

原子與量子理論

福瑞德里許·洪德

科學出版社

53.823
363

原子与量子理論

福瑞德里許·洪德 著
王 福 山 譯

2/c585/18

科 学 出 版 社

1958

內 容 提 要

本書系統地論述了原子和量子理論，作者从物質由原子構成的觀念出發，逐步運用量子論的觀點闡明物質的微粒繪景與波動繪景。最後初步地介紹了單質點系統和多点系統的量子力學，本書可供物理工作者，高等學校物理教師和物理系高年級學生參考。

原 子 与 量 子 理 論

福瑞德里許·洪德著

王 福 山 譯

*

科學出版社出版 (北京朝陽門大街117號)

北京市書刊出版業營業許可證出字第 061 號

北京西四印刷廠印刷 新華書店總經售

*

1958 年 2 月 第 一 版

1958 年 2 月 第一次印刷

(京) 0001-2; 190

書號: 1051 字數: 227,000

開本: 850×1168 1/32

印張: 9 1/4

定價: (11) 1.90 元

序

“理論物理学引論”一書，將以这第五卷的出版而告結束。原子与量子理論范围很广，物質構造的学說，也是它的应用。范围既广，我們自然不能敘述其全部內容，而只能將所要敘述的范围加以縮小。本書的企圖，在想給每个不是以研究量子論或物質的構造为其專業的物理学者一些所必需一度深思的东西。

所以本書勢將引到一种不很普遍，而基础稳固，与适宜於今后应用的量子力学的形式；这种形式，我們選擇了薛定諤方程。在这里，所謂量子論，应視為能表明經典微粒繪景与直觀波动（場）繪景相互限制的全部概念和定律；我們心目中所首先想到的，是物質的微粒繪景及其波动（場）繪景。在許多的应用上，尤其在应用到原子的構造时，我們毋須用到全部量子力学。这些应用（光譜，元素週期表），我們將在微粒繪景的盧瑟福原子模型的基础上，經過对应原理，用一种不能直觀的改变来予以处理。

在我看来，系統的結構及严密的論証，与要照顧到初进的物理学者的理解能力，中間有些困难，我乃尽力之所及，首先为初进的物理学者們着想。同时我也願意为几本完善而要求較高的量子論著作写一本引論。用德文出版的这些著作之中，我首先提出剛在量子論的概念澄清之后不久編写的兩本：W. 海森伯：量子論的物理原理（萊比錫，1930）¹⁾，此書对波动与微粒的二象性作了清晰的分析，而且这种分析到目前还是正确的；与 P. A. M. 狄喇克：量子力学原理（德文版，萊比錫，1930）²⁾，此書在概念的結構上，既严格

1) W. Heisenberg: Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie (Leipzig 1930).

2) P. A. M. Dirac: The Principles of Quantum Mechanics (Oxford 1930).

又普遍。此外有出版較晚，曾嘗試适当地把概念的簡潔与理解的輕易和結合而获得成功的一本：H.A. 克拉茂斯：量子論基础与电子和輻射量子論（化学物理手册与年鑑，卷一，萊比錫，1938）³⁾。最后，在量子力学問題的数学处理方面，有一本优良而完备的引論：A. 索末菲：原子構造与譜線，第二卷（即“波动力学續編的第二版，勃朗許淮希，1939）⁴⁾。

此次又承物理學士 G. 韋柏先生將原稿閱讀一遍，並提出批評，且付印时協助校對，特此謹申謝意。

F. 洪 德

耶納，1950 年 6 月

3) H. A. Kramers: Die Grundlagen der Quantentheorie und Quantentheorie des Elektrons und der Strahlung (Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik, Bd. 1, Leipzig 1938).

4) A. Sommerfeld: Atombau und Spektrallinien, 2. Band (Braunschweig 1939).

目 录

序.....	i
緒論.....	1
1. 原子論	1
2. 基本作用量子在自然現象中的出現	4
第一章 物質由原子構成.....	9
3. 原子与分子的假說	9
4. 分子的数目	12
5. 分子的大小, 自由路程与內摩擦	13
6. 自由路程与其他輸运过程	20
7. 物态方程式的理論	24
第二章 經典理論在物体的能量和輻射方面的失效.....	30
8. 物体的能量	30
9. 普朗克輻射定律	33
10. 固体的比热	36
11. 量子統計学	41
12. 示例(热力学)	45
13. 示例(統計学)	48
第三章 經典理論在原子構造方面的失效.....	55
14. 自由电子	55
15. 光电效应	58
16. 發光电子	60
17. 綫光譜	63
18. 原子模型	68
19. 經典理論的失效	71
20. 波耳基本公設	73

1467632

21. 氫原子理論	76
第四章 以对应原理为基础的量子論	81
22. 一个自由度的对应原理	81
23. 用相积分来满足对应原理	91
24. 多自由度的情形	95
25. 只有一个外电子的原子	102
26. 里德伯公式	103
27. 碱金屬光譜的相互比較	107
28. 殼層的填滿	109
29. 化学性質	112
30. 元素週期表	115
31. 原子的向量模型	122
32. 电子的自旋和泡利不相容原理	127
33. 对应原理的精确化	129
34. 海森伯的精确化	133
第五章 光子	142
35. 康普頓效应	142
36. 輻射公式	147
37. 能量起伏	150
38. 玻色統計法	154
第六章 物質波	159
39. 基础	159
40. 微粒繪景与波动繪景的相互限制	164
41. 自由运动的物質的波动方程式	172
42. 物質的流散	176
43. 电場中的物質	180
44. 本征振动	185
第六章附录 物質場的相对論处理	190
45. 物質波	190
46. 微粒繪景与波动繪景間的关系	194

47. 波动方程式	198
48. 电场中的物质	200
第七章 单质点系统的量子力学	207
49. 薛定谔方程式	207
50. 一度空间的情形	213
51. 逐段为一常数的位能	218
52. 布里渊、温侧、克拉瓦斯方法	225
53. 状态, 量, 量的数值	228
54. 状态与测不准性	234
55. 能量的辐射	240
56. 对称性与选择定则	243
57. 转动对称与角动量	244
58. 球形对称	252
59. 特殊力场	259
第八章 多质点系统的量子力学	266
60. 基础的奠定	266
61. 两个相同的质点	271
62. 对称性	276
附录 原子论和量子论历史概要	279
63. 关于原子论的历史	279
64. 关于量子论的历史	281
几个自然常数	285
名词索引	286

緒 論

1. 原子論

物理学在其發展过程中,有时候树立了一些完整的、論断謹严的思想体系(理論),这些就成了理論物理学中印象深刻的組成部分。这些体系,是一系列的概念和思想間架,它們能够把一定范围内的各种現象,恰当地敘述,系統地整理,並且把它們归納到少数几个基本定律。普通力学就是屬於这些完整的理論体系之一,就是說,它利用質量、力、动量等概念以及它們中間的基本关系,能够把現象的变化,归納到物体的运动上去。屬於这种理論的,还有电学与磁学;它們把某一范围内的許多現象,归納到电磁場的性質,用場方程式来描写,而場方程式是把某一位置上电场随时間的变化,引归於这位置的及其直接鄰近位置的場的瞬时情况。屬於这种理論的还有热力学;它利用热、熵、温度等概念以及几个主要定律;此外又如統計热力学,它把热現象归納到由許多物体所組成的系統的力学性質。

这些理論,描写了許多經驗事实。虽然个别的經驗,可能不頂准确,但是由於数学的形式,及概念和推論的思想性的透照,这些理論就有了高度的可靠性,以致我們願意把它們視為無可非議的科学。

但是这些理論的定律,是否也可能需要予以更改,这一問題的提出是合理的;今日的物理学对此确也有好些可以一談的。我們既不能說,理論物理学的定律已这样可靠,以致於它們必然正确;但也不能相反的說,經驗可以把它們推翻。自从最近几十年来我們对自然界的認識加深之后,應該把所得的結論,述之如下:仅当

这些“完整的理論”所用的基本概念能够用來說明各种現象的时候,这些“完整的理論”才是严格正确的;但是也有許多自然現象,非把这些基本概念加以更改,則不能解釋。

前述各个完整的理論,不可能詳尽地描写所有的物理过程,自無待言。例如普通力学,並不回答物体的彈性从何而来的問題;因之它在彈性方面,就需要有一个理論来补充,这便是固体的原子論。电磁場的普遍理論,必須把物体的电导率,以及它們的介电和磁性的特性,認為已知;它需要以物体由电構造的理論、金屬的电子論与电解溶液的离子論来扩充。光学的理論,必須把色散現象中出現的原子本征頻率,視作已知;它也需要以电荷在原子中运动的理論来扩充。在热学里,我們虽已認識到热的性質,与物体的由原子構成有关,但原子的多少、大小以及它們之間的作用力,則是屬於原子論所討論的范疇的。最后,統計热力学确曾告訴我們,应根据何种基本定律来計算配容数;然而当真要計算时,也就需要这个原子論。

因此,理論物理学到現阶段为止,就需要用原子論来扩充,也就是用物体由很多相同的或者由少数几种相同的構造物(微粒)組成的想像,以及用說明这种構造物运动情况的定律来予以扩充。在研究物質的原子構造的时候,我們或許可以嘗試,先对物体的構造,作一些簡單的假設,然后再应用普通力学、电动力学和热力学的定律來說明;但这种嘗試將不会成功的。經驗事实指示我們,現有的基本概念和基本觀念,我們必須徹底加以变更。於是“經典物理学”就被改造为“量子論”;所謂經典物理学,就是直到現在为止的物理学概念的整体。在直观的意义,上用运动来描写空間時間內的过程,这是以往力学的一个主要標誌。在經典物理学的其他部門中,我們也假定了一切現象是由一系列的过程所組成,而这些过程也可以在直观的意义,上作空間時間的描写,物体和場量也恰恰具有我們的直观所給予它們的那些性質。对自然界中的現象,

能够在空間和時間內，作直觀的描写，这样一个假定是經典物理学的一个重要特征，而量子論則放棄了这个假定。量子論到現在也已經發展到了具备一套完整的概念和思想間架，以致它也可以追隨上面所論的經典理論物理学各部門之后，而成为其中之一員。

原子論的想像，包含着許多困難，这些困難与原子論的基本假說密切有关，这一議論，康德早已在他“純粹直觀的二律相違性”中提出。大概如此說：正題，物質是由簡單的、类同的微粒構造而成的，是思想所必然；而反題，物質不是由簡單的、类同的微粒構造而成的，也是思想所必然。因为如果我們設想有这种微粒，就勢必給它們一定的大小；而它們所佔据的空間我們可以設想再分，並問如何用物質來填塞这些空間部分。因此，原子論的假說就需要一个原子構造的理論，即如何以微粒來組成“不可分”的原子。可見原子这个概念，似乎本身就含着內在的矛盾。由於这緣故，我們可以期待，在研究原子的時候，能够對於自然科学概念的形成，有一些新的体会。原子物理学解决上面所提出的矛盾时所获致的結果，無妨在此提前說出。粗淺地可述之如下：物質是由原子構造而成；所謂構造，就是过去動詞“構造”的直觀意义，犹如一所房屋由磚头砌建而成一样（至於構造的动作若何，在此可不必問及）。而原子本身則是由基本微粒（質点）構造而成；但这里所說的構造，其意义与前迥然不同，是不可能直觀的“構造”。在直觀的“構造”的意义上，原子是物体的最小構造物。仅当直觀的描写局限在时空以內，物理的概念擴張到直觀的意义以外的时候，我們才能討論原子本身的構造問題。

欲鑽研原子論和原子的構造問題，採取下列步驟，似乎最为自然而且适宜。我們（在第一章中）先对原子的許多重要特性求得認識，而后（在第二章中）將碰到用經典理論描写輻射和物体能量时所遇到的困難，而后再（在第三章中）碰到用以描写原子構造时所遇到的困難。虽然經典物理学，在原子構造的某些問題上，遇到了

困难,但在有关原子構造的一些問題上,还能說明問題,而視為有效,因此我們可以暫把經典物理学中的許多概念,略事更改,以达到能解釋的目的(第四章);这种更改,主要是有关普朗克作用量子方面的,然而要真正明了这种更改的意义,那只能在参照我們對於光所获得的經驗(第五章),也就是說,除認識到物質是由基本微粒構成的这种想像以外,还認識到另一种新的、同样由經驗所肯定了的想像之后,始屬可能;根据这个想像,物質所代表的是一个“場”,在某种情況下,這場又显示为“波”。物質是場或波的这种想法,在一定限度內(第六章),可認為是一种可以直觀的(“經典的”)观念而貫徹之,其意义与我們可以想像一电磁場完全相同。但从某一点开始,我們必須把場的观念改变到不可以直觀的形式;量子論於是应之而生,它和把微粒的观念改变之后而产生的量子論完全相等(第七、八兩章)。

2. 基本作用量子在自然現象中的出現

直觀地描写空間和時間上的物理过程,会有与实际情形不相吻合之处。我們將利用一个物理量,所謂基本作用量子 h 的,把这种离異,在数量上予以掌握。1900年M. 普朗克研究物体的輻射时,曾發現了这个作用量子。但此后不久,我們在其他过程中,也發現了它。

普朗克关于物体的輻射理論,已在本書第四卷中論及。然而这一新型自然常数的出現,毋須对这理論作詳細研究,亦可用比較

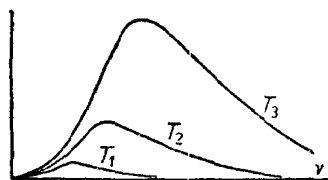


圖 1 物体的輻射

一般的思考,予以講明。一个熾热固体所發的光,其顏色將随温度的增高,由紅經過黃而变到白;說得更确切一些,輻射强度作为頻率的函数来看,它具有一最大值外,还随頻率的增大而作特殊

性的降落。再則此最大值與降落，均將因溫度的增高而向較大頻率方面移動（圖 1）。對於一個熱到還未發光的物體，強度的降落，還完全位於紅外區域內，在火爐裏面，它已伸展到可見區域，而在太陽，則強度的最大值已位於可見區域之內。物體所發的輻射，雖與物體的物質本性有關，然在絕對黑體中，我們有一個理想的極限情形；一個具有一定溫度的空腔（黑體）的內部，其輻射與所發射者總是一樣的。最大值所在處的頻率（或者在強度曲線作降落的一段上適當選定的一個頻率）是與溫度成正比的（ $\nu_m \sim T$ ）。如果將這定律引歸到統計熱力學里去（它應該適合統計熱力學的），則 T 只能以 kT 的形式出現；因此最大值處的（或者降落處的）頻率只能取

$$\bar{h}\nu = kT \quad (1)$$

的形式，此處 $\bar{h}$ 為一比例常數。因為在理想的極限情形下，輻射（除溫度外）並不與所參與的物體的特殊性質有關，所以 $\bar{h}$ 必須是輻射場的一個普通常數。現在的問題，在於如何不問物體的特殊性質，而僅從電磁場的理論中去推导出 $\bar{h}$ 來。可是這件事已由量綱的道理見其不可能。如（1）所示， $\bar{h}$ 的量綱為能量乘時間。倘我們把電磁學中各量的量綱如此規定，使其與力學中各量的關係儘量密切，例如我們把 ϵ_0 與 μ_0 選定為純數，則電磁場理論中，只出現一個常數 $c = 3.00 \cdot 10^{10}$ 厘米/秒，就是光的速度。單由這個常數，自然不能求得一個量綱為能量乘時間的常數。因此，我們顯然不能奢望經典物理的定律，對於輻射強度在一定頻率處有一最大值，而在較大頻率處將作特殊性的降落，能夠加以說明。

假定常數 $k = 1.4 \cdot 10^{-16}$ 爾格/度（ $= R/L$ ， L 為一克分子內的分子數）為已知，則我們便能從一個簡單實驗中，約略估計這神秘的物理量 $\bar{h}$ 的數值。我們可注視一只溫度大約為 1000°K 的火爐，將見到其內部燒得發紅。這時輻射強度的最大值，還遠在紅外區域以內；我們估計它的波長約為 10^{-4} 厘米，因之其頻率約為 10^{14}

秒⁻¹($\lambda\nu=c$)。根据(1)可求得

$$\bar{h} \approx \frac{10^{-16} \cdot 10^3}{10^{14}} \text{ 尔格} \cdot \text{秒} \approx 10^{-27} \text{ 尔格} \cdot \text{秒}.$$

在輻射現象中显现着一个数量級为 10^{-27} 尔格·秒的神秘自然常数,它似乎不能用現有的物理学来予以解釋。普朗克作用量子 $\bar{h}$ 与用上法求得的物理量比較,相差仅一个数量級为 1 的因数而已。

研究物体的比热时,也有类似的一个常数出現。統計热力学能够解釋杜隆、珀替关于固体原子热容量的定律 ($mc \approx 3R$), 就是我們假定在一定温度 T 下 N 个原子振动时,其 $3N$ 个自由度中的每一个,根据“能量均分定律”都分到能量 kT 。但比热將随温度降低而减小,这件事實,仍然不能理解。如果一个固体,在它的原子之間,有很強的力作用,因而这些原子能作高頻率的振动,則比热的减小,在較高的温度时,即已实现。这里似乎(如同輻射情形一样)又涉及 ν/T 一量;設 ν/T 之值足够小,則由統計热力学导出的結果,显然准确。从气体的比热上(單原子气体 $mc_0 = 3R/2$, 双原子气体为 $5R/2$, 多原子气体为 $3R$), 可見分子犹如剛体;气体分子中原子的振动根本沒有得到任何能量。当温度比室温为高时,比热刚开始增高,足見这种振动,此时才逐渐开始發生作用。設振动的作用系由定律

$$\bar{h}\nu = kT$$

所决定,我們就能估計 $\bar{h}$ 的大小。波長还位於紅外区域(譬說是 10^{-4} 厘米)內的分子振动,約在 1000°K 时才开始發生作用。这样就获得与前例(关于輻射情形)相同的数值,即 $\bar{h} = 10^{-27}$ 尔格·秒。就晶体而論,它的振动頻率比較低得多;所以它們的振动,經常在發生作用,仅当温度極低时始行停止。至於原子中的电子,它們的运行頻率很高(參見光学,第 45 节,物体的色散);因此在普通可以达到的温度下,它們對於比热根本不会起什么作用。由

此可見，在物体比热的規律中，也出現着一个数量級为 10^{-27} 尔格·秒的自然常数，它似乎不是現有的物理学所能解釋的。

在光电效应中，作用量子的作用最为突出。金屬表面被光照射时，有电子放出；这种电子的能量，並不与所用光的强度有关，而（在採用同一表面的情況下）只随其頻率的大小为轉移；光的强度仅决定被逐出的电子的数目。至於被逐出的电子的能量，則適合下列線性定律

$$\frac{m}{2}v^2 = h\nu - A, \quad (2)$$

其中 h 的数值，为几个 10^{-27} 尔格·秒（ m 指电子的質量）。

最后，經典物理学不能解釋原子的構造問題。一方面許多經驗事实証明，任何一种元素或同位素的原子，在基本状态时都彼此相同，且有一定的大小，約为 10^{-8} 厘米。另一方面，也有实验証明，所有原子都有帶陽电的核，电子圍繞它运行。氫原子有一个帶电荷 $-e$ 的电子，繞着一个較重而帶电荷 $+e$ 的核轉动。由於电荷間作用力的庫侖定律，与質量間引力的牛頓定律，形式相似，足見电子之繞核运行，必須与行星之繞日运行相同。因此必須适合开普勒第三定律

$$\tau^2 \sim a^3$$

（ a 为橢圓軌道的長半軸， τ 为运行週期）。如果只以圓周軌道为限，則由庫侖引力与向心力的相等：

$$ma\omega^2 = \frac{e^2}{a^2},$$

得出該定律的形式如下：

$$ma^3\omega^2 = e^2 \quad (3)$$

（ ω 为角速度）。这开普勒第三定律，对任何 a 值，亦即对任何大小的原子半徑，均可适用。从其量綱上看，可知它对所有的核，均为有效。倘我們採用一个以質量、長度和時間为基本量的單位制，則

在这里所敘述的情形中，仅出現兩個有关这原子模型的常数： m 和 e 。原子核的質量不起作用，因为它实际上几乎靜止不动；光的速度也不起作用，因为这里各种运动並不太快，所以無須应用相对論力学。單从电荷与質量，自然不能导出一个量綱为長度的物理量，因此也無从推求出原子的半徑来。由此可見，我們想直觀地把原子視為一个行星系，这样一个原子構造的經典解釋，單从量綱上来考虑，已証明其並不适用。要決定原子的半徑，除(3)式外，我們尚須用到一个能够測定电子軌道的关系式。例如假定軌道角动量为已知，其值为 $\hbar$ ，即

$$ma^2\omega = \hbar, \quad (4)$$

則从(3)与(4)，得出

$$\sqrt{mae^2} = \hbar.$$

引用实验数值 $m \approx 10^{-27}$ 克， $a \approx 10^{-8}$ 厘米， $e \approx 5 \cdot 10^{-10}$ 靜电單位电荷，便求出 $\hbar \approx 10^{-27}$ 尔格·秒。我們这里所論關於經典理論的失效，与以前已經提及的原子論的二律相違性密切有关。

第一章 物質由原子構成

3. 原子与分子的假說

原子論为一个由經驗所很好奠定了的学說,至今已百有余年。它起源於化学的整数性定律,即:物質化合时的質量定比(与倍比)定律(道耳頓 1804),以及当气体化合时,它們化合的体积成簡單比例的定律(盖·呂薩克 1808)。物質以一定的量互相化合(H与O的質量比例为1:8,H与S的比例为1:16),有时可能相差一个簡單的因数(如在硫化鉄中28克Fe仅与16克S化合,而在黄鉄矿則28克Fe与2·16克S化合),这一事实,使我們得到化合重量这个概念(H为1,O为8,S为16,Fe为28等等)。而第二个事实,即气体以簡單的整数的体积比例互相化合,成为气体化合物(2分体积的氢和1分体积的氧化合成2分体积的水蒸汽),則指导我們把化学的反应,写成为今日通用的等式(如 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$)。化学等式是紧凑地把化合重量与化合体积二定律融会在一起的一个等式。在这些等式中,H, H_2 ,O, O_2 , H_2O 等符号,非但標誌着它們是何种物質,同时也代表了它們的量。除掉一个共有的不重要的因数以外,H表示1克重量的氢, H_2 为重量2克的氢,O为重量16克的氧, H_2O 为重量18克的水。

化学等式所表示的重量的定比与体积的定比,在分子为原子所組成的假定下,就获得了簡單而直觀的解釋。於是H,O,S,Fe等的意义,便表示是原子,而 H_2 , O_2 , H_2O 等,便表示是分子。但这种解釋,並非为唯一可能的解釋,更不是在一切情形中都是对的。例如化学等式

