的觀念，導致了 1926 年 Schrödinger 的波動力學的發展。這個理論，和 1925 年 Heisenberg 及 Born 的矩陣力學，和 1926 年 Dirac 的研究，綜合成爲後來的量子力學。這些都將在本書另一冊詳述之。在 Davisson 和 Germer 實驗稍後一點，G. P. Thomson 研究一束單能量的電子，通過金屬的薄片，發現了在照片上顯示出繞射環，和 X 射線的相似，

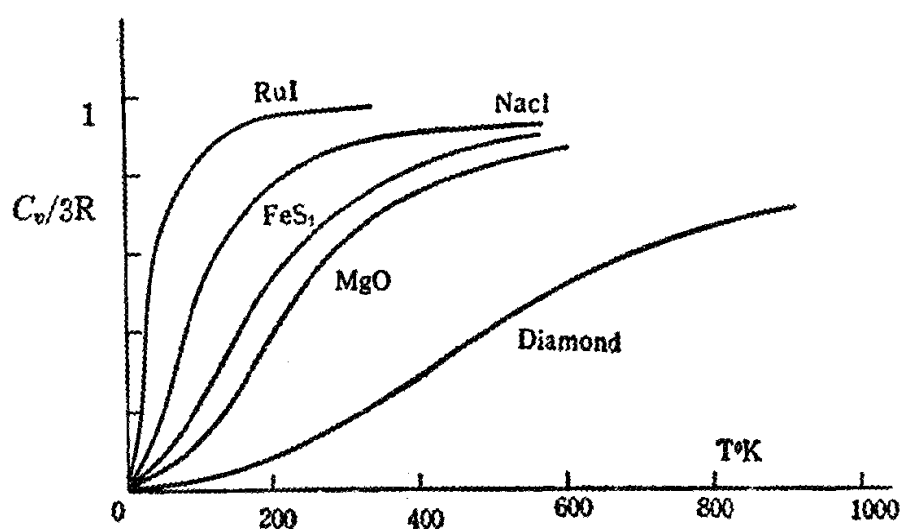
如按X線繞射公式，計算電子的“波長” λ ，則 λ 值與 de Broglie 公式吻合。其他，如菊池 (Kikuchi) 和 Rupp 等人做的實驗，顯示了原子也有波的性質。

因此，一方面的光電效應和 Compton 效應，和另一方面的 Davisson-Germer 和 Thomson 等的實驗，使得在物理學中，產生了極深邃的奧秘。下面幾章中，我們將討論量子論在其他物理現象的應用。我們將見量子論乃是古典觀念和數學方法，和在古典物理中所無的量子觀念的混合。由這幾章的討論中，我們將發現這量子論的應用的限度。在本書的另一冊中，我們將見如何的創建一個新的理論系統——量子力學——可圓滿的解答一切的物理（尤其是“原子的”）的問題，且對於波與質點的二象性，也提供了物理的解說和哲學的觀點。

第三章

固體之比熱與量子論

許多固體的原子熱（原子量乘以比熱）呈下列圖形：



1 Dulong-Petit 定律

此經驗定律指出多數固體的原子熱為 $3R$ ，即約 6 卡路里每度：

$$C_v = 3R \quad (\text{III-1})$$

此數值與古典物理學的能量均分配定理的結果相符，根據此定理，物質的每一克原子中， N 個原子的振動能量為 $3NkT$ ，故

原子熱 C_v (在等體積情形下) 適為 (1) 式所示。惟上圖顯示 Dulong and Petite 定律 (1), 只與高溫度時的 C_v 實驗值相等, 而在低溫時並不正確。

低溫時所有固體的原子熱, 皆隨溫度下降而減低的現象, 已經由量子論應用於原子在其平衡位置的振動, 而得到圓滿的解釋。此量子論的應用, 乃經過愛因斯坦, Nernst, Lindemann, Debye, Born 與 Von kármán 等人一系列的理論而來的。這些都將在下面討論之。

但這些理論仍留下了一很大的難題, 即所有固體的原子熱, 在一般溫度時都是 $3R$, 此數值可以完全由原子的振動來解釋。如此一來, 金屬中的“自由”電子 (大約每個原子獻出一個自由電子) 便似對於比熱, 沒有絲毫的貢獻了。這項結果, 從古典物理 (氣體動力學、統計力學) 的能量均分配定律的觀點, 是無法瞭解的。此難題一直到1927-8年才獲得解決。那時候才發現金屬中的電子, 並不遵守 Boltzmann 的古典統計學, 而是遵守 Fermi Dirac 統計; 它們具有所謂 Fermi-Dirac 簡併氣體 (degenerate gas) 的特性。我們將在第十一章再回來討論此問題。

2 愛因斯坦 (1905) 理論

為了解釋在低溫時所有的固體的 C_v 都隨溫度而減低, 愛因斯坦假設固體中所有的原子, 都在他們的平衡位置以頻率 ν 振動。他用量子論中的平均能量 (見 (1-23) 式) 代替了古典物

理中的平均能量 kT 。

$$\epsilon = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = kT \frac{x}{e^x - 1}, \quad x = h\nu/kT$$

因此

$$C_v = 3N \frac{d\epsilon}{dT} = 3Nk \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad x = h\nu/kT \quad (\text{III-2})$$

在高溫時， $x \ll 1$ ，即可得到如 (1) 中之古典值 $3R$ 。低溫時， $x \gg 1$ ，即可得

$$C_v \sim 3R x^2 e^{-x} \quad (\text{III-3})$$

與實驗結果比較，此理論所推測之 C_v 隨著溫度下降得太快了一些。這是因為假設所有原子都以同一頻率 ν 振動，顯然是太簡單了。我們知道包含 N 個質點的系統應當有 $3N$ 個振動方式，即 $3N$ 個不同的頻率。但無疑地愛因斯坦的理論，開啓了固態量子論的發展。

3 Debye (1912) 理論

Debye 理論，係將愛因斯坦的單一頻率，代以一系列光譜的頻率。這些頻率的分佈情形如 (I-12) 所示。如應用 (I-12) 式於固體之縱振動和橫振動，即可得

$$4\pi \left(\frac{1}{v_l^4} + \frac{2}{v_t^4} \right) d\lambda = 4\pi \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \nu^2 d\nu \equiv n_\nu d\nu \quad (\text{III-4})$$

v_l 與 v_t 分別為縱波和橫波的速度。此光譜從 $\nu=0$ 到某一最大頻率 ν_m ， ν_m 可由以下考慮得之。一克原子的固體的振動頻

率總數，乃自由度的總數 $3N$ ，若克原子固體的體積為 V ，則我們可假設

$$3N = V \int_0^{\nu_m} 4\pi \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \nu^2 d\nu$$

如果 v_l, v_t 與 ν 無關，則可得

$$3N = \frac{4\pi V}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \nu_m^3 \quad (\text{III-5})$$

頻率為 ν 的振動平均能量可由 (I-23) 得之。故一克原子物質振動總能量即為

$$E = \frac{9N}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \nu^2 d\nu = \frac{9RT^4}{\Theta} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

此處 $\Theta = h\nu_m/k$ ，稱為 Debye 溫度。等體積原子熱 C_v 則為

$$C_v = 9N \left[4 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \left(\frac{\Theta}{T} \right) \frac{1}{e^{\Theta/T} - 1} \right] \quad (\text{III-6})$$

在高溫時， $x \ll 1$ ，所以

$$C_v \rightarrow 9R \left[4 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^3 - 1 \right] = 3R$$

此即為古典結果 (1)。在低溫時， $x \gg 1$ ，

$$C_v \rightarrow 9R \times 4 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{12\pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \quad (\text{III-7})$$

此 $C_v \propto T^3$ 的函數式，和低溫時的實驗值極吻合，較愛因斯坦理論的結果 (3) 為佳。

有許多方法可以用來測驗 Debye 理論的正確性。一法係應用公式 (6) 于某一個溫度某物體之 C_v 實驗值，以求 Θ 值，繼應用 (6) 于各不同溫度的 C_v 值，視所定的參數 Θ ，是否係一常數。由實驗結果，發現就各向同性 (isotropic) 晶體而言，如金

和鎢等面心晶體，低溫的 C_v 值的 θ 值，與高溫時的漸近值，僅相差百分之十。對於各向異性 (anisotropic) 晶體， θ 值之改變為30到50%。

按 (5) 式， θ 與彈性波之速度有關，故另一測驗方法，係由固體的彈性常數決定 θ 值，再由低溫（幾度°K）之 C_v 實驗值亦可得 θ ，然後比較兩者之結果，由下表所示，可以看出這二種方法所得之結果，皆甚相合。

	由 C_v 值	$T^\circ\text{K}$	由彈性常數	$T^\circ\text{K}$
銀	237	4	216	290
鋅	308	4	305	290
氯化鈉	308	10	320	0
氯化鉀	230	3	246	0

參考資料：M. Blackman, Reports on Progress in Physics VIII,11(1942) ; Proc. Roy Soc. (London) A148, 365, 384 (1935) ; A149, 117, 126 (1935) ; A159, 426 (1937).

4 Born 與 von Kármán 理論

雖然 Debye 理論的結果與實驗值非常符合，但我們仍可指出下一點：此理論將固體看作是連續的物質，因之就忽略了其原子性的結構。又該理論引入最高頻率 ν_m 的方法，也似太勉強了些。在 Debye 理論的同時，Born 與 von Kármán 曾考慮了固體之原子結構而建立另一理論，茲大略說明如後。

爲了容易解釋此理論，先考慮一簡單的立方晶格，由同種粒子組成的。晶格質點的位置以 l, m, n 表之，在此位置上的質點的很小的位移爲 $x_{lmn}, y_{lmn}, z_{lmn}$ 。晶格的位能，可對其平衡位置展成爲 x, y, z 的一個級數。我們選擇“諧動”近似法，只保留小位移的二次方項，因高次方項將使晶格的振動成非諧動（即非線性振動），問題便難得多了。在簡單的立方晶格情形下，再按對稱性，其位能可表爲下式：

$$2U = \sum_{lmn} \sum_{\lambda\mu\nu} [a_{\lambda\mu\nu} (x_{lmn} x_{l+\lambda, m+\mu, n+\nu} + y_{lmn} y_{l+\lambda, m+\mu, n+\nu} + z_{lmn} z_{l+\lambda, m+\mu, n+\nu}) + b_{\lambda\mu\nu} (x_{lmn} y_{l+\lambda, m+\mu, n+\nu} + y_{lmn} z_{l+\lambda, m+\mu, n+\nu} + z_{lmn} x_{l+\lambda, m+\mu, n+\nu})] \quad (\text{III}-8)$$

立方體內包含了 N^3 個質點。因此所有的“和” $\sum$ ，皆由 1 加到 N 。其運動方程式可得爲

$$M x_{lmn} = - \sum_{\lambda\mu\nu} [a_{\lambda\mu\nu} x_{l+\lambda, m+\mu, n+\nu} + b_{\lambda\mu\nu} (y_{l+\lambda, m+\mu, n+\nu} + z_{l+\lambda, m+\mu, n+\nu})] \quad (\text{IV}-9)$$

另外二方程式將 x, y, z 循環對換即得。此 $3N^3$ 聯立線性方程式之解可由下列假設得之：

$$\left. \begin{matrix} x_{lmn}(t) \\ y_{lmn}(t) \\ z_{lmn}(t) \end{matrix} \right\} = \left. \begin{matrix} A \\ B \\ C \end{matrix} \right\} \exp[i(l\alpha + m\beta + n\gamma)] e^{-2\pi i\nu t} \quad (\text{III}-10)$$

$A, B, C, \alpha, \beta, \gamma, \nu$ 等常數可如下定之。這裏特別用所謂的週期性邊界條件 (periodic boundary condition)

$$\begin{aligned} x_{lmn} &= x_{l+N, m, n} = x_{l, m+N, n} = x_{l, m, n+N} \\ y_{lmn} &= y_{l+N, m, n} = y_{l, m+N, n} = y_{l, m, n+N} \end{aligned} \quad (\text{III}-11)$$

$$z_{lmn} = z_{l+N, m, n} = z_{l, m+N, n} = z_{l, m, n+N} \quad (\text{III}-11)$$

若要滿足此條件，可指定

$$\alpha = \frac{2\pi p}{N} \quad \beta = \frac{2\pi q}{N} \quad \gamma = \frac{2\pi r}{N} \quad (\text{III}-12)$$

p, q, r 皆為整數 $1, 2, \dots, N$ 。將所假設之解，代入原運動方程式，即得

$$\begin{aligned} (-4\pi^2 \nu^2 M + V)A + WB + WC &= 0 \\ WA + (-4\pi^2 \nu^2 M + V)B + WC &= 0 \quad (\text{III}-13) \\ WA + WB + (-4\pi^2 \nu^2 M + V)C &= 0 \end{aligned}$$

此處

$$\begin{aligned} V &= V(p, q, r) = \sum_{\lambda, \mu, \nu} a_{\lambda, \mu, \nu} \exp 2\pi i (\lambda p + \mu q + \nu r) / N \\ W &= W(p, q, r) = \sum_{\lambda, \mu, \nu} b_{\lambda, \mu, \nu} \exp 2\pi i (\lambda p + \mu q + \nu r) / N \end{aligned}$$

要求上式 A, B, C 之解不恒等於零之條件，為

$$\begin{vmatrix} V - 4\pi^2 \nu^2 M & W & W \\ W & V - 4\pi^2 \nu^2 M & W \\ W & W & V - 4\pi^2 \nu^2 M \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{III}-14)$$

解此行列式方程式，即可得 ν^2 的三個根

$$(4\pi^2 \nu^2 M)^2 = [V(p, q, r) - W(p, q, r)]^2, \quad (\text{III}-15)$$

$$4\pi^2 \nu^2 M = V(p, q, r) + 2W(p, q, r)$$

每一 p, q, r 之值可為 $1, 2, \dots, N$ 。故 ν^2 的每一根都有 N^3 個值。此一系列值形成一“分支” (branch)。 N^3 質點所構成之格子，其簡正方式 (normal mode) 之總數為 $3N^3$ 。在上述之簡單立方晶格情形下，由於對稱性，使得不同的根只有兩個——一為單根，

一爲重根。

如 N 非常大 (即所謂“熱力學極限”，亦即當 $N \rightarrow \infty$ 而密度 = 常數)，我們可以計算出介於 ν 和 $\nu + d\nu$ 間之頻率數目 (如在第 j 組分支內)：

$$N_j = -\frac{\partial}{\partial \nu} \iiint dp dq dr$$

這裏是對 p, q, r 空間內某一體積來積分，且使 $\nu_j^2 \leq$ 某定值 ν^2 (ν_j^2 爲行列式方程式的第 j 個根)。一般的說，計算此分配函數 N_j 是相當複雜的，因爲它與格子的對稱性和質點間之作用力皆有關係也。如只考慮每個原子和它的最近的鄰近質點間的作用力，則計算可簡化不少。一般情形下，此 N_j 函數並不一定像 (4) 式中那樣簡單的 ν^2 -函數，而很可能在 $\nu=0$ 和 ν_m 之間有些很銳的極大值，視晶格的對稱性及其作用力而定。

頻率分佈函數 N_j 得到之後，再利用 Planck 公式 (1-23) 即可得振動頻率爲 ν 之平均能量

$$\bar{\epsilon}_j = kT \frac{x}{e^x - 1}, \quad x = h\nu/kT$$

因此，整個格子的能量爲

$$E = \int_0^{\nu_{max}} N_j \bar{\epsilon}_j d\nu$$

如 N_j 很複雜，則計算比熱 C_v 當然也複雜。又不同的晶體有不同的 N_j ，故我們不能得 C_v 的普遍式。每一個物質都要重新算一次。此點與 Debye 理論的有一普遍公式 (6) 不同。到目前爲止，只有少數的晶體，有過這樣真正的計算，其所得的結果，都很符合 C_v 的實驗值。

參考資料:

M. Born and Th. von Karman: *Phys. Z.* 13, 297 (1912); 14, 15 (1913)

M. Born and Kun Huang: *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press (1954)

E. U Condon and H. Odishaw: *Handbook of Physics*, (1958), Chap, 10, by E. W. Montroll.

5 聲子 (phonons)

按 Debye 的理論，一個固體是看作一連續體，它的振動是古典物理中的彈性波動，祇是當計算每一振動頻率之平均能量時，才用 Planck 的公式 (1-23) 而引入量子觀念。這時固體的振動，稱為“量子化”的振動。

在 Born 與 Von Kármán 的理論，則用了固體的不連續的原子性的構造性質。各原子在其平衡位置上的振動，是用古典力學的小振幅理論計算之。這理論如應用於一個祇有小數目的原子的系統（如一個多原分子），則這個系統的簡正方式（normal modes），由各原子的質量及原子間的位能函數的常數而定（見下文第十章 4 節）。一個有很大數目，如 10^{23} ，的原子的有限的晶體，有 $3N$ 個振動頻率。這些頻率是由晶體的位能 (8)，原子質量和晶格的對稱性而定，可由古典力學方法計算之（見前節）。每一簡正方式，是所有的原子的集體的振動而不是某小區域的幾個原子的振動。〔集中在一極小區域的振動，確可由許多簡正方

式疊加而成的。在古典力學中，這是屬於諧振及合振 (harmonics and combinations)，在量子論中是屬於受激振態。〕原則上，晶體的簡正方式頻率譜，是不連續性的，但由於頻率值很密近，故可視為連續的。這頻率譜的分佈，除了因晶體的對稱性而產生若干不連續特性外，大致的似 Debye 理論的 (33) 式所示的。在 Born-von Kármán 理論中，量子論的引入，亦係經由 Planck 的振動率 ν 的平均能量公式 (23)。這公式將固體的振動“量子化”了。這量子化的振動，稱為“聲子” (phonon)。一個“聲子”，一般的說，不是聚集一小區域的振動，而係所有原子的集體振動（見下文第十章末）。

習題

1. 根據 (6) 式，繪出 C_v 對 T/θ 之曲線。

如果兩種物質 A, B 之 Debye 溫度 $\theta_A > \theta_B$ ，在一般室溫時，那一種物質的 C_v 較大？

反過來看，如果在室溫時 $C_v(A) > C_v(B)$ ，則那種物質的 θ 較大？

2. 利用第一題所繪得的曲線，試求鑽石在 $T = 300^\circ\text{K}$ 時的原子熱 C_v ，鑽石的 θ 是 1860°K 。
3. 分別以古典 Boltzmann 統計與 Bose-Einstein 統計（第十章第 1, 2 節）討論分配函數。

愛因斯坦與 Debye 的固體比熱理論中，都用 Planck 公式 (I-23)。這是對“聲子”（即量子化的固體彈性波），都隱含那一種統計？

第四章

氫原子的 Bohr 理論

直到 Bohr 提出其劃時代的理論為止，物理學已知有下列的結果：

(1) 原子係由電子和同數的正電荷組成的（這結論乃由中性原子有游離化的可能性而得）。

(2) 原子的質量之極大部份，都分佈於正電荷，且都集中於很小的區域，其直徑大約為 10^{-12}cm 。（這結論乃由 Rutherford α 質點的散射實驗而得*）。

(3) 每一個元素的光譜，包含許多光譜線，每一光譜線都有一定的頻率，他們之間雖然沒有和諧的關係，但却遵從一些系列的關係。1885年，一位瑞士學校的教師 J. J. Balmer，發現氫原子的光譜線波長 λ ，可以下式表之

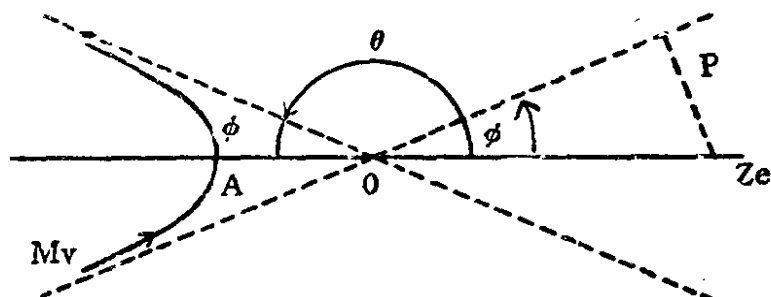
$$\lambda = 3645.6 \times 10^{-8} \frac{m^2}{m^2 - 2^2} \text{cm}, \quad m = 3, 4, 5 \dots$$

或其頻率 ν （每 cm 中的波數）如下：

$$\nu = 109677.76 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{m^2} \right) \text{cm}^{-1}, \quad m = 3, 4, 5 \dots \quad (\text{N-6})$$

* Rutherford (1911)及 Geiger-Marsden (1909-13)測量 α 質點經過物質的薄片後，在各種角度散射的數目。為解釋這些實驗結果，Rutherford 認為原子的正電

荷必須集中於一極小的區域內（稱為原子核電場）。按古典力學，計算 α 質點被此小區域內的正電荷 Coulomb 電場散射方向的分佈，與實驗結果比較，得以證實上述 Rutherford 的原子構造模型。



某一原子核的位置為B，其正電荷為Ze，若原子核與入射 α 質點方向的垂直距離為p。按古典力學， α 質點之軌道為雙曲線的一支，見圖。

設 $\overline{OB} = \epsilon$

則 $\overline{AO} = \epsilon \cos \phi$

$$p = \epsilon \sin \phi$$

$$q = \overline{AB} = \epsilon(1 + \cos \phi) = p \frac{1 + \cos \phi}{\sin \phi} \quad (N-1)$$

由能量守恒律得

$$\frac{1}{2}MV^2 = \frac{1}{2}Mv^2 + \frac{Ze \times Z'e}{q} \quad (N-2)$$

V為 α 質點在無限遠時之速度，v係其在最近點A的速度，Z'e為 α 質點的正電荷。

由角動量守恒律得

$$MVp = Mvq \quad (N-3)$$

解上列二式，即得

$$p = \left(\frac{ZZ'e^2}{MV^2} \right) \tan \phi = \frac{ZZ'e^2}{MV^2} \cot \frac{\theta}{2} \quad (N-4)$$

此式乃散射角度 θ 和p之關係。

設 α 質點射經某一物質薄片，其厚度為t，每單位體積內之原子數目為n，則按(4)，在圓碟 $\pi p^2 t$ 內的原子，使 α 質點散射的角度大於 θ 。故 α 質點被散射於 θ 和 $\theta + d\theta$ 之間的機率為

$$d(\pi p^2 tn) = \pi nt \left(\frac{ZZ'e^2}{MV^2} \right)^2 \cot \frac{\theta}{2} \csc^2 \frac{\theta}{2} d\theta$$

α 質點散射於 θ 和 $\theta + d\theta$ 間單位立體角內的機率則為

$$\frac{d(\pi p^2 tn)}{2\pi \sin \theta d\theta} = nt \left(\frac{ZZ'e^2}{2MV^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (N-5)$$

此稱為 Rutherford 散射公式。此式係由前述的實驗證實，且 α 質點最接近的距離小到約 10^{-12}cm ，上公式仍是準確的。由此 Rutherford 得到一個極重要的結論，就是原子的質量和正電荷皆分佈於一極小的區域，其直線大小，必須小於 10^{-12}cm 。一個原子的直線大小約為 10^{-8}cm 。故原子是很空洞，約如太陽系然。

(4) 在 Rutherford 之前, J. J. Thomson 曾提出一個靜態原子模型, 該模型是不穩定的, 亦不能解釋觀察所得的原子光譜。

(5) 根據前述的 Rutherford α 質點散射實驗及理論, 可構想一個似行星系統的原子模型, 電子在原子中以行星軌道轉行。但此模型亦為不穩定的, 因電子有加速運動, 按古典電磁理論, 必以電磁輻射放出能量, 終必墜落原子核上。此模型也無法解釋原子光譜的不連續性。

為了避免這些困難 (不穩定性, 不連續性光譜等) 1913年丹麥 Niels Bohr 作下述兩個基本假定:

i) 穩定狀態的假定: 如電子以圓形軌道圍繞著原子核轉動, 其角動量滿足下列條件

$$nh = 2\pi mvr, \quad n \text{ 爲正整數 } 1, 2, 3, \dots, \quad (N-7)$$

時, 這些圓形軌道, 則係穩定的。這個假定, 是和電動力學的定律相違的。

ii) 頻率條件的假定: 只有當原子從某一穩定狀態 m 改變為另一穩定狀態 n 時, 才能以輻射放出能量。若 E_m, E_n 分別為狀態 m 和 n 時原子之能量, 則所放出輻射頻率 ν , 滿足下列條件

$$h\nu_{mn} = E_m - E_n \quad (N-8)$$

力學, 圓形軌道上, 如電子與原子核間的電吸引力與電子之離心力平衡, 即得

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (N-9)$$

由 (8) 和 (9) 中消去 v ，可得

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2 Z} \quad (\text{N-10})$$

因此在穩定狀態 n 時，原子的總能量為

$$\begin{aligned} E = \text{位能} + \text{動能} &= -\frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{2} m v^2 = -\frac{Ze^2}{2r} \\ &= -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2 n^2} \end{aligned} \quad (\text{N-11})$$

由 (8) 可以算得在 $l \rightarrow m$ 躍遷 (transition) 時所放出光譜線的頻率為：

$$\nu_{lm} = \frac{2\pi^2 m^2 Z^2 e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{l^2} \right) = c R_{\infty} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{l^2} \right) \quad (\text{N-12})$$

此式看起來和 Balmer 公式 (6) 很相似。實際上，若將 e, m, h 等實驗值

$$e = 4.803 \times 10^{-10} \text{ e.s.u.}$$

$$e/m = 1.759 \times 10^7 \text{ e.m.u./克}$$

$$h = 6.62 \times 10^{-27} \text{ 爾格-秒}$$

代入 (12) 中，即可得

$$R = 1.105 \times 10^5 \text{ 厘米}^{-1} \quad (R \text{ 稱為 Rydberg 常數, 1890年})$$

此與 (6) 中的實驗結果甚相符。Bohr 的革命性的理論，在早期的發展中，可說是完全成功的。

下面我們將 Bohr 理論中的幾個數值，列出作參考。

$$\text{氫原子的第一軌道半徑 } a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.528 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\text{在此第一軌道中電子的速度爲 } v = \frac{h}{2\pi ma} = \frac{2\pi e^2}{h} = \frac{2\pi e^2}{hc} \cdot c \\ = 2.2 \times 10^8 \text{ cm/sec.}$$

第一軌道電子轉動的頻率 $= 6.6 \times 10^{15} / \text{sec}^{-1}$ 。

Bohr 理論得到光譜學的支持，最先是由於實驗上發現了另外其他系列的光譜線而來的。這些光譜線系與 (12) 式所預測的頻率都能吻合。如 1914 年 Lyman 所觀察得的一系線，相應於將 $n=1$ 代入 (12) 式。早在 1908 年 Paschen 發現的系相當於 $n=3$ 。1922 年的 Brackett 系為 $n=4$ ；1924 年的 Pfund 系，為 $n=5$ ，最近，由於無線電天文學的發展，又發現從某些星雲而來的氫原子光譜線，相當於很高的受激態之間的躍遷，例如 $n=246 \rightarrow n=245$ 。

Bohr 理論的能態的另一直接的實驗證實，為 Franck-Hertz 的實驗。此實驗是將一束經由電位差 V 加速的電子，射過某一氣體。當此電位差達到某一臨界值 V_c 時，氣體中的原子將會被電子從某一穩定狀態激起，而躍遷至另一穩定狀態。同時電子的能量也減少了。實驗結果，係此臨界電位 V_c ，為兩個穩定狀態能量之差（此二個狀態的能量差，可由電子臨界電位得之）：

$$V_c = E_m - E_n$$

在 Franck-Hertz 的實驗時，Bohr 的革命性理論，正在創始，故這些實驗是非常重要的。它們不僅對 Bohr 理論提供了有力支援，且對於原子的穩定狀態的存在，也給予直接而不靠光譜分析的證明。臨界電位的研究，雖則對某些特殊的問題仍是有意

義的（事實上，這類實驗仍有在進行的），但關於離子和分子的能階問題，由光譜分析所得的資料，是遠較精確的。

X-射線光譜

1913年一個年青英國物理學者 H. G. J. Moseley 的發現，也是早期支持 Bohr 理論的有力證據。Moseley 發現所有元素的 X-射線，其 K_α 光譜線的頻率，都滿足下列關係

$$\nu = \frac{3}{4}R(Z-\sigma)^2 = (Z-\sigma)^2 R \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{2^2} \right) \quad (N-13)$$

R 為 Rydberg 常數， σ 亦為一常數，在所有元素，其直為 $\sigma \simeq 1$ 。

Moseley 的發現是很重要的，其原因有二：（1）其支持了在那個時期剛剛提出來的 Bohr 理論。（2）確立原子核電荷數 Z 與原子數（週期表中元素即依此數排列）之間的關係。

關於第二點，我們必須指出的是 Mendeleev 的元素週期表是依原子量 A 而排列的。但在週期表中，有少數幾個元素並不是順著原子量而排列的。按 (13)，將 $\sqrt{\nu}$ 對 Z 畫一線，即可知正確的元素排列，是按照 Z 而不是 A 。茲舉數例於下表說明

Z	27	28	52	53	90	91
	Co	Ni	Te	I	Th	Pa
原子量	58.94	58.69	127.61	126.92	232.12	231

上表中原子量在次序上顛倒的原因，是這些元素都有一些同位素，因此其原子量係一權重平均值（weighted average）。

Moseley 的圖顯示在 $Z=72$ 處有一空位。因此預測了在該

位處有某一未發現的元素。到1923年 Coster 與 Hevesy 才發現此元素爲鉿 (Hf)。

關於第 (1) 點，若要完全瞭解 (13) 式，必需牽涉到“電子殼層”的觀念。此將於本冊乙部，第十一章中陳述之。有關X-射線光譜的，也將於該章詳細說明。這裏我們僅作些簡述如下。

一個原子數爲 Z 的中性原子，按 Pauli 不相容原理爲，其 Z 個電子必須處於可能的最低的能階內。因此最低 Bohr 能階 $n=1$ (在 X-射線的術語裏，稱爲 K 能階)，可以容納二個電子； $n=2$ $l=0$ ($l=0$ 相當于 Sommerfeld 理論中的 $k=1$ ，參讀第十一章 2 節。在 X-射線術語中爲 L_I 態) 能階內可容納二個電子； $n=2$ ， $l=1$ ($k=1$) L_{II} ， L_{III} 能階可分別容納二與四個電子。假若此原子被電子撞擊或吸收了 X-射線，則最低能階 K 殼層上的電子，就會被打出原子之外而留下了一個“空洞”。這時在較高殼層上的電子則可能掉入此空洞內，而放出 X-射線 (光子)，其頻率由 Bohr 條件而定

$$h\nu(K_{\alpha 1}) = E(K) - E(L_{II}) \quad (N-14)$$

$$h\nu(K_{\alpha 2}) = E(K) - E(L_I)$$

$E(L_I)$ 和 $E(L_{II})$ 之差 $E(L_I) - E(L_{II}) = \Delta\nu_L$ 係由於自旋與軌道交互作用而來。此作用力將於本冊乙部第三章中敘述之。在一些重的元素，此差數相當的大； $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 兩條線形成一雙線 (doublet)。因 $\Delta\nu_L \ll \nu_{K\alpha}$ ，此兩線的頻率大約值可由 (13) 算得。

這裏必須注意的是， $E(K)$ ， $E(L_I)$ ， $E(L_{II})$ 等能量的符號是正的，而在 Bohr 理論 (11) 中的符號是負的。此差異的原因如

下。(11) 式係電子在能階 n 時原子的能量。而 $E(K)$ 則係原子少了一個 $n=1$ 的電子狀態時的能量，因此在 Bohr 理論的

(11) 式是 $E(n=1) = -\frac{RhZ^2}{c1^2}$ ，而 X-射線的能階係

$$E(K) = \text{常數} - \left(-\frac{Rh(Z-\sigma)^2}{c1^2} \right), \quad \sigma \cong 1.$$

此處 σ 代表了由於另一個 $n=1$ 的電子將原子核電荷 Z 屏蔽之效果，此亦即謂 $(Z-\sigma)e$ 為原子核的有效電荷。

本冊乙部第十一章，將較詳細的討論 X-射線光譜。

第五章

Bohr 理論之改進 (Sommerfeld理論)

1 相對運動

Bohr 理論認為電子是圍繞著固定不動的原子核轉動。事實上，原子核的質量 M 並不是無限大，故原子核和電子兩者應該是繞著它們的共同質心轉動。爲了考慮這種相對運動，應將其理論中電子的質量 m 改爲所謂的折合質量 (reduced mass)

$$\mu = \frac{mM}{M+m} = m \left(1 + \frac{m}{M}\right)^{-1}$$

因此 (V-12) 中的 Rydberg 常數，應改爲 R_H

$$R_H = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^2}{h^3 \left(1 + \frac{m}{M}\right)} = R_\infty \left(1 + \frac{m}{M_H}\right)^{-1} \quad (\text{V-1})$$

同理，對於氦離子 He^+ ，其 Rydberg 常數爲

$$R_{He} = R_\infty \left(1 + \frac{m}{M_{He}}\right)^{-1} \quad (\text{V-1a})$$

此修正因數 $\left(1 + \frac{m}{M}\right)$ 大約修正了1840分之一。在光譜度量中，準確度遠超于此而達 10^8 分之一。故此修正因素，絕不能忽略不計

的。(1a) 的修正，使 Bohr 理論解釋了 1897 年 Pickering 在 ζ Puppis 星所觀察到的 $\lambda 5413.9$ 線為氦離子 He^+ 的光譜線。

2 橢圓軌道

所謂有心力場 (central field)，係位能僅是與中心距離 r 的函數。在有心力場，一質點永在二度空間的平面運行。雖則圓形軌道永是一可能的軌道，但軌道不必永是正圓的。所以有下一問題的發生：在一般的平面運動情形下，如何的對穩定狀態提供如同 (N-7) 的量子條件？此問題於 1915 年為 Sommerfeld 及 Wilson 所解答（惟 Wilson 未應用其理論於原子光譜的計算上）。

設一動力系統有 f 自由度， $q_1, q_2, \dots, q_f$ 為廣義坐標， $p_1, \dots, p_f$ 為共軛廣義動量。Sommerfeld 與 Wilson 所得的穩定狀態的廣義量子條件為

$$\oint p_j dq_j = n_j h, \quad j=1, 2, \dots \quad (V-2)$$

此處 $\oint$ 表示對整個週期的積分。此積分式 $\oint p dq$ 之出現，並不是完全任意的，它們係古典力學中的作用變數 (action variable)，且是所謂的 Poincaré 的積分不變值 (integral invariant) 之一。上述積分 $\oint p_j dq_j$ 只能有 $n_j h$ 等數值之“量子條件”，其理由（雖然不能謂之證明）是來自 Ehrenfest 的緩漸不變性原理 (adiabatic invariance)，此原理謂：當此系統在很徐緩改變的外力作用下，此積分保持不變。這些理論在此將不作詳述，請參

讀本書第一冊古典力學乙部第七章二節，與本冊下文的第七章。

所有的 q 和 p 座標所組成之空間稱“相空間”(phase space)。積分 $\oint p dq$ 即稱為相積分。因此上述量子條件 (2)，可以下方式陳述之：“二維相積分之面積，只能為 h 的整數倍”。

現再來討論二維空間運動的量子化的問題。以氫原子為例，我們選擇平面極坐標 r, ϕ ，因此動能為

$$T = \frac{1}{2} \mu (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2) = \frac{1}{2\mu} \left(p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\phi^2 \right) \quad (\text{V-3})$$

式中

$$\begin{aligned} p_r &= \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = \mu \dot{r} \\ p_\phi &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\phi}} = \mu r^2 \dot{\phi} = \text{常數} \end{aligned} \quad (\text{V-4})$$

量子條件 (N-7) 變為

$$\oint p_\phi d\phi = kh$$

$$\oint p_r dr = n_r h$$

因 p_ϕ 為一常數 (Kepler 定理)，由上式第一式即得

$$p_\phi = k \frac{h}{2\pi} \quad (\text{V-5})$$

再根據古典力學，在 Coulomb 力場內，週期運動的軌道為橢圓

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + \epsilon \cos \phi}{a(1 - \epsilon^2)} \quad \epsilon = \text{偏心率}$$

此外

$$p_r = \mu \dot{r} = \mu \frac{dr}{d\phi} \dot{\phi} = \frac{p_\phi}{r^2} \frac{dr}{d\phi} = \frac{p_\phi}{r} \frac{\epsilon \sin \phi}{1 + \epsilon \cos \phi}$$

因此

$$\begin{aligned} n_r h &= \oint p_r dr = \oint \frac{p_\phi}{r^2} \left(\frac{dr}{d\phi} \right) \left(\frac{dr}{d\phi} \right) d\phi \\ &= \epsilon^2 p_\phi \oint \frac{\sin^2 \phi d\phi}{(1 + \epsilon \cos \phi)^2} \end{aligned}$$

利用 (5) 並積分，即可得

$$n_r = k \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \epsilon^2}} - 1 \right)$$

或

$$1 - \epsilon^2 = \frac{k^2}{(k + n_r)^2} \quad (\text{V-6})$$

動能與位能分別為

$$\begin{aligned} T &= \frac{p_\phi^2}{2\mu r^2} \left[\left(\frac{1}{r} \frac{dr}{d\phi} \right)^2 + 1 \right] = \frac{p_\phi^2}{\mu a^2 (1 - \epsilon^2)^2} \left[\frac{1 + \epsilon^2}{2} + \epsilon \cos \phi \right] \\ V &= \frac{-Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{a} \frac{1 + \epsilon \cos \phi}{1 - \epsilon^2} \end{aligned}$$

因為 $T + V = \text{常數}$ ， $\frac{\partial}{\partial \phi}(T + V) = 0$ ，故由此可得下式

$$a = \frac{p_\phi^2}{\mu Ze^2 (1 - \epsilon^2)} \quad (\text{V-7})$$

利用 (5) 和 (6)，即得

$$a = \frac{h^2 (k + n_r)^2}{4\pi^2 \mu Ze^2} \quad (\text{V-8})$$

由 (7)，(8) 即知總能量為

$$E = T + V = -\frac{Ze^2}{2a} = -\frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{h^2} \frac{1}{(k + n_r)^2} \quad (\text{V-9})$$

如將 k ， n_r 之和，代以另外一整數 n

$$n = n_r + k \quad (\text{V-10})$$

則 (9) 式即與原來 Bohr 理論的 (N-11) 式完全相同。此整數

n 稱爲主量子數, k 稱爲角量子數, n_r 稱爲徑量子數。任一固定的 n 值, 有 n 個不同偏心率 ϵ 的軌道。這些不同的軌道的能量却相同, 此不同的偏心率列於下表

$n \backslash k$	n	$n-1$	$n-2$	$n-3$
1	0			
2	0	$\sqrt{3}/2$		
3	0	$\sqrt{5}/3$	$\sqrt{8}/3$	
4	0	$\sqrt{7}/4$	$\sqrt{12}/4$	$\sqrt{15}/4$

由於討論橢圓形軌道所得到的能量公式, 與圓形軌道者完全相同, 驟觀之上述一般性橢圓軌道的研究, 似並不值得注意。其實不然。(9) 式之 E 只與 $n=n_r+k$ 有關, 而不個別的與 k 值有關的結果, 並不是碰巧得到的, 而實在有其淵源的。這個情形, 是因爲 Coulomb 力場 V 有其特殊的性質:

i) 其爲有心力場, 亦即與方向無關。

ii) $V(r) \propto \frac{1}{r}$ 。

這兩種特性, 乃產生了上述的“簡併性”(degeneracy), 即幾個能階具有相同的能量(每一能階, 由一組量子數 k, n_r 表示)。關於這一點將於第八章第 1, 2 節中討論之。

3 精細結構之理論

Sommerfeld 對 Bohr 理論的修正，是引進了狹義相對論“電子質量隨速度改變”的觀念，也就是以相對論力學取代了 Bohr 用的牛頓力學。按相對論，電子的總能量為

$$E = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right) - \frac{Ze^2}{r}$$

$$\beta = v/c$$

$$v^2 = \dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2$$

電子的質量 m 與其靜質量 m_0 的關係為

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

在相對論力學中的 Lagrangian 函數 L 為

$$L = m_0 c^2 (1 - \sqrt{1-\beta^2}) - \frac{Ze^2}{r}$$

由此即可得其動量為

$$p_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = m \dot{r}$$

$$p_\phi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = m r^2 \dot{\phi}$$

及

$$\frac{1}{1-\beta^2} = 1 + \frac{1}{m_0^2 c^2} \left(p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\phi^2 \right)$$

將此代入 (11) 即得

$$p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\phi^2 = 2m_0 E + \frac{2m_0 Ze^2}{r} + \frac{1}{c^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right)^2 \quad (\text{V-12})$$

(4) 和 (5) 式之量子條件仍然是成立的。若作變換

$$s = \frac{1}{r}$$

則

$$\frac{p_r}{p_\phi} = \frac{1}{r^2} \frac{dr}{d\phi} = -\frac{ds}{d\phi}$$

代入 (12) 中可得

$$p_\phi^2 \left[s^2 + \left(\frac{ds}{d\phi} \right)^2 \right] = 2m_0(E + Ze^2s) + \frac{1}{c^2} (E + Ze^2s)^2$$

將上式對 ϕ 微分即得運動微分方程式

$$\frac{d^2s}{d\phi^2} + s \left(1 - \frac{Z^2 e^4}{c^2 p_\phi^2} \right) = \frac{m_0 Z e^2}{p_\phi^2} \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2} \right) \quad (\text{V-13})$$

其通解爲

$$s = A \cos \gamma \phi + B \sin \gamma \phi + C \quad (\text{V-14})$$

式中

$$\gamma^2 = 1 - \frac{Z^2 e^4}{c^2 p_\phi^2} = 1 - \alpha^2 \frac{Z^2}{k^2}$$

$$C = \frac{m_0 Z e^2}{\gamma^2 p_\phi^2} \left(1 + \frac{E}{m_0 c^2} \right) \quad (\text{V-15})$$

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} \simeq \frac{1}{137} \quad (\text{V-16})$$

若 $c \rightarrow \infty$, 則這些關係式都變回爲前節的公式。若將這些公式與古典力學中的 Kepler 問題比較, 則必須有

$$s = \frac{1}{r} = \frac{1 + \epsilon \cos \gamma \phi}{a(1 - \epsilon^2)} \quad (\text{V-17})$$

因此

$$n_r h = \oint p_r dr = \oint p_\phi \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{d\phi} \right)^2 d\phi = p_\phi \epsilon^2 \gamma \oint \frac{\sin^2 \gamma \phi}{(1 + \epsilon \cos \gamma \phi)^2} d\phi$$

積分後即得

$$1 - \epsilon^2 = \frac{k^2 \gamma^2}{(n_r + k r)^2} = \frac{k^2 - \alpha^2 Z^2}{(n_r + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2})^2} \quad (\text{V-18})$$

能量可得為

$$1 + \frac{E}{m_0 c^2} = \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n_r + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2})^2} \right]^{-1/2} \quad (\text{V-19})$$

α 為無因次之常數，稱為 Sommerfeld 氏精細結構常數，為一基本恒量。若 $Z\alpha$ 很小時，可展開得到

$$E = -Z^2 R \left[\frac{1}{(n_r + k)^2} + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n_r + k)^4} \left(\frac{n_r}{k} + \frac{1}{4} \right) + \frac{\alpha^4 Z^4}{(n_r + k)^6} \left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{n_r}{k} \right)^3 + \frac{3}{2} \left(\frac{n_r}{k} \right)^2 + \frac{3}{4} \left(\frac{n_r}{k} \right) + \frac{1}{8} \right\} + \frac{\alpha^6 Z^6}{(n_r + k)^8} \{ \dots \} + \dots \right] \quad (\text{V-20})$$

如 (10) 中，引用 $n = n_r + k$ ，則上式變為

$$E = -\frac{Z^2 R}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) + \frac{\alpha^4 Z^4}{n^4} \left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{n}{k} \right)^3 + \frac{3}{4} \left(\frac{n}{k} \right)^2 + \frac{3}{2} \left(\frac{n}{k} \right) + \frac{5}{8} \right\} \dots \right] \quad (\text{V-21})$$

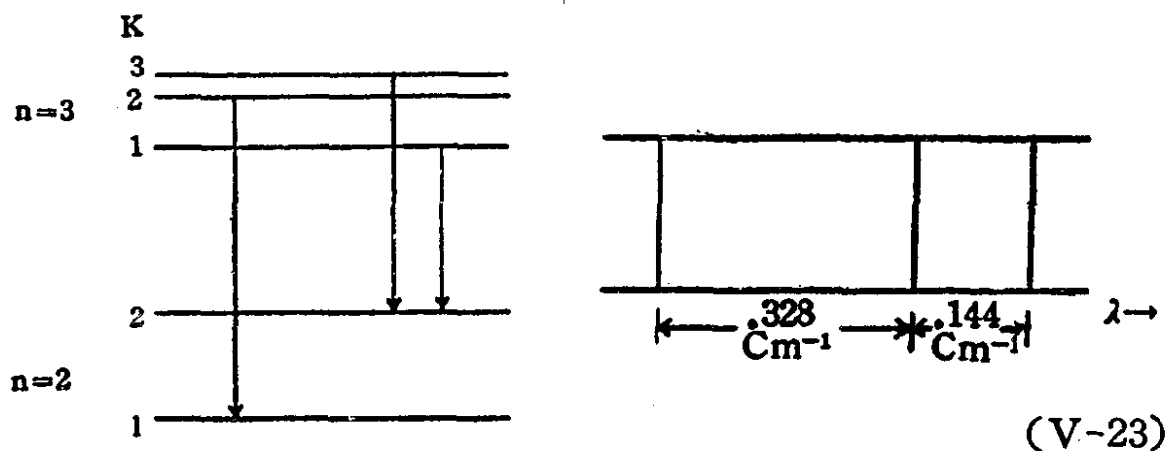
由上述 Sommerfeld 理論，可得下結果：Bohr 理論中的每一個能階 n ，都分裂為 n 個，相當於 $k=1, 2, \dots, n$ 值。(21) 即為 Bohr 能量 (9) 之修正，下表所列為至 $\alpha^2 Z^2 = \left(\frac{Z}{137} \right)^2$ 項為止的一些能階修正

$n \backslash k$	1	2	3	$(\Delta E_{(n,k)})/\alpha^2 R$
1	$\frac{1}{4}$			
2	$\frac{1}{16} \quad \frac{5}{4}$	$\frac{1}{16} \quad \frac{1}{4}$		
3	$\frac{1}{81} \quad \frac{9}{4}$	$\frac{1}{81} \quad \frac{3}{4}$	$\frac{1}{81} \quad \frac{1}{4}$	

(V-22)

由於這種能階的分裂，故從 $n=3 \rightarrow n=2$ 的躍遷（即所謂的 H_α

線) 就會有三條相隔非常近的分量。如下圖所示



此種精細的結構，早在1891年 Michelson 即已發現之。Sommerfeld 理論一出，即由 Paschen (對氦離子光譜) 1916 年的精確度量而證實。關於理論上更進一步的改進 (如自旋與軌道交互作用力，Dirac 相對論的電子方程式，及近代的量子電動學等)，及實驗上的研究 (Lamb shift)，將於本冊乙部第三章 2 節中詳細討論之。

習題

1. 試求下面積分而導得 (6) 式:

$$n_r h = \epsilon^2 p_r \oint \frac{\sin^2 \phi d\phi}{(1 + \epsilon \sin \phi)^2}$$

2. 試求下面積分而導得 (9) 式:

$$n_r h = \gamma \epsilon^2 p_r \oint \frac{\sin^2 \gamma \phi}{(1 + \epsilon \cos \gamma \phi)^2} d\phi$$

3. 試求下列諸氫原子軌道的偏心率

$$(a) \quad n=2, \quad k=1, 2, \quad (b) \quad n=3, \quad k=1, 2, 3,$$

$$(c) \quad n=5, \quad k=1, 2, 3, 4, 5$$

第六章

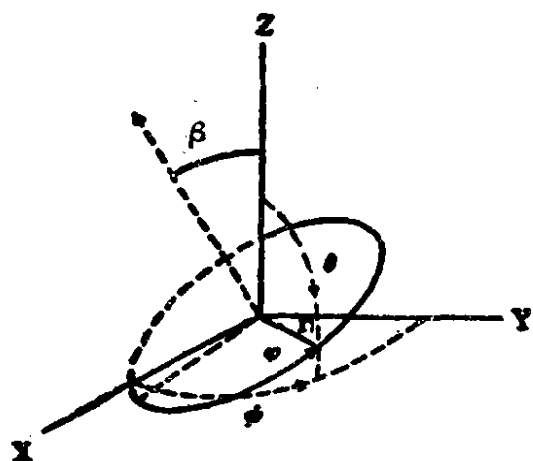
空間量子化與 Zeeman 效應

1 空間量子化與 Stern-Gerlach 實驗

在第五章第 2 節曾討論電子在有心力場中的二維空間的運動。在有心力場內，一初速為 v 的質點，將永在由 v 矢量與力心所定的平面中運行，其運動完全由 v 和力心所決定。現在考慮質點的三維空間運動，如用球面極坐標 r, θ, ϕ 。則質點的動能為

$$T = \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) = p_r \dot{r} + p_\theta \dot{\theta} + p_\phi \dot{\phi} \quad (\text{V-1})$$

此處



$$p_r = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}}$$

$$p_\theta = \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}}$$

$$p_\phi = \frac{\partial T}{\partial \dot{\phi}}$$

量子條件為

$$\oint p_r dr = n_r h, \quad \oint p_\theta d\theta = n_\theta h, \quad \oint p_\phi d\phi = m h \quad (\text{V-2})$$

茲假設 r, ϕ 為平面極坐標。由 (V-3) 即得

$$T = p_r \dot{r} + p_\phi \dot{\phi}$$

與 (1) 比照，則得

$$p_\phi \dot{\phi} = p_\theta \dot{\theta} + p_\phi \dot{\phi} \quad (\text{V-3})$$

因此

$$\oint p_\phi d\phi = \oint p_\theta d\theta + \oint p_\phi d\phi \quad (\text{V-3}')$$

由此即得

$$k = n_\theta + m \quad (\text{V-4})$$

如 β 為運動平面的法線與 Z 軸的交角，則有

$$\begin{aligned} \cos\beta &= \frac{\text{角動量沿 } Z \text{ 軸之分量}}{\text{總角動量}} \\ &= \frac{p_\phi}{p_\theta} = \frac{m}{k} \end{aligned} \quad (\text{V-5})$$

由於 m, k 都為整數，且 m 之值限于以下範圍

$$-k \leq m \leq k, \quad (\text{V-6})$$

故由 (5) 和 (6) 可知： β 角度只能有 $2k+1$ 個值。此即稱為空間量子化。

如力場為有心的，則沒有必須選擇為 Z 軸的特殊方向，蓋任何方向皆相等的。故 (5) 式似沒有什麼特殊意義。但如原子放在外加磁場（或電場）中，該場就成為一特殊的方向。這時軌道平面的方向，是否仍然是量子化呢？（即軌道平面是否只能在某些個別的方向？）Stern 和 Gerlach 于 1922-3 年的實驗，證明果然是這樣的。

在討論此實驗之前，我們先由古典電磁學知道，任何一個作

閉合軌道運行的帶電粒子，其磁矩 μ 與角動量 M 之關係爲*

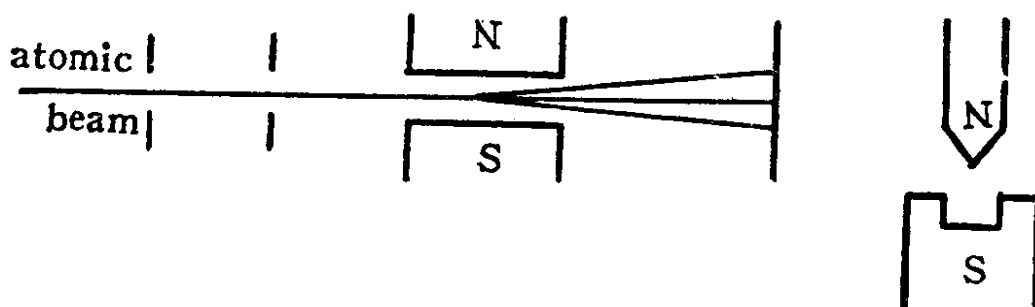
$$\frac{\mu}{M} = \frac{e}{2mc} \quad (\text{VI-7})$$

原子中的電子的角動量 $M = k \frac{h}{2\pi}$ ，故

$$\vec{\mu} = \frac{eh}{4\pi mc} \vec{k} \quad (\text{VI-8})$$

此數值 $\frac{eh}{4\pi mc} = \mu_B$ 稱爲 Bohr 磁元。其單位與磁矩相同，其值爲 0.37×10^{-21} 高斯-厘米。

Stern-Gerlach 實驗係將一細束的原子，通過一對特別形狀磁極所產生的不均勻磁場（見圖）



如原子由於電子在其軌道運動而產生的磁矩爲 μ ，則因爲不均勻磁場的梯度 $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z}$ ，使其受到 F_z 的力

$$F_z = \left(\vec{\mu} \cdot \frac{\partial \vec{\mathcal{H}}}{\partial z} \right) = \mu_z \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z}$$

μ_z 爲 μ 沿 Z 軸的分量。又由 (8) 式

* 此式可證明如下，一電荷爲 e 之粒子，在圓形軌道上運行的角速度爲 ω ，則其電流爲 $\frac{e}{c} \left(\frac{\omega}{2\pi} \right)$ 。其磁矩爲 $\frac{e\omega}{2\pi c} \pi a^2$ ，而角動量爲 $ma^2\omega$ ， a 爲軌道之半徑，由此即得 (7)。

$$\mu = \mu_B k,$$

由 (5) 即得

$$\mu_z = \mu_B k \cos(\hat{k}\mathcal{H}) = m\mu_B \quad (\text{VI-9})$$

此量子數 m 出現於原子的能量式，是由於外加磁場之故，故稱為磁量子數。當 $k=1$ 時， m 之值可能為 $-1, 0$ 或 1 ，由於這三個 m 值，使得原來的原子束偏折而分裂為三束線，如上圖所示。對銀原子的實驗，Stern-Gerlach 發現只有二束線，而不是三束。這個實驗，確證實了空間量子化效應的存在，但觀察祇發現二束分量，而非如 $k=1$ 之假設應有的三束。這一點等我們引進電子自旋的觀念後（本冊乙部第二章 4 節），即可得到圓滿的解釋。

2 Zeeman 效應

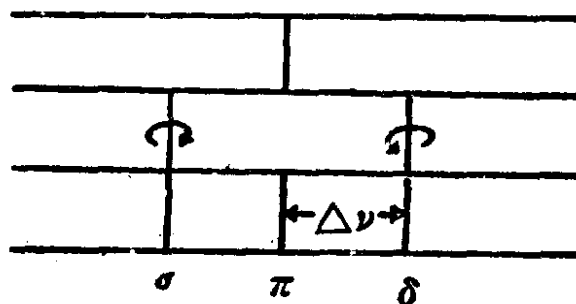
Zeeman 的發現 (1896年)

Zeeman 將原子光譜源（如放電管）置於很強的磁極之間。他分析在與磁場平行及垂直兩方向放出的輻射的光譜線，發現有些原子，原來的一條光譜線在這二種方向，會分裂為二條與三條分量，如下圖所示

無磁場

縱方向 ($\parallel \mathcal{H}$)

橫方向 ($\perp \mathcal{H}$)



圖中的 $\downarrow \uparrow$ 表示光線爲圓偏極化， σ, π 爲線偏極化光，其電場矢向與磁場垂直或平行之情形。同時又發現分裂的間隔（如圖中之 $\Delta\nu$ ）與 $\mathcal{H}$ 成正比，大約爲 $4.7 \times 10^{-5} \mathcal{H} \text{ cm}^{-1}$ 若 $\mathcal{H}$ 的單位爲高斯，後來證實爲

$$\Delta\nu = \frac{e \mathcal{H}}{4\pi mc} \quad (\text{V-10})$$

遠在 Zeeman 之前，Faraday 亦曾索尋磁場對光譜線的影響，可惜其未發現此效應。其失敗的原因，只是其磁場不夠強而已。在下文中我們將瞭解 Zeeman 效應，在原子光譜及電子自旋理論的發展上，皆極爲重要。

2) Zeeman 效應的 Lorentz 理論

Zeeman 效應的發現時，Lorentz 適完成了他的電子理論。上圖所示的觀察結果，Lorentz 的理論，可予以解釋如下。電子在原子中的運動，可以分解爲平行及垂直於磁場 $\mathcal{H}$ 二方向的運動。平行方向的運動，不受磁場的作用力，因此其頻率不會改變。垂直的分量，則受磁力作用，假設電子在原子的有心力場中作圓周運動，其角速度爲 ω ，則達到力學平衡的條件爲：

$$\text{若 } \mathcal{H} = 0, \quad Mr\omega^2 = F(r)$$

$$\text{若 } \mathcal{H} \neq 0 \quad Mr\omega'^2 = F(r) \pm \frac{\mathcal{H} e r \omega'}{c} \quad (\text{V-11})$$

$\pm$ 符號，視圓周運動的方向而定。當將磁場開關時所產生的感應電動勢，其作用乃在圓周切線的方向，故 r 將保持不變。由(11)可得

$$Mr(\omega'^2 - \omega^2) = \pm \mathcal{H} \frac{e}{c} r \omega', \quad e \text{ 之單位爲靜電單位,}$$

或

$$\Delta\nu = \frac{\Delta\omega}{2\pi} = \pm \frac{e \mathcal{H}}{4\pi Mc} \quad (\text{VI-12})$$

此式與實驗結果 (10) 完全吻合，且輻射線的極化性，也證明與實驗結果（如上圖所示）符合。

3) Zeeman 效應的量子論

要按量子論討論 Zeeman 效應，我們要利用 Larmor 的一個定理（此雖非絕對必需，但在討論上比較方便）。此定理謂磁場 $\mathcal{H}$ 對於帶電粒子在有心力場運動的效果，是使此系統繞著磁場的方向以 $\omega = e \mathcal{H} / 2Mc$ 之角速度旋轉。換言之，此帶電粒子在磁場 $\mathcal{H}$ 中，從一個以頻率 $\Omega = e \mathcal{H} / 4\pi Mc$ 繞著 $\mathcal{H}$ 轉動的座標軸的觀點，其運動方程式就和此粒子在沒有磁場時的運動方程式完全相同的。此定理將在本節末證明之。

按此定理，則在磁場中，電子在原子內的能量爲（參看第 (1) 式）。

$$E = V(r) + \frac{M}{2} [\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta (\dot{\phi} + \omega)^2]$$

式中

$$\omega = \frac{e \mathcal{H}}{2Mc} \quad \Omega = \frac{e \mathcal{H}}{4\pi Mc} \quad M = \text{電子及原子核的折合質量。} \quad (\text{VI-13})$$

又 $p_\phi = Mr^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}$ 。由 p_ϕ 之量子化條件可得

$$p_\phi = m \frac{h}{2\pi}$$

如忽略 ω^2 不計，則能階 m 之能量由於 $\mathcal{H}$ 的改變 ΔE ，為

$$\Delta E = p_\phi \omega = m h \frac{e \mathcal{H}}{4\pi M c} = m \mu_x \mathcal{H} = \mu_x (\vec{k} \cdot \vec{\mathcal{H}}) \quad (\text{VI-14})$$

且由能階 m_2 到 m_1 間之躍遷而產生輻射線，其頻率改變為

$$\Delta \nu = \Delta \frac{(E_2 - E_1)}{h} = (m_2 - m_1) \frac{e \mathcal{H}}{4\pi M c} \quad (\text{VI-15})$$

如 $\Delta m = m_2 - m_1 = 0, \pm 1$ ，此結果即與實驗上觀察到的 Zeeman 分裂情形相同。問題是為什麼 Δm 必須為 0, ± 1 以及如何解釋光譜的極化性，此問題將由下一章的 Bohr 的對應原理 (Correspondence principle) 得到解答。此外有所謂“反常” (anomalous) Zeeman 效應，將在乙部第二章 5 節中討論。

Larmor 定理。

一電荷為 e 的質點，在有心電場 $E(r)$ 及沿 Z 方向的磁場 $\mathcal{H}$ 中，其運動方程式為

$$M\ddot{r} = eE(r) + \frac{e}{c} [\dot{r} \times \mathcal{H}]$$

一帶電荷粒子在有心電場 $E(r)$ 中，其在以角速度 ω 轉動（可繞任意軸）的座標系中的運動方程式為

$$M(\ddot{r} + 2[\omega \times \dot{r}] + [\omega \times [\omega \times r]]) = eE(r)$$

Larmor 定理是說，一個均勻磁場 $\mathcal{H}$ 對於帶電粒子在有心電力場運動的效果，是使得此粒子的軌道運動，繞著磁場方向以角速度 $\omega = \frac{e\mathcal{H}}{2Mc}$ 旋進。茲在上式中，取 $\omega = \frac{e\mathcal{H}}{2Mc}$ ，再略去 ω^2 項，則 Larmor 定理，立刻得到證明。

3 氣體的順磁化率隨溫度之變化

設某順磁氣體之永久磁矩爲 μ 。Langevin 曾研究過其磁化率之變化。在此古典理論中，需要計算在磁場方向的磁矩 $\mu \cos \theta$ 分量。由於分子的熱運動，我們必須對所有方向取 $\cos \theta$ 的平均值。分子在磁場 H 中之位能爲

$$E = -(\mu \cdot H) = -\mu H \cos \theta$$

根據 Boltzmann 統計分佈定律 (參讀第十一章 1 節)，在 θ 方向的機率與 $\exp(-\beta E) = \exp(\beta \mu H \cos \theta)$ 成正比， $\beta = 1/kT$ 。若使

$$\xi \equiv \frac{\mu H}{kT}$$

則 $\mu \cos \theta$ 之平均值爲

$$\begin{aligned} \langle \mu \cos \theta \rangle &= \frac{\int_0^\pi \mu \cos \theta e^{\xi \cos \theta} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\xi \cos \theta} \sin \theta d\theta} \\ &= \mu \left(\coth \xi - \frac{1}{\xi} \right) \end{aligned} \quad (\text{V-16})$$

在高溫度之極限情形， $\xi \ll 1$ ，上式成

$$\langle \mu \cos \theta \rangle = \mu \left(\frac{1}{3} \xi + \dots \right) = \frac{\mu^2 H}{3kT} \quad (\text{V-17})$$

由此即可得磁化率 χ 之 Curie 定律

$$\chi = \frac{N \mu^2}{3kT} \quad (\text{V-18})$$

N 爲每克分子之分子數目。

在量子論中，空間量子化使 $\cos \theta$ 之值成不連續的，而係 $\cos \theta = \frac{m}{J}$ 。在此我們先引用了本冊乙部第一，二章的結果，即原子的總角動量為 $\frac{Jh}{2\pi}$ ，在磁場 H 中之能量為

$$-mg\mu_B H = -\frac{m}{J} gJ\mu_B H = -\frac{m}{J} \mu H。$$

(16) 中的積分應該改為一系列的和

$$\langle \mu \cos \theta \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{m=-J}^J \mu \frac{m}{J} e^{m\xi/J} \quad (\text{V-19})$$

$$Z = \sum_{m=-J}^J e^{m\xi/J}, \quad \xi = \frac{\mu H}{kT} = \frac{gJ\mu_B H}{kT}$$

由計算，可得

$$Z = \frac{\sinh \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \xi}{\sinh \frac{\xi}{2J}} \quad (\text{V-20})$$

由 (19) 式之和，可作如上 Z 的直接計算，但亦可以下法求得

$$\begin{aligned} \langle \mu \cos \theta \rangle &= \mu \frac{\partial}{\partial \xi} \ln Z = \mu \left(\frac{J+1}{J} \right) \left(\frac{\mu H}{3kT} \right) \\ &= J(J+1) \frac{(g\mu_B)^2 H}{3kT} \end{aligned} \quad (\text{V-21})$$

此量子論結果與 Langevin 古典結果 (17) 僅差了一個 $\left(\frac{J+1}{J}\right)$ 因子。此因數當 J 很大時，趨近於 1。上述量子論中，我們也引用了 Landé 的 g 因數。請參閱本冊乙部 (I-16) — (I-19)。以上的理論與其更進一步的改正，主要來是自 J. H. Van Vleck 的研究工作。

習題

1. (11) 式中，當有磁場時，電子的角速度由 ω 改變為 ω' ，但其軌道的半徑 r 並不改變。試解釋之。
(此點並非顯而易見的)
2. 試述明如何由 Stern-Gerlach 實驗測量一原子（如鋰）在基態之磁矩。如 1 節中圖形所示，試說明此實驗之理論。
3. 參考 3 節 Langevin 的磁化率理論，試導出氣體的電極化率（electric susceptibility）隨溫度變化的古典理論，假設氣體分子具有永久性電偶極矩。（Debye 的理論）

第七章

對應原理

在原來 Bohr 理論中，光譜線的頻率可由頻率條件 (V-8) 得到，但關於光譜線強度的問題，則未有解答。例如在上一節中，要使得量子論描述 Zeeman 線分裂的現象，必須引進另一附加的條件，即祇有當磁量子數 m 的改變的改變 Δm ，有 0 或 ± 1 之值時，光譜線的強度才不爲零。爲了要得到這種附加條件——所謂選擇定則 (selection rule)——的合理根據，Bohr 提出了所謂對應原理 (correspondence principle)。此原理的主要觀念是認爲，在量子數很大而且它們的改變又很小時之極限下，量子論所得的結果應該趨近於古典理論的結果。此原理對於所有量子物理學的進展皆極具重要性。這裏我們將簡單的討論此原理，並舉幾個實例說明。

在本書第一冊動力學 (乙) 部第四章第 1, 3 兩節中，由正則變換的理論，曾經證明，若從座標與動量 p, q 變換到另外的變數 ω_i, J_i (作用座標)

$$J_i = \oint p_i dq_i, \quad \omega_i = \text{時間 } t \text{ 的線性函數,}$$

使 Hamilton 函數祇是 J 等的函數

$$H(p, q) \rightarrow \bar{H}(J_1, \dots, J_n),$$

則 Hamilton 正則方程式，即簡化為

$$\dot{\omega}_i = \frac{\partial \bar{H}}{\partial J_i} = \text{常數}, \quad \dot{J}_i = -\frac{\partial \bar{H}}{\partial \omega_i} = 0 \quad (\text{VI-1})$$

由此即得

$$J_i = \text{常數}, \quad \omega_i = \nu_i t + \text{常數} \quad (\text{VI-2})$$

上式中 ν_i 為一常數。由第一冊乙部 (VI-44) 式，即可得此動力系統之頻率為

$$\nu_i = \dot{\omega}_i = \frac{\partial \bar{H}}{\partial J_i} \quad (\text{VI-3})$$

Sommerfeld 的量子條件為

$$J_i = n_i h \quad (\text{VI-4})$$

設一個系統之基本頻率為 ν ，則其諧音之頻率為 $\tau\nu$ ， τ 為整數，因此 q 可展開為傅立葉級數 (Fourier series)

$$q = \sum_i c_i e^{2\pi i \tau \nu t}$$

所以由古典力學得來之頻率為

$$\nu_{cl} = \tau\nu = \tau \frac{\partial H}{\partial J} = \frac{\partial H}{\partial \left(\frac{J}{\tau}\right)} \quad (\text{VI-5})$$

在量子論中，其頻率係由 (V-8) 假定為

$$\nu_{qu} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\Delta E}{\Delta \left(\frac{J}{n}\right)} \quad (\text{VI-6})$$

茲比較 ν_{cl} 與 ν_{qu} ，則我們可作下的基本假定：量子論的躍遷的 Δn ，如與古典傅立葉展開中有相當的 $\tau = \Delta n$ 之項，則該躍遷是“選擇定則”所允許的。當 J 很大而 Δn 很小時，使得

$$\nu_{qu} = \Delta n \frac{\Delta E}{\Delta J} \rightarrow \Delta n \frac{\partial E}{\partial J} \quad (\text{VI-7})$$

$$\nu_{el} = \tau \frac{\partial H}{\partial J}$$

故使得 $\nu_{qu} \rightarrow \nu_{el}$ 的結果。先以氫原子為例。由 (N-12)

$$\nu_{qu} = CR \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = CR \frac{(m+n)(m-n)}{n^2 m^2}$$

$$\lim_{\Delta n \ll n} \nu_{qu} = \frac{2CR}{n^3}$$

由古典理論

$$E = \frac{m}{2} [\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2] + V(r) = -\frac{2\pi m e^4}{J^2}$$

因之

$$\nu_{el} = \frac{\partial E}{\partial J} = \frac{4\pi m e^4}{n^3 h^3} = \frac{2CR}{n^3} = \lim_{\Delta n \ll n} \nu_{qu}$$

由此我們得關於 n 的選擇定則: $\Delta n =$ 任意整數。

另一例為 Zeeman 效應的問題。此問題中, 與磁場平行的電子的電矩 (er 徑向量) 分量為 ez , 與 $\mathcal{H}$ 垂直的分量為 ex , ey , 由第六章第 2, 2), 3) 節, 可得

$$ez = er \cos \theta = \frac{1}{2} er (e^{2\pi i \nu t} + e^{-2\pi i \nu t})$$

$$e(x \pm iy) = er \sin \theta e^{\pm i\phi} = er e^{\pm 2\pi i (\nu \pm \sigma) t}.$$

沿縱的方向 (與磁場平行) 觀察到的輻射, 其電場 (或電矩) 為 x, y 方向。由上式, 由於 $\mathcal{H}$ 所產生之頻率的係數為

$$\tau_{\mathcal{H}} = \pm 1$$

按對應原理, 即得

$$\Delta m = \pm 1 \quad (\text{VI-8})$$

此方向之輻射爲圓偏極化。

在橫的觀測方向（與磁場垂直）其 x, y 之電矩分量的輻射，其頻率 Ω 的係數亦爲

$$\tau_x = \pm 1$$

故 $\Delta m = \pm 1 \quad (\text{VI-9})$

輻射偏極化電場向量的方向，與磁場垂直。電子的電矩 z 分量所生的輻射，其偏極化方向與磁場平行，其頻率 Ω 之係數爲

$$\tau_x = 0$$

因此對應原理即要求

$$\Delta m = 0 \quad (\text{VI-10})$$

凡此得到的“選擇法則”，與由實驗觀察結果所需的相符。

習題

1. 一長度爲 100 厘米的單擺，在重力場中作小幅度的振動。如振幅爲 1 厘米，試求在量子論中之振動量子數 n （大約值）。若振幅爲 0.1 厘米，又是如何？
2. 假設在量子論中（參看下文第十章（X-16），線性分子的轉動能量爲（X-16）式。試求 $J+1 \rightarrow J$ 之躍遷頻率，並證明在 J 很大之極限時，此頻率與古典力學中分子轉動之頻率相同。
3. 用對應原理，並由
 - (1) 電子以角速度 ω 圍繞原子核繞轉之古典能量公式，及
 - (2) 經過量子論推演後，所得 $m \rightarrow n$ 躍遷之 Balmer 頻率公式。

$$\nu = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

試導出下面 Rydberg 常數之公式

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}$$

第八章

古典力學對量子論之應用

Planck 所提出的量子條件 (I-22) $E=h\nu$ 係基於現象的分析而來的；愛因斯坦與 Bohr 的量子條件 (II-4) 及 (II-7) 式，乃係假定的性質的。雖然如此，但我們仍可研索這些條件，是否在古典物理學中有更深的意義，甚或有它的依據支持。實際上確是如此的。我們已見量子條件所量子化的量，並非任意的量，而是力學中作用量變數 J ，此 J 在正則轉換與及在外力緩漸變化時，是保持不變的。(本書第一冊動力學乙部第七章)

1 量子化條件與緩漸不變數 (adiabatic invariants)

在 Planck 的量子論的最初形式中，振子之能量僅能有不連續之值

$$E=nh\nu \quad (\text{VI-1})$$

但 Planck 旋即將上式代替以更根本的形式。設考慮一個諧振子之 p, q 相空間，其能量為 E 之運動軌道，見第一冊乙部之 (VI-20) 與 (VI-24) 兩式。此軌道為一橢圓，其面積 $\oint p dq$ 由第一冊乙部之 (VI-22) 可得

$$\oint p dq = \frac{E}{\nu} \quad (\text{VI-2})$$

在 (1) 及 (2) 式間消去 E ，即得

$$\oint p dq = nh \quad (\text{VI-3})$$

因此 Planck 提出諧振動體之相空間量子化的觀念；在相空間內，凡可能的能階，其軌道所含的面積，必須為 h 的整倍數。由於在 p, q 空間內的面積，與作用量的單位相同，因此 h 又稱為作用量子。

在 Bohr 理論的最早形式中，氫原子中的電子運動，是圓形軌道，故簡化為一個一維空間的問題。Bohr 的穩定狀態條件可寫為

$$2\pi m v a_n = n h,$$

$$\text{即} \quad \oint p_\phi d\phi = n h \quad (\text{VI-4})$$

上式中 mv 為電子的動量， a_n 為軌道的半徑， $p_\phi = mva_n$ 為角動量。

這裡，我們暫時擱下如何將 Bohr 的量子條件 (4)，推廣到多維空間系統的問題（參見第一冊乙部第七章），而問 (2) 與 (3) 的作用量變數 J 之量子化，是否有何依據。此問題按 Ehrenfest 的緩漸不變性假定，可得肯定的解答。（參見第一冊乙部第七章 2 節）。

如我們要量子化某一量，則很顯然地，必須要求所被量子化的量，應與所採座標系統無關。作用量變數 J 在正則變換下保持不變，因此滿足此條件。

但此條件並非充足的；此外還須滿足下面的要求，一原子系統在緩慢變化的外界作用下（如外加力場），有些量通常隨著這變化的外來作用而改變，如軌道，能量等。但也有某些量，可能保持不變。設實驗的結果，是某些量的改變不是連續性的，而是跳級式的，如光譜線及 Franck-Hertz 實驗顯示的能階等，則最合情理的，便是在量子化時，只選擇那些在緩慢變化的外界作用下保持不變的量來量子化。這就是所謂 Ehrenfest 的緩漸不變性的假定。

在此要強調的一點，是：這個緩漸不變假定，只是爲了使作用量變數 J 的量子化，顯得合理而已，但並不能構成務必須有量子化的理由。換言之，量子化條件乃係一完全新的假定，不能基于古典物理學的任何論據導得出來的。

2 氫原子

我們以氫原子及正常 Zeeman 效應爲例，來說明 Hamilton 力學在原子物理問題上之應用。我們將用第一冊乙部第七章 3 節中的理論。

一個原子核電荷爲 Ze 之似氫原子，其 Hamilton 函數爲

$$\begin{aligned} H &= \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) - \frac{Ee^2}{r} \\ &= \frac{1}{2\mu} \left[p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\theta^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} p_\phi^2 \right] - \frac{Ze^2}{r} \quad (\text{VII-5}) \end{aligned}$$

上式中

$$p_r = \mu \dot{r}, \quad p_\theta = \mu r^2 \dot{\theta}, \quad p_\phi = \mu r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}$$

ϕ 爲循環座標，故

p_ϕ = 圍繞 Z 軸的恒角動量。

Hamilton-Jacobi 方程式爲

$$\frac{1}{2\mu} \left[\left(\frac{\partial S_0}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial S_0}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} p_\phi^2 \right] - \frac{Ze^2}{r} = E \quad (\text{VI-6})$$

若假設

$$S_0(r, \theta) = S_r(r) + S_\theta(\theta) \quad (\text{VI-7})$$

則 (6) 成爲兩個尋常微分方程式，

$$\left(\frac{dS_\theta}{d\theta} \right)^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} = C^2, \quad (\text{VI-8})$$

$$\left(\frac{dS_r}{dr} \right)^2 + \frac{C^2}{r^2} = 2\mu \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right)$$

上式中 C^2 實爲總角動量的平方，可由下見之。如同 (VI-1)，

(VI-3), (VI-3'), 令 r, ϕ 爲電子在平面運動時之極座標，則有

$$T = p_r \dot{r} + p_\theta \dot{\theta} + p_\phi \dot{\phi} = p_r \dot{r} + p_\phi \dot{\phi},$$

其 Hamilton-Jacobi 方程式爲

$$\frac{1}{2\mu} \left[\left(\frac{\partial S_0}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial S_0}{\partial \phi} \right)^2 \right] - \frac{Ze^2}{r} = E \quad (\text{VI-9})$$

且

$$\frac{\partial S_0}{\partial \phi} = p_\phi = \text{恒角動量}$$

比較 (8) 和 (9)，可得

$$\left(\frac{dS_\theta}{d\theta} \right)^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} = C^2 = \left(\frac{dS_\phi}{d\phi} \right)^2 = p_\phi^2$$

又由

$$p_\theta d\theta = p_\phi d\phi - p_\psi d\psi,$$

可得

$$J_\phi = J_\theta + J_\psi, \quad (\text{VII-10})$$

$$C^2 = p_\phi^2 = \frac{1}{4\pi^2} J_\phi^2 = \frac{1}{4\pi^2} (J_\theta + J_\psi)^2$$

因此由 (8) 式即得

$$J_r = \oint \sqrt{2\mu E + \frac{2\mu Ze^2}{r} - \frac{(J_\theta + J_\psi)^2}{4\pi^2 r^2}} dr \quad (\text{VII-11})$$

此處積分係由 $r_{\min}$ 到 $r_{\max}$ ，然後再回到 $r_{\min}$ 。○ $r_{\min}$ 與 $r_{\max}$ 爲下式之二根

$$2\mu E + \frac{2\mu Ze^2}{r} - \frac{(J_\theta + J_\psi)^2}{4\pi^2 r^2} = 0$$

$$J_r = -(J_\theta + J_\psi) + \pi Ze^2 \sqrt{\frac{2\mu}{-E}} \quad (\text{VII-12})$$

由此可得

$$E = -\frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{(J_r + J_\theta + J_\psi)^2} \quad (\text{VII-13})$$

及

$$\nu_r = \frac{\partial E}{\partial J_r} = \nu_\theta = \frac{\partial E}{\partial J_\theta} = \nu_\psi = \frac{\partial E}{\partial J_\psi} \quad (\text{VII-14})$$

由於此三個頻率皆相等。故此爲一簡併系統。

到此爲止，我們尚未引用量子論。玆用 Sommerfeld 的條件 (4)，即

$$J_r = n_r h, \quad J_\theta = n_\theta h, \quad J_\psi = n_\psi h, \quad (\text{VII-15})$$

則由 (13) 即可得 Bohr 公式

$$E = -\frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{h^2 n^2} \quad (\text{VI-16})$$

此處

$$n = n_r + n_\theta + n_\phi \quad (\text{VI-17})$$

3 Zeeman 效應

由古典力學中可知，一電荷為 e 之質點，其運動方程式係 Lagrange 方程式，其 Lagrangian 函數為

$$L = T - e\phi + \frac{e}{c}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{v}) \quad (\text{VI-18})$$

上式中， v 為質點之速度， ϕ 為純量場勢， A 為向量場勢。

Lagrange 方程式可證明係與 Hamilton 原理是等義的。

$$\delta S = \delta \int \left[T - e\phi + \frac{e}{c}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{v}) \right] dt = 0 \quad (\text{VI-19})$$

因為磁場並不增加任何能量，故總能量 E 為一恒數

$$E = e\phi + T \quad (\text{VI-20})$$

及

$$S = \int \left[2T + \frac{e}{c}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{v}) \right] dt - Et \equiv S_0 - Et, \quad (\text{VI-21})$$

此處 S_0 為特性函數（參閱第一冊乙部 (V-18), (V-20), (V-21) 式）。若將 $(\mathbf{A} \cdot \mathbf{v})$ 寫為

$$(\mathbf{A} \cdot \mathbf{v}) = \sum_{k=1}^3 A_k \dot{q}_k, \quad (\text{VI-22})$$

且定義

$$p_k = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} \quad (\text{VII-23})$$

則可得

$$S_0 = \int \sum_k \left(p_k + \frac{e}{c} A_k \right) dq_k \quad (\text{VII-24})$$

由第一冊乙部 (VII-15) 式可知，作用量變數 J_k 之定義為 S_0 的週期模數：

$$J_k = \oint \left(p_k + \frac{e}{c} A_k \right) dq_k \quad (\text{VII-25})$$

因此，由此可知 q_k 的共軛動量並不是如 (23) 式所定義之 p_k ，而是

$$P_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} = p_k + \frac{e}{c} A_k \quad (\text{VII-26})$$

假設在 Z 軸方向有一外加均勻磁場 $\mathcal{H}$ ，相當於向量場勢

$$A_x = -\frac{1}{2}y\mathcal{H}, \quad A_y = \frac{1}{2}x\mathcal{H}, \quad A_z = 0 \quad (\text{VII-27})$$

則

$$(A \cdot v) = \frac{\mathcal{H}}{2}(x\dot{y} - y\dot{x}) = \frac{1}{2}\mathcal{H}r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi} \quad (\text{VII-28})$$

此處 r, θ, ϕ 為一靜止座標系統的球座標。由 (27) 可得

$$A_r = A_\theta = 0, \quad A_\phi = \frac{1}{2}\mathcal{H}r^2 \sin^2 \theta$$

因動能量為

$$T = \frac{\mu}{2} [\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2],$$

故

$$p_\phi = \frac{\partial T}{\partial \dot{\phi}} = \mu r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi} \quad (\text{VII-29})$$

及

$$P_\phi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = p_\phi + \frac{e}{c} A_\phi = \mu r^2 \sin^2 \theta \left(\dot{\phi} - \frac{e \mathcal{H}}{2\mu c} \right) \quad (\text{VII-30})$$

上式的最後一步，我們將 e 代以 $-e$ 。因其為電子電荷為 $-e$ 。

由 (VI-13) 式， $\frac{e \mathcal{H}}{2\mu c} = \omega_L$ 為 Larmor 旋進的角速度。若在另一以角速度 ω_L 旋進的座標系統中的方位角 (azimuth) 為 ϕ ，即

$$\dot{\phi} = \dot{\phi} + \omega_L, \quad p_\phi = P_\phi, \quad (\text{VII-31})$$

則由 (30) 式可知，可量子化的作用量變數 (25) 為

$$J_\phi = \oint p_\phi d\phi = 2\pi p_\phi = m h \quad (\text{VII-32})$$

此 J_ϕ 乃係指對旋進的座標系統之作用量變數。

欲得 Zeeman 效應躍遷之頻率，Hamilton 函數為

$$\begin{aligned} H &= V(r) + \frac{\mu}{2} [\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta (\dot{\phi} + \omega_L)^2] \\ &= V(r) + \frac{\mu}{2} [\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2] + p_\phi \omega_L + 0(\omega_L^2) \quad (\text{VII-33}) \end{aligned}$$

按量子論，兩能階 E_1 和 E_2 間之躍遷頻率，係由下關係式決定：

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (\text{VII-34})$$

按 (33) 及 (32) 式，即得由於磁場所產生之頻率的改變為

$$h\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} (m_2 - m_1) \omega_L = \Delta m \frac{e \mathcal{H}}{4\pi \mu c} \quad (\text{VII-35})$$

由上式可見，如 $\Delta m = 0, \pm 1$ ，此結果與 Lorentz 解釋 Zeeman 效應之古典理論結果完全相同。至於 $\Delta m = 0, \pm 1$ ，則已由對應

原理見之。若原子之電矩爲 er ，其分量則爲

$$ez = er \cos \theta = \frac{1}{2} e \cdot r (e^{2\pi i \nu t} + e^{-2\pi i \nu t}) \quad (\text{VI-36})$$

$$e(x \pm iy) = er \sin \theta e^{\pm i\psi} = er \sin \theta e^{\pm 2\pi i (\nu \pm \Omega)t}$$

上式中 θ 爲 (VI-13) 式中之 Larmor 旋進頻率 $\Omega = \frac{\omega_L}{2\pi} = \frac{e \mathcal{H}}{4\pi \mu c}$ 如在縱方向 (即沿 $\mathcal{H}$ 之方向) 觀察, 則只出現 $\vec{er}$ 的 x, y 分量, 頻率 Ω 的係數爲

$$\tau_x = \pm 1 \quad (\text{VI-37})$$

根據第七章的對應原理, 只有

$$\Delta m = \pm 1 \quad (\text{VI-38})$$

之量子躍遷出現。在這情形下所看到的輻射, 爲圓偏極化。若在橫方向 (即垂直於 $\mathcal{H}$ 之方向) 觀察, 則 Ω 之係數 τ 爲

$$\text{全分量: } \tau = 0, \quad \text{相當於 } \Delta m = 0$$

$$x, y \text{ 分量: } \tau = \pm 1, \quad \text{相當於 } \Delta m = \pm 1$$

此時, 若 $\Delta m = 0$, 則輻射乃係線性偏極化, 其電場乃係與磁場平行的方向。若 $\Delta m = \pm 1$, 則輻射係線性偏極化, 而其電場則與磁場垂直。此結果與實驗結果完全相符。

第九章

愛因斯坦的躍遷理論

Bohr 的氫原子理論，有兩個基本假定，一個定義了穩定狀態，一個決定了兩個不同能態間的躍遷所產生之光譜線的頻率。但此理論對於能態間的躍遷問題，則無任何說明。1917年，愛因斯坦發表了一篇關於一個系統的不同能態間的躍遷機率的極其基本重要性的論文。

1 躍遷係數

考慮一原子（或任何系統）之二能階，其能量值為 $E_2 > E_1$ 。設在能階 E_2 的原子之數目為 N_2 ，在 E_1 之數為 N_1 ，光子的能量為

$$\epsilon = E_2 - E_1$$

設具有此能量的光子的平均數目為 $\bar{n}$ 。

在能階 E_1 之原子，吸收了光量子 ϵ 後，會躍遷至能階 E_2 。設每秒鐘內作此躍遷的原子數目為 $b_{12} N_1 \bar{n}$ 。反之，能階 E_2 的原子，會自發的（spontaneous）躍遷至 E_1 ，這種躍遷，是和原子的是否在一個輻射場中無關的，設每秒鐘內作此種躍遷的原子

數目爲 $A_{21}N_2$ 。愛因斯坦更作一假設，謂在 E_2 態的原子，如在輻射場中（有能量爲 $E_2 - E_1$ 的光子的），更有另一由 E_2 到 E_1 躍遷的可能，稱爲“受激放射躍遷”（stimulated emission transition）。使 $b_{21}N_2\bar{n}$ 爲每秒鐘由 E_2 到 E_1 的原子的數目。平衡狀態的條件乃爲

$$A_{21}N_2 + b_{21}N_2\bar{n} = b_{12}N_1\bar{n} \quad (\text{K-1})$$

由 Planck 公式 (II-3)

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1}, \quad \beta = 1/kT$$

可得

$$(1 + \bar{n})e^{-\beta\epsilon} = \bar{n},$$

按 Boltzmann 分配定律

$$N_2 = N_1 e^{-\beta\epsilon},$$

即得

$$N_2 + \bar{n}N_2 = \bar{n}N_1$$

以此式與 (1) 比較，即得下列三種躍遷係數間的關係

$$A_{21} = b_{21} = b_{12} \quad (\text{K-3})$$

愛因斯坦的“受激放射”似是一個新的觀念。但下一節裡我們將見，如接受了對應原理的觀念，則由輻射的古典理論，亦可得到此種“受激放射”。

下面我們將從不同的觀點來看愛因斯坦的理論。設 $\phi, d\nu$ 爲輻射與原子在平衡狀態時，其頻率介於 ν 和 $\nu + d\nu$ 之間的輻射能量密度，則在此平衡狀態時可得下式

$$A_{21} N_2 + B_{21} N_2 \phi_\nu = B_{12} N_1 \phi_\nu$$

B_{21} 與 B_{12} 分別為“受激放射”與“受激吸收”係數。按 Boltzmann 分配定律

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\beta \epsilon}$$

g_2 與 g_1 為能階 E_2 及 E_1 之權重，即可得

$$\phi_\nu = \frac{A_{21} g_2 e^{-\beta h \nu}}{B_{12} g_1 - B_{21} g_2 e^{-\beta h \nu}} \quad (\text{K-5})$$

但 ϕ_ν 必須滿足下列之條件：當 $T \rightarrow \infty$ 時， $\phi_\nu \rightarrow \infty$ ，而且當 λT 很大時， ϕ_ν 須接近 Rayleigh-Jeans 公式 $\frac{8\pi kT \nu^2}{c^3}$ (如(I-14)式)。用此二條件，可得

$$B_{12} g_1 = B_{21} g_2 \quad (\text{K-6})$$

及

$$A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21} \quad (\text{K-7})$$

由上面三式，很容易可得到

$$\phi_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\beta h \nu} - 1} \quad (\text{K-8})$$

此即 Planck 公式 (I-24)。

2 受激（或誘發）放射

按上面的愛因斯坦理論，(4) 式中必須有一項代表着誘發放射的 B_{21} 項，才能導出 Planck 公式。現在我們要證明，如應用量子論中之對應原理的精神，則以上的結果，實也包含於輻射的

古典理論中。

爲了簡單起見，我們考慮一振動偶極 (oscillating dipole) ex ，此偶極乃由束縛於一諧振位中心之電子形成

$$ex = e a \cos(2\pi\nu t + d)$$

距離此偶極 r 處之電場與磁場爲

$$|E| = |H| = \frac{1}{c^2 r} |e\ddot{x}| \sin \theta$$

θ 爲 r 與 x 間之交角。此偶極的放射能量率 $I(r)$ ，可由 Poynting 向量 G 圍繞偶極之圓球表面 S 的面積分求得

$$\begin{aligned} I(t) &= \frac{c}{4\pi} \iint_S \left[\frac{1}{c^2 r} |e\ddot{x}| \sin \theta \right]^2 r^2 \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \frac{2e^2}{3c^3} (2\pi\nu)^4 x^2 \end{aligned} \quad (\text{K-9})$$

平均放射能量率爲

$$I = \frac{e^2 (2\pi\nu)^4}{3c^3} a^2 \quad (\text{K-10})$$

按古典力學，一諧振子的能量爲

$$\begin{aligned} E_e &= \nu \int_0^{1/\nu} \left[\frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} m (2\pi\nu)^2 x^2 \right] dt \\ &= 2\pi^2 m \nu^2 a^2 \end{aligned} \quad (\text{K-11})$$

按量子論，一諧振子之能量爲 (參見 (VII-1) 式)

$$E_q = nh\nu$$

根據對應原理，當量子數 n 在很大的極限時， E_q 應該趨近 E_e ，

因此我們可得下面有關振幅 a 與 n 之關係式

$$2\pi^2 m \nu^2 a^2 = nh\nu \quad (\text{K-12})$$

又由對應原理可知，根據愛因斯坦理論所得之能量放射率，應趨近上述之古典值 I ，故

$$A_{n, n-1} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^3}{3mc^3} n \quad (\text{K-13})$$

由 (6) 及 (7)，在非簡併狀態下，可得

$$B_{n-1, n} = B_{n, n-1} = \frac{\pi e^2}{3m h \nu} n \quad (\text{K-14})$$

因此，根據愛因斯坦理論 (4)，可知一振動體由 $(n-1)$ 躍遷至 n ，(頻率 $\nu = (E_n - E_{n-1})/h$)，從能量密度為 ϕ_ν 之輻射線場所吸收之能量率為

$$B_{n-1, n} \phi_\nu = \frac{\pi e^2}{3m h \nu} n \phi_\nu \quad (\text{K-15})$$

而古典理論中，一頻率為 ν 之振子，從能量密度為 ϕ_ν 之輻射線場所吸收之能量率為(參見 M. Born, Atomic Physics, Appendix XXXIV),

$$\frac{\pi e^2}{3m h \nu} \phi_\nu \quad (\text{K-16})$$

此式與 (15) 之結果並不相同。但如在導致 (15) 過程中加入了誘發放射，此差異即消失了。由 $n-1$ 到 n 之吸收躍遷與 $n-1$ 到 $n-2$ 之誘發放射的淨吸收率為

$$B_{n-1, n} \phi_\nu - B_{n-1, n-2} \phi_\nu = [n - (n-1)] \frac{\pi e^2}{3m h \nu} \phi_\nu \quad (\text{K-17})$$

但此即與古典理論之結果 (16) 完全相符。故我們可以說，古典理論實暗示了誘發放射之存在。此誘發放射代表了從振動體反饋 (feedback) 至輻射線場之能量，其反饋率與振動體的能量和輻

射場的能量密度成正比。

在結束本節及用量子力學處理本問題之前，我們要指出數點如下。愛因斯坦理論只得到了 (6) 與 (7) 兩關係式，但對於 A_{21} , B_{21} 和 B_{12} 等個別係數，則並無更進一步之理論。由量子論加上對應原理，我們可得知 A_{21} ，再經由 (6) 和 (7)，即可得 B_{21} 與 B_{12} 。在量子力學中，一個系統在外來電磁場中由微擾理論可計算係數 B ，而不能得 A 。 A 係數祇可由 (7) 式獲得之。在量子力學中，由電矩之矩陣素 (matrix element) 的特性，可以得到 (6) 式的 $B_{21}=B_{12}$ 。係數 A 的基本理論，則有賴 Dirac 的輻射的量子論了。

3 內稟的機率 (Inherent probability)

茲試對係數 A 的意義，作較深的探討，在非穩定狀態時， N_2 的改變率，由 (1) 可得知為

$$\begin{aligned} -\frac{dN_2}{dt} &= A N_2 + b_{21} \bar{n} N_2 - b_{12} \bar{n} N_1 \\ &= A [\bar{n}(N_2 - N_1) + N_2] \end{aligned}$$

如無輻射場，則 $\bar{n}=0$ ，故

$$-\frac{dN_2}{dt} = A N_2 \quad (\text{K-18})$$

此式所表達的，即上節愛因斯坦理論中所意含的假定，即自發躍遷，係為一純粹的機率所控制的。我們宜注意的是上式與 Rutherford 和 Soddy 之輻射性原子衰變定律，完全相同。上衰變率

(18) 已證實與原子核及基本粒子的衰變結果符合。以後在量子力學中，我們將瞭解此種內稟 (Intrinsic) 機率的觀念，乃量子力學整個結構之基礎之一。

4 邁射 (maser) 與雷射 (laser) 的理論

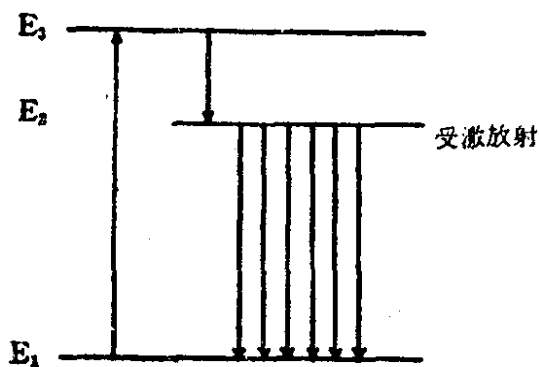
1917年愛因斯坦所提出的激發放射觀念，後來導致了意想不到的應用，即為邁射與雷射（此兩字的英文名，實係由 micro-wave (light) ampliciation by stimulated emission of radiation 數字的首個字母所成）。

邁射與雷射的裝置可以產生非常強烈的同調 (coherent) 和單色光線，因此在研究上與工業上成為極有力之工具。邁射首先是由哥倫比亞大學的 Charles H. Townes 於 1950年代所想出來的概念。下文對邁射（或雷射）之作用，作一簡單之說明。

茲考慮一個原子或分子系統。由其無窮多個能階中，取三個能階 $E_3 > E_2 > E_1$ ，而有下列之性質的：此系統可由下列方法從 E_1 激發到 E_3 ，(1) 由非常強烈的光源（如閃光燈），吸收頻率為 $\nu = (E_3 - E_1)/h$ 之輻射線。(2)，利用與另一種氣體原子或分子之碰撞，此原子與分子乃處於介穩 (metastable) 的激發狀態。經碰撞後，即可將其激發能 W 轉至我們所考慮之原子系統。碰撞中剩餘之能量 $\Delta E = W - (E_3 - E_1)$ ，可以變為碰撞粒子的動能，也可在碰撞時傳給一個第三者。剩餘能量 ΔE 越小，則能量轉換的效率越大。被激起至 E_3 之能階的系統，可能由於自然輻射放射

躍遷回 E_1 階或至 E_2 階，或者由於另一能量轉換為 $E_2 - E_1$ 之碰撞，使得此系統回到原來的能階 E_1 ，或轉至 E_2 。如能階 E_2 係一個介穩狀態，（即由 E_2 到 E_1 或任何低於 E_2 之能階的自發躍遷機率極小），則此系統將在 E_2 階作很長一段時間（可能 10^{-3} 秒）的停留，此種把原子由 E_1 激發至 E_2 之過程，稱為“起能”（pumping）。如上述之激發過程或起能（或其他一系列之步驟），一再的重複之，則處於 E_2 階的原子，越積越多，終於導致了在 E_2 的原子數目，遠大於在 E_1 之數目。^{*} 現在如一個頻率為 $\nu_{21} = (E_2 - E_1)/h$ 之光子，射落此系統上，則由某一個原子的誘發或受激放射，可以激發其他的原子而放出 ν_{21} 。因此，幾個光子，便可使由 E_2 到 E_1 之躍遷大量發生。

上述之程序，其重要性不只是可以產生極強烈的單色光線（如上述之頻率 ν_{21} ），且還使得由整個系統（原子或分子）放出來的輻射都具有同調性，此種同調性之發生，當然是因為誘發放射與入射之輻射是同相的緣故。這種同調性，有一項很重要的結果。即輻射可以一束光線般進行很遠而不會散開，這樣使一束（原已是極強烈的）平行光線聚中幾乎於一點。這種情形與一般光源是



(K-19)

完全不同的，一般光源的每一個原子或分子所放出之輻射，都是獨立的，而且是向所有方向放射出，其相位也完全不同。

* 根據 Boltzmann 分配定律，此二能階的原子數之比為 $N_2 : N_1$, $\exp\left(-\frac{E_2-E_1}{kT}\right)$ 。如 $N_2 > N_1$ ，則此分配，相當於一“負溫度”。

第十章

分子的振動—轉動光譜

讓我們從最簡單的分子開始，即氫分子 H_2 ，由二個原子核（質子）和二個電子組成。此二個原子核由於 Coulomb 力而彼此排斥，二個電子之間亦如此。但每一個電子都為二個原子核所吸引，當二個原子核間的距離 R 既不很大又不很小時（實際上 $R=0.74\text{\AA}$ ），則此系統具有一穩定狀態，當距離 R 為一定值時，此系統之總能量為 $E(R)$ 。 $E(R)$ 為 R 的函數。因為原子核的質量比電子的質量大約1840倍，故可以說在任何時刻，電子是繞著原子核的某一瞬時位置而運動的。兩個原子核本身則在其平衡位置振動著。此平衡位置為 $R_e=0.7395\text{\AA}$ 。此時 $E(R)$ 為最小值。

電子的運動和原子核的振動之外，分子尚有轉動及整體分子在空間的平移。故分子的動能，可視為下列諸項之和：

$$T = \text{質心的平移動能 } (T_m) + \text{相對於分子質心的} \\ \text{電子運動之動能 } (T_e) + \text{原子核相對運動 (} \\ \text{振動) 之動能 } (T_v) + \text{原子核轉動動能 } (T_r)$$

由二個較重的原子組成的分子，如氧，則情形較為複雜，因為每一個原子的一些電子（填滿殼層中的電子，參見乙部第五章）為其原子核緊緊的束縛著。下列之公式，能量分開為幾項之

和，祇係近似的公式。

$$E = E_{\text{cm}} + E_e + E_v + E_r \quad (\text{X-1})$$

E_e 爲電子的能量（動能和位能）， E_v 爲分子的振動能（動能 T_v 和位能 $V(R)$ ）。這裡特別強調這是近似性質的原因，是因為在上式中，我們忽略了各種運動之間的一些耦合（coupling），才能將各種能量分開。例如，談到某一個“不轉動的分子”的振動能，我們忽略了轉動的離心力，對於平衡距離 R_e 的拉長效應（stretching effect）。同樣，如談及一個“不振動的分子”的轉動能時，我們便忽略了由於振動，使分子的慣性矩所產生的變化。這些耦合影響，一般說來都很小的。因此（1）式仍可看作很好的第一階近似式。在量子力學中，一個分子的精確而嚴格的處理，至少在理論上是可行的。下文中我們將說明，在量子論中如何處理振動與轉動的運動。

1 雙原分子的振動

雙原分子中，其二原子的“折合質量”爲 μ ，二原子間平衡狀態的距離爲 R_e ，二原子間距 R 由 R_e 之細微改變爲 r 。（即 $r = R - R_e$ ，而 $r/R_e \ll 1$ ）。又設其位能 $V(R)$ 可對 R_e 展開爲

$$V(R) - V(R_e) = \left(\frac{dV}{dr} \right)_e r + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dr^2} \right)_e r^2 + \dots \quad (\text{X-2})$$

根據假設， R_e 爲平衡距離，即 $V(R)$ 在 R_e 值處有一極小值，故對於小幅振動，相對於平衡狀態的位能爲

$$V(r) = \frac{1}{2} kr^2, \quad k = \text{正常數}, \quad (\text{X-3})$$

此振動爲一諧振子之運動，在第八章中 (Ⅷ-2), (Ⅷ-3) 式中已討論之，其能量爲

$$E_v = nh\nu_0 \quad (\text{X-4})$$

由本書第一冊甲部 (Ⅶ-21) 式，可得

$$\mu(2\pi\nu_0)^2 = k \quad (\text{X-5})$$

2 線性分子的轉動

設 p_ϕ 爲線性分子的角動量， I 爲其慣性矩，(Ⅶ-3) 之量子化條件爲

$$\int_0^{2\pi} p_\phi d\phi = Jh, \quad J = 1, 2, 3, \dots$$

由此可得

$$p_\phi = J \frac{h}{2\pi}$$

能量爲

$$E_r = \frac{1}{2I} p_\phi^2 = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J^2 \quad (\text{X-6})$$

3 異極分子 (heteropolar molecule) 的振動— 轉動光譜

欲從理論上推演出由於振動與轉動能階同時改變的光譜，我

們由 Bohr 的假定可得

$$\begin{aligned} h\nu &= (E_v + E_r)_{n', J'} - (E_v + E_r)_{n, J} \\ &= \Delta n h \nu_0 + (J'^2 - J^2) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \end{aligned} \quad (\text{X-7})$$

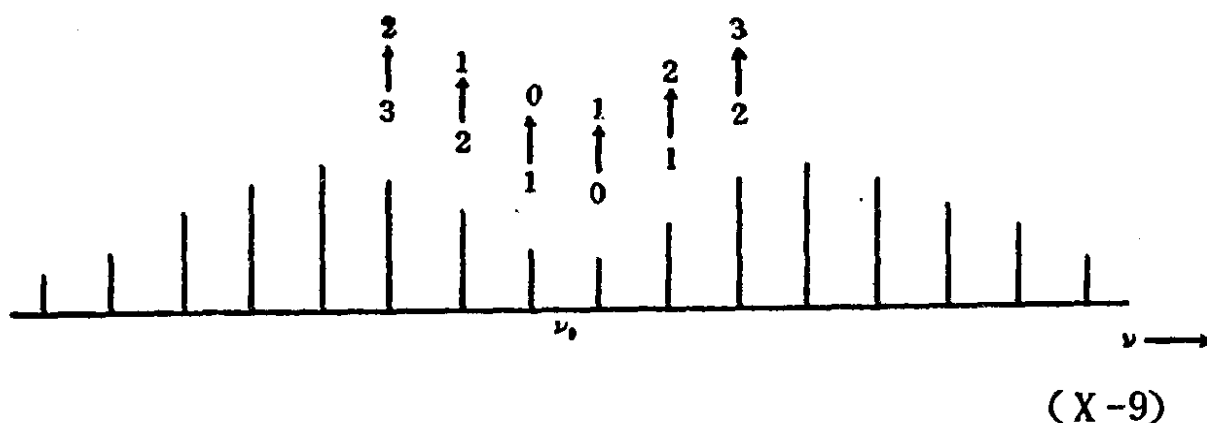
對於異極分子而言，其電矩是隨著振動和轉動改變的。由對應原理，在第七章中，我們得到選擇定則為

$$\begin{aligned} \Delta n &= \pm 1; \\ \Delta J &= \pm 1. \end{aligned} \quad (\text{X-8})$$

茲論吸收光譜。若初態（較低能量）為 $n=0$, $J=J$, 終態（較高能量）為 $n=1$, $J=\begin{cases} J+1 \\ J-1 \end{cases}$ 。則吸收光譜線的頻率為

$$\nu = \nu_0 + \left(\pm J + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{4\pi I^2}, \quad J = \begin{cases} 0, 1, 2, \dots \\ 1, 2, 3, \dots \end{cases}$$

此“頻率帶” (band) 之結構如下圖所示



分子的振動—轉動光譜線，通常是位於紅外線的区域。在鑑別力低和色散力較差的光譜儀情況下，上圖的光譜線就呈現一個連續的光帶狀。此種振動—轉動光譜線高鑑別力之研究，是首由 Michigan 大學的 H.M. Randall 的實驗室中進行的。1919 年，

他的學生 Imes 將雙原分子 HCl 的光譜分析為轉動的譜線。觀察所得的為一系列等距離的譜線（對頻率而言），由一中心分為二支，此中心之頻率 ν_0 ，為僅有振動躍遷時之頻率 ν_0 ，如下圖所示：



(X-10)

我們務必注意的是，在中心處有一間隙，此與由理論所得 (9) 圖的結構不同。這個差異，雖似是細節，但仍是量子論所遭到的困難之一。在量子力學中，我們將證明 (6) 式的轉動能量中的 J^2 ，應改為 $J(J+1)$ ，故 (7) 式的頻率為

$$\nu = \nu_0 + \left(\begin{matrix} J+1 \\ -J \end{matrix} \right) \frac{h}{4\pi^2 I}, \quad J = \begin{cases} 0, 1, 2, 3, \dots \\ 1, 2, 3, 4, \dots \end{cases} \quad (\text{X-11})$$

此公式即與 (X-10) 的觀察結構吻合。

在上二圖中，（左，右）每一個分支都顯示在某一 J 值時，其強度有極大值。此極大值是由於兩種控制著強度的因素而來的。其一係由于初態 J 的分子數目的 Boltzmann 分配。另一因素，係因

$J \rightarrow J \pm 1$ 的躍遷機率，是 J 的函數。此點可以量子力學方法計算之。

4 多原分子

對於多原分子，我們仍然可以作如 (2) 式的近似法公式。其電子運動部份必須用量子力學的方法來處理。而振動部份，即一系統質點之簡正振動 (normal vibration)。主要是〔像古典力學中的〕小幅振動 (亦即諧振動) 的問題，與古典力學中所討論的相同，只需在“量子化”階段引入量子條件即可。設原子在它們的平衡位置所作的小位移，以廣義坐標 $q_1, \dots, q_n$ 表之，又設位能可以對其平衡狀態展開為級數，則由諧振動近似法，可得

$$2V(q_1, \dots, q_n) = \sum_{i,j} b_{ij} q_i q_j \quad (\text{X-12})$$

和

$$2T = \sum_{i,j} a_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j \quad (\text{X-13})$$

上式中， b_{ij} 為常數 (與 q_i 無關)，只與 q 位移時的恢復力有關

a_{ij} 等常數包含了原子的質量和它們的平衡距離。由小幅振動的古典力學可得 N 個簡正頻率 $\nu_1, \dots, \nu_N$ 。這些頻率乃下列之行列方程式的根：

$$|a_{ij} \lambda - b_{ij}| = 0, \quad \lambda_i = (2\pi \nu_i)^2, \quad i=1, \dots, N \quad (\text{X-14})$$

將量子條件應用於每一個簡正振動，即得

$$E_{n_i} = n_i h \nu_i, \quad n_i = 0, 1, 2, \dots$$

故一般情形下，即可得

$$E_0 = \sum_{i=1}^N n_i h \nu_i \quad (\text{X-15})$$

請注意，這裡在量子論中，仍不能獲得所謂“零點能量” $\frac{1}{2} h \nu_i$ 。

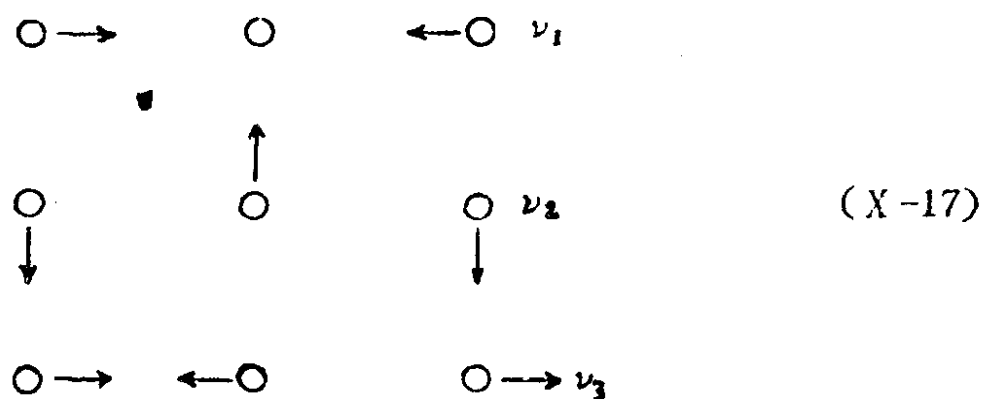
多原子分子的轉動問題，有如古典力學裡的非對稱陀螺問題，是非常複雜的。古典力學中有關陀螺的問題，只有在某些情

況時可得解，如 Euler 陀螺，Lagrange 陀螺，與 Kovaleskaya 陀螺等。（所謂“解”，是指用解析函數來表轉動角與時間 t 的關係，包括了 t 的複變數的函數）。對分子而言，因為我們只討論自由轉動（無力場的），問題就稍為簡單一些。但在量子力學中，仍是只有對稱陀螺才能得到準確的解答（線形轉動體為其特殊情形）。到目前為止，非對稱陀螺只能用近似的方法計算之。因此，不管是理論上的計算或是實驗上的觀察，對於“簡單”如 H_2O 的分子，其轉動光譜仍然是極其複雜的問題。這裡，我們對此問題不擬再作更深的討論。

振動躍遷的選擇定規仍然是

$$\Delta n_i = \pm 1 \quad (X-16)$$

但是某一簡正振動 i ，祇有當分子在此振動時，其電矩發生改變，始能出現於放射或吸收光譜中（在此情形下，該振動稱為“活躍”的）。如 CH_4 （碳原子在中心的有規則四面體）分子的對稱（或所謂“呼吸”式）振動，無電矩的改變（實際上，其電矩為零），故此個振動，在吸收與放射時為“不活躍”的，一分子的振動光譜係由其對稱性質與振動方式而決定的。例如，線性對稱分



子 CO_2 ，有 4 個簡正振動，如上圖所示。

其中 ν_2 爲 (14) 式的重根（即雙重簡併的振動）。 ν_1 式係不活躍。 ν_2 和 ν_3 使電（偶）矩發生變化，故係活躍的。因此我們可從分子的振動光譜（如紅外線的吸收光譜，與 Raman 散射光譜，雖則後者的選擇定則與放射和吸收過程不同），獲得關於分子的對稱性及結構性質。

我們回憶第三章第 4 節所討論 Born 與 von Kármán 的固體比熱理論時，一個有 N^3 個原子的晶格之小幅振動（其位能爲 (III-8)，週期條件爲 (III-11)），具有 $3N^3$ 個頻率的光譜，如 (III-14) 所示。現在我們可以看出來該處的理論與現在的 (12)，(14) 所述分子的振動理論，大致相同。事實上，如只考慮振動，則一個晶格可以看作一巨觀的分子。此項觀察，雖甚明顯，但仍值得注意，因爲它提醒我們，晶體的振動，即聲子（phonon），就如分子的簡正振動一樣，同爲包括所有原子的整體運動，（即使這些原子在某一個振動方式中的振幅和相位都不同，且在不同振動方式中，當然也不同）。

習題

1. 某一對稱，線性的三原子分子 $m-M-m$ (CO_2 與 CS_2 皆為此種分子)，設 $\delta r_1, \delta r_2$ 為二矩 $m-M$ 間的小改變 (即 $\delta r_1, \delta r_2 \ll r$, r 為 $m-M$ 間的平衡距離)， $\delta \theta$ 為 $m-M-m$ 線上在 M 處彎折的小角度，設小幅振動的位能 V 為

$$2V = k(\delta r_1)^2 + k(\delta r_2)^2 + 2k_1 \delta r_1 \delta r_2 + k_2 (r \delta \theta)^2.$$

試證簡正振動之頻率滿足下式

$$(2\pi \nu_1)^2 + (2\pi \nu_3)^2 = \frac{2(M+m)}{mM} k - \frac{2}{M} k_1$$

$$(2\pi \nu_1)^2 (2\pi \nu_3)^2 = \frac{M+2m}{m^2 M} (k^2 - k_1^2)$$

$$(2\pi \nu_2)^2 = \frac{2(M+2m)}{mM} k_2$$

2. 已知

$k=15.9, \quad k_1=1.06, \quad k_2=0.58,$ 皆以 10^5 dynes/cm 為單位。

$$r = 1.15 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$M=12, \quad m=16,$ 以 1.66×10^{-24} 克為單位

試算出

(a) 轉動常數 $\frac{h}{4\pi^2 I}$ 和 $J+1 \rightarrow J$ 之轉動躍遷的頻率

(b) 上第一題中的頻率 ν_1, ν_2, ν_3 .

第十一章

Boltzmann, Bose-Einstein 與 Fermi-Dirac

統計：在量子論的應用

在第一章 3 節中，我們曾經很簡短的討論過應用 Boltzmann 分佈導出 Wien 定律，此定律只在光譜的短波長區域內與實驗結果相符。Boltzmann 分佈實為 Boltzmann 統計的結果。黑體輻射光譜分佈的問題，固然已由 Planck 的量子論“解決”了，但為什麼 Boltzmann 統計不能應用於這個輻射問題，仍是一個未了解清楚之點。尤其是 Boltzmann 統計對於其他問題，一般說來都是甚成功的。這個疑團到 1924 年才得到澄清。那年 S. N. Bose 對光子創立了另一種新的統計，而得到了 Planck 定律。Einstein 立即將此種新觀念推廣到氣體，因此結果稱為 Bose-Einstein 統計。

在第三章，我們討論固體的比熱時，又遇到了古典統計物理的另一難題，就是古典統計不能解釋為什麼在常溫或較高溫度時，金屬的“自由”電子對其比熱很明顯的完全無貢獻。此疑問到 1927—8 年才得到解答。這是基於 1926 年 Fermi 和 Dirac 二人各別的創立了另一種新的統計觀念。此種 Fermi-Dirac 統計可

以應用於那些遵守 Pauli 排斥（或不相容）原理（參見本冊乙部第五章）和有 $\frac{1}{2}$ 奇整數的自旋（即 $\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi}$, $n=0, 1, 2, \dots$ ，有關自旋角動量，請閱讀本冊乙部第二章）的質點。Bose-Einstein 統計，則應用於自旋為整數的質點。（在此，我們認為上述的二點，是由經驗獲得的結果。）

雖則這些新統計的較深入的研究，需要利用量子力學中多質點系統的波函數對稱性質的觀念，（關於自旋與統計關係的問題，更是深奧！）在這裡我們想試着對這些統計，作一初步的導論，俾對上一段所述的問題，得一較完整的瞭解。Bose 的觀念，畢竟是起源於有關光子的量子論，它是誕生於量子力學之前的，所以我們不必等到量子力學才討論 Bose 的基本觀點。

爲了更賞識這兩種新統計的發展，我們宜先大略討論一下 Boltzmann 統計。

關於統計力學，可參閱本書第五冊熱力學，氣體運動論與統計力學，丙部。

1 Boltzmann 統計

古典物理學裡要引用統計方法的基本原因如下：當我們討論包含着極大數目（譬如 10^{23} 個）的分子的氣體時，我們所感到有興趣的，只是有關此氣體的巨觀性質（換言之，即不問每一個分子的仔細運動情形），故我們需有某些方法對極大數目的分子求一種平均值。一個氣體（與其周圍或一熱庫）在熱力學平衡時的溫度的觀念，是和他的所有分子的平均動能有關。但是我們不僅

限於問這些分子的平均動能而已。一個氣體的總分子數為 N ，在溫度 T 時達到熱平衡，若速度介於 v 與 $v+dv$ 間的分子數為 $N_v dv$ ，Maxwell (1860年) 曾得到此速度分佈定律

$$N_v dv = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) v^2 dv \quad (\text{XI-1})$$

Maxwell 基於某些假設，曾兩度導出 (1) 式，但都引致許多的批評。Boltzmann 以更普遍性的方法，使 (1) 得到更廣的推演。此方法即稱為 Boltzmann 統計。

爲了簡單和明確起見，讓我們首先說明本問題所要尋找的，乃在平衡狀態時，氣體分子在空間及其速度的分佈情形。我們假設這些分子彼此無關，故他們之間沒有“關連” (correlation) 的。在此情況下，我們可以利用一個分子的 6-維相空間 (x, y, z, p_x, p_y, p_z) ，稱為 μ -空間，假想此空間被分爲許多許多的相室 (cell)，其體積各爲 $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots$ ，這些相室在宏觀尺度下是“很小”的，但仍包含了許多分子的相位點 (phase point)。設 G_i 爲相室 i 的權重， ϵ_i 爲相位點在相室 i 的分子能量。

若將 N 個分子配於這些相室內，使 N_1 個分子在相室 1 內， N_2 在相室 2 內，依此類推。這個分配 N 個分子的方法，其數目共有

$$\frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \quad (\text{XI-2})$$

這裡

$$\sum_i N_i = N \quad (\text{XI-3})$$

這個 $N_1, N_2, N_3, \dots$ 分配之“機率”爲

$$\begin{aligned}
 W_B(N_1, N_2, \dots) &= \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} G_1^{N_1} G_2^{N_2} \dots \\
 &= N! \prod_i \frac{G_i^{N_i}}{N_i!} \quad (\text{X-4})
 \end{aligned}$$

我們將丟棄因子 $N!$ ，即得*

$$W_B(N_1, N_2, \dots) = \prod_i \frac{G_i^{N_i}}{N_i!} \quad (\text{X-5})$$

上式中 $\prod_i$ 符號，乃代表“對所有因子 i 取乘積”。

將一個大數目 N 畫分作許多個非負整數的和，其畫分法之數甚大。我們希望從這許多畫分法中找到一個畫分 $N_1, N_2, N_3, \dots$ ，使 $W_B(N_1, N_2, \dots)$ 為最大值。我們對 $N_1, N_2, N_3, \dots$ 作變分法，以求 W 的最大值。作 $N_1, N_2, \dots$ 的變分時，必須滿足附加條件 (3) 及

$$\sum_i N_i \epsilon_i = E \quad (\text{X-6})$$

或

$$\sum_i \epsilon_i \delta N_i = 0 \quad (\text{X-6}')$$

此式表示氣體的總能量為一常數。

我們將用大數目 N 的 Stirling 近似式

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (\text{X-7})$$

此近似式當 N 小至 10 (甚至 6) 時，仍相當的好。用 Lagrange 的“未定乘因子”方法 (undetermined multiplier)，由 (5)，(3)，(6') 可得

* 有許多的論據，應取去因子 $N!$ ，其一為：若無此因子，則所謂 Gibbs 佯謬，即可得以瞭解。另一原因，參閱下文第 5 節。

$$\sum_i \left(\ln \frac{G_i}{N_i} + \gamma - \beta \epsilon_i \right) \delta N_i = 0 \quad (\text{X-8})$$

$$\text{即} \quad N_i = G_i e^{\gamma} e^{-\beta \epsilon_i} \quad (\text{X-9})$$

由熱力學的討論可定 β 即為 $\frac{1}{kT}$ 。另一常數 γ 可由 (3) 式定之。公式 (9) 即稱為 Boltzmann 分佈律。下文我們將證明此分佈律為 Maxwell 分佈律的推廣。

Boltzmann 假定“最可能的分佈”(9) 即係平衡的狀態的分佈。下面我們將證明在此分佈 (9) 時， W_B 具有一個非常尖銳的最大值。因此這個假定是合理的。由 (5) 可計算 W_B 的一階和二階變化。

$$\delta \ln W + \delta^{(2)} \ln W = \sum_i (\ln G_i - \ln N_i) \delta N_i - \frac{1}{2} \sum_i N_i \left(\frac{\delta N_i}{N_i} \right)^2 \quad (\text{X-10})$$

一階變化等於零，因由 (8) 可得

$$\sum_i (\ln G_i - \ln N_i) \delta N_i = \sum_i (\beta \epsilon_i - \gamma) \delta N_i = 0.$$

當分佈為 (9) 時， $N_i = \bar{N}_i$ 。

$$\begin{aligned} (\delta^{(2)} \ln W)_{\bar{N}_i} &= -\frac{1}{2} \sum_i N_i \left(\frac{\delta N_i}{N_i} \right)^2 \\ &= -N \left(\frac{\delta N_i}{N_i} \right)^2 \end{aligned} \quad (\text{X-11})$$

N 為一很大之數目，故對於任何的相對變化 $\frac{\delta N_i}{N_i}$ ，上式右邊總是很大的負數值。因此 $\ln W$ 具有一很尖銳的最大值。由此可知，假如我們為氣體任意的作些“拍照”，則將會發現到，大部份的時間，氣體的狀態，都是 (9) 所表示之狀態。因此我們可以很合理地將 (9) 視為平衡狀態。

對於自由質點（無外界力場，如重力場等），則質點的能量為動能

$$\epsilon_i = \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{p_i^2}{2m}, \quad \text{與 } x, y, z, \text{ 無關, } \quad (\text{XI-12})$$

故相室 i 之體積 w_i 為

$$w_i = \int_V d^3r d^3p = V 4\pi p^2 dp \quad (\text{XI-13})$$

權重 G_i 乃相室 w_i 所含體積為 h^3 的單位相室之數目，即

$$G = \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3} \quad (\text{XI-14})$$

e^r 現乃可由 (3), (9) 式計算之。以積分代和 Σ ，及用 $p=mv$ ，即得

$$\frac{4\pi V m^3}{h^3} \int_0^\infty \exp\left(r - \frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv = N \quad (\text{XI-15})$$

或

$$e^r = \frac{N}{V} \left(\frac{h^3}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \quad (\text{XI-16})$$

由 (14), (16) 及 (9)，我們即可得 Maxwell 分佈定律 (1)。

上述的選定 h^3 為 μ 相空間之單位相格，一般的論據是基於量子力學中的測不準原理 $\Delta x \Delta p_x \simeq h$ 。但這樣的考慮，似不能決定必須選定 h^3 而非 $\left(\frac{h}{2\pi}\right)^3$ 或 $\left(\frac{h}{\pi}\right)^3$ 。我們必須指出的是，由歷史上來說，選定 h^3 比測不準原理 (1927年) 要早得多。Sackur (1911) 與 Tetrode (1912) 研究在極低溫時物質的氣態和固態的平衡狀況，發現若在熵 (entropy) 的統計力學表示式使用 h^3 ，則可得到所謂化學常數 i 的正確式

$$i = \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}} \quad (\text{XI-17})$$

此式與實驗數據相符合。這些實驗數據也顯示 Boltzmann W_B 應為 (5) 式

$$W_B = \prod_i \frac{G_i^{N_i}}{N_i!} \quad (\text{XI-18})$$

即應無 $N!$ 因子。參閱 (5) 之註脚。

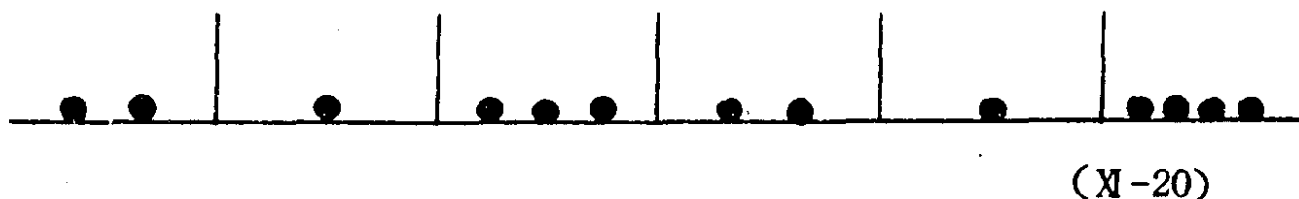
2 Planck 公式的 Bose 理論

在短波長的極限時 (即 $h\nu/kT \gg 1$)，Planck 公式 (II-3) 將接近下式

$$\phi_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3 d\nu}{c^3} e^{-h\nu/kT} \quad (\text{XI-19})$$

此式與 (9) 式 (I-17) 的不同之處，即上式中無 (9) 的 e^r ，及 (I-17) 的 A 因子。這一點並不是無關重要的。

Bose 研究 N_ν 個相同的光子 $h\nu$ 在 G_ν 個相室中的分佈問題，而對每一個相室內的光子數目，不加限制。 N_ν 個光子在 G_ν 個相室中的可能的排列的數目，即是將 N_ν 劃分為 G_ν 個非負整數的方法的數目之總和。此數目最容易由下圖看得



圖中 $G_\nu - 1$ 根直條將橫線劃分為 G_ν 個相室，豆點代表光子。

則所有直條和豆點的可能排列數爲

$$(N_s - G_s - 1)!$$

因爲光子是完全相同不可辨別的，故將每一相室內光子互相交換（排列），或將直條互相交換，其分佈都不變。因此，可以辨別的分佈數，應爲

$$\frac{(N_s + G_s - 1)!}{N_s! (G_s - 1)!} \quad (\text{XI-21})$$

由此我們可得： N_1 個光子在 G_1 內， N_2 在 G_2 內，……等等的可辨別的分佈之總數爲

$$W_{B.E.}(N_1, N_2, \dots) = \prod_s \frac{(N_s + G_s - 1)!}{N_s! (G_s - 1)!} \quad (\text{XI-22})$$

從這些極多的可辨別的分佈中，我們找到 $W_{B.E.}(N_1, N_2, \dots)$ 爲最大值的分佈 $N_1, N_2, \dots$ 。此分佈可由變分法定之。在將 $N_1, N_2, N_3, \dots$ 等數作變化時，必須附加總能量爲常數之條件，

$$\sum_s N_s \epsilon_s = E \quad (\text{XI-23})$$

此處務須注意者，乃在此處，不附加質點總數爲常數的條件 (3) 這是因爲光子是不斷的被吸收和被放出，光子數目不是一常數也。

採取如由 (5) 至 (9) 的步驟，即得

$$\ln W_{B.E.} = \sum_s [(N_s + G_s - 1) \ln (N_s + G_s - 1) - N_s \ln N_s - (G_s - 1) \ln (G_s - 1)] \quad (\text{XI-24})$$

$$\sum_s \left\{ \ln \frac{N_s + G_s - 1}{N_s} - \beta \epsilon_s \right\} \delta N_s = 0 \quad (\text{XI-25})$$

與 $(N_s + G_s)$ 相比，上式中之 1，可忽略不計，故得

$$N_j = \frac{G_j}{e^{\beta \epsilon_j} - 1} \quad (\text{XI-26})$$

按本問題的物理性質，由 (I-12') 式可得在體積 V 內介於 ν 與 $\nu + d\nu$ 間的頻率數目為

$$G_\nu = \frac{8\pi V \nu^3 d\nu}{c^3} \quad (\text{XI-27})$$

再基于熱力學的理由，可得“未定的乘因數” $\beta = \frac{1}{kT}$ 。由此，能量密度 $\phi_\nu d\nu = \frac{1}{V} N_j \epsilon_j = \frac{1}{V} N_j h\nu$ ，即得

$$\phi_\nu d\nu = \frac{8\pi h \nu^3 d\nu}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (\text{XI-28})$$

此即係 Planck 公式 (II-3) 也。在此式中，(I-17) 式的 A 因子不再出現，這是因為我們不再附加光子數為常數的條件 (3) 也。

我們可以注意到，當 (22) 中 $G_j \gg N_j$ 時，則得

$$\begin{aligned} W_{B.E.} &= \prod_j \frac{G_j(G_j+1)\cdots(G_j+N_j-1)}{N_j!} \\ &\simeq \prod_j \frac{G_j^{N_j}}{N_j!} = W_B \end{aligned} \quad (\text{XI-29})$$

此乃謂 Bose-Einstein 統計，將趨近於 Boltzmann 統計。〔下面我們討論 Fermi-Dirac 統計時，也有此相似的情況。 $W_{B.E.}$ 及 $W_{F.D.}$ 的所以漸近 Boltzmann 統計，是當祇有極小數目的質點，而相室的數目甚大時，各種不同的計算方法的差異就很小了。〕

3 氣體的 Bose-Einstein 統計

Bose 將他的論文原稿寄給愛因斯坦，愛因斯坦對此新觀念大感興趣，即將其翻譯為德文，送出去發表 (Zeitschrift für Physik 26, 178 (1924))，且即將 Bose 的觀念，推廣到氣體。這時除了有 (23) 條件外，必須再附加質點數為恒數的條件（參閱愛因斯坦，Sitzs. d. Akad. Wiss., Berlin, 3, (1924) 一文），

$$\sum_p N_p = N \quad (\text{X-30})$$

N_p 為質點的動量介於 p 與 $p+dp$ 的質點數目。計算過程與前大致相等，祇是由於 (30) 的條件，必須引進另一 Lagrange 乘數 γ 。因此 (25)，(26) 變為

$$\sum_p [\ln(G_p + N_p - 1) - \ln N_p + \gamma - \beta \epsilon_p] \delta N_p = 0 \quad (\text{X-31})$$

及

$$N_p = \frac{G_p}{e^{-\gamma + \beta \epsilon} - 1}, \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad \epsilon = \epsilon_p \quad (\text{X-32})$$

對於氣體，由 (14) 可得 G_p

$$G_p = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp = \frac{4\pi V}{h^3} \sqrt{2m^3 \epsilon} d\epsilon \quad (\text{X-33})$$

及

$$N_p = \frac{4\pi V}{h^3} \frac{p^2 dp}{e^{-\gamma + \beta \epsilon} - 1} = \frac{4\pi V \sqrt{2m^3 \epsilon} d\epsilon}{h^3 (e^{-\gamma + \beta \epsilon} - 1)} \quad (\text{X-34})$$

4 Fermi-Dirac 統計

茲將 N_i 個不可辨別的質點，分佈於 G_i 個相室內，使每一個相室最多只有一個質點。（即 $G_i \geq N_i$ ），則 (20) 變為下圖



(X-35)

在此情形下，排列的數目，即等於從 G_i 個物體中選出 N_i 個的方法的數目，即

$$\frac{G_i!}{N_i!(G_i - N_i)!} \quad (\text{X-36})$$

如是則將 N_1 個質點分佈於 G_1 個相室內， N_2 於 G_2 內……等等的總分佈數目為

$$W_{F.D.}(N_1, N_2, \dots) = \prod_i \frac{G_i!}{N_i!(G_i - N_i)!} \quad (\text{X-37})$$

從這些可辨別的分佈中，要尋覓 $W_{F.D.}$ 為最大值的分佈 $N_1, N_2, \dots$ 。在用變分法時，我們必須附加 (3) 及 (6) 二條件

$$\sum_i N_i = N,$$

$$\sum_i N_i \epsilon_i = E$$

經過與前節中得到 (24) 和 (31) 相似的步驟，即得

$$\ln W_{F.D.} = \sum_i [G_i \ln G_i - N_i \ln N_i - (G_i - N_i) \ln (G_i - N_i)] \quad (\text{X-38})$$

$$\sum_i \left[\ln \left(\frac{G_i}{N_i} - 1 \right) + \gamma - \beta \epsilon_i \right] \delta N_i = 0 \quad (\text{X-39})$$

即

$$N_i = \frac{G_i}{e^{-\gamma} e^{\beta \epsilon_i} + 1} \quad (\text{X-40})$$

由 (37) 及 (5) 式，得見當 $G_i \gg N_i$ 時， $W_{F.D.}$ 亦趨近於 W_B 。

5 三種統計的性質

我們可集合 (9), (23), (40) 等結果寫為下式

$$N_i = \frac{G_i}{e^{-\epsilon_i} e^{\beta \epsilon_i} + a} \quad (\text{XI-41})$$

$$a = \begin{cases} -1 & \text{爲 Bose-Einstein} \\ 0 & \text{爲 Boltzmann} \\ 1 & \text{爲 Fermi-Dirac} \end{cases} \quad (\text{XI-42})$$

此 a 在這三種統計內的含義，可由下述 L. Brillouin 方法得之。設將 N_j 個質點分佈於 G_j 個相室（或是能階）的 j 組內，第一個質點有 G_j 個安置方法，第二個有 $(G_j - a)$ 個方法，第三個有 $(G_j - 2a)$ 個方法。因此分佈 N_j 質點的方法數目為

$$G_j(G_j - a) \cdots (G_j - (N_j - 1)a) \quad (\text{XI-43})$$

若質點為不可辨別的，則上數必須除以 $N_j!$ ，故分佈 N 個質點，使得 N_1 個分佈於 G_1 個相室內， N_2 於 G_2 內，等等之方法數為

$$W = \prod_j \frac{G_j(G_j - a) \cdots (G_j - (N_j - 1)a)}{N_j!} \quad (\text{XI-44})$$

由上式，很容易可以看出，若

$$a = \begin{cases} -1 \\ 0 \\ +1 \end{cases} \quad (\text{XI-42})$$

則 (44) 分別為

(22) 式的 $W_{E.B.}$

(5) 式的 W_B (XI-45)

(37) 式的 $W_{F.D.}$

再分別可導致 (27), (8), (39)

$$a \begin{cases} -1 \\ 0 \\ +1 \end{cases}, \quad \sum_i \left\{ \begin{cases} \ln \left(\frac{G_i}{N_i} + 1 \right) \\ \ln \frac{G_i}{N_i} \\ \ln \left(\frac{G_i}{N_i} - 1 \right) \end{cases} + r - \beta \epsilon_i \right\} \delta N_i = 0 \quad (\text{X-46})$$

最後即可導出 (41) 式。

由 (42) 及 (43) 式，得見以下關係：Fermi-Dirac 統計的 $a=1$ 表示每一個相室最多只能有一個質點；Boltzmann 統計的 $a=0$ 表示某一相室內之有無質點，並不影響其他質點進入此相室的機率；Bose-Einstein 統計言的 $a=-1$ 表示若某一相室內已有了一個質點，將增加其他質點佔有同此相室的機率。Fermi-Dirac 統計與 Pauli 的相斥（或不相容）原理，是一致的。關於此點，將於本冊乙部第五章中詳論之。Fermi-Dirac 及 Bose-Einstein 統計的完整討論，則有待量子力學的多質點系統波函數的對稱性的理論矣。

(41) 中的常數 r ，或 e^r ，可由 (3) 之歸一化決定，即

$$\sum_i N_i = N$$

在討論此點之前，我們先指出一般性的幾點。

上文我們曾指出，由 (46) 可知，當 $\frac{G_i}{N_i} \gg 1$ ，則 Bose-Einstein 及 Fermi-Dirac 統計，即趨近於 Boltzmann 統計。由 (42) 此條件乃

$$e^{-r} e^{\beta \epsilon_i} \gg 1 \quad (\text{尤其爲 } r \text{ 係大的負值時})。 \quad (\text{X-47})$$

在 Bose-Einstein 統計，因 $e^{-\gamma} e^{\beta \epsilon}$ 必須不能 < 1 ，故 γ 有一最大值，即

$$-\gamma_{\max} + \beta \epsilon_0 \geq 0 \quad (\text{X-48})$$

上式中 ϵ_0 爲質點的最低能量。任何小於 $\gamma_{\max}$ 的 γ 值，均屬可能的，包括負值在內。

在 Fermi-Dirac 統計， γ 可取任何值（負值和正值在內）。如 γ 值使

$$e^{-\gamma} e^{\beta \epsilon_i} \simeq 1 \quad (\text{X-49})$$

則此氣體的性質與 Boltzmann 氣體的性質不同，此氣體稱爲處於簡併狀態。如 Bose-Einstein 氣體之

$$\gamma = 0, \quad (\text{X-50})$$

則此氣體的簡併性極強。

茲討論如何決定三種統計在 (41) 中的常數 $e^{-\gamma}$ 。由 (14) 知

$$G_i = \frac{4\pi V p^3 dp}{h^3} = \frac{4\pi V}{h^3} \sqrt{2m^3 \epsilon_i} d\epsilon_i \quad (\text{X-51})$$

若質點的自旋角動量爲 $sh/2\pi$ ，則上式應乘以因子 $(2s+1)$ 。

(1) Boltzmann 氣體 ((41) 中 $a=0$)

$$\frac{4\pi V m}{h^3} \sqrt{2m} e^{\gamma} \int_0^{\infty} \sqrt{\epsilon} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon = N$$

由此式可得

$$e^{\gamma} = \frac{Nh^3}{V} (2\pi m kT)^{-\frac{3}{2}} \quad (\text{X-52})$$

及

$$N_v dv = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-mv^2}{2kT}} v^2 dv \quad (\text{X-53})$$

此即係 Maxwell-Boltzmann 速度分佈律。

(2) Bose-Einstein 及 Fermi-Dirac 氣體 ($a = -1, +1$)

令 $x \equiv \epsilon/kT$, 我們要計算的積分爲

$$N = \frac{2\pi V}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^{-x} \mp 1} \quad \text{對} \begin{cases} B.E. \\ F.D. \end{cases} \quad (\text{X-54})$$

茲取下面的積分

$$\begin{aligned} U(b, \gamma) &= \int_0^\infty \frac{x^b dx}{e^{x-\gamma} \mp 1} \\ &= \int_0^\infty dx x^b \sum_{j=1}^\infty (\pm)^{j-1} e^{j(\gamma-x)} \\ &= \Gamma(b+1) \left[e^\gamma \pm \frac{1}{2^{b+1}} e^{2\gamma} + \frac{1}{3^{b+1}} e^{3\gamma} \pm \dots \right] \quad \text{對} \begin{cases} B.E. \\ F.D. \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{X-55})$$

本問題中 $b = \frac{1}{2}$, $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$, 故可得

$$N = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \left[e^\gamma \pm \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} e^{2\gamma} + \frac{1}{3^{\frac{3}{2}}} e^{3\gamma} \pm \dots \right], \quad \text{對} \begin{cases} B.E. \\ F.D. \end{cases} \quad (\text{X-56})$$

如 $e^\gamma \ll 1$, ($\gamma < 0$), 由逐步求近似法, 即得

$$e^\gamma = \frac{N h^3}{V} (2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}} \left[1 \mp \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} \frac{N h^3}{V} (2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}} \dots \right] \quad \text{對} \begin{cases} B.E. \\ F.D. \end{cases} \quad (\text{X-57})$$

對於正常密度和溫度下的氫氣,

$$\frac{N h^3}{V} (2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}} \simeq 10^{-4} \quad (\text{X-58})$$

此與 Boltzmann 的情形差別甚微。這種情形, 即上文所討論過的“弱簡併性”。

要計算總能量 $E = \sum N_i \epsilon_i$ ，則須使 (55) 式的積分中的 $b = \frac{3}{2}$ 。我們可得

$$E = \frac{3}{2} NkT \frac{\left[e^{\epsilon/kT} \pm \frac{1}{2^{5/2}} e^{2\epsilon/kT} + \frac{1}{3^{5/2}} e^{3\epsilon/kT} \pm \dots \right]}{\left[e^{\epsilon/kT} \pm \frac{1}{2^{3/2}} e^{2\epsilon/kT} + \frac{1}{3^{3/2}} e^{3\epsilon/kT} \pm \dots \right]} \quad \text{對} \begin{cases} B.E. \\ F.D. \end{cases}$$

$$= \frac{3}{2} NkT \left[1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{\epsilon/kT} + \left(\frac{1}{2^4} - \frac{2}{3^{5/2}} \right) e^{2\epsilon/kT} \dots \right] \quad \text{對} \begin{cases} B.E. \\ F.D. \end{cases} \quad (\text{X-59})$$

由 (59) 可直接得到物態方程式 $p = \frac{2E}{3V}$ 。

這裏我們所得到的結果與理想氣體方程式 $pV = NkT$ 有所差異。這並非由於分子間的作用力，而是由於量子統計的效果。在常溫時，這些“量子效應”都很小。但在溫度很低時，這些效應和分子間的作用力，二者皆重要。

(3) 強簡併性的 Bose-Einstein 氣體： $\gamma = 0$

在這種情形下，由 (56) 可得

$$N_d = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{5/2}}$$

$$= 2.61 \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{X-60})$$

對任一固定的 N 和 V ，由此公式可得“完全”簡併 ($\gamma = 0$) 情形開始時的溫度。 $\gamma = 0$ 時的總能量 (參閱 59) 為

$$E = \sum N_i \epsilon_i$$

$$= \frac{3}{2} \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} kT \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{5/2}}$$

$$= \frac{3}{2} \frac{N}{2.61} kT \times 1.34 = 0.513 \left(\frac{3}{2} NkT \right) \quad (\text{X-61})$$

物態方程式 $p = \frac{2E}{3V}$ 可寫為

$$p = 1.34 \frac{1}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} kT \quad (\text{X-62})$$

此與體積無關。故處於（完全）簡併狀態的一個 Bose-Einstein 氣體，略與低於臨界點的 Boltzmann 氣體相似。

完全簡併的等體積比熱，可證明為

$$C_v = \frac{5}{2} \times \frac{3}{2} \times \frac{1.34}{2.61} Nk = 1.94 R. \quad (\text{X-63})$$

(4) Fermi-Dirac 氣體：強簡併態

在此情形下，我們將以 1928 年 Sommerfeld 的方法，計算

(54) 式的積分。茲使

$$\gamma y = x - \gamma$$

則 (55) 變為

$$\begin{aligned} U(b, \gamma) &= \gamma^{b+1} \int_{-1}^{\infty} \frac{(1+y)^b dy}{e^{\gamma y} + 1} \\ &= \gamma^{b+1} \left[\int_0^1 \frac{(1-y)^b dy}{e^{-\gamma y} + 1} + \int_0^{\infty} \frac{(1+y)^b dy}{e^{\gamma y} + 1} \right] \end{aligned} \quad (\text{X-64})$$

因

$$\int_0^1 (1-y)^b \left[\frac{1}{e^{-\gamma y} + 1} + \frac{1}{e^{\gamma y} + 1} \right] dy = \int_0^1 (1-y)^b dy = \frac{1}{b+1}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{(1+y)^b}{e^{\gamma y} + 1} dy = \left(\int_0^1 + \int_1^{\infty} \right) \frac{(1+y)^b}{e^{\gamma y} + 1} dy \cong \int_0^1 \frac{(1+y)^b}{e^{\gamma y} + 1} dy \quad \text{因 } \gamma \gg 1$$

故得

$$U(b, \gamma) \cong \gamma^{b+1} \left[\frac{1}{b+1} + \int_0^1 \frac{(1+y)^b - (1-y)^b}{1 + e^{\gamma y}} dy \right]$$

$$\begin{aligned}
&= r^{b+1} \left[\frac{1}{b+1} + 2 \int_0^1 \frac{1}{1+e^{ry}} \sum_{j=0}^{\infty} \binom{b}{2j+1} y^{2j+1} dy \right] \\
&= r^{b+1} \left[\frac{1}{b+1} + 2 \sum_k \sum_j (-1)^k \binom{b}{2j+1} \int_0^1 e^{-(k+1)ry} y^{2j+1} dy \right]
\end{aligned}$$

使 $(k+1)ry \equiv t$, 最後的積分可變為

$$\int_0^{(k+1)r} e^{-t} t^{2j+1} dt \cong \Gamma(2j+2),$$

因 $r \gg 1$, 且積分的上限, 可代以 ∞ 也。故得

$$U(b, r) \cong r^{b+1} \left[\frac{1}{b+1} + 2 \sum_{j=0}^{\infty} c_{2j+2} \binom{b}{2j+1} \frac{1}{r^{2j+2}} \Gamma(2j+2) \right] \quad (\text{X-65})$$

此處

$$c_{2j+2} = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{1}{(k+1)^{2j+2}}$$

$$c_2 = 1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} + \dots = \frac{\pi^2}{12}$$

$$c_4 = \frac{7}{720} \pi^4$$

最後由 (54) 與 (65) 以 $b = \frac{1}{2}$, 可得

$$N = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m kT)^{\frac{3}{2}} r^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8r^2} + \frac{7\pi^4}{320r^4} \dots \right] \quad (\text{X-66})$$

因此

$$r = \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2mkT} \left[1 - \left(\frac{4\pi V}{3N} \right)^{\frac{4}{3}} \frac{(2\pi mkT)^2}{12h^4} \dots \right] \quad (\text{X-67})$$

將 $b = \frac{3}{2}$ 代入 (65) 中, 即可得總能量

$$E = \frac{4\pi V}{5h^3} (2m kT)^{\frac{3}{2}} kT r^{\frac{5}{2}} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8r^2} \dots \right] \quad (\text{X-68})$$

$$= \frac{3}{10} \frac{Nh^2}{m} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{5}{2}} \left[1 + \frac{5\pi^2 m^2}{3h^4} \left(\frac{4\pi V}{3N} \right)^{\frac{4}{3}} (kT)^2 \dots \right] \quad (\text{X-69})$$

欲知 γ 的約值，我們以金屬中的電子為例。在室溫度時的銀，可得

$$\gamma = \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2mkT} = 200 \quad (\text{X-70})$$

因此其電子（每一個原子提供一個電子）構成一種強簡併氣體，在這種情形下 ($\gamma \gg 1$)，由 (68)

和 (67) 可得 “Fermi 海” 的總能量為

$$E = \frac{3}{5} \gamma N k T \quad (\text{X-71})$$

按 (69)，此能量與 “零點能量”

(即 $T=0$ 時之能量) 相同。

(40) 式中的 Fermi 質體分佈可以下圖表示

$$\text{圖: } \frac{N_i}{G_i} = \frac{1}{1 + e^{-\gamma + \epsilon/kT}} \quad (\text{X-40})$$

如以下式定義最大能量 $\epsilon_{\max}$ ，

$$N = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\epsilon_{\max}} \sqrt{\epsilon} d\epsilon \quad (\text{X-72})$$

即每一相室內有一質點，一直到 $\epsilon_{\max}$ 為止，則

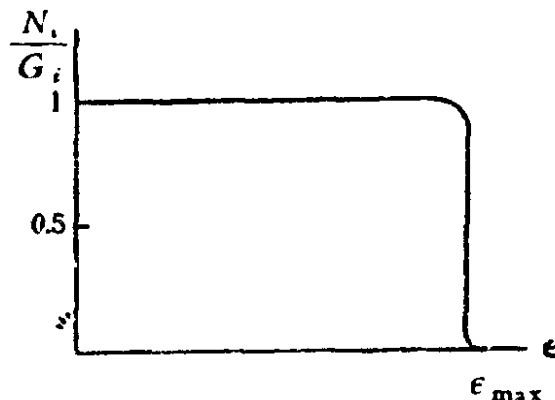
$$\epsilon_{\max} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{X-73})$$

$$= \gamma kT, \quad \text{由 (67) 式。} \quad (\text{X-73'})$$

當 $\epsilon_{\max}$ 時，由 (40) 可得

$$\frac{N}{G} = \frac{1}{2} \quad (\text{X-74})$$

(5) 金屬中的電子與金屬比熱



Fermi-Dirac 統計的應用之一，即係於金屬的電子對比熱的貢獻的問題。本冊前文第三章曾指出，實驗結果顯示電子似對固體比熱無任何貢獻，與古典統計力學的能量等分配定律相違背的問題。Sommerfeld 首先指出這問題可以 Fermi-Dirac 統計解答之。由 (69)，我們得知，在簡併狀態時，由電子所得之恒體積比熱為

$$C_v = \frac{\pi^2 m}{h^2} \left(\frac{4\pi V}{3N} \right)^{\frac{2}{3}} N k^2 T \quad (\text{X-75})$$

當 $T = 300^\circ\text{K}$ ，一克原子的銀的比熱為

$$C_v = 2.4 \times 10^{-2} R \quad (\text{X-75}')$$

此值與古典理論所結果得之 $\frac{3}{2}R$ 比較，是極小的。

(6) 原子中的電子

我們要證明在較重的原子中的電子，它們的性質有如一個強簡併氣體。在電荷為 Ze 之原子核附近的電子能量為

$$\epsilon = -eU(r) + \frac{1}{2}mv^2$$

上式中

$$eU(r) = \frac{Ze^2}{\rho a_0}, \quad r = \rho a_0, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = \text{Bohr 半徑}$$

若 $Z=40$ ， $\rho=10^{-1}$ ， $kT=4 \times 10^{-14}$ 爾格，則

$$\frac{eU}{kT} = 4 \times 10^6 \gg 1 \quad (\text{X-77})$$

由 (69)，若 $\frac{N}{V} = 10^{25}$ ，則 γ 之值為

$$\gamma = \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2mkT} \cong 10^4 \quad (\text{X-78})$$

因此

$$r \ll \frac{eU}{kT} \quad (\text{X-78}')$$

分佈公式 (41)

$$dN = \frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp \frac{1}{e^{-\gamma - \frac{eU}{kT}} e^{\frac{mv^2}{2kT}} + 1} \quad (\text{X-79})$$

式約爲

$$dN \cong \frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp \frac{1}{e^{-\frac{eU}{kT}} e^{\frac{mv^2}{2kT}} + 1} \quad (\text{X-79}')$$

因此電子爲簡併性。

在本冊乙部第 X 章中，我們將見 L. H. Thomas 與 E. Fermi 即基於此結果而導出原子（或離子）的統計位能。

習題

1. 利用 (5), (22), (37) 的 Boltzmann, Bose-Einstein 和 Eermi-Dirac 統計公式, 試分別繪出 $N_i=2$ 在 $G_i=5$ 相格內的 $2W_B=25$, $W_{B.E.}=15$, $W_{F.D.}=10$ 等之分佈情形。
2. 試計算當 Bose-Einstein 及 Fermi-Dirac 分佈趨近於古典 Boltzmann 分佈時之溫度與密度: (1) 對於電子, (2) 對於氫氣, (3) 對氙 (Xenon)。
3. 試導出由 Brillouin 之 (44) 式得到 (45) 中之 $W_{B.E.}, W_B, W_{F.D.}$ 等各個細節步驟。
4. 當 Bose-Einstein 及 Fermi-Dirac 統計與 Boltzmann 統計之差別甚小, 試導出 B.-E. 及 F.-D. 氣體之物態方程式 (由 $p = \frac{2E}{3V}$)。
5. 如原子 (如鈾) 內所有的電子都以負的 μ 介子取代, 則這些 μ 介子, 仍然在簡併狀嗎?

第一章

原子光譜的經驗結果

1 Balmer 系, Ritz 原則與 Rydberg 系

Balmer 發現在氫原子光譜中, 光譜線的波長可用一個簡單的公式來表示, 即

$$\lambda = 3645.6 \, n^2 / (n^2 - 4), \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (1-1)$$

此式若以頻率來表示, 即變為本冊乙部分 (V-6) 式之形式。

1908年 Ritz 發現了“組合原則”, 此原則可述之如下: 每一種原子, 其光譜的頻率 ν_{mn} , 可用某些“項” T_m, T_n 的差來表示,

$$\nu_{mn} = T_m - T_n \quad (1-2)$$

由上式可得

$$\nu_{mn} = \nu_{mk} + \nu_{kn} \quad (1-3)$$

Rydberg 更發現在原子光譜中, 很多光譜線的頻率形成某些系數關係。例如在鹼族原子中, 有下列各系:

$$\text{主線系: } \nu = \frac{R}{(n+s)^2} - \frac{R}{(m+p_{1,2})^2} \quad m = n, n+1, \dots$$

$$\text{銳線系: } \nu = \frac{R}{(n+p_{1,2})^2} + \frac{R}{(m+s)^2}, \quad m=n+1, n+2, \dots \quad (1-4)$$

$$\text{漫線系: } \nu = \frac{R}{(n+p_{1,2})^2} - \frac{R}{(m+d)^2}, \quad m=n+1, n+2, \dots$$

$$\text{基線系: } \nu = \frac{R}{(n+d)^2} - \frac{R}{(m+f)^2}, \quad m=n+1, n+2, \dots$$

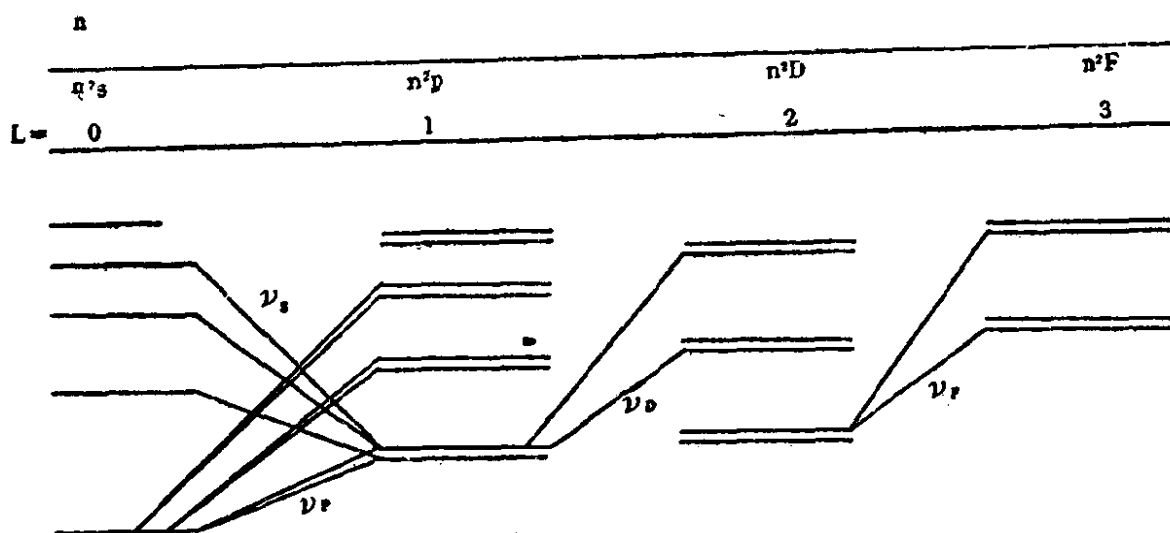
此處 $s, p_1, p_2, d_1, d_2 \dots$ 等均為小於 1 的數目，而 $\frac{R}{(n+s)^2}, \frac{R}{(m+p)^2} \dots$ 等量，則為上述 T_m, T_n “項”等的值。這些“項”數值，是由光譜線頻率的度量而定出來的。

因為所觀測到的頻率僅需以 T_m, T_n 等“項”的差來表示，故所有的 T_m, T_n 項，只能選定到包括一個共同的常數為止。通常這常數的選定，是使這些項可寫成下列形式：

$$T_{n,s} = \frac{R}{(n+s)^2}, \quad \text{等等}, \quad (1-5)$$

我們可以看出，如 $T_{n,s}$ 寫成上面形式，即相當於把 T_n 及 Bohr 理論中的能階 E_n 以下列形式關聯起來：

$$E_n = -T_n h$$



(1-6)

對於鹼金屬元素來說，(4) 式中的級數可由下圖瞭解，

n^1S	n^3P	n^3D	n^3F
$L = 0$	1	2	3

在此情形下，所有 S 項均屬單譜系，而所有 P, D, F, G 則為雙譜系。這種雙譜系結構，通常以數字“2”置於左上角來表示（雖然 S 項有單譜系的結構，但仍以 3S 來表示，其理由詳見下文）。

2 多重譜系結構

原子的（化學）價電子數為 1, 2, 3, ... 等時，其 T_m, T_n 項等的多重譜系結構，則依次為偶數及奇數，可由下表看出

價電子數	1	2	3	4	5
多重譜系 (多重性)		單譜系 (1)		單譜系 (1)	
	雙譜系 (2)		雙譜系 (2)		雙譜系 (2)
		三重譜系 (3)		三重譜系 (3)	
			四重譜系 (4)		四重譜系 (4)
				五重譜系 (5)	
					六重譜系 (6)

(1-7)

實驗的結果顯示（至少在較輕原子如是），兩個不同的多重譜系之間，並無相互混合的光譜存在。因此氦原子的光譜線可被分析成兩種完全獨立的光譜線，一係由單譜系間的兩個項的組合（或按 Bohr 的理論，係單譜系中兩項間的“躍遷” (transition)

所產生，另一則為三重譜系間的兩項組合所構成。

3 選擇法則

1) 多重性 (multiplicity)

具有不同多重性的譜系間，不能互相結合而產生一光譜線的經驗結果，可用述下“選擇法則”的形式來表示：

$$\Delta S = 0 \quad (1-8)$$

此處 $2S+1$ 即代表多重性，亦即上表中括號內的數字。

2) L

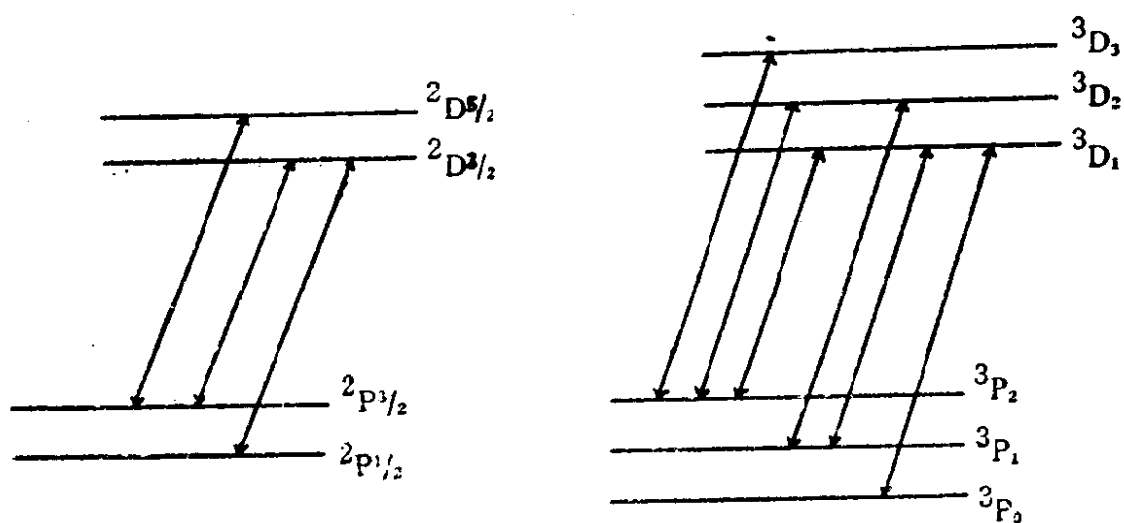
由單價原子（如鹼金屬或一次游離的鹼土族原子）的光譜分析，我們發現只有 $S \leftrightarrow P$, $P \leftrightarrow D$, $D \leftrightarrow F$ 及 $F \leftrightarrow G$ 等的躍遷發生，而無如 $S \leftrightarrow S$, $P \leftrightarrow P$, $S \leftrightarrow D$, $S \leftrightarrow F$, $P \leftrightarrow F$ 等的躍遷存在。這經驗結果，可以選擇法則表示之如下

$$\Delta L = \pm 1 \quad (1-9)$$

此處 L 係對 S , P , D , F , G 等項制定的某些整數量子數。按 (9) 式，我們可對 L 任意加上一常數而 (9) 的內容不變。但在下文的討論中，我們將發現，由於 L 所具有的物理意義， L 的數值是確定的。見 (6) 圖上之 L 值。

3) J

兩個多重譜系的項間所有可能的組合，在光譜中並非全部出現的，實際上只有一部分可在光譜中出現，譬如在下列的情況中，只有實線表示的光譜線可被觀測到：



(I-10)

這情形可對代表能層或項的精細結構的量子數 J ，作下列的選擇定則來表示之，即：觀測到的光譜線，應滿足：

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{除去 } 0 \leftrightarrow 0 \text{ 間之躍渡}) \quad (\text{I-11})$$

在 (10) 式中能階（或項名）的右下角所附的數字乃係 J ，如 1D_2 ， 3D_1 等。當然，按 (11) 式，如在所有的項的 J ，皆加上共同的任意常數，亦不影響選擇法則。其實 J 的物理意義，一直到 1925 年 Uhlenbeck 及 Goudsmit 發現電子自旋後才瞭解。我們將證明 J 有他本身確定的物理意義，故我們不能對 J 加上任意常數的。實際上，如以 $\frac{h}{2\pi}$ 做單位， J 即代表原子的總角動量。

4) Laporte 法則：

在發現電子自旋及量子力學的發展之前，Otto Laporte 在分析像鐵原子一類的複雜光譜線中，發現了一個選擇律，這選擇律稱為 Laporte 定則。Laporte 發現原子的項（上文的 T_m ， T_n 等）可以分成二組，凡所觀察到的光譜線，均係由一組中的項與另一組的項組合而成，同組中的兩項，概無光譜線出現。(6) 中所示

的項， 1S ， 1D ， $^1G\cdots$ 等屬於一組，而 3P ， 3F ， $^3H\cdots$ 等則屬於另一組，前組稱為偶數項而後組則稱為奇數項，Laporte 定則謂凡所觀察到的光譜線，均相當於下列的組合情形，即

$$\text{偶數項} \longleftrightarrow \text{奇數項} \quad (I-12)$$

這定則是最普遍的定則。此定則係由電子狀態的對稱性而來，與耦合情況無關（詳見下文第六章）。在“量子力學”中，Laporte 定則有極自然的一般性的來由和解釋。

4 精細結構間距

3P 能階分裂成， 3P_2 ， 3P_1 及 3P_0 等較細能階的現象，稱為精細結構。關於精細能階間的距離 $\Delta\nu$ 可由下列實驗結果來表示：

1) $\Delta\nu$ 係 n 的函數

在一線系中（如 $^3P_{\frac{1}{2}}$ 階），其項值可用 $\frac{R}{(n+P_{\frac{1}{2}})}$ 來表示。此處 $P_{\frac{1}{2}}$ 係小於 1 之常數而 n 為整數。此項 $\frac{R}{(n+P_{\frac{1}{2}})}$ 可以用 $n^3P_{\frac{1}{2}}$ 的符號來代表之。此線系的極限值為 $n \rightarrow \infty$ 時之值。在同一線系如 n^3P 中，其微細結構 $n^3P_{\frac{1}{2}}$ 及 $n^3P_{\frac{3}{2}}$ 的間距 $\Delta\nu$ ，隨 n 的三次方而遞減如下式：

$$\Delta\nu = n^3P_{\frac{3}{2}} - n^3P_{\frac{1}{2}} \propto \frac{1}{n^3} \quad (I-13)$$

2) 同一個多重譜系中的項的 $\Delta\nu$

在某些（並非所有的）光譜中的 3D_3 ， 3D_2 及 3D_1 等層階間的距離，約略滿足 Landé 的間隔定則：

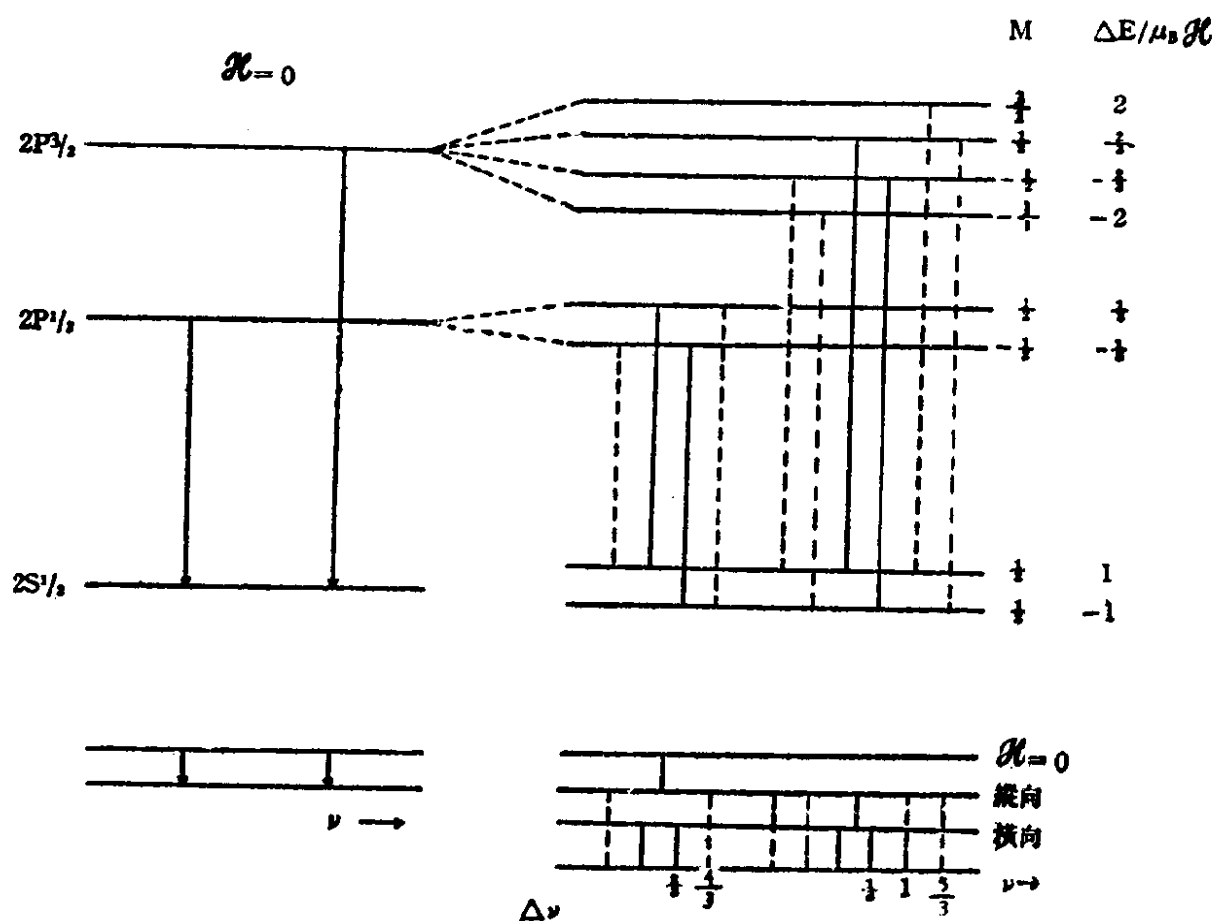
$$h\Delta\nu_{J+1} = E(J+1) - E(J) \quad (1-14)$$

例如, $\propto (J+1)$

$$\frac{{}^3D_3 - {}^3D_2}{{}^3D_1 - {}^3D_0} = \frac{5}{2}$$

5 反常 Zeeman 效應

本冊甲部第七章第 2 節中，曾以古典物理及量子論兩方面的理論，描述及解說原子在一磁場中的光譜線分裂成數線的現象。那裏所描述的這種分裂現象，是一種非常簡單的情形。但大多數



的光譜線，其分裂的情況，則遠比前述的為複雜。如鹼金屬原子的主線系中的兩條雙線光譜（如鈉的黃色光譜線），分裂成四及六條分線，如圖下。

圖中所謂縱向，係指觀察光譜的方向與磁場平行，橫向則係垂直之意。

由上圖可知此分裂情形，與本書甲部第七章第2節所述者不同處有下列二點：（1）每條所分裂成的分條數目，比前述的二或三條為多。（2）分裂開的間距不再是 Lorentz 單位 $\mu_B \mathcal{H}$ 的整數數，而是 $\mu_B \mathcal{H}$ 的分數倍。這種與前述的“尋常的 Zeeman 效應”不同的現象，稱為反常 Zeeman 效應。實際上，“反常”這名詞用的不很對，因“反常 Zeeman 效應”倒是一種較常遇的，而所謂“尋常 Zeeman”反是一個特殊情形。

在本冊甲部第 (V-14) 式中，我們曾得到一“方位 azimuthal 量子數”為 k 的原子在磁場 $\mathcal{H}$ 時，其能量的變化值為

$$\Delta E_x = \mu_B (\vec{k} \cdot \vec{\mathcal{H}}) = m \mu_B \mathcal{H} \quad (1-16)$$

此處 $m = k \cos(\vec{k}, \vec{\mathcal{H}})$ 乃磁量子數，（亦即以 $\frac{h}{2\pi}$ 作單位時，角動量在 $\vec{\mathcal{H}}$ 方向的分量）。A. Landé 氏對反常 Zeeman 效應，作了澈底的研究，發現能態為

$$2s+1L_J \quad (1-17)$$

的原子，在磁場 $\mathcal{H}$ 中的能量的改變，可以下式表示：

$$\Delta E_x = g \mu_B (\vec{J} \cdot \vec{\mathcal{H}}) = M g \mu_B \mathcal{H} \quad (1-18)$$

此處 $M = J \cos(\vec{J}, \vec{\mathcal{H}})$ ， g 為所謂 Landé 因數

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1-19)$$

對於 (15) 式所示的情形，其 g 因數之值為

$$\begin{aligned} {}^2P_{\frac{3}{2}}, \quad J=\frac{3}{2}, \quad S=\frac{1}{2}, \quad L=1, \quad g=\frac{4}{3} \\ {}^2P_{\frac{1}{2}}, \quad J=\frac{1}{2}, \quad S=\frac{1}{2}, \quad L=1, \quad g=\frac{2}{3} \quad (1-20) \\ {}^2S_{\frac{1}{2}}, \quad J=\frac{1}{2}, \quad S=\frac{1}{2}, \quad L=0, \quad g=2 \end{aligned}$$

這些能階，其能量的改變 ΔE_H 值可由 (15) 圖中右方一行看出，且由 ΔE_H 所算出的能階間距，與 (14) 圖底下所示的實驗值 $\Delta\nu$ 相符。Landé 的經驗公式 (19)，可以說是從實驗結果，運用物理學家的直覺及有系統的研究，獲得重要及正確的公式的一個最好的最明顯的例子。當時 J, S, L 等物理意義還不甚清楚，而 Landé 却可得到如 (19) 式的複雜公式，實足令人敬佩。Bohr 的原子論雖可成功的解釋尋常 Zeeman 效應，但却無法解釋反常 Zeeman 效應。實際上，用 Bohr 理論來解釋精細結構，各多重性及反常 Zeeman 效應等的所有企圖，皆遭失敗。這正是1925年初的情形也。

第二章

電子自旋

到1925年時，原子光譜學中待解決的問題，乃是前一章所提及的那些實驗結果的瞭解，特別是 (i) 尋求量子數 S 及 J 的意義，及 (ii) 解釋反常 Zeeman 效應。所有這些問題，均經 G. E. Uhlenbeck 及 S. A. Goudsmit 在1925年間所提出的電子自旋假設而迎刃而解。這假設是說：電子有繞着其本身的一個軸的自轉，其角動量為 $s \frac{h}{2\pi}$ ，並具有磁矩

$$2s \frac{eh}{4\pi mc} = 2s \mu_B \quad (\text{II}-1)$$

這個簡單的假定，不但在原子結構理論中有基本的重要性，且亦建立了基本粒子的幾個基本的觀念之一。

根據這個自旋假定，電子不但具有軌角動量 (orbital angular momentum) k ，而且有自旋角動量 (spin angular momentum) s (均以 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 為單位)，故其總角動量為 $k+s$ ，

$$\text{即} \quad \vec{J} = \vec{k} + \vec{s} \quad (\text{II}-2)$$

我們將證明：不像軌角動量 kh 之可取 $\hbar, 2\hbar, 3\hbar$ 等值，自旋角動量只能有一個值，即

$$s\hbar = \frac{1}{2} \hbar_0 \quad (\text{II}-3)$$

1 鹼金屬原子：自旋 = $\frac{1}{2}$

先取鹼金屬原子。我們將試用各不同的 s 的值，以求獲得 (I-6) 及 (I-7) 中的雙線結構。按 (2) 式，如 $s = \frac{1}{2}$ 或 1，則可能的量子化的 J 值，應如下表所示：

$s = \frac{1}{2}$		$s = 1$	
k	1 2 3	k	1 2 3
J	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$	J	0, 1, 2
	$\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$		1, 2, 3
	$\frac{5}{2}, \frac{7}{2}$		2, 3, 4

(II-4)

由上表可知，當 $s = 1$ 時，我們得到三重線結構，如令 $s = \frac{1}{2}$ ，則可獲得所需的雙重線結構。

2 軌道角動量 lh

但如選定 $s = \frac{1}{2}$ 及使 k 由 1 開始，則在任何能態，上表均永有雙重線的結構。但此顯然與 S 態永係單線結構的實驗事實不符。爲了符合這個實驗結果，我們必需假設軌角動量 lh 所取的值應由 0 開始，亦即 $l = 0, 1, 2 \cdots$ 故

$$(II-5)$$

上述的結果雖由經驗得來，但我們將由量子力學中知道，電子的軌角動量係 lh 而非 kh ，乃一自然的結果， l 與 k 的關係乃

$$l = k - 1 = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (II-6)$$

(3) 式中 $s = \frac{1}{2}$ ，則係量子力學中 Dirac 的相對論的電子的自然結果。

3 {L, S} 耦合方式—向量模型

如令 $s = \frac{1}{2}$ ，則 (I-7) 表中的多重性的經驗定則，可獲瞭解。例如考慮一個雙電子原子，如氦 He。假設兩電子的自旋角動量之合量為 S ，

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 \quad (II-7)$$

兩電子的軌角動量的合量為 Lh ，

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 \quad (II-8)$$

因 $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ ，故 S 有下列二可能值

$$S = 0, 1 \quad (II-9)$$

如 $S = 0$ ，則總角動量 J

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (\text{II}-10)$$

只能有一個可能值，即

$$J = L \quad (\text{II}-11)$$

此乃單線結構之情形。但如 $S=1$ ，則 J 可有三個可能值，即

$$J = L-1, L, L+1 \quad (\text{II}-12)$$

此即三重線結構，與 (I-7) 中的經驗定則相符合。

同理，對一有三個電子的原子，

$$S = s_1 + s_2 + s_3 = \begin{cases} \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} \end{cases} \quad (\text{II}-13)$$

在此情形下，有下列二種結構：

$$\text{双重線結構：如 } S = \frac{1}{2}, (2S+1=2), \text{ 則 } J = \begin{cases} L - \frac{1}{2} \\ L + \frac{1}{2} \end{cases} \quad (\text{II}-14)$$

$$\text{四重線結構：如 } S = \frac{3}{2}, (2S+1=4), \text{ 則 } J = \begin{cases} L - \frac{3}{2} \\ L - \frac{1}{2} \\ L + \frac{1}{2} \\ L + \frac{3}{2} \end{cases} \quad (\text{II}-15)$$

$(2S+1)$ 這個量，因此被稱為“多重性”（見 (I-17) 式中光譜學之符號）。如原子的能態的 L 已定，此多重性 $2S+1$ 決定了 J 可能有的數值的數目。例外的情形係當 $L < S$ 。如 $L < S$ ， J 可能有的數值的數目，係 $2L+1$ 而非 $2S+1$ ，

$$J = S - L, S - L + 1, \dots, S + L - 1, S + L \quad (\text{II}-16)$$

上述的這種合成角動量的方式，稱為“向量模型法”。在(7)，(8)，(10)式中所述的，係一特殊方式。在一多電子系統中，我們先將各電子的自旋角動量 s_i 合成總自旋量 S ，將各電子的軌角動量 l_i 合成總軌角動量 L ，最後將 S 及 L 合併而得到總角動量 J 。這個組合方式，稱為 $\{L, S\}$ 耦合方式，或 Russell-Saunders 耦合方式。從原子或離子光譜的分析，證明了此一方式的耦合，在大多數的情形下（尤其是不太重的原子），都可說是非常好的近似方式。讀者可能會問：同一個電子的 l_i 和 s_i 為何不先合成總角動量 $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$ ，然後再由各電子的 j_i 合成為整個系統的總角動量 J ？事實上，在自旋磁矩與由電子在軌道運行所產生的磁場間的交互作用很大時，即有這種耦合方式。這種“自旋與軌道的交互作用”將在下章討論之。我們在第六章及量子力學中將再考慮與耦合方式有關的一些問題。

4 Stern-Gerlach 銀原子實驗

現在我們很容易看出為什麼 Stern-Gerlach 實驗中（本冊甲部分第六章）的銀原子束在不均勻磁場 $\mathcal{H}$ 中，會分成二個（而非三個）分量。銀原子的最低能階係 $L=0$ ， $S=s=\frac{1}{2}$ ，故 $J=\frac{1}{2}$ （即 $^2S_{\frac{1}{2}}$ 態）。 $J=\frac{1}{2}$ 沿着 $\mathcal{H}$ 方向的分量，只有二個值，即 $M=-\frac{1}{2}$ ， $\frac{1}{2}$ ，故銀原子在 $\mathcal{H}$ 中，只能有二個方向，也就是說

只能有二個能階。

5 反常 Zeeman 效應的 Landé g 公式

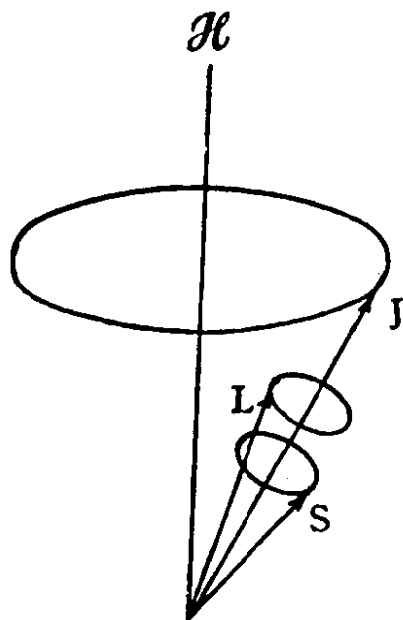
根據 (1) 式之假定及 (7), (8), (10) 等假設, 我們即可瞭解 (I-19) 式的 Landé g 公式。在一 $^{2S+1}L_J$ 態的原子, 其能量變易, 可由下式 (17) 來表示, 即 (I-18)

$$\Delta E_x = g \mu_B J \mathcal{H} \cos(\vec{J}, \vec{\mathcal{H}}) \quad (\text{II-17})$$

此能量變易, 乃係由於軌道運動及自旋運動所產生的磁矩, 與外來磁場 $\mathcal{H}$ 間的交互作用而來, 故可寫成:

$$\Delta E_x = \mu_B \mathcal{H} (L \cos(\vec{L}, \vec{\mathcal{H}}) + 2S \cos(\vec{S}, \vec{\mathcal{H}})) \quad (\text{II-18})$$

(18) 式中第二項的因子“2”, 係由(1)式得來 (在上述的理論發展過程中, 此點是視為經驗的結果, 但在 1928 年, 此“2”因子, 即可由 Dirac 電子理論得之)。假設 L 與 S 間的交互作用, 遠比 L 及 S 與 $\mathcal{H}$ 的作用為大。因此 L 與 S 很快的繞着 J 旋動, 而 J 本身則以一較慢的速度繞着 $\mathcal{H}$ 旋動, 如圖所示。由於這些旋動, 當我們取平均值時, 只有



L 與 S 沿着 $\vec{J}$ 方向的分量, 會對 ΔE_x 有貢獻, 因此,

$$\Delta E_x = \mu_B \mathcal{H} \{ (L \cos(\vec{L}, \vec{J}) + 2S \cos(\vec{S}, \vec{J})) \cos(\vec{J}, \vec{\mathcal{H}}) \} \quad (\text{II-19})$$

將上式與 (I-18) 式比較, 即可得

$$g = \frac{L}{J} \cos(\vec{L}, \vec{J}) + 2 \frac{S}{J} \cos(\vec{S}, \vec{J}) \quad (\text{II}-20)$$

由三角學中的餘弦定律：

$$2JL \cos(\vec{L}, \vec{J}) = J^2 + L^2 - S^2$$

$$2JS \cos(\vec{S}, \vec{J}) = J^2 + S^2 - L^2$$

因此

$$g = 1 + \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} \quad (\text{II}-21)$$

此式與 Landé 所得式 (I-19) 有點不同，即 (I-19) 式中係 $J(J+1)$, $S(S+1)$, $L(L+1)$ 而非 J^2 , S^2 , L^2 。然如以量子力學的方法來處理這個問題，我們將可證明 (I-19) 式是正確的公式。

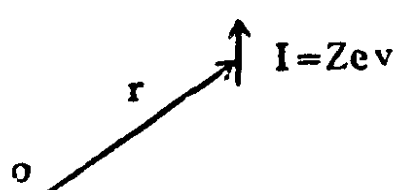
第三章

自旋-軌道交互作用與光譜線的精細結構

1 自旋-軌道交互作用

對一位於原子核上觀察者，電子係繞着原子核作軌道運動（正確的說法，應為原子核與電子各自繞着他們共同的質量中心旋轉），但對於位於電子上的觀察者言，則係原子核繞着電子作旋轉。按電子自旋的假設，電子有 $\mu_s = 2s \mu_B$ 的磁矩，此磁矩與上述的原子核-電子相對運動所產生的磁場 $\mathcal{H}$ ，有交互作用。因此就產生能量差距 ΔE ，這種作用，簡稱為“自旋-軌道交互作用”。

依照電磁學中的 Biot-Savart 定律，距離一電流元素 I 為 r 的點 O ，電流產生的磁場為 $\frac{[\mathbf{r} \times \mathbf{I}]}{cr^3}$ （如圖所示）。



一個帶正電荷 Ze 的原子核（距離電子為 r ），由於其（與電子相對的）運行而產生磁場。此磁場在電子所在處為

$$\mathcal{H} = \frac{Ze[\mathbf{r} \times \mathbf{v}]}{cr^3} = \frac{Ze[\mathbf{r} \times m\mathbf{v}]}{mcr^3}$$

此處 v 代表原子核與電子的相對速度。因 $[\mathbf{r} \times m\mathbf{v}]$ 係電子繞原子核的軌道運動的角動量 $\vec{M} = [-m\mathbf{v} \times \mathbf{r}]$ ，且由量子化條件知 $\vec{M} = \vec{l}\hbar$ （見第二章，第2節），故

$$\vec{\mathcal{H}} = \frac{Ze\hbar}{mcr^3} \vec{l} \quad (\text{III-1})$$

在此磁場 $\mathcal{H}$ 中，自旋磁矩 μ_s 的能量為

$$\begin{aligned} \Delta E_{s.o.} &= (\mu_s \cdot \mathcal{H}) = 2\mu_B \times \frac{Ze\hbar}{mcr^3} (\vec{l} \cdot \vec{s}) \\ &= 4\mu_B \frac{Z}{r^3} (\vec{l} \cdot \vec{s}) = 4 \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \frac{Z}{r^3} (\vec{l} \cdot \vec{s}) \end{aligned} \quad (\text{III-2})$$

如用餘弦定律，可得 $(\vec{l} \cdot \vec{s})$ 之值，

$$(\vec{l} \cdot \vec{s}) = \frac{j^2 - l^2 - s^2}{2} \xrightarrow{\text{量子力學}} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} \quad (\text{III-3})$$

對於橢圓運動， r 並非常數，故需將 $\frac{1}{r^3}$ 對一週期平均因此

$$\Delta E_{s.o.} = 2 \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \frac{\bar{Z}}{r^3} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (\text{III-4})$$

上式當然並不十分正確，因電子與原子核的相對運動係一加速運動，故從“實驗室座標” (laboratory coordinate system) 轉換到電子靜止的座標時，不能如上簡單的推論。L. H. Thomas 於1926年曾證明真正正確的結果，是在(2)及(4)式乘上一個因子“ $\frac{1}{2}$ ”，即

$$\begin{aligned} \Delta E_{s.o.} &= 2 \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \frac{\bar{Z}}{r^3} (\vec{l} \cdot \vec{s}) \equiv 2\xi (\vec{l} \cdot \vec{s}) \\ &= \xi [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \end{aligned} \quad (\text{III-5})$$

現在計算 $\frac{1}{r^3}$ 的平均值。此平均值可以 Bohr-Sommerfeld 理論 (本冊甲部, 第五章第 2 節) 計算之

$$\overline{\frac{1}{r^3}} = \frac{1}{2\pi} \oint \left[\frac{1 + \epsilon \cos \phi}{a(1 - \epsilon^2)} \right]^3 d\phi$$

但正確的公式, 則必需用量子力學計算, 其結果為

$$\overline{\frac{1}{r^3}} = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l \left(l + \frac{1}{2} \right) (l+1)} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (\text{III-6})$$

由 (5) 及 (6) 式, 對 $j = \begin{cases} l+s \\ l-s \end{cases} = \begin{cases} l+\frac{1}{2} \\ l-\frac{1}{2} \end{cases}$, 兩個能階, 由於

自旋-軌道交互作用所產生的能量改變為

$$\Delta E_{s.o.} = \frac{R\alpha^3 Z^4 hc}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2} \right) (l+1)} \begin{cases} \frac{l}{2} \\ -\frac{l+1}{2} \end{cases} \quad \text{如 } \begin{cases} j = l + \frac{1}{2} \\ j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (\text{III-7})$$

此處 $R = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3}$, $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$ 。

(7) 式中的兩個值, 乃相當於 $\vec{l}$ 及 $\vec{s}$ 在平行及反平行的情況*。兩能階的能量差, 稱為“雙重線間距”, 為

$$\Delta\nu_{\text{doublet}} = \frac{R\alpha^3 Z^4}{n^3 l(l+1)} \quad (\text{III-8})$$

* 驟觀之, (7) 式似示 S 態 ($l=0$) 之 $\Delta E_{s.o.}$ 變成無窮大。但按量子力學的準確計算, 當 $l=0$ 時, 自旋-軌道交互作用, 實等於零的。

2 精細結構, H_α 線, Lamb 移動

在本冊甲部第五章的第 3 節, 我們曾證明過: 如作相對論的質量隨速度變化的修正, 則能量的改變 (至 $\alpha^2 Z^4$ 次) 爲

$$\frac{\Delta E_{\text{rel}}}{h} = -\frac{R \alpha^2 Z^2}{n^4} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) \quad (\text{III-9})$$

如以量子力學方法來計算上述的相對論效應時, 則 (9) 式應替以下式:

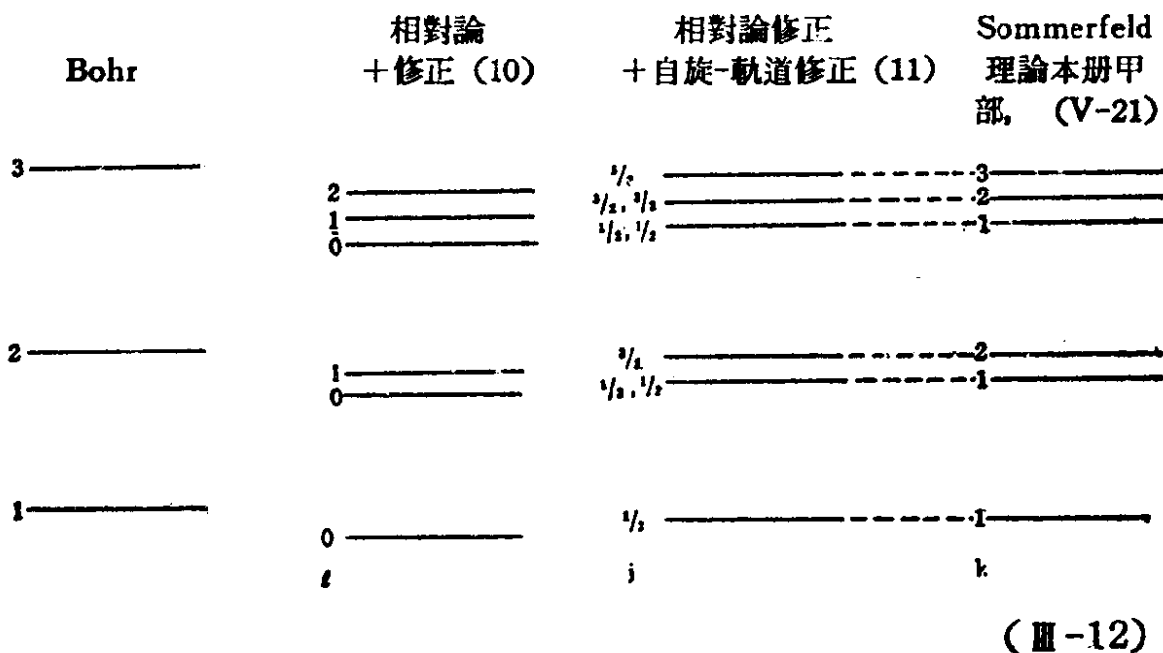
$$\frac{\Delta E_{\text{rel}}}{h} = -\frac{R \alpha^2 Z^4}{n^4} \left(\frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \quad (\text{III-10})$$

茲將相對論引起的修正 (10) 式, 與自旋-軌道交互作用的修正 (7) 式併計之 (兩項均爲 $\alpha^2 Z^4$ 次), 則全部修正應爲

$$\frac{\Delta E}{h} = -\frac{R \alpha^2 Z^4}{n^4} \begin{cases} \frac{n}{l+1} - \frac{3}{4} & \text{如 } j = l + \frac{1}{2} \\ \frac{n}{l} - \frac{3}{4} & j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (\text{III-11})$$

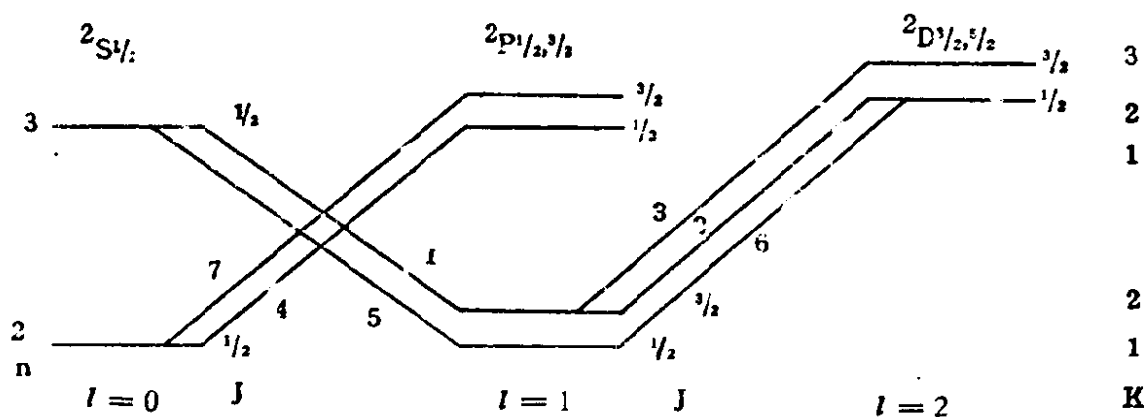
因 j 爲正號數, 故當 $j = l - \frac{1}{2}$ 時, l 應由 1 起始。如是則 (11) 式與 Sommerfeld 的最初公式 (本冊甲部 (V-21)), 在數值上相同 (假如把 k 換上 $l+1$)。但對於能階的量子數的意義, 則兩種理論中各不相同。此可由下圖比較中看出:

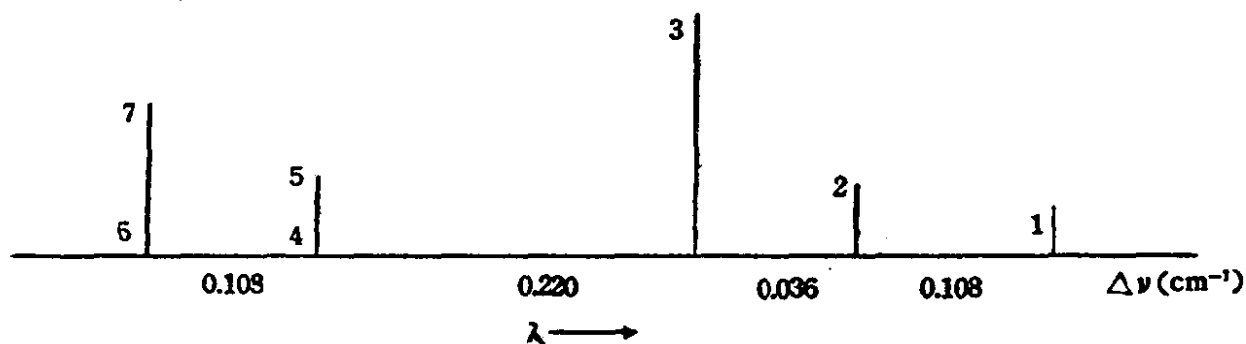
在第三豎行 (11) 下, $l = j - \frac{1}{2}$ 及 $l = j + \frac{1}{2}$ 兩能階有相同的 j 值而形成重疊能階。第 (11) 式乃相對論效應與自旋-軌道修正合成後所得的能階, 與 Sommerfeld 理論所得者 (本冊甲部



(V-21) 式), 適好相同。在量子力學中, 我們將由 Dirac 電子論證明, 這個“巧合”不限於 $\alpha^2 Z^2$ 次之項而係到任何一次之項。這是物理學中一件最有趣的情況: Sommerfeld 由不正確的理論, 却可得到複雜而正確的結果。

現在, 讓我們仔細的觀測氫原子中 H_α 光譜線的精細結構, 所謂 H_α 光譜線, 乃 $n=3$ 與 $n=2$ 能階間的躍遷。茲將 (12) 圖中 $n=2, 3$ 的部份放大, 並以線表明符合選擇定則的躍遷。結果如下圖:

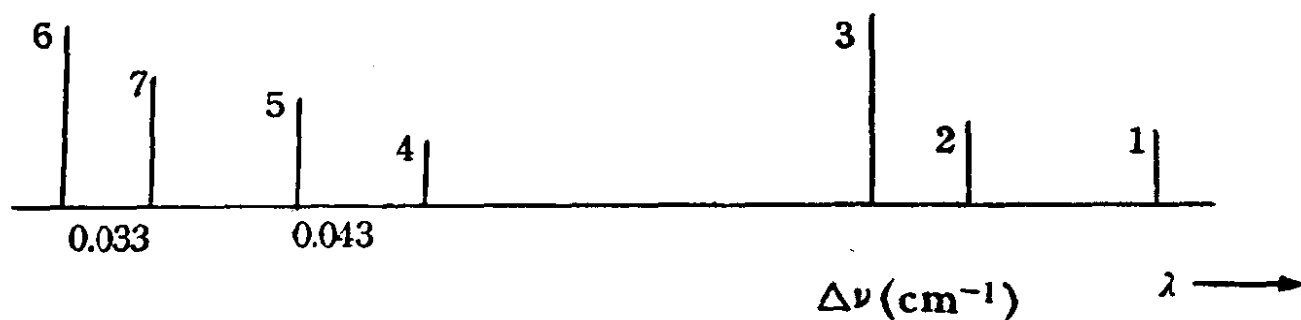




(III-14)

按這些量子數的新解釋，現有七個躍遷，產生了 5 條不同頻率的光譜線。按 Sommerfeld 的理論的量子數，則 2, 4, 5 等三躍遷不能發生。實驗觀測到的 H_α 光譜線（或氫中同線光譜），由於精細結構間距太小，及由於 Doppler 效應的關係，不易將 4, 5 二線與 6, 7 二線鑑別開，但 4, 5 二線之存在，可由 6 + 7 所形成光譜線的不對稱輪廓知之。因此，毫無疑問的新理論（即相對論修正 + “自旋-軌道”修正）較 Sommerfeld 的舊理論為與觀察結果符合。

但即量子力學上 Dirac 的電子理論，對上述的問題，仍未給予最後的結論。1947 年，Lamb 及 Retherford 很靈妙的應用 Rabi 的原子束測量磁能及核子轉矩的方法於氫原子，發現 $^2S_{1/2}$ 能階實際上比 Dirac 理論所得者高出約 0.033 cm^{-1} （即 $^2S_{1/2}$ 階



(III-15)

在 (13) 圖中往上移動 0.033 cm^{-1} ，而 $3^2S_{\frac{1}{2}}$ 階亦往上移了一小距離 0.01 cm^{-1} 。) 因此 7, 4 二條光譜線，往光譜的長波端移了 0.033 cm^{-1} ，而光譜線 5 則向短波長邊移 0.01 cm^{-1} 。故 (14) 圖所示之光譜線，有如上(15)圖。

上述的結果，稱為 Lamb 移動。在 1940 年代末年發展的量子電動力學中，此 Lamb 移動已可得到滿意的解釋。簡言之此移動係由於電子與電磁場真空間的作用，在兩個不同情形下之差別而來，即自由電子與在 Coulomb 場中的電子。這效應稱為“真空之極化”。Lamb 移動對 Tomonaga, Schwinger, Feynman 及 Dyson 等提出的量子電動力學的所謂協變形式，提供了一個實驗上的證明。Lamb 移動在量子場論，1950年代間的發展，誠有極重要的貢獻。

第四章

Zeeman 效應：弱磁場與強磁場

在第一章，第 5 節中，我們以一特殊的情形，即 $^1S_{\frac{1}{2}} - P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$ 間的躍遷，說明反常 Zeeman 效應。在第二章中，我們以自旋假定及角動量 l, s, j 與磁場 $\mathcal{H}$ 間的耦合關係，導出了 Landé 的 g 公式。我們假設 l 及 s 很快的繞着它們的合矢 j 作旋動，而 j 則很慢地繞磁場 $\mathcal{H}$ 作旋進運動。這假設的含意是自旋-軌道交互作用 $\Delta E_{s.o.}$ 所代表的 l, s 間的耦合，遠比 μ_l 與 $\mathcal{H}$ 或 μ_s 與 $\mathcal{H}$ 間的耦合為大。因此合角動量 j 以一很慢的 Larmor 頻率繞着 $\mathcal{H}$ 旋動，（見本冊甲部，第六章第 2 節）。這假設只有在磁場 $\mathcal{H}$ 很弱時才正確，即

$$\Delta E_x \ll \Delta E_{s.o.} \quad ((7) \text{ 式}) \quad (N-1)$$

此處

$$\Delta E_x = Mg \mu_B \mathcal{H}, \quad -J \leq M \leq J \quad (N-2)$$

故按 (1) 及 (2) 二式，在弱磁場中觀察到的，是反常 Zeeman 效應。

如磁場 $\mathcal{H}$ 很強時，即

$$\Delta E_x \gg \Delta E_{s.o.}, \quad (N-3)$$

則 l 及 s 將各自以其本身的 Larmor 頻率繞 $\mathcal{H}$ 旋動； l, s 二者

不組成一個合角動量 j 。在此情況下，由 $\mathcal{H}$ 所產生的 ΔE_x 及由自旋-軌道作用所產生的 $\Delta E_{s.o.}$ ，均不能以 (2) 及 (III-5) 式來表示，而須重新作計算了。

茲考慮單電子的系統，並完全忽略自旋-軌道交互作用。在這情況下：

$$\begin{aligned}\Delta E_x &= \mu_B(l \cdot \mathcal{H}) + 2\mu_B(s \cdot \mathcal{H}) \\ &= (m_l + 2m_s)\mu_B \mathcal{H}\end{aligned}\quad (N-4)$$

此處 m_l 及 m_s 乃軌道及自旋磁量子數，滿足下關係

$$-l \leq m_l \leq l, \quad -\frac{1}{2} \leq m_s \leq \frac{1}{2} \quad (N-5)$$

令 m 代表全磁量子數

$$m = m_l + m_s \quad (N-6)$$

則 (4) 可寫成下列形式

$$\Delta E_x = (m + m_s)\beta_B \mathcal{H} \quad (N-7)$$

將上式應用於第一章第 5 節所述之 ${}^1P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}} \leftrightarrow {}^1S_{\frac{1}{2}}$ 躍遷。如 $l=1$

及 $s=\frac{1}{2}$ ， $m+m_s=m_l+2m_s$ 之可能值為

$$m+m_s = -2, -1, 0, 1, 2.$$

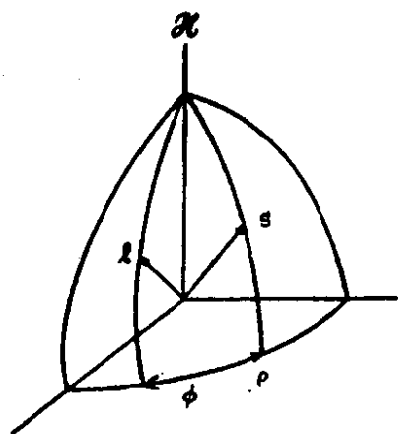
如 $l=0$ ， $s=\frac{1}{2}$ ，則

$$m+m_s = -1, 0, 1.$$

如應用選擇定則

$$\Delta m = 0, \pm 1, \quad (N-8)$$

則 ${}^1S_{\frac{1}{2}} \leftrightarrow {}^1P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$ 之躍遷，將分解成三個分線，其分線之間距為 $\mu_B \mathcal{H}$ （見下圖所示），此情形與正常 Zeeman 效應完全一樣。其



次考慮在強磁場情形下的自旋-軌道交互作用，此時 $\Delta E_x \gg \Delta E_{s.o.}$ 。 $\Delta E_{s.o.}$ 見 (III-2) 式。因 l 及 s 各自獨立的繞着 $\mathcal{H}$ 旋動，故非向量乘積 $(\vec{l} \cdot \vec{s})$ 之值，須作一長時間的平均值。從球面三角學知： $\cos(\vec{l}, \vec{s}) = \cos(\vec{l}, \vec{\mathcal{H}}) \cos(\vec{s}, \vec{\mathcal{H}})$

$$+ \sin(\vec{l}, \vec{\mathcal{H}}) \sin(\vec{s}, \vec{\mathcal{H}}) \cos \phi$$

如對一長時間取平均，則 $\cos \phi$ 之平均值為零。故得

$$\overline{(\vec{l} \cdot \vec{s})} = l \cos(\vec{l}, \vec{\mathcal{H}}) \cdot s \cos(\vec{s}, \vec{\mathcal{H}}) = m_l m_s$$

因此，在強磁場 $\mathcal{H}$ 情形下，

$$\Delta E_{s.o.} = 2\mu_B^2 \frac{\overline{Z}}{r^3} m_l m_s \equiv \xi m_l m_s \quad (\text{N-9})$$

強磁場 $\mathcal{H}$ 所生的總能量改變為

$$\Delta E = \Delta E_x + \Delta E_{s.o.} = (m + m_s) \mu_B \mathcal{H} + \xi m_l m_s \quad (\text{N-10})$$

$^1P_{\frac{1}{2}}$ 及 $^1S_{\frac{1}{2}}$ 在弱場(反常 Zeeman 效應)及強場 (Paschen-Back 效應) 中的能階可由下圖看出。

在下圖中得見，除了能階的 ξ 次的小移外 (自旋-軌道作用，見 (III-5) 式)，在強磁場中，反常 Zeeman 效應表現的與尋常 Zeeman 效應，非常相像。

當磁場在既不甚強亦不甚弱 (即 $\Delta E_x \simeq \Delta E_{s.o.}$) 的情形下，Zeeman 效應變成非常複雜，在量子力學中這問題是有正確的敘述的。

習題

1. 試計算並畫出在弱磁場中 $^3P_{0,1,2}$ 階的 Zeeman 能階。
2. 示出 $^3S_1 - ^3P_{0,1,2}$ 躍遷在一弱磁中的 Zeeman 圖示。
3. 在一弱磁場中，由於自旋-軌道交互作用及磁場所產生的能量，可由 (N-7) 式及 (N-2)+(I-19) 式來表示，即

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_{s.o.} + \Delta E_{\mathcal{H}} & \Delta E_{s.o.} &\gg \Delta E_{\mathcal{H}} \\ &= \begin{cases} \frac{l}{2}\xi + mg_1 \mu \mathcal{H}, & g_1 = \frac{2l+2}{2l+1} \\ -\frac{l+1}{2}\xi + mg_2 \mu \mathcal{H}, & g_2 = \frac{2l}{2l+1} \end{cases} \quad (N-12) \end{aligned}$$

然在一強磁場中則可由 (N-10) 式表示，

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_{\mathcal{H}} + \Delta E_{s.o.} & \Delta E_{\mathcal{H}} &\gg \Delta E_{s.o.} \\ &= (m + m_s) \mu \mathcal{H} + m_l m_s \xi \end{aligned}$$

茲假設在任何磁場中， ΔE 可用參數 ξ 及 $\mu \mathcal{H}$ 的二次式來表示。試證明該二次式為

$$\begin{aligned} (\Delta E)^2 + \left(\frac{1}{2}\xi - 2m\mu\mathcal{H} \right) \Delta E + \left[-\frac{l(l+1)}{4}\xi^2 \right. \\ \left. - m\xi\mu\mathcal{H} + \left(m^2 - \frac{1}{4} \right) (\mu\mathcal{H})^2 \right] = 0 \end{aligned}$$

第五章

Pauli 原理與元素週期表

Pauli 不相容原理，不但是原子結構論中一個基本重要的發現，且也是自然界中的一個極深奧的定律。這原理相當簡單，可述之如下：在一原子中（或任何系統），任何兩個電子不能具有完全相同的量子數。

按本冊甲部（Ⅴ-2）式所述的量子化條件，一個電子在空間有三個自由度，因此應有三個量子數，如 n, l, m_l 。爲了解釋反常 Zeeman 效應及其他光譜學中的問題，Uhlenbeck 及 Goudsmit 引進了電子的自旋角動量 $s\hbar = \frac{1}{2}\hbar$ 。 s 本身可有兩個方向，即 $m_s = \frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ 。 $s = \frac{1}{2}$ 係一常數，故可以把 s 除外，而認爲電子有四個量子數 n, l, m_l, m_s 。Pauli 原理即說明在一原子中的任二電子，不能有完全相同的四個量子數。Pauli 的發現之可驚異處，是此原理發表在電子自旋的假定之前，且 Pauli 當時就用 s 字母代表第四個量子數。

(n, l, m_l, m_s) 並不是唯一可能的一組量子數。我們引入電子自旋後，即可定義總角動量 $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ 如（Ⅱ-6）式，及總磁量子數， $-j \leq m \leq j$ 如（Ⅴ-2）式。因此我們亦可以用下列四量子數來描述一個電子

$$n, l, j, m \quad (V-1)$$

這組選擇，稱為 (n, l, j, m) 表象。而

$$(n, l, m_l, m_s) \quad (V-2)$$

一組量子數，則稱為 (n, l, m_l, m_s) 表象。Pauli 原理認為不論在任何表象，同一原子中的二個電子，不能具有同組的量子數。

下表將說明在上述二表象中，能具有同 n ，同 n, l ，及同 n, l, m_l 的電子的最大數目，或能具有同 n ，同 n, l ，及同 n, l, j 的電子的最大數目。

已 知	未 定	具不同量子數的可能組數
n, l, m_l	m_s	2
n, l	m_l, m_s	$2(2l+1)$
n	l, m_l, m_s	$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2$
$n, l, j=l-\frac{1}{2}$	m	$2j+1=2l$
$n, l, j=l+\frac{1}{2}$	m	$2j+1=2l+2$
n, l	j, m	$2(2l+1)$
n	l, j, m	$2n^2$

至於用那一種表象可以更適合於瞭解元素週期表的問題，我們可作下述的考慮。首先，我們可以注意到在兩種表象中，第 n 殼層所能包含的最大電子數，都是 $2n^2$ 。在 n, l 殼層的，都是 $2(2l+1)$ 。兩種表象的差別，發生在把 n, l 屬殼層再行細分之時。在 (m_l, m_s) 表象中可分成 2 及 $2(2l)$ 個電子的兩屬殼層，而在 (j, m)

表象中則可分成 $2l$ 及 $2l+2$ 個電子的兩層殼層。由前二章知 j 係由 l 及 s 經自旋-軌道交互作用所形成，這種作用能量（見(III-4), (III-6), (III-7)式），除了對較重原子的最內層電子外，一般來說均甚小。因此對於較重元素， X 射線的 L 能階來說， (j, m) 表象，使 (n, l) 殼層細分成二殼（一為 $2l$ 個 $(j=l-\frac{1}{2})$ 電子，另一為 $(2l+2)$ 個 $(j=l+\frac{1}{2})$ 電子）較為適當一些。此外，我們常用 (m_l, m_s) 表象。

其次，乃考慮另一重要問題：即在週期表中的原子，其殼層及屬殼層被填滿電子的次序的問題。假設我們有一原子核，帶 Ze 的電荷，我們將電子一個個加上，使之形成原子。第一個電子自然要佔據似氫系統的最低能階 $n=1$ 。此時之力場為向心庫倫力場，且該系統的能量，應與 l, m_l ，及 m_s 無關。第二電子加入去時，不僅要受到原子核力場的作用，同時亦受到第一個電子的影響。故此時就形成了一個雙電子似氦的系統。此系統亦應處於最低能量狀態。像這樣的狀態，不能以每個電子各具四個量子數來描述，因為只有在單一電子系統中，上述的四量子數才有準確的意義。因此，我們務須著重下一點：在多電子系統中，令每個電子各別具有 n, l, m_l, m_s ，量子數僅是一種近似法。瞭解此點後，為方便計，我們可以近似地說這兩個電子佔據了 $(n, l, m_l, m_s) = (1, 0, 0, \pm \frac{1}{2})$ 的殼層。

當再加上另外的電子時，我們必須考慮到一點，即電子此時已不再受單純的原子核作用，而係在原子核及原先加入的電子所合成的共同力場作用。（目前我們先不管原子應為一“多電子系統”

元素週期表

I		II	III										IV	V	VI	VII	VIII				
1s	H												1s	He							
2s	Li	Be											2p	B	C	N	O	F	Ne		
3s	Na	Mg											3p	Al	Si	P	S	Cl	An		
4s	K	Ca	3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	4p	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5s	Nb	Sr	4d	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pa	Ag	Cd	5p	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6s	Cs	Ba	4f	5d	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	6p	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7s	Fr	Ka	5f	6d	Ln	Rf	Ha														

* 4f	57 La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	70 Yb	稀土元素 (鐳系元素)
** 5f	89 Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	102 No	鐳系元素

上表包括所有自然元素及人造元素（如超鈾元素）。從上表中及當 $l=0, 1, 2, 3$ 時屬殼層 $2(2l+1)=2, 6, 10, 14$ 等元素週期 2, 6, 10, 14 等的自然對照關係，可知各 (n, l) 屬殼層的填滿次序，係 $(1, 0), (2, 0), (2, 1), (3, 0), (3, 1), (4, 0), (3, 2), (4, 1), (5, 0), (4, 2), (5, 1), (6, 0), (4, 3), (5, 2), (6, 1), (7, 0), (5, 3), (6, 2)$ 。假如以 s, p, d, f, g 等光譜學中的符號代表 $l=0, 1, 2, 3, 4$ 等，則上述次序即為

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d$ ， $4s$ 較 $3d$ 先被填滿， $5s$ 較 $4d$ 先； $5s, 5p, 6s$ 在 $4f$ 之前被填滿，而 $6s, 6p$ 及 $7s$ 則先於 $5f$ 被充滿。這些情形，乃因“深透軌道”所引起的束縛能增加，可能勝過稍大的主量子數所產生的效應。

下表列出所有原子的電子組態。表中我們儘可能的利用光譜學實驗所得的資料。

H	1s				
He	(1s) ²				
Li	(1s) ²	2s			
Be	"	(2s) ²			
B	"	"	2p		
C	"	"	(2p) ²		
N	"	"	(2p) ³		
O	"	"	(2p) ⁴		
F	"	"	(2p) ⁵		
Ne	"	"	(2p) ⁶		
Na	(1s) ²	(2s) ²	(2s) ⁶	3s	
Mg	"	"	"	(3s) ²	
Al	"	"	"	"	3p
Si					(3p) ²
P					(3p) ³
S					(3p) ⁴
Cl					(3p) ⁵
Ar					(3p) ⁶

K		4s
Ca	氬心	(4s) ²
Sc	3d	(4s) ²
Ti	(3d) ²	"
V	(3d) ³	"
Cr	(3d) ⁵	(4s)
Mn	(3d) ⁵	(4s) ²
Fe	(3d) ⁶	"
Co	(3d) ⁷	"
Ni	(3d) ⁸	"
Cu	(3d) ¹⁰	4s
Zn	"	(4s) ²
Ga		4p
Ge		(4p) ²
As		(4p) ³
Se		(4p) ⁴
Br		(4p) ⁵
Kr		(4p) ⁶

Cs		6s
Ba	氬心	(6s) ²
La	5d	(5s) ²
Ce	(4f) ²	"
Pr	(4f) ³	"
Nd	(4f) ⁴	"
Pm	(4f) ⁵	"
Sm	(4f) ⁶	"
Eu	(4f) ⁷	"
Gd	(4f) ⁷ 5d	"
Tb	(4f) ⁹	"
Dy	(4f) ¹⁰	"
Ho	(4f) ¹¹	"
Er	(4f) ¹²	"
Tm	(4f) ¹³	"
Yb	(4f) ¹⁴	"

Rb		5s
Sr	氬心	(5s) ²
Y	4d	(5s) ²
Zr	(4d) ²	"
Nb	(4d) ⁴	5s
Mo	(4d) ⁵	"
Tc	(4d) ⁶	"
Ru	(4d) ⁷	"
Rh	(4d) ⁸	"
Pd	(4d) ¹⁰	"
Ag	(4d) ¹⁰	5s
Cd	"	(5s) ²
In		5p
Sn		(5p) ²
Sb		(5p) ³
Te		(5p) ⁴
I		(5p) ⁵
Xe		(5p) ⁶

87 Fr		7s
Ra	氬心	(7s) ²
89 Ac	6d	(7s) ²
Th	(6d) ²	"
Pa	(5f) ² 5d	"
U	(5f) ³ 5d	"
Np	(5f) ⁴	"
Pu	(5f) ⁵	"
Am	(5f) ⁶	"
Cm	(5f) ⁷	"
Bk	(5f) ⁸ 6d	"
Cf	(5f) ¹⁰	"
Es	(5f) ¹¹	"
Fm	(5f) ¹²	"
Md	(5f) ¹³	"
102 No	(5f) ¹⁴	"
Lw	(5f) ¹⁴ 6d	(7s) ²

	氙心	(4f) ¹⁴	5d	
71	Lu	(4f) ¹⁴	5d	(6s) ²
	Hf	"	(5d) ²	(6s) ²
	Ta		(5d) ³	"
	W		(5d) ⁴	"
	Re		(5d) ⁵	"
	Os		(5d) ⁶	"
	Ir		(5d) ⁷	(6s) ²
	Pt		(5d) ⁹	6s
	Au		(5d) ¹⁰	6s
	Hg		(5d) ¹⁰	(6s) ²
81	Tl			6p
	Pb			(6p) ²
	Bi			(6p) ³
	Po			(6p) ⁴
	At			(6p) ⁵
	Rn			(6p) ⁶

下面我們將對週期表，指出一些觀察：

(1) 一個滿殼層 (closed shell) n ，或滿支殼層 (closed subshell) n, l ，其所有電子的總軌角動量及總自旋角動量皆為零。此點極為顯然，因在一滿屬殼層中具 $m_s = \frac{1}{2}$ 及 $-\frac{1}{2}$ 之電子，成對出現；同理， m_l 及 $-m_l$ 之電子，亦成對出現也。故滿殼層之能態，永遠屬於單線階 1S_0 ，即 $S=0, L=0, J=0$ ，此處

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i, \quad \vec{L} = \sum_i \vec{l}_i, \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (\text{V-3})$$

此乃 (II-8), (II-9) 及 (II-10) 式對一個多於兩個電子的系統的推展式。

(2) 由滿殼原子 (惰性氣體) 至其次之原子 (滿殼外加一電子，如鹼金屬原子) 時，兩者最後之電子的束縛能 (即游離位能 ionization potential)，有一極大之差距，如氙的游離位能為 21.6

ev, 而 Na 則為 5.1 ev。此可以簡單說明如下：同一屬殼層中的電子，其互相間對核子的屏蔽效應，並不如一個滿殼中的電子對滿殼外的電子的效應那麼大。因此在一滿殼層中的電子所受到的原子核束縛，比在滿殼外的電子所受到的為大。因此在滿殼層中的電子，對於引起化學鍵的作用，貢獻極微。反之在滿殼層外的電子，其化學鍵的作用就大得多，因這被稱為“價電子”。

(3) 由上表，我們甚易瞭解元素之所以有週期性，蓋同一族中的元素，具有相似的電子組態（即相同的 l 但不同 n ）。

(4) 在 $3d$ 及 $4d$ 屬殼層的兩個“長週期”中，某些元素的基態電子組態，由光譜分析結果，呈現若干不規則性。此不規則性的由來如下。若察看第一個長週期中的元素。從某一原子到次高 Z （原子序數）的原子，其 $3d$ 及 $4s$ 互相競爭的作為較低能態。如此二階相當接近，則基態能量可能不很低於受激態能階。例如銅原子 Cu 的 $(3d)^{10}4s$ 基態能階，並不比 $(3d)^9(4s)^2$ 能階低多少。我們知道 Cu 有二價，一為一價，另一為雙價。前者相當於 $(3d)^{10}4s$ ，後者相當於 $(3d)^94s^2$ 。同樣的情形，第二長週期亦有之。稀土元素中 $4f$ 與 $5d$ 很接近，而錒系（超鈾元素）元素中則 $5f$ 與 $6d$ 很接近。

(5) 十四個稀土元素具有非常相似的化學性質，乃一熟知的事實。因此要用化學方法來分離這十四個元素，是一非常困難的事。此種相似性，係由於這十四個元素陸續的填滿 $4f$ 屬殼層，而 $4f$ 軌道係位於滿支殼層 $(5s)^2(5p)^6(6s)^2$ 之內，在 $4f$ 軌道上的電子被外面滿殼層所屏蔽，因此對原子的化學性質不發生什麼

貢獻之故。

(6) 在實驗室製造出超鈾元素之前，吳大猷及 Goudsmit* 就曾約略計算過，鈾原子可能係另一組十四個元素的起始，這十四個元素可能會依次的把 $5f$ 屬殼層填滿，其情形與稀土元素依次填滿 $4f$ 屬殼層相同。吳大猷**曾用 Thomas-Fermi 統計位能代表正離子（詳見第九章）及導出“雙極小點”位能的量子化條件，以上述方法在理論上計算出鈾原子及正離子的 $5f$ 及 $6d$ 能階的能量，發現假設的 $Z=93$ 的元素，其 $5f$ 能階應在 $6d$ 能階之下，故鈾元素應為另一系十四個化學性十分相似的元素系的起頭元素。在第二次大戰時，鈾元素及超鈾元素（鏷及鐳）乃為十分引人注意的元素，當時 M. Göppert-Mayer 亦曾算出相似的結果。這些理論上的預測，均在新元素真正被發現之前所作的。

* Wu, T. Y. and Goudsmit, S. A. Phys. Rev. 43, 496 (1933)

** Wu, T. Y. Phys. Rev. 44, 727 (1933)

習題

1. 試繪出元素的游離位能對原子序 Z 的圖形 (參考 Born 著 Atomic physics for the ionization potentials), 並試解釋(約略的) 此圖形中變化的一些基本要點。
2. 試解釋長週期中的元素 (如 Fe, Co, Ni 族) (及溶液中的離子) 為何均具有順磁性, 試繪出第一長週期 Sc, Ti, V...Cu, Zn 中原子的磁化率 (利用本冊甲部, 第六章第 3 節之理論)。
(提示: 關於這些原子的基態, 可參考 Born 著, Atomic physics)
3. 如原子吸收了兩個負 μ 介子 (自旋 $=\frac{1}{2}$, 質量 $=205m_0$), 則其電子組態將變成如何? 即: 電子殼層變化如何? 對此中性原子言, 有多少電子存在?
4. 假如原子中的電子均以負 π 介子代替, 而我們知負 π 介子滿足 Bose-Einstein 統計學 (假設這樣形成的原子具有長半生期)。在此情形下, 原子週期表有否可能存在? 為什麼?

第六章

多電子組態的原子能階

1 {L,S} 耦合方式

在第二章的第 (II-7), (II-8) 及 (II-10) 式中, 我們引入了多電子系統的 {L,S} 耦合方式, 在此方式中

$$\sum_i \vec{l}_i = \vec{L}, \quad \sum_i \vec{s}_i = \vec{S}, \quad \vec{L} + \vec{S} = \vec{J}$$

沿著 Z 方向, J 的分量 M 可有 $2J+1$ 個值

$$-J \leq M \leq J \quad (\text{VI}-1)$$

在 $L < S$ 情形下, J 本身可有 $2S+1$ 個值

$$L-S \leq J \leq L+S \quad (\text{VI}-2)$$

而在 $L > S$ 情形下, 則 J 本身可有 $2L+1$ 個值

$$S-L \leq J \leq S+L \quad (\text{VI}-3)$$

S 沿 Z 方向的分量 M_s 可有 $2S+1$ 個值

$$-S \leq M_s \leq S \quad (\text{VI}-4)$$

一個 (L, S, J) 態, 可用光譜學中的符號來表示, 即

$$^{2S+1}L_J \quad (\text{VI}-5)$$

當 $L=0, 1, 2, 3, 4, 5 \cdots$ 時, 即稱為

$$S, P, D, F, G, H \cdots \text{態} \quad (\text{VI}-6)$$

茲試求某一個電子組態 $(nl)^x(n'l')^y(n''l'')^z$ 所產生的能階。此處 x, y, z , 係 $nl, n'l', n''l''$ 電子的數目。例如 $(2p)^4(3p)^5$ 組態, 2, 3 係兩電子的主量子數, 而 4, 5 分別表示在 $2p$ 及 $3p$ 階上的電子數目。又如在 $(2p)(3p)$ 組態中, 因 p 層電子可為 $(m_l, m_s) = (1, \pm \frac{1}{2}), (0, \pm \frac{1}{2}), (-1, \pm \frac{1}{2})$ 等六種能態中之任一種, 故 2 個 p 電子共有 $6 \times 6 = 36$ 個數目的能態, 每一種 (m_l, m_s) 及 $(m_{l'}, m_{s'})$ 之結合, 即有一 M_L 及 M_S 及 $M = M_L + M_S$ 之值。

$$M_L = m_l + m_{l'}, \quad M_S = m_s + m_{s'} \quad (\text{VI}-7)$$

在下列表中, 每一 M_L 及每一 M_S 值下, 其可能的 $(m_l + m_{l'})(m_s + m_{s'})$ 組合, 以一點表示之

$M_L \backslash M_S$	-2	-1	0	1	2
-1	•	••	•••	••	•
0	:	::	:::	::	:
1	•	••	•••	••	•

(VI-8)

由上表, 我們可得 $2p\ 3p$ 組態的出如下: $M_L=2, M_S=1$ 之情形, 有一個點, 故必有一個 $L=2$ 及 $S=1$ 的能階, 即 3D . 這 3D 階在表中每一格內均產生一個點, 故共去了 15 個點。剩下的如 $M_L=1$ 及 $M_S=1$ 格內之點, 相當於 $L=1, S=1$, 即 3P 能態。這 3P 共產生 9 個點。繼續的用此法, 我們可再定出一個 $^3S, ^1D, ^1P$ 及 1S 等能態。能階的數目如下, $^3D_{3,2,1}$ 有 15 個,

$^3P_{2,1,0}$ 有 9 個 3S_1 有 3 個, 1D_2 有 5 個, 1P_1 有三個, 1S_0 有一個, 故總數共 36 個。在磁場作用下, *Zeeman* 分量能階的總數亦適為 36 個。

對於具有相同主量子 n 的電子 (稱為等效電子), 我們必需考慮到 *Pauli* 原理。因此, 碳 C 原子基態的電子組態 $(2p)^2$ 中, 這二個 $2p$ 電子不能有相同的 m_l 及 m_s , 故 *Pauli* 原理所允許的能態數目共為

$$C_2^6 = \frac{6!}{2!4!} = 15$$

而非如兩個不等效 p 電子之有 36 個。在此情形下與上 $2p\ 3p$ 相似的表如下:

$M \backslash M_s$	-2	-1	0	1	2
-1		.	.	.	
0	.	..	...	..	.
1		.	.	.	

(VI-9)

此時, 祇可能有 3P , 1D 及 1S , 而無 3P , 3D , 3S 之能態。由這樣簡單方法, 即可得各種電子組態在 $\{L, S\}$ 耦合方式下的能階。如 $(2p)^4$ 組態, 很易的看出是和 $(2p)^2$ 組態的相同的 S, L, J 值及相同的 $\{L, S\}$ 態 $^3P, ^1D, ^1S$ 。 $(nl)^m$ 與 $(nl)^{m-2}$ 的組態, 永有相同的光譜階態。此處 $m=2(2l+1)$ 係在一滿的支殼層 l 中的電子數目。某一個電子組態所生的各能階的能量, 可以量子力學方法計算之。在此, 我們僅略列峯點:

(1) 同一個組態中的不同能階間的能量差距 ΔE , 乃係由電

子與電子間的 *Coulomb* 作用力決定。在極端的 $\{L, S\}$ 耦合情況下，這些差距的比率，係一簡單的數字。如 $(np)^2$ 組態之 3P , 1D_1 , 1S 能階，由量子力學可計算得下結果

$$(^1S - ^1D) / (^1D - ^3P) = 1.50$$

碳原子之基態的 3P , 1D , 1S 能態，由光譜分析測定之上述比率為 1.13，而矽原子的則為 1.48，鍺 *Ge* 為 1.50，鉛為 0.62，而鐳 *La* 則為 18.43。

(2) 除 3 單線態外，每一能態如 $2p\ 3p$ 組態的 3D 及 3P ，由于 J 有數個值，都有“精細結構”。如 $^3D_{3,2,1}$ 為一個三重態 ($J=3, 2, 1$)。在同一個多重性能態中，各不同 J 值間的能量差距 $\Delta E_{s.o.}$ ，乃由電子的自旋-軌道作用產生的。（如電子組態為 $2p\ 3p$ ，每一個電子的自旋-軌道作用，皆對能量差距有貢獻。）量子數 J 的最直接測定方法是 *Zeeman* 效應。在此效應中，一個 J 態分成 $2J+1$ 個能階，此可由出自此 J 能階的光譜線之 *Zeeman* 效應見之。

(3) 通常的情形是

$$\Delta E \gg \Delta E_{s.o.} \quad (\text{VI-10})$$

此關係乃 $\{L, S\}$ 耦合方式可以適用的基本條件。 ΔE 之大小通常約為幾個電子伏特，而 $\Delta E_{s.o.}$ 則約小於一電子伏特。關於各原子及離子的光譜分析結果，可參考美國國家標準局所出版的原子能階表 (*Atomic Energy Levels*)。

當光譜分析結果不符合上列關係 (VI-10) 時，則 $\{L, S\}$ 耦合方式的假設，就不成立。在這情形下，我們將考慮其他的耦合方式。

2 $\{j, j\}$ 耦合方式

今考慮在 (10) 式中的不等式相反的情況，

$$\Delta E \ll \Delta E_{s.o.}$$

這是謂自旋-軌道交互作用 (第三章 (III-2) 至 (III-5) 式) 很強，故每一電子的 l 及 s 首先耦合成角動量 j ，然後各個電子的 j ，再合成總角動量 J

$$l_i + s_i = j_i, \quad \sum_i j_i = J \quad (\text{VI-11})$$

這種耦合的方式稱為 $\{j, j\}$ 耦合方式。在此情況下， $L = \sum_i l_i$ 及 $S = \sum_i s_i$ 均非運動常數，此因 L 及 S 均各自繞總角動量 J 旋動也。此總角動量 J 係整個原子的運動常數，同上理由， $M_L = \sum_i m l_i$ 及 $M_S = \sum_i M_{s_i}$ 也非運動常數，而 J 的分量 M_J 則是。因此在 $\{j, j\}$ 耦合情形下， L, S, M_L 及 M_S 等量子數及光譜符號如 $^3D, ^1P$ 等，均無意義的。我們祇可單獨用 J 描述一個能階（加上一些能階能量次序的表示）在一磁場中，能階則可用 J 及 M ($=M_J$) 表示，茲舉一例說明此點，再考慮 $2p\ 3p$ 之組態。今

$$j = l + s = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

J 可有下列之值，即 $J = 3, 2, 1, 0$ 及 $M = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$ 。

其 36 個能態，可由下表表出

j, j' M	$(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$	$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{3}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
3	$(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$			
2	$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})$	$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{3}{2})$	
1	$(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(-\frac{1}{2}, \frac{3}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(-\frac{1}{2}, \frac{3}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
0	$(\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}), (-\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}), (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
-1	$(\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}), (-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, -\frac{3}{2})$	$(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ $(-\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$	$(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, -\frac{3}{2})$	$(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$
-2	$(-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}), (-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2})$	$(-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})$	$(-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2})$	
-3	$(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2})$			
J	3, 2, 1, 0	2, 1	2, 1	1, 0

(V-12)

如是 $(np)^3$ 組態, *Pauli* 原理在36態中排除了其中21態, 其餘15態示之如下:

j, j' M	$(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$	$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
2	$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$	
1	$(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})$	$(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	
0	$(\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}), (\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}), (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$
-1	$(-\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$	$(-\frac{3}{2}, \frac{1}{2}), (-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$	
-2	$(-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})$	$(-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})$	
J	2, 0	2, 1	0

(V-13)

3 中間耦合方式

$\{L, S\}$ 及 $\{j, j\}$ 耦合方式可看成係兩種極端情形，當 *Coulomb* 作用能量 ΔE 在數值上，與自旋-軌道交互作用能量 $\Delta E_{s.o.}$ ，約略相近時，則計算各能階的能量遠為複雜。這問題在原子構造的量子力學中，可以處理之。此問題的性質，與反常 *Zeeman* 效應及 *Paschen-Back* 效應等兩種極端情況中間的磁場中的原子能階的問題，約略相似。

4 選擇定則

在 $\{L, S\}$ 耦合方式中，選擇定則為

$$\begin{aligned} \Delta L &= 0, \pm 1, \quad \Delta S = 0, \quad \Delta M_L = 0, \pm 1 \\ \Delta M_S &= 0, \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ 除外}) \end{aligned} \quad (\text{VI-14})$$

在 $\{j, j\}$ 耦合方式中，則為

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ 除外}), \quad \Delta M = 0, \pm 1. \quad (\text{VI-15})$$

在任何耦合情形下，其永遠適用的選擇定則為 *Laporte* 定則（此係偶極輻射躍遷）（見第一章第3節）

$$\text{偶態} \longleftrightarrow \text{奇態}$$

在 $\{L, S\}$ 耦合方式中，*Laporte* 定則變為下列形式

$$\text{偶} \sum l_i \longleftrightarrow \text{奇} \sum l_i \quad (\text{VI-17})$$

此式在單電子光譜情形，則縮變成第一章之 (I-9) 式

$$\Delta L = \pm 1 \quad (\text{VI}-18)$$

本節中所有的結果，均可由量子力學得來。討論這些題目的標準著作，係 *E. U. Condon* 及 *G. H. Shortley* 所著 “*The Theory of Atomic Spectra*”。

本章關於耦合方式的理論，亦可應用於核子的結構理論。

習題

1. 對三個等效 P 電子，如 $(2p)^3$ 組態，試找出 $\{L, S\}$ 耦合方式的所有光譜能階（利用第 4 節之方法）。
2. 試證 $(nl)^s$ 及 $(nl)^{m-s}$ 組態，具有同組光譜態，此處 $m=2(2l+1)$ 係滿層殼層 l 中之電子數目。

第七章

超精細結構與核矩

在上述討論中，我們把原子核當做一具有大質量，電荷 Ze 的點電荷。實驗上發現在某些原子中，其光譜線具有超精細結構，其能階差距 $\Delta\nu$ 比平常精細結構小約三至四次的數量級（即小 10^3 至 10^4 倍）。這種超精細結構（以下簡稱 *hfs*），*Pauli* 成功的解釋為由於軌道運動及電子自旋所產生的磁場，與原子核磁矩 μ_N 間的交互作用。

在這理論中，我們可以立即看出在平常精細結構中的 L, S, J 與 *hfs* 中的 J, I, F 間，有極為相似的關係。此處

$I\hbar$ = 核子自旋角動量，

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I} \quad (\text{VII-1})$$

F 係整個原子（所有的電子與核子）的總角動量（以 $\hbar$ 做單位）。我們稍作考慮，即可看出，從平常精細結構的關係作下列的替換，即可得到 *hfs* 中的很多關係，即

精細結構

L

S

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

超精細結構

J

I

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$$

自旋-軌道交互作用

$$\Delta E_{s.o.} = \xi L S \cos(\vec{L}, \vec{S})$$

 $Land'e$ 間隔定則:

$$\Delta\nu = \frac{\xi}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

多重態中的分階數:

$$2S+1 \quad \text{如 } L > S$$

$$2L+1 \quad \text{如 } L < S$$

從 $2S+1$ 階數, 可直接獲得 S 核子自旋- J 交互作用

$$\Delta E_{I,J} = a J I \cos(\vec{J}, \vec{I})$$

 hfs 間隔定則:

$$\Delta\nu = \frac{a}{2} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]$$

 hfs 中的分階數:

$$2I+1, \quad \text{如 } J > I$$

$$2J+1, \quad \text{如 } J < I$$

從 $2I+1$ 階數, 可直接獲得 I

1 超精細(hfs)間距

我們現在來計算由於核子自旋與電子矩(軌道與自旋)交互作用所產生的能量 $\Delta E_{I,J}$, 此能量係由兩部分之和而來, 即: 核與各電子的軌道, 及核與各電子的自旋,

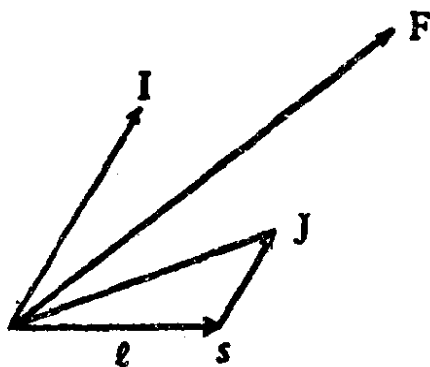
$$\Delta E_{I,J} = \Delta E_{I,l} + \Delta E_{I,s} \quad (\text{VI}-2)$$

(i) $\Delta E_{I,l}$

欲求出 I, l 間的交互作用, 我們需要知道由於軌道運動所產生, 在原子核所在點, 的磁場 $\mathcal{H}$, 而此為 (見 III-1)

$$\vec{\mathcal{H}} = \frac{eh}{mc} \frac{1}{r^3} \vec{l} = \mu_B \frac{1}{r^3} \vec{l} \quad (\text{VI}-3)$$

由於這磁場 $\mathcal{H}$, 核子角動量 I 以 $Larmor$ 頻率繞著 l 旋動:



此頻率爲 $\vec{\omega}_I = g_I \frac{e}{2Mc} \vec{\mathcal{H}} = g_I \frac{e}{2Mc} \mu_B \frac{1}{r^3} \vec{l}$ (VI-4)

此處 g_I 爲一常數，能量 $\Delta E_{I,l}$ 即爲

$$\Delta E_{I,l} = \omega_I I \hbar \cos(\vec{I}, \vec{l}) = 2g_I \mu_B \mu_I \frac{1}{r^3} I l \cos(\vec{I}, \vec{l}) \quad (\text{VI-5})$$

此處之 μ_N 即稱爲「核磁元」(nuclear magneton)

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2Mc} \quad (\text{VI-6})$$

利用球面三角形，並對時間取平均值，則可得

$$\cos(\vec{I}, \vec{l}) = \cos(\vec{I}, \vec{J}) \cos(\vec{J}, \vec{l})$$

及 $\Delta E_{I,l} = 2g_I \mu_B \mu_N \frac{1}{r^3} I l \cos(\vec{I}, \vec{J}) \cos(\vec{J}, \vec{l}) \quad (\text{VI-7})$

(ii) $\Delta E_{I,s}$

此能量是由 I 及 s 交互作用而來，而 I 及 s 交互作用則由核磁矩 μ_I 及電子自旋磁矩 μ_s 交互作用產生，其值爲下列平均值

$$\Delta E_{I,s} = \frac{\mu_I \mu_s}{r^3} [\overline{\cos(\vec{\mu}_I, \vec{\mu}_s)} - 3 \overline{\cos(\vec{\mu}_I, \vec{r}) \cos(\vec{\mu}_s, \vec{r})}] \quad (\text{VI-8})$$

此處 $\mu_I = g_I \mu_N$, $\mu_s = 2\mu_B$

今 $\overline{\cos(\vec{\mu}_I, \vec{\mu}_s)} = \overline{\cos(\vec{I}, \vec{J}) \cos(\vec{J}, \vec{s})}$ 等，故

$$\begin{aligned} \Delta E_{I,J} &= \Delta E_{I,l} + \Delta E_{I,s} = 2g_I \mu_B \mu_N \frac{1}{r^3} \left[\frac{l}{J} \cos(\vec{l}, \vec{J}) + \frac{s}{2J} \cos(\vec{s}, \vec{J}) \right. \\ &\quad \left. - \frac{3s}{2J} \cos(\vec{J}, \vec{l}) \cos(\vec{I}, \vec{J}) \cos(\vec{l}, \vec{J}) \right] \\ &= \frac{1}{2} g_I \frac{m}{M} \frac{Rhc\alpha^3 Z^3}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2} \right) (l+1)} \cdot \frac{l(l+1)}{J(J+1)} [F(F+1) \\ &\quad - J(J+1) - I(I+1)] \end{aligned}$$

$$\equiv \frac{1}{2}a[F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)] \quad (\text{VI}-9)$$

此處

$$a = \frac{m}{M} g_I \frac{Rh c \alpha^2 Z^2}{n^3 \left(l + \frac{1}{2}\right) J(J+1)} \quad (\text{VI}-10)$$

上式中的某些量同時亦出現於精細結構間矩 $\Delta\nu$ (双重線) 的 (III-8) 式中。以此双重線表示, 則在 $l \neq 0$ 時,

$$a = \frac{m}{M} g_I \frac{(l+1)}{\left(l + \frac{1}{2}\right) J(J+1)} \Delta\nu_{dou.} \quad (\text{VI}-11)$$

$\Delta\nu_{doublet}$ 及 a 可由光譜分析求得, 由 (11) 可得 g_I , 再由 (6) 及 (8) 中, 即可得 (11) 式核磁矩 μ_I 。

2 Zeeman 效應; Back-Goudsmit 效應

原子能態之有 hfs 者, 其在磁場中之能量改變, 亦可用尋常 Zeeman 效應所應用的方法計算之。在弱磁場 $\mathcal{H}$, 即

$$\Delta E_x \ll \Delta E_{I,J} \quad (\text{VI}-12)$$

$\vec{I}, \vec{J}$, 繞 $\vec{F}$ 旋動, 同時 $\vec{F}$ 以很慢之速度繞著 $\mathcal{H}$ 旋動, 用本章開頭所示的替換方法, 我們可得:

$$\Delta E_x = g_F \mu_B (\vec{F}, \mathcal{H}) \quad (\text{VI}-13)$$

此處

$$\begin{aligned} g_F &= g_J J \cos(\vec{J}, \vec{F}) + g_I \frac{m}{M} I \cos(\vec{I}, \vec{F}) \\ &= g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{m}{M} g_I \frac{F(F+1) + I(I+1) - J(J+1)}{2F(F+1)} \\
& \cong g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} \quad (\text{VI-14})
\end{aligned}$$

蓋因 m/M 小于 $1/1835$ ，故含 g_I 之項與含 g_J （由電子矩 J 而來）之項相比時，第二項可忽略不計也。

在強磁場 $\mathcal{H}$ ， I 及 J 間的耦合即破裂，二者各自繞 $\mathcal{H}$ 作獨立之旋動，其能量為

$$\Delta E_x = \left(M_J g_J + M_I g_I \frac{m}{M} \right) \mu_B \mathcal{H} \quad (\text{VI-15})$$

于上式我們應加上 I 與 J 互相作用的平均值 $\Delta E_{I,J}$ ，

$$\Delta E_{I,J} = a I J \cos(\vec{I}, \vec{J}) = a M_I M_J \quad (\text{VI-16})$$

關於此式，可參看第四章，(V-9)式。

當 $\mathcal{H}$ 增強時， hfs 光譜由弱場情形變成強場情形的狀況，與第四章所討論的精細結構時的躍遷情形相似。強場情形的 hfs 稱為 *Back-Gondsmitt* 效應。

第八章

Stark 效應

1913年 *J. Stark* 首先觀察到原子能態及其光譜在電場中產生的效應，他發現在一均勻電場中，每一光譜線分裂成某些分線的複雜情形。1916年 *P. Epstein* 首以 *Bohr-Sommerfeld-Wilson* 理論成功的解釋了 *Stark* 效應。*Stark* 效應對原子能階的研究並不如 *Zeeman* 效應那麼有用。（比如說：*Stark* 效應並不像 *Zeeman* 效應的能直接的示出 J 的數值。）下面我們將對此效應做一簡單的理論分析，目的在說明 *Hamiltonian* 動力學的另一應用（本書第一冊乙部，第七章第3節）。也就是說，像氫原子這種簡併系統，*Hamilton-Jacobi* 方程式在不同系座標著均可用變數分離法解出答案。氫原子系統的 $H-J$ 方程式，可用拋物線座標分離變數法解之，而此 $H-J$ 方程式對於在均勻外電場下的氫原子，亦同樣的可用拋物線座標分離變數解之。此點在用量子力學方法來解這同一問題時，更為有用（見量子力學）。

茲取一個似氫的原子，其原子核帶 Ze 電荷。該原子在一沿 Z 方向的均勻電場 E 時的動態及位能為

$$T = \frac{1}{2}\mu(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2), \quad V = -\frac{Ze^2}{r} - eEz \quad (\text{VIII}-1)$$

此處 μ 表示電子與核子的折合質量 $\mu = \frac{mM}{m+M}$ 。茲由 x, y, z 座標變換為拋物線座標 ξ, η, ϕ 如下：

$$\xi^2 = r + z, \quad \eta^2 = r - z, \quad \phi = \tan^{-1}(y/x) \quad (\text{VII}-2)$$

或
$$x = \xi \eta \cos \phi, \quad y = \xi \eta \sin \phi, \quad z = \frac{1}{2}(\xi^2 - \eta^2) \quad (\text{VII}-3)$$

在這種座標下，我們得：

$$\begin{aligned} 2T &= \mu [(\dot{\xi}^2 + \dot{\eta}^2)(\xi^2 + \eta^2) + \xi^2 \eta^2 \dot{\phi}^2] \\ 2V &= -4Ze^2/(\xi^2 + \eta^2) - eE(\xi^2 - \eta^2) \end{aligned} \quad (\text{VII}-4)$$

而廣義動量為

$$P_\xi = \mu(\xi^2 + \eta^2)\dot{\xi}, \quad P_\eta = \mu(\xi^2 + \eta^2)\dot{\eta}, \quad P_\phi = \mu\xi^2\eta^2\dot{\phi} \quad (\text{VII}-5)$$

Hamilton 函數為

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2\mu(\xi^2 + \eta^2)} \left[P_\xi^2 + P_\eta^2 + \frac{\xi^2 + \eta^2}{\xi^2 \eta^2} P_\phi^2 - 4\mu Ze^2 \right. \\ &\quad \left. - \mu eE(\xi^2 - \eta^2) \right] \end{aligned} \quad (\text{VII}-6)$$

在此，因 ϕ 係循環座標，（參考本書第一冊甲部第三章第3節），故

$$P_\phi = \text{常數} \quad (\text{VII}-7)$$

因此 *Hamilton-Jacobi* 方程式（第一冊乙部第六章（VI-19）式）為

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\mu(\xi^2 + \eta^2)} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial \eta} \right)^2 + \frac{P_\phi^2}{\xi^2 \eta^2} (\xi^2 + \eta^2) \right. \\ \left. - 4\mu Ze^2 - \mu eE(\xi^2 - \eta^2) \right] = W \end{aligned} \quad (\text{VII}-8)$$

此處 W 代表該原子系統的總能量常數。上 $H-J$ 方程式可按下列

假設 (第一冊乙部, (Ⅶ-66) 式) 分離成兩個常微分方程式。

$$S_0(\xi, \eta) = S_1(\xi) + S_2(\eta) \quad (\text{Ⅶ-9})$$

$$\left(\frac{dS_1}{d\xi}\right)^2 + \frac{P_\xi^2}{\xi^2} - \mu e E \xi^4 - 2\mu W \xi^2 = 4\mu Z e^2 - K \quad (\text{Ⅶ-10})$$

$$\left(\frac{dS_2}{d\eta}\right)^2 + \frac{P_\eta^2}{\eta^2} + \mu e E \eta^4 - 2\mu W \eta^2 = K \quad (\text{Ⅶ-11})$$

此處 K 爲一常數。

先考慮氫原子 (即無電場狀態下, $E=0$) 則 *Sommerfeld-Wilson* 量子化條件爲

$$\begin{aligned} \int_0^\infty P_\xi d\xi &= \eta_\xi h, & \int_0^\infty P_\eta d\eta &= \eta_\eta h, \\ \int_0^{2\pi} P_\phi d\phi &= m h, & \text{或 } P_\phi &= m h / 2\pi \end{aligned} \quad (\text{Ⅶ-12})$$

此處 m 係 $0, \pm 1, \pm 2 \cdots$ 等整數, 作用量變數爲

$$J_\xi = \eta_\xi h, \quad J_\eta = \eta_\eta h, \quad J_\phi = m h \quad (\text{Ⅶ-13})$$

我們可以計算證明原子的能量 W 係

$$W = -\frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{h^2 n^2} \quad (\text{Ⅶ-14})$$

$$n = n_\xi + n_\eta + m \quad (\text{Ⅶ-15})$$

(14) 式之結果, 與本冊甲部 (Ⅶ-16) 式相同。

對於 *Stark* 效應, $E \neq 0$ 則在量子化條件 (12) 式中必需利用 (10), (11) 式表示 P_ξ, P_η , 在此情況下, 計算可得:

$$W = -\frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{h^2 n^2} - \frac{3}{2} n (n_\xi - n_\eta) e E a_s \quad (\text{Ⅶ-16})$$

此處 $a_s = m a / Z \mu$, a 爲 *Bohr* 半徑 $h^2 / 4\pi^2 m e^2$ 。此結果與1926

年 *Schrödinger* 用量子力學方法求出之結果相符合。

第九章

原子與離子之 Thomas-Fermi 電位

1 中性原子

在本冊甲部第十一章第 6 節，我們知道在原子中的電子，特別是在接近核子區域或在較重的原子中的，形成統計力學中的簡併氣體。由甲部 (X-66)，(X-78') 式，則電子密度 $n(r)$ 可寫成：

$$\begin{aligned} n &= \frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m kT}{h^2} \right)^{3/2} \left(r + \frac{eU}{kT} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8 \left(r + \frac{eU}{kT} \right)^2} \dots \right] \\ &= \frac{8\pi}{3h^3} (2me)^{3/2} U^{3/2} \end{aligned} \quad (\text{K-1})$$

此處由於電子之自旋角動量 s 有 m_s 等於 $\pm \frac{1}{2}$ 二值，我們引進了一個 2 的因子。我們假設電位 $U(r)$ 滿足 *Poisson* 方程式

$$\begin{aligned} \nabla^2 U &= -4\pi(-ne) \\ &= \frac{32\sqrt{\pi}}{3h^3} (2\pi me)^{3/2} e U^{3/2} \equiv C U^{3/2} \end{aligned} \quad (\text{K-2})$$

因 $U(r)$ 有球對稱性，故上方程式成

$$\frac{d^2 U}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dU}{dr} = CU^{3/2} \quad (\text{K-3})$$

此方程式係在下列條件下求解：

$$\lim_{r \rightarrow 0} rU = Ze \quad (\text{K-4})$$

及 $4\pi \int_0^\infty n(r)r^2 dr = Z$ (中性原子) (K-5)

今引入一無因次之變數 x ,

$$x = (ZeC^2)^{1/3} r = \left(\frac{128Z}{9\pi^2}\right)^{1/3} \frac{r}{a_0}, \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} \quad (\text{K-6})$$

並定義一函數 $\phi(x)$

$$U(r) = \frac{Ze}{r} \phi(x), \quad (\text{K-7})$$

則 $U(r)$ 所滿足之方程式，變成如下形式：

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{\phi^{3/2}}{\sqrt{x}} \quad (\text{K-8})$$

(4), (5) 式之條件變為

$$\phi(0) = 1, \quad (\text{K-9})$$

$$\int_0^\infty \sqrt{x} \phi^{3/2}(x) dx = 1 \quad (\text{K-10})$$

此二式可以下二式代替之

$$\phi(0) = 1 \quad \text{及} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \phi(x) = 0 \quad (\text{K-11})$$

上述的理論，係 1926 及 1927 年間由 *L. H. Thomas* 及 *E. Fermi* 所提出。位能 $U(r)$ 稱為 *Thomas-Fermi* 統計電位，此統計電位，可應用於祇需求一個原子之電位的近似值的問題。詳見 *Gombas* 著：*Die Statistische Theorie der Atoms und Ihre*

Anwendungen 一書。

(8) 式僅能用數字解出。 $\phi(x)$ 係一普遍性的函數，由于 (6) 式的變數變換，對所有原子言均可應用。此函數之值如下表：

x	$\phi(x)$	x	$\phi(x)$	x	$\phi(x)$	x	$\phi(x)$
0.000	1.000	0.333	0.700	1.25	0.364	11.16	0.0198
0.01	0.985	0.375	0.675	1.667	0.287	12.01	0.0171
0.03	0.959	0.417	0.651	2.083	0.234	13.33	0.0139
0.06	0.924	0.500	0.607	2.500	0.193	15.01	0.0109
0.08	0.902	0.625	0.552	3.125	0.150	20.00	0.0058
0.10	0.882	0.709	0.518	3.960	0.110	24.00	0.0038
0.15	0.835	0.792	0.488	5.000	0.0788	30.00	0.0022
0.20	0.793	0.875	0.461	6.042	0.0587	36.92	0.0011
0.25	0.755	0.958	0.436	8.125	0.0355		
0.292	0.727	1.000	0.425	10.00	0.0244		

(K-12)

Thomas-Fermi 電位 $\phi(x)$ 見 (6)–(11) 式

(7) 式所得的電位 $U(r)$ ，係在一中性原子中，距離原子核（帶 Ze 電荷） r 處之電位（並非能量）。 $\phi(x)$ 表示核子的電荷 Ze ，被原子中的 Z 個電子所部分屏蔽。在大距離 r 處， ϕ 幾等于零，此即謂電子們的屏蔽作用幾乎是完全的。當 r 增大時， $U(r)$ 的低減，比 $\frac{Ze}{r}$ 低減得更快。在 r 接近零處， $\phi(r)$ 幾等于 1，此乃在接近原子核處，電子們的屏蔽作用甚小也。

2 正（原子的）離子

(7) 式電位 $U(r)$ 及 (12) 表中的 $\phi(x)$ ，顯然不能用以計算一個中性原子的最後加入的一個電子之能量（如鹼金屬之價電

子)。要作此計算，我們需要那個原子的一次游離化時的電位 $U^*(r)$ ，亦即謂一個帶 Ze 電荷之核子，被 $Z-1$ 個電子屏蔽時的電位。同理，如要知一個電子在 Na^+ 離子中的電位，則需要的 Na^{++} 離子的電位。關於原子的正離子（原子序 Z 的原子，取去 z 個電子）1930年 *Fermi* 的理論如下。使 $U_z(r)$ 為電位且假設式中之密度 n ，代替以下式

$$n \simeq \frac{8\pi}{3h^3} (2me)^{\frac{3}{2}} (U_z - v)^{\frac{3}{2}} \quad (K-13)$$

此處 v 係一未知而待決定之常數。在長距離 r 處之電位應為 *Coulomb* 形式，即

$$\lim_{r \rightarrow \infty} U_z = \frac{ze}{r} \quad (K-14)$$

假設電位在某距離 r_0 處，由 U_z 變為 $\frac{ze}{r}$ 。在此情況下，則 *Poisson* 方程式可寫成：

$$\nabla^2 U_z = C(U_z - v)^{\frac{3}{2}} \quad \text{如 } r < r_0 \quad (K-15)$$

$$\nabla^2 U_z = 0 \quad \text{如 } r_0 < r \quad (K-16)$$

(15) 式之 C ，與 (2) 式的同。今引入一函數 ϕ_z ，定義為

$$U_z(r) = \frac{Ze}{r} \phi_z(x) + v, \quad x = \mu r \quad (K-17)$$

此處 $\mu = \left(\frac{128Z}{9\pi^2} \right)^{\frac{1}{3}}$ 與 (6) 式者相同。(15)，(16) 二方程式現變成：

$$\frac{d^2 \phi_z}{dx^2} = \frac{\phi_z^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{x}} \quad \text{如 } x < x_0 \quad (K-18)$$

$$= 0 \quad \text{如 } x_0 < x \quad (K-19)$$

解 (18) 的條件，與 (3), (4) 或 (9), (10) 相似，即

$$\phi_z(0)=1, \quad \phi_z(x_0)=0, \quad (\text{K-20})$$

這些條件，隱含下列關係

$$\int_0^{x_0} \phi_z^{\frac{3}{2}} \sqrt{x} dx = 1 - \frac{z}{Z}, \quad \text{或} \quad -x_0 \left(\frac{d\phi_z}{dx} \right)_{x_0} = \frac{z}{Z} \quad (\text{K-21})$$

由於連續性之條件，(19) 方程式須滿足 (21) 式，即在 $x=x_0$ 時

$$-x_0 \left(\frac{d\phi_z}{dx} \right)_{x_0} = \frac{z}{Z} \quad (\text{K-21}')$$

最後之結果為

$$U_z(r) = \frac{Ze}{r} \phi_z(\mu r) + \frac{Ze}{r_0}, \quad r < r_0 \quad (\text{K-22})$$

$$U_z(r) = \frac{Ze}{r}, \quad r_0 < r \quad (\text{K-23})$$

整個問題現在是由邊際條件 (20) 來解 (18) 式。我們看 $\frac{z}{Z}$ 作一個參數，對這個參數的每一值，我們可得一“普遍性”函數 ϕ_z ，此解僅可由數值法為之。*Fermi* 曾算出在某範圍內的 $\frac{z}{Z}$ 值的 ϕ_z ，1932 年 *Sommerfeld* 曾得一近似解（然此解之正確性，頗有問題）。

Thomas-Fermi 電位 ϕ_z 的實際應用，或僅有本書作者爲了建立鈾系元素，填滿 $5f$ 屬殼層時（見前第五章所述）及所謂重元素 $4f$ 能階的 “*Rydberg* 修正” 問題的理論工作而已。

習題

1. 計算 (7), (6) 式所表示之電位 $U(r) = \frac{Ze}{r} \phi(\mu r)$ 在 $Z=92$, 鈾元素中之情形, 此處 U 的單位為氫原子游離電位 $\epsilon = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}$. 距離 r 之單位, 則為 Bohr 半徑 $a = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2}$. 試繪出 U 對 r 之函數形式。
2. 如上題, 但以碘原子 ($Z=53$) 代替鈾原子 ($Z=92$)。

第十章

單電子原子：非 Coulomb 場之能量

在前第一章第 1 節，我們寫出了鹼金屬 $S, P, D, F \dots$ 系的經驗“項值”：如

$$S: \frac{R}{(n+s_n)^2}, \quad P: \frac{R}{(n+p_n)^2}, \quad D: \frac{R}{(n+d_n)^2}, \quad \dots (X-1)$$

此處 $s_n, p_n, d_n, f_n \dots$ 均為常數（這些值隨 n 的變化均不大），同一 n 值的 $s_n, p_n, d_n \dots$ 值均不同。故 (1) 式顯示在這些原子中，價電子之能量，不僅與 n 有關（如氫原子然），且與 l （在量子力學中， $\frac{lh}{2\pi}$ 為軌道角動量）有關。在第五章中，我們曾對此的能量與 l 的關係，作了些約略的近似的解釋，即：不同 l 值電子（即 *Sommerfeld* 理論中不同偏心率之軌道），對電子雲的深透性亦不相同，故電子所感受的平均場亦不同。此平均場在接近原子核處為 $\frac{Ze}{r}$ ，而當距離 r 很大時則為 $\frac{e}{r}$ 。這樣的場，是所謂“非Coulomb 場”。在前一章中，我們曾以 *Thomas-Fermi* 統計電位獲得 $U(r)$ 的近似式。在本章中我們將以較第五章為準確的理論，計算似鹼金屬原子 ($Na, K, \dots Mg^+, Ca^+ \dots$ 等) 的能量。

茲考慮鉀原子的價電子。此原子的滿殼層組態 $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6$ 。原子核和這個滿殼層的電子，構成了一次游離正離子的平均電位 U^+ ，如 (X-22), (X-23) 所示。在此 U_+

場中，價電子的電位能可寫成下式：

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{r}\phi_+(\mu r) - \frac{e^2}{r_0}, & r < r_0 \\ -\frac{e^2}{r}, & r_0 < r \end{cases} \quad (\text{X-2})$$

此處 r_0 係由 *Fermi* 理論 (K-21), (K-21') 定之。

計算在任何場中電子的能量的問題，正確的做法，是用量子力學。但由本冊甲部的量子化條件 (V-15) 式，亦可計算此能量的一相當正確的近似值。雖然目前量子力學已完全代替了量子論，但這種近似解法仍然不算太離譜。此乃因在量子力學中，我們可以證明用 *Wentzel-Kramers-Brillouin* (或簡稱 *W-K-B*) 近似法解 *Schrödinger* 方程式時，即可得到稍微修正的 *Sommerfeld-Wilson* “相積分” 的量子化條件。(參看下 (9) 式)。

原子的 *Hamiltonian* 函數為 (用本冊甲部, (VI-1) 及 (VI-3) 式)

$$H = \frac{1}{2m} \left(P_r^2 + \frac{1}{r^2} P_\phi^2 \right) + V(r) \quad (\text{X-3})$$

此處 V 可取自 (2) 式。因 ϕ 角 (在運動平面上) 為一循環座標，我們可得

$$P_\phi = \text{常數}$$

由量子化條件：

$$\oint P_\phi d\phi = kh, \quad \oint P_r dr = n_r h \quad (\text{X-4})$$

可得
$$P_\phi = k \frac{h}{2\pi}$$

及

$$\oint \sqrt{2m[E-V(r)] - \left(\frac{kh}{2\pi r}\right)^2} dr = n_r h \quad (X-5)$$

此處積分係由 r_1 積到 r_2 再回到 r_1 , r_1 及 r_2 ($r_1 < r_2$) 係下式之根:

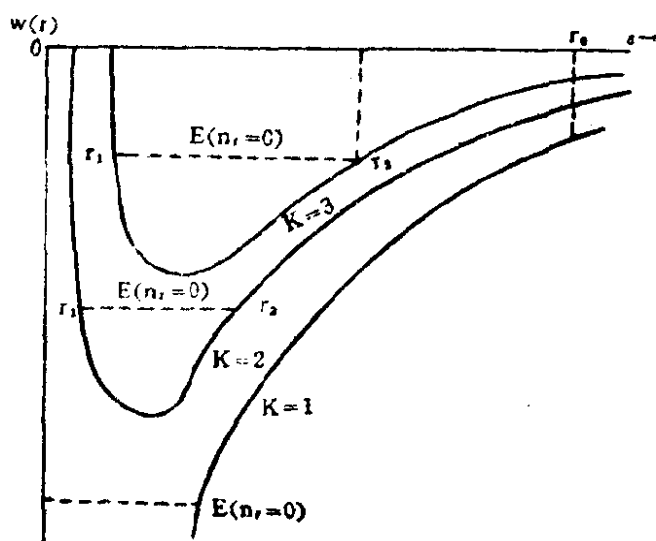
$$2m(E-V(r)) - \left(\frac{kh}{2\pi r}\right)^2 = 0 \quad (X-6)$$

在 *Coulomb* 電位之情形下, 此積分即本冊甲部之 (VII-11) 式。由此式可得該處之 (VIII-13) 式 *Bohr* 的 E 公式。如 $V(r)$ 非 *Coulomb* 而係如 (2) 式, 則 (5) 式之積分, 不能用解析法求得, 而只能用數值法計算。

今定義

$$W(r) \equiv V(r) + \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m r^2} \\ = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m r^2} - \begin{cases} \frac{Ze^2}{r} \phi(\mu r) + \frac{e^2}{r_0}, & r < r_0 \\ \frac{e^2}{r}, & r_0 < r \end{cases} \quad (X-7)$$

$W(r)$ 之形, 略如下圖。



$$n = k + n_r$$

鉀原子: $n = 4, 5, 6, \dots$

$$k = 1, 2, \dots, n$$

見下面 (9) 式

量子化條件 (5) 之幾何意義, 乃曲線

$$\sqrt{2m(E-W(r))}$$

在 $E - W(r) = 0$ 之兩個根間所圍成面積，應為 $\frac{1}{2}n_r h$ ，即

$$2 \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m(E - W(r))} dr = n_r h \quad (\text{X-8})$$

計算 E 之法，係先繪 $W(r)$ 之曲線，再取一 E 值，藉面積計算儀，將 (8) 積分，試各 E 值，到符合 (8) 為止。由於 $V(r)$ 與 *Coulomb* 場不同，故 *Conlomb* 場對 n_r 之簡併性已消失；換言之，原子的能量 E 是 n_r 及 n 二者的函數，而非僅係 $n_r + k = n$ 之和的函數。在此情形下，不像 *Coulomb* 場之 $H-J$ 方程式可在一種以上的座標系中分離變數，此種電位 $V(r)$ 之 $H-J$ 方程式，僅能在球座標中分離。

相積分量子化條件 (5) 或 (8) 並不完全正確，在量子力學中，以 $W-K-B$ 方法求本徵值 E 的條件為

$$2 \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m[E - V(r)] - \frac{l(l+1)\hbar^2}{4\pi^2 r^2}} dr = \left(n_r + \frac{1}{2}\right) h \quad (\text{X-9})$$

然此式在 *Coulomb* 場 $-\frac{Ze^2}{r}$ 下並不能得出正確的 *Bohr* 公式。

1937年 *Langer* 更仔細的研究 $W-K-B$ 方法的數學問題後，證明務須以 $\left(l + \frac{1}{2}\right)^2$ 代替 (9) 式中的 $l(l+1)$ 。如是即可得正確的 *Bohr* 公式。如看本冊甲部之 (Ⅷ-11), (Ⅷ-13) 式，即見 $\left(l + \frac{1}{2}\right) + \left(n_r + \frac{1}{2}\right) = n_r + l + 1$ 正是 $n_r + k = n$ ， k 為 *Sommerfeld* 的量子數 $k = l + 1$ 。總而言之，量子化條件 (9) 應加以修正（以量子力學做參考）為

$$2 \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m[E - V(r)] - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 h^2}{4\pi^2 r^2}} dr = \left(n_r + \frac{1}{2}\right) h \quad (\text{X-10})$$

式中的 $V(r)$ 可取自 (2) 式。

應用此法所曾作的計算，詳見第五章末之參考。

習題

1. 用上一章習題第一題中所得之鈾元素電位 $U(r)$ ，試計算鈾的最低能階 $1s$ 態之能階（此式可當做原子的 K X -射線階的近似值）。
2. 利用上一章習題第二題中碘元素的結果，試計算在一 $5p$ 態中的電子在該電位中的能量。

為何此能量被稱為原子的“電子親和度” (*electron affinity*)？

第十一章

X-射線光譜

在本冊甲部，第四章中我們曾提過 *Moseley* 對 X-射線中元素的 K 光譜線的工作及其重要性，在乙部第五章，我們以 *Pauli* 不相容原理做基礎，討論元素的週期表及原子結構的原理。在第三章中，我們討論過自旋-軌道交互作用。在第四章則談到耦合方式。現在，我們有瞭解 X-射線能階的基礎了。

1 X-射線的經驗結果；Auger 效應

一般原子的 X-射線，其主要點可總結如下：

(1) X-射線光譜線與“項值”之方式：

在本冊甲部第四章，我們曾述 *Moseley* 發現週期表各元素的 K 光譜線的頻率，有很大的規則性，他更發現每一元素的光譜線可分成族或系，而以 K-, L-, M-... 系名之，每系的頻率可由兩項差的方式表示，與普通可見光譜的系級關係非常相似，但却比較簡單。譬如，銀及鉛的項值及 X-光譜線，可見下表。項值的符號，係 *Sommerfeld* 所訂（見他的： *Atomic Structure and Spectral Lines* 一書），而 X-光譜線的符名，則為 *Siegbahn* 所

訂。表中之數值單位是仟電子伏特。

項	Z=47, Ag	$\Delta\nu$;	Z=82	Pb	$\nabla\nu$
K	25.50			88.10	
L _I	3.815			15.89	
L _I	3.525	} 0.170		15.21	} 2.14
L _{II}	3.355			13.07	
M _I	0.720			3.867	
M _I	0.604	} 0.031		3.570	} 0.479
M _{II}	0.573			3.091	
M _{IV}	0.374	} 0.006		2.598	} 0.103
M _V	0.368			2.495	
N _I	0.0971			0.905	
N _I	0.0582			0.778	} 0.120
N _{II}				0.658	
N _{IV}	0.0061	} 0.0012		0.447	} 0.022
N _V	0.0049			0.425	
N _{VI}				0.143	} 0.007
N _{VII}				0.136	

(X-1)

觀測得之光譜線爲

K系:

$$\left. \begin{aligned} K_{\alpha_1} &= K - L_I \\ K_{\alpha_2} &= K - L_{II} \end{aligned} \right\} \Delta\nu_L(\text{II}, \text{III})$$

$$\left. \begin{aligned} K_{\beta_1} &= K - M_I \\ K_{\beta_2} &= K - M_{II} \end{aligned} \right\} \Delta\nu_M(\text{II}, \text{III})$$

$$\left. \begin{aligned} K_{\gamma_1} &= K - N_I \\ K_{\gamma_2} &= K - N_{II} \end{aligned} \right\} \Delta\nu_N(\text{II}, \text{III})$$

.....

L系:

$$L_{\gamma} = L_{II} - M_I$$

$$\left. \begin{aligned} L_{\alpha_1} &= L_{II} - M_{IV} \\ L_{\alpha_2} &= L_{II} - M_V \end{aligned} \right\} \Delta\nu_M(\text{IV}, \text{V})$$

$$\left. \begin{aligned} L_{\beta_1} &= L_I - M_I \\ L_{\beta_2} &= L_I - M_{IV} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots \left. \right\} \Delta\nu_L(\text{II}, \text{III})$$

$$\left. \begin{aligned} L_{\gamma_1} &= L_I - M_I \\ L_{\gamma_2} &= L_I - M_{II} \end{aligned} \right\} \Delta\nu_M(\text{II}, \text{III}) \quad (\text{X}-2)$$

$$\left. \begin{aligned} L &= L_I - N_I \\ L &= L_I - N_{II} \end{aligned} \right\} \Delta\nu_N(\text{II}, \text{III})$$

.....

M系:

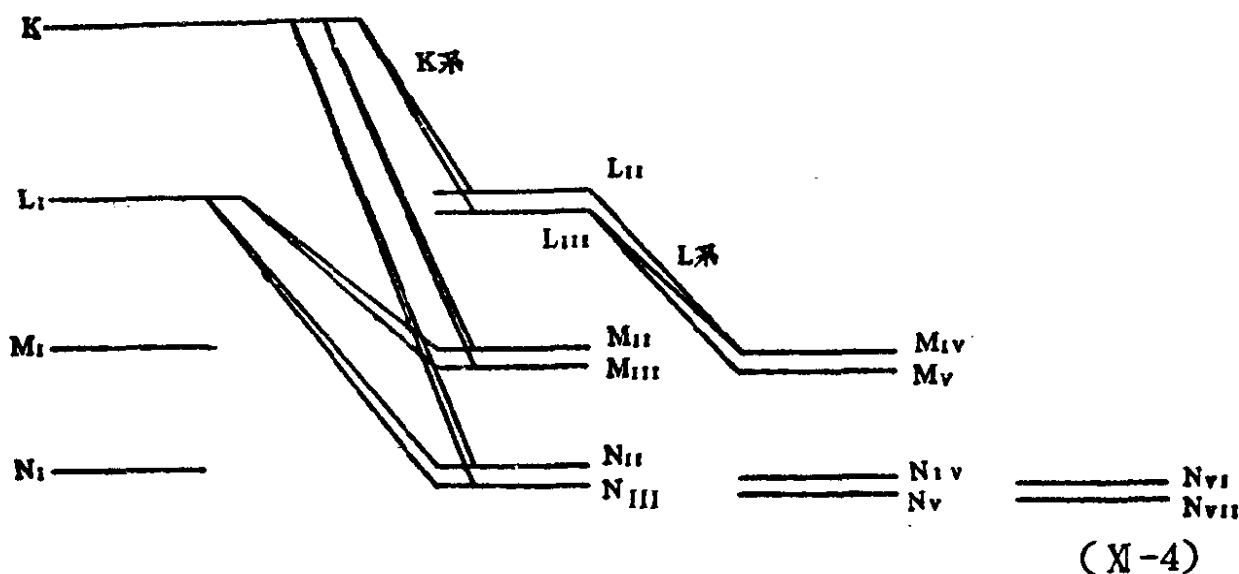
$$\begin{array}{l}
 M_{\alpha_1} = M_N - N_I \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \Delta\nu_N(\text{II}, \text{III}) \\
 M_{\alpha_1} = M_N - N_{II} \dots\dots\dots \\
 M = M_N - N_{VI} \dots\dots\dots \\
 M = M_V - N_{II} \dots\dots\dots \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \Delta\nu_M(N, V) \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \Delta\nu_M(N, V) \\
 M = M_V - N_{VI} \dots\dots\dots \\
 M = M_V - N_{VII} \dots\dots\dots \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \Delta\nu_N(N, \text{VII}) \\
 M = M_{II} - N_I \dots\dots\dots \\
 M = M_{II} - N_N \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \Delta\nu_M(N, V) \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \Delta\nu_N(\text{II}, \text{III}) \\
 M = M_{II} - N_V \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \Delta\nu_M(\text{II}, \text{III}) \\
 M = M_I - N_I \dots\dots\dots \\
 M = M_I - N_N \dots\dots\dots \\
 M = M_I - N_I \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \Delta\nu_N(\text{II}, \text{III}) \\
 M = M_I - N_{II} \dots\dots\dots \\
 \dots\dots\dots
 \end{array}$$

N系:

所有上述之實驗結果可由下圖及量子數 l , j 之指定, 及由經驗所得之選擇定別, 歸納如下:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1 \quad (\text{X-3})$$

	K	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_N	M_V	N_I	N_{II}	N_{III}	N_N	N_V	N_{VI}	N_{VII}
l	0	0	1	1	0	1	1	2	2	0	1	1	2	2	3	3
j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$



從所觀察到的光譜線，我們注意到双重線間距的出現，如

$$\Delta\nu_L(\text{II}, \text{III}), \Delta\nu_M(\text{II}, \text{III}), \Delta\nu_M(\text{IV}, \text{V}), \Delta\nu_N(\text{II}, \text{III}),$$

$$\Delta\nu_N(\text{IV}, \text{V}), \Delta\nu_N(\text{VI}, \text{VII}), \dots$$

每一双重性的間隔 $\Delta\nu$ ，隨著 Z 增加，其增加情形為 Z'^{4}_{eff} ，此 Z_{eff} 係表示有效核電荷，或 $Z_{eff}=Z-\sigma$ 。這些双重線稱為“規則性双重線”，其意義在下節中即可明瞭：

上圖中之光譜及選擇定則與可見光譜線（與乙部第一章，第1, 2, 3 節所述的情形相似。

(2) Auger 效應：

1925 年 *Auger* 觀察到當一束頻率為 ν_0 之 X 射線過雲霧室中的氣體時，間有在 X 射線被吸收之處射出的長軌跡的電子情形。在這些軌跡中，有一些的電子能量 $h\nu_0 - E(K)$ 相當於 K-殼層電子被踢出的能量。另一些則具有 $E(K) - 2E(L)$ 之能量。這些電子稱為 *Auger* 電子。這種“*Auger* 效應”將在下一節中予以解釋，此處宜注意者，乃是 $E(K) - 2E(L)$ 之能量，等於 K_{α} 。

線的能量 $E(K) - E(L)$ 減去 $E(L)$ 之能量，此能量 $E(L)$ 乃係從原子之 L 殼層擊出電子所需之能量。

2 X-光譜理論

一個原子在正常狀態下，其內層的電子殼層 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s \dots$ 等，係依照 *Pauli* 原理填滿了電子。如這些填滿了的殼層中的一個電子，被一個外來電子撞出原子外（如X-射線管產生X-射線之方法）或被一外來的X-射線所游離時，剩下來的原子便具有高能量，（或說是在高的能階上）。如 $1s$ 電子從 $(1s)^2$ 組態被撞擊出，留下來的原子（其實是游離子了）便處於最高能量狀態，此即稱為 K -態。在光譜符號中，此態即係 $1s^2 S_{\frac{1}{2}}$ （見第六章，(5), (6)）。

如從 $(2s)^2$ 組態擊出一個電子，則所產生的原子態，稱為 L_I 態或 $2s^2 S_{\frac{1}{2}}$ 。此態比 K 態的能量小很多。這種“ K 比 L 高”的順序，與 *Bohr* 公式中“ $1s$ 比 $2s$ 低”的順序，剛好相反。此乃因X-射線能階，係以正常原子的正常態 $(1s)^3 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 \dots$ 的能態作標準，而可見光譜則以離子態作標準之故。X-射線態係指在 $K, L_I, L_{II}, L_{III}, \dots$ 殼層中，某一殼層缺去了一個電子所形成的態。此即X-射線態，乃代表殼層上有一個“洞”之態，缺少一個 $1s$ 電子所產生之X-射線態之能量，高於缺少一個 $2s$ 電子之能量。

如從 $(2p)^6$ 組態擊出一個電子，則情況更為複雜。茲先看

一個 $1s$ 殼層已填滿的原子。這個原子中的一個 $n=2$ 電子（並非缺少一個 $n=2$ 電子），它所受的平均力場，係一向心的而非 *Coulomb* 的。按上章的討論，此 $n=2$ 電子之能量，顯不僅是 n 而且是 l 的函數，且 $E(2p)$ 高於 $E(2s)$ 。

在本冊乙部第三章中 (III-8) 式，我們曾證過自旋-軌道交互作用使一個 nl 電子的能階，分成多重線 $j=l+\frac{1}{2}$ 及 $j=l-\frac{1}{2}$ ，之結構。此多重線的間距為：

$$\Delta\nu_l = n^2 L_l + \frac{1}{2} - n^2 L_{l-\frac{1}{2}} = \frac{R\alpha^2 Z_{eff}^4}{n^3 l(l+1)} \quad (\text{X-5})$$

此處 $\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}$ ， R 為 *Rydberg* 常數， Z_{eff} 為 nl 電子的有效核子電荷。 $2p$ 之多重態為 $2^3P_{\frac{3}{2}}$ 及 $2^3P_{\frac{1}{2}}$ 。 $\Delta\nu_l$ 在氫原子之值甚小，此甚小之值，亦即引致精細結構者（第三章，第 2 節）。在較重元素的 X -射線態，其 l 值低的， $\Delta\nu_l$ 的值就大。在第六章，我們曾指出，在較重元素的較內殼層，由於大 $\Delta\nu_l$ 值，其 $2p$ 殼層可分成包含 4 個電子之 $j=\frac{3}{2}$ 態及包含二個電子之 $j=\frac{1}{2}$ 態。

在第六章第一節，我們亦曾指出在 $\{L, S\}$ 耦合情形下，一個滿的 nl 殼層失去了 x 個電子後，它的光譜態與 $m-x$ 個電子在 nl 殼層時的光譜態相同。（ $m=2(2l+1)$ 是該 nl 屬殼層可容子數目）因此 (np) 的 $^3P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$ 態，與從 $(np)^5$ 組態的 $^3P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$ 態相同。在 $\{j, j\}$ 耦合情形下，唯一有意義的量子數係 j ，如 (np) 及 $(np)^5$ 組態，他們最低階，都同有 $j=\frac{3}{2}$ 及 $\frac{1}{2}$ 之值。以 (np) 言， $j=\frac{1}{2}$

* $(nl)^x$ 的光譜態和 $(nl)^{m-x}$ 的光譜態有相同的 S, L, I 量子數，但 $(nl)^x$ 各態的能量，和 $(nl)^{m-x}$ 各態的能量，是完全不同的。

態的能量，較 $j=\frac{3}{2}$ 的為低。在 $(np)^5$ 組態，因係由滿殼層 $(np)^6$ 中缺去一個電子，故缺少了一個 $j=\frac{3}{2}$ 電子所生的 $j=\frac{3}{2}$ 態，有較高之能量。這種双重態 $j=\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ 的“倒置”情形，是與耦合之方式無關的。

現再回到 X-射線態。缺少一個 ${}^2P_{\frac{1}{2}}$ （即 $2p, j=\frac{1}{2}$ ）電子，結果是 $2p^3P_{\frac{1}{2}}$ 或 L_I 態，而缺失一個 ${}^2P_{\frac{3}{2}}$ 電子，則成 $2p^3P_{\frac{3}{2}}$ 或 L_{II} 態。下表我們將以電子組態表明 X-射線階。能量係以 K, L_I, L_{II}, L_{III} 等順序減少。我們加上像 ${}^2P_{\frac{3}{2}}, {}^2P_{\frac{1}{2}}$ 等光譜符號，僅是爲了比較之用，因在強 $\{j, j\}$ 耦合（如， $\Delta_L(II, III) > \Delta_L(I, III)$ ）情形下，只有量子數 J 是有意義的。

滿殼層	$(1s)^2$	$(2s)^2 (2p)^6$			$(3p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} (3d)^{10}$	$(4s)^2 \dots$
缺欠之電子	$1s_{\frac{1}{2}}$	$2s_{\frac{1}{2}}$	$2p_{\frac{1}{2}}$	$2p_{\frac{3}{2}}$	$3s_{\frac{1}{2}} \quad 3p_{\frac{1}{2}} \quad 3p_{\frac{3}{2}} \quad 3d_{\frac{3}{2}} \quad 3d_{\frac{5}{2}}$	$4s_{\frac{1}{2}} \dots$
X-射線態	K	L_I	L_{II}	L_{III}	$M_I \quad M_{II} \quad M_{III} \quad M_{IV} \quad M_V$	$N_I \dots$
光譜符號	$1s^2 S_{\frac{1}{2}}$	$2s^2 S_{\frac{1}{2}}$	$2p^2 P_{\frac{1}{2}}$	$2p^2 P_{\frac{3}{2}}$	$3s^2 S_{\frac{1}{2}} \quad 3p^2 S_{\frac{1}{2}} \quad 3p^2 P_{\frac{3}{2}} \quad 3d^2 D_{\frac{3}{2}} \quad 3d^2 D_{\frac{5}{2}}$	$4s^2 S_{\frac{1}{2}} \dots$

上表的對照，可給予所有的經驗結果以滿意的瞭解，特別是 (2) 式中的双重態的間隔 $\Delta\nu$ 及其隨 Z 之改變。 $K, L_I, \dots$ 態的能量在原則上可用量子力學準確計算之。在重的元素的 $n=1, 2$ 等態，本冊甲部第五章第 3 節所討論的相對論的修正，相當重要，故在理論中需加以考慮。

上節所提的 *Auger* 效應的理論如下：當一原子（更準確的說，應爲一離子）在 K 態時（即其 K 殼層有一空洞），則在 L 殼

上的 $2p_{\frac{1}{2}}$ 或 $2p_{\frac{3}{2}}$ 電子可以躍遷至 K 態，因此而放出 $K_{\alpha} = K - L_{\frac{1}{2}}$ 或 $K - L_{\frac{3}{2}}$ 之輻射。此即特性 X -射線輻射的放射過程。假若此躍遷能量 $E(K) - E(L)$ ，比從原子的 $n=2$ 殼層撞擊出一個電子所需的能量 $E(L)$ 為大時，則另一種過程即可能發生，即該 L 電子到 K -態所作的躍遷不放出輻射，而是把 $E(K) - E(L)$ 的能量轉給另一個 L 電子，因此把他打出原子，且使它具有如下之動能：

$$[E(K) - E(L)] - E(L) = E(K) - 2E(L) \quad (\text{X-6})$$

這種電子，即為 *Auger* 效應中所看到的 *Auger* 電子。

因此當一原子在 K 態時，有下列兩種可能的過程發生：(1) 有輻射（即 X -光）之現象，及 (2) 無輻射之 *Auger* 電子射出現象。*Bohr* 的量子論不能預測這兩種過程的相對幾率，但量子力學則可計算它們。概略的說，關於這兩種過程的機率，可作下述的考慮。輻射過程的躍遷機率，主要的是由原子系統與輻射場（電磁場）的交互作用決定，而由一電子將能量在無輻射情形下傳給另一電子，使其跑出原子的 *Auger* 過程，則顯然由於兩個電子間的靜電場交互作用決定的。

在這觀點下，則 (6) 的過程外，還有其他 *Auger* 電子產生的可能，它們的動能是：

$$E(K) - E(L) - E(M), \quad (\text{X-1})$$

$$E(K) - E(L) - E(N), \quad \text{等} \quad (\text{X-8})$$

相當於一電子從 $M(n=3)$ ， $N(n=4)\cdots$ 被擊出之情形。按一般的理由，兩個不同殼層的電子（如 K 及 L ）間的作用，比兩個同

一殼層（如 L ）中的電子間的作用，要弱一些。因此（6），（7）及（8）等過程的機率，將按上順序遞減。即（7）產生的 *Auger* 電子，比（6）的為少。此點與實驗相符。

Auger 效應，是一個系統所具有的能量多於系統分裂所需能量的一個特殊現象例子。以原子言，*Auger* 效應，亦即係原子自動離子化的 (*auto-ionization*)。在分子問題中，類此的過程，即係預離解現象 (*predissociation*)，此即謂一個分子，在某些適當的電子激發態時，可自己分離成兩個原子的現象。放射性原子核放出 α 質點之現象，亦屬於此種情形之一。

本節中所提及的概略性討論，在量子力學中，可得較易且較準確的瞭解。

習題

1. 相對論效應（即電子質量隨速度而變）對於較重元素及 K , L X -射線階是否重要？為什麼？

依照本冊甲部，第五章，第3節之理論，試計算 K, L_1, L_2, L_3 所需的相對論修正。考慮 $Z=74$ 鎢，及 $Z=29$ 銅二種情形。

試計算鎢及銅的 L_1, L_2 的自旋-軌道交互作用（差距 $\Delta\nu_L$ ），可利用本冊乙部，第三章，第1節之理論。

2. 試計算鉛原子中，當 L_1 態中的電子躍遷至 K 態時，從 L_1 態中所放出 *Auger* 電子的能量，利用（1）表內的 X -射線能階。

第十二章

量子論所遭遇的困難

在本冊甲，乙兩部中，我們已見到量子論在物理許多部門，如黑體輻射的光譜分佈，光電效應，固體比重隨溫度之變化，及氫原子光譜等，所得到的令人驚奇的成功。*Bohr* 理論及 *Sommerfeld* 的修正，旋為 *Zeeman* 效應，氫原子 H_α 線的精細結構，*Franck-Hertz* 實驗及 *Stern-Gerlach* 實驗等觀測所證實。1913 至 1925 年的十餘年間，是物理尤其是原子光譜學的輝煌時代。在這時期中，積聚了很多實驗及理論的寶貴知識，如光譜線的多重性結構，選擇定則，反常 *Zeeman* 效應等，*Bohr* 的對應原理，對經驗性的選擇定則，提示了瞭解的基礎。*Pauli* 的排斥原理揭開了元素週期表的神祕性。1925年 *Uhlenbeck* 及 *Goudsmit* 的電子自旋假定，使原子光譜的經驗結果——特別是多重性結構及反常 *Zeeman* 效應——獲得大部份的瞭解。因此似乎所有的原子結構問題，祇需將量子論再加一些修正，都可解決的。

但這種希望，物理學者們很快的就覺得必須放棄。當實驗及理論研究越進步，量子論所面對的困難就越多。*Bohr* 氫原子理論的巨大成功，鼓勵了人們把 *Bohr* 理論推薦到另一比較簡單的原子，即具有兩個電子的氦原子。但很快的便發現對於氦原子的

計算，理論與實驗值間有極大的誤差。但最嚴重的問題則是實在無法推廣 *Bohr-Sommerfeld* 的量子化條件。對於較複雜的原子，情況即變成毫無希望。光譜線的另一重要的特性，即是光譜線的強度。對選擇定律的理論基礎頗具貢獻的 *Bohr* 對應原理，對光譜線的強度問題，不能作確切的計算。

從更基本的觀點，量子論引起了更深奧的問題。電磁波因具有偏極性，繞射性及干涉性，因此久已被認為是一種波動，然而光電效應及 *Compton* 效應的陸續發現，顯示了電磁波亦具有能量，動量等質點的性質，這種波與質點的雙象性，可用愛因斯坦公式表示：

$$E = h\nu, \quad p = h/\lambda \quad (\text{XII-1})$$

此式把質點所具有的性質 E, p 及波所具有的性質 ν, λ 聯在一起。上式要用古典物理或量子論來解釋，可說是不可能的。

量子論中的其他困難陸續的出現。例如對雙原子分子的振動—轉動光譜的解釋。應用量子論，可得到一個公式，此公式相當於半奇整數的量子數 $J + \frac{1}{2}$ 。然由光譜分析的結果，則應為整數量子數 J （詳見本冊甲部，第十章）。此外，在簡諧振子的問題，*Planck* 及 *Bohr* 的理論所得的能量公式為 $E = nh\nu$ ，而實驗證明簡諧振子具有所謂的“零點能量” $\frac{1}{2}h\nu$ ，故其能量公式應為 $E = (n + \frac{1}{2})h\nu$ 。

在1920年代的中期，有些物理學家開始慢慢的明瞭，在量子論中，甚至在整個古典物理範圍內，一定有某些基本性的錯誤，因此再進一步的進展，應從基本的，新的觀點着手，而不應從事

于現有的理論的修補工作。這時忽然的有許多個天才橫溢的青年物理學家出現，各自由不同方向，但很快的差不多同時的創出了現代的量子力學。這量子力學或可以說在物理發展史上的一種最成功，最美麗的理論之一。

1924年，*Louis de Broglie* 由於狹義相對論的啓發，發表了一個很新穎的建議：即一個具能量 E 及動量 p 之質點，可能亦具有波的性質，這種“波”的頻率 ν 及波長 λ ，和 E 及 p 的關係是

$$\nu = E/h, \quad \lambda = h/p. \quad (\text{XII-2})$$

雖然 (2) 式在數學形式上和 *Einstein* 的公式 (1) 相同，但他們卻具有完全不同的新意義。這個觀念在後來，由 *Davisson* 及 *Germer* (1927-8)；以及 *G. P. Thomson* (1928) 分別在實驗室中證明。但在這些實驗證明 *de Broglie* 的波的觀念之前，這個新奇觀念，點燃了 *Erwin Schrödinger* 的研究。他在一年內 (1926)，完成了“波動力學”的數學結構。從另一個完全不同的觀點和出發點，1925年 *Werner Heisenberg* 採納愛因斯坦的觀點 (1905年的狹義相對論)，即「在物理理論中，所有的觀念務須有測量上，或運作上的意義」。Heisenberg 創立的新理論，殊由 *Max Born*, *P. Jordan* 氏的合作，而成矩陣力學。1926年 *Schrödinger* 很快發現到這矩陣力學在數學上，和他的波動力學是一體二面的。*Paul A. M. Dirac* 在1926-7獨自發展了量子力學的更廣義形式。所有這些理論，均可證明係屬於一同一個系統的不同數學形式。這新系統的物理意義和解釋，先是 *Heisenberg* 根據 *Einstein-de Broglie* 波與質點雙象性，建立所謂“測不準

原則”，旋 *Bohr* 及 *Heisenberg* 更從質點與波的双重性，建立互補原理。量子力學中的另一基本觀念，是1926年 *Born* 所提出的“機率”觀念。到1928年時，現在所知的量子力學的數學及理論基礎，均已完成了。

關於量子力學的發展及應用，將在本書第六冊“量子力學”書中詳細予以討論。

索引

軸射能量密度 ϕ_1, ϕ	3, 4, 10	Schrödinger, E	28, 215
黑體輻射	4	Born, M.	215
Stefan-Boltzmann定律	6, 8	Rupp	29
Wien 分佈定律	6, 7, 16-17	Kikuchi	29
Rayleigh-Jeans 定律		波-質點二象性	26
	8-10, 18-20	固體比熱	31-39
Planck 分佈定律	11-14	Dulong-Petit 定律	31-32
Planck 常數	15	愛因斯坦理論	32-33
Wien 波長移定律	6-7, 16-17	Debye 理論	33-35
起伏 (愛因斯坦理論)	23-27	Born-v. Kármán 理論	
Auger 效應	206, 209-211		35-39, 104
光子 (photon) 理論	23-24	聲子 (phonon)	39-40, 104
光電效應	25-26, 29	金屬電子比熱	125-126
Compton 效應	26-29	氫原子理論	
量子力學		Rutherford 散射	
L. de Broglie	28, 215	(原子模型)	44-45
Davisson 與 Germer		Bohr 理論	45-47
	28, 29, 215	Balmer 線系	43, 46, 129
Thomson, G. P.	28, 29, 215	Lyman 線系	47
Heisenberg, W.	28, 215	Paschen 線系	47
Dirac, P. A. M.	28, 215	Brackett 線系	47

Pfund 線系	47	Larmor 定律	67
Moseley X-線系	48	反常 Zeeman 效應	67,135-137,144
電子-核子相對運動之修正		選擇定則	71,73-74,85
正	51	偏極化	64-65,74,85
橢圓軌道 (Sommerfeld)	52-55	Landé g 因子	136,144,145
相對論之修正 (Sommerfeld)	55-59, 150-151	Paschen-Back 效應	157
精細結構理論	55-59, 148-151	漸緩不變性假定	77-79
精細結構常數 α	57-58	漸緩不變數	77-79
量子化條件 (Sommerfeld-Wilson)	52-53,61,198-200	Hamilton-Jacobi 方程式	80-81
Lamb 移	152-153	躍遷係數	87
偏心率	53,55	自發 (放射) 係數 A_{21}	87-88,92
主量子數 n	54-55,58	吸收係數, b_{12} , B_{12}	87-92
角量子數 k	54-55,58	誘發 (或受激) 放射係數	
徑量子數 n_r	54-55	b_{21} , B_{21}	88-92
磁量子數 m	62,64	邁射 (maser)	93-95
空間的量子化	61	雷射 (laser)	93-95
對應原理	67,71,73-74,89-91	光的起能 (optical pumping)	93-94
Stern-Gerlach 實驗	63-64,143	分子振動	97-104
Zeeman 效應	64-69,82-85	分子轉動	97-104
	155-158	統計	
古典理論	65-66	Boltzmann 統計	108-113
量子論	66-67		118-119,120
		Bose 統計 (光子)	

113-115, 118-119	$\Delta S = 0$	132
Bose-Einstein (氣體)	$\Delta L = \pm 1$	132
統計 115-116, 118-119	$\Delta J = 0, \pm 1$	133
Fermi-Dirac 統計 116	Laporte 定則	133-134
簡併性 120	$\Delta M = 0, \pm 1$	71, 73-74, 79
強簡併 B-E 氣體 122-123	$\{L, S\}$ 耦合	177
強簡併 F-D 氣體 124-125	$\{j, j\}$ 耦合	177
金屬中之電子 125-126	$\Delta n = \pm 1$ (振動)	103
原子中之電子 126-127	自旋	139-140
Thomas-Fermi 統計位能	電子	139-140
126, 191-195	自旋-軌道交互作用	
光譜	147-149, 155, 158	
Balmer 線系 43, 46, 129	弱磁場之自旋-軌道作用	155
Rydberg 系 129-130	強磁場之自旋-軌道作用	
項 (term) 129-130		156-157
Ritz 原則 129	原子核自旋 I	181-184
雙譜系 131, 142	超精細結構	181-184
單譜系 131	$I.S$ 交互作用	183
多重譜系 131-134	$I.L$ 交互作用	182-183
多重性, $(2S+1)$ 131-132	Pauli 原理	161
L 量子數 132	元素週期表	161-169
S 量子數 132, 134	殼層, 屬殼層	162, 167
J 量子數 132-133	(m^l, m_s) 表象	161-163
M, m 磁量子數 136	(j, m) 表象	161-163
Landé 間距法則 134-135	耦合	141-143, 171-177
選擇定則	$\{L, S\}$ 耦合	141-143, 171-174

$\{j, j\}$ 耦合	175-176	多電子原子的結構	163-169
中間耦合	177	稀土 (鑿) 系元素	165, 168
電子組態	172-177	銅系元素	165, 169
X-光譜	203-209	原子之統計電位	191, 195
X-能項 ($K, L, M \cdots$)		非 Coulomb 中心場	
	207-209		164, 192, 197-198
多重線間距	204, 208	單電子原子 (鹼金屬)	197
倒置多重態	209	W-K-B 法	198, 203
Stark 效應	187-190		