

547517

科學圖書大庫

席夫量子力學

譯者 黃振麟 林啓東
林棟樑 陳星衡

徐氏基金會出版

547517

科學圖書大庫

席夫量子力學

第五版 謝利賢 譯

原書

第五版 謝利賢 譯

曉風圖書公司出版

547517

3312

4450.3

43312

4450.3

科學圖書大庫

席夫量子力學

譯者 黃振麟 林啓東
林棟樑 陳星衡

徐氏基金會出版

徐氏基金會科學圖書編譯委員會

監修人 徐銘信 發行人 王洪鎧

科學圖書大庫

版權所有



不許翻印

中華民國六十八年三月八日再版

席夫量子力學

基本定價 4.40

譯者 黃振麟 林啓東
林棟樑 陳星衡

本書如發現裝訂錯誤或缺頁情形時，敬請「刷掛」寄回調換。謝謝惠顧。

(67)局版臺業字第1810號

出版者 臺北市徐氏基金會 臺北市郵政信箱53-2號 電話 7813686 號
發行者 臺北市徐氏基金會 郵政劃撥賬戶第 1 5 7 9 5 號
承印者 大興圖書印製有限公司 三重市三和路四段一五一號 電話 9719739

原 序

這本書有三大目標：第一是描述量子力學的物理觀念，第二是描述量子力學的數學處理方法，第三是用各種例題來說明量子力學的觀念以及處理的方法。這本書可以用來做為一般研究生的量子力學教科書，也可以作為一本參考書。要研讀此書，讀者們必要熟悉古典力學，古典電磁理論，原子結構學，以及微分方程。但是，矩陣以及群論的知識可以不必先具有。此外，讀者需要一些複變函數論（第九章）以及一點特殊相對論（第十三章）的知識，以便利閱讀。

本書的數學處理雖然不是非常嚴格，但是作者個人相信本書所用的解釋方法，必能滿足大部份理論物理學家的需要。例如，本書裡面我們沒有驗證相加，導函數，積分各種作用次序的可換性，以及 δ -函數的可用性。不過，在另一方面，我們非常強調，而且很仔細地探討其結果的物理理由。

每章後面附有問題，這些問題通常是用以說明課本內所提到的東西，或者用以擴充課本的內容。最初的理論性論文列在書內。其中只有代表性的文件表列出來，並非全部有關的論文都列出。各種實驗的結果，只是敘述出來，因為若是要把全部的文件都表列出，來說明一個實驗的事實，則需要佔用許多的篇幅，這對一本理論物理學的教科書來講，是很不適宜的。對一個特殊的專題，我們也列出一些書籍以及綜合性的著述以便參考。

這本書的範圍最好分成三部份來說明：前面三章是對量子力學的簡單介紹，裡頭有關量子力學的物理觀念以及薛定諤的波動處理方法，都有詳盡的討論。其後九章，是有關束縛狀態及碰撞問題的精確解答，海森伯氏的矩陣處理方法，轉換理論，對稱性，近似解法，散射矩陣，相同質點，輻射理論，以及應用到一些原子本身的問題。因為第五章到第十二章的內容，通常是授與研究所一年生的課程，因此在第十一章，我們用半古典的方法處理電磁輻射的現象，其中的有些結果，在第十四章再度導出。最後兩章是有關相對論性的質點論及量子場論的介紹。

這本書的第一版出於20年前，在第二版裡頭的內容，並沒有太多的改變。在此次的再版裡，許多地方必須重寫。同時，我還保留原作的清晰易讀，不增篇幅來解釋各種現象。主要的擴充，包括一節複數位，互易定理及光學定理（第二十節）；還有在第六章裡頭，有較完全的矩陣及群論理論的說明。此外，新闢一章幾何學上及動力學上的對稱性，包括很完整的角動量解

釋（在第七章）；有關束縛狀態及碰撞問題的近似解法，包括碰撞矩陣及其應用，解析性質，色散關係（第八章及第九章），均有較完全的擴充內容；另外，在第四十二節，新添了密度算符及密度矩陣。從第二版裡頭刪掉的，主要有：碰撞問題的變分法處理方法；余楞科夫效應的理論，狄喇克方程式的量子化；此外，第二版的最後兩節在本版裡濃縮成一節。為順應目前的用法，有些符號作了改變；並且，在書末內頁也表列出一些常用物理量的數值。

作者本人願再度表示對最近逝世的歐本海默教授（Prof J. R. Oppenheimer）及羅伯特·希荷教授（Prof Robert Seber）的感激，謝謝他們在第一版出書時的幫助。作者對那些以前使用本書一、二版的師生們，也願意感謝他們的建議。其中，特別值得推介的是威啟棉教授（Prof E. H. Wichmann），他為第二版寫了一篇很徹底的論述，這篇文章對本書有極大的貢獻。作者也要感謝閱讀第三版草稿的學生們，謝謝他們的糾正；特別是娃俚科卡教授（Prof J. D. Wolecka）對本書中有幾節的特別建議。

作者—雷諾·埃·席夫

目 錄

原序

第一章：量子力學的物理基礎..... 1

- 1 實驗的背景..... 1
古典物理學的不適用 主要的實驗及其推論
- 2 古典量子論..... 3
波爾索末菲 (Bohr - Sommerfeld) 的量子化規律 實際上的困難 觀念上的困難 電子力學的觀點
- 3 測不準性及並協性 6
測不準原理 並協性原理 對實驗的限制
- 4 測量的討論 8
定位置的實驗 定動量的實驗 繞射實驗的分析 繞射實驗的討論
- 5 在時空區域的波包 13
空間波包 時間波包 波動處理法

第二章：薛定諤的波動方程式..... 17

- 6 波動方程式的發展 17
進行的諧振波 波動方程式的需要 一度空間的波動方程式 到三度空間的擴充 包含力的情形
- 7 波動函數的釋義
統計學上的解釋 ψ 的歸一化 機率流密度 期望值 依達斯特定理
- 8 能量的本徵函數 27
波動方程式的分離 分離常數 E 值的意義 遠距離的邊界條件 連續性的條件 無窮大位能時的邊界條件 一度空間的能量本徵值 不連續能階 連續的能量本徵值 三度空間的不連續及連續的能量本徵值
- 9 一度空間的方形位阱 34
完全剛性的牆 有限的位階梯 能階 宇稱性 簡化的解

IV

第三章：本徵函數及本徵值	43
10 釋義性的假說及本徵函數.....	43
力學變數當做算符 用能量本徵函數展開 全部能量的算符 盒子內的歸一化 能量本徵函數的正交性 能量本徵值的實數 性 用能量本徵函數展開 封閉性質 機率函數及期望值 薛 定諤方程式的一般解	
11 動量的本徵函數	50
本徵函數的形式 盒子的歸一化 狄喇克的 δ -函數 用 δ - 函數的歸一化 δ -函數的性質 封閉性 用動量本徵函數 展開 機率函數及期望值	
12 一個自由波包在一度空間內的運動	56
最小的測不準積 最小的波包形式 動量展開的係數 最小波 包的時間變化率 古典的限制	
第四章：不連續的本徵值：束縛狀態	65
13 線性諧振子	65
漸近性質 能階 零點能量 厄密多項式 諧振子的波動方程 式 與古典物理學的對應 振動的波包	
14 在三度空間內的球形對稱位勢	74
波動方程式的分離 黎景瑞多項式 球諧函數 宇稱性 角動 量	
15 三度空間的方形位阱	81
角動量為零的情形 對任意 l 值的內部解 對任意 l 值的外部 解 能階	
16 氫原子	86
折合質量 漸近性質 能階 拉蓋爾多項式 氫原子的波動函數 簡併性 用拋物線座標分離 能階 波動函數	
第五章：連續本徵值：碰撞理論	99
17 一度空間的方形勢壘	99
漸近性質 歸一化 散射係數 波包的散射	
18 三度空間內的碰撞	104
散射的截面 在實驗室座標及質心座標間的角度關係 截面間	

	的關係 對 γ 的依賴性 漸近性質 歸一化	
19	在球形對稱位勢裡的散射	115
	漸近性質 微分散射截面 總彈性散射截面 相位移 δ_l 的計算 δ_l 的正負與 $V(r)$ 的關係 冉邵爾-唐現的效應 完全剛性球的散射 方形位阱的散射 共振散射 低能量的角分佈	
20	複數位的散射	128
	機率的守恒律 複變的相位移 漸近關係 互易定理 廣義的光學定理 光學定理	
21	庫侖力場的散射	136
	拋物綫座標 滙合超幾何函數 散射截面及歸一化 在球形座標內的解 變形的庫侖力場 純庫侖力場的古典極限情形	

第六章：量子力學的矩陣處理方法..... 145

22	矩陣代數	145
	矩陣的加與乘 零矩陣 單位矩陣 常數矩陣 對角和 行列式 反矩陣 厄密矩陣及么正矩陣 矩陣之轉換及對角綫化 矩陣函數 無窮階次的矩陣	
23	轉換理論	151
	么正矩陣 W 哈密爾頓經 W 之轉換 哈密爾頓經 U 之轉換 哈密爾頓經 V 之轉換 算符之表象 一個有用的恒等式 行矩陣與列矩陣 希伯爾空間 狄拉克的包號及括號 投影算符 矩陣元素的物理意義	
24	運動方程式	162
	薛定諤繪景 海森伯繪景 作用繪景 能量表象 古典拉格朗日及哈密爾頓運動方程式 泊桑括號及對易括號 古典系統的量子化 質點在電磁場裡的運動 對易括號的求值 帶電質點的速度及加速度 勞侖茲力 維里定理	
25	諧振子運動的矩陣理論	174
	能量表象 昇高與降低算符 a 、 x 及 p 的矩陣 位置表象	

第七章：量子力學中的對稱性質..... 181

26	時空的位移	182
	么正位移算符 運動方程式 對稱及簡併化的關係 既平移狀	

	態的矩陣元素 群論的觀念 時間平移	188
27	轉動、角動量及么正群 真轉動群 幾何同構 微量轉動 向量粒子的自旋 發生算符 間的對易關係 表象的選取 $m, f(j)$ 及 λ_m 的值 角動量 矩陣 與球諧函數的關係 自旋角動量 涵蓋群 兩度空間的么 正及特么正群 群 $SU(n)$ 及 $U(n)$ $U(n)$ 及 $SU(n)$ 的發生算符 $SU(3)$ 群 以坐標及動量來做表象	
28	角動量狀態及張量算符間的組合 206 總角動量的本徵值 克萊伯許—戈登係數 反覆關係式 求係 數的步驟 某些特殊係數 既旋狀態的矩陣元素 既約張量算 符 張量算符之乘積 算符及本徵態的組合 維格納—艾卡定 理	
29	空間倒轉及時間反轉 217 空間倒轉 么正倒轉算符 內稟宇稱性 倒轉狀態及算符 時間 反轉 反線性算符 反么正算符 無自旋粒子的 T 算符 自旋 粒子的 T 算符 一組粒子系統 本徵函數的實數性	
30	動力學對稱 227 古典刻卜勒問題 氫原子 $O(4)$ 群 氫原子的能階 古典各 向同性振子 量子各向同性振子	

第八章：用於束縛態的近似法 237

31	穩定微擾理論 237 非簡併情況 第一級微擾 第二級微擾 振子所受的微擾 簡 併情況 第二級的簡併移除 無電子自旋的塞曼效應 氫原子的 第一級斯塔克效應 微擾的能階 永久電偶極矩的發生	
32	變分法 247 能量的期望值 應用到激發態 氫的基態 電子作用能 參數 Z 的變分 范德瓦耳作用 微擾計算 變分計算	
33	微擾系列的另一計算法 255 氫原子第二級斯塔克效應 氫的極化率 戴爾加諾及雷衛斯的方法 第三級微擾能量 氫原子與點電荷的作用	
34	WK B 近似法 260 古典的極限 近似解 解的漸近性質 轉點附近的解 綫性轉點	

轉點處連接 漸近連接公式 位阱的能階 一個量子化規則
特殊的邊界條件 通過勢壘的隧道效應

35 含時問題的解法 271

含時微擾理論 作用繪景 第一級微擾 諧和微擾 躍遷機率
氫原子的離子化 終態的密度 離子化機率 第二級微擾 漸
變近似法 相的選擇 與微擾理論的關聯 H 的不連續改變
突變近似法 振子的擾動

第九章：碰撞理論的近似法 281

36 散射矩陣 281

格臨函數以及傳播算符 自由粒子的格臨函數 ϕ 的積分方程式
傳播算符的積分方程式 前進格臨函數的用途 格臨函數所滿
足的微分方程 符號關係式 應用到散射 S 矩陣的么正性
 S 矩陣的對稱性質

37 穩定碰撞理論 300

躍遷矩陣 躍遷機率 散射截面 穩定情況的格臨函數 做為
反算符的格臨函數 穩定傳播算符 自由粒子傳播算符 散射
振幅 向內波 穩定情況的 S 矩陣 角動量表象

38 近似法的計算 314

波恩近似法 波恩近似法的準確性 兩個位勢的散射 畸變波
的波恩近似法 DWBA 的分波解析 相位移的近似表示式
具有內在自由度的散射體 彈性以及非彈性橫截面積 氫對電子
的散射 雲霧室軌跡的產生 第二級微擾理論 求第二級矩陣
元素之值 橫截面積的討論 影像近似法 散射振幅及橫截面
積 完全吸收體

39 解析性質及色散關係式 336

徑向解 鳩斯特函數 加強因子 大 $|k|$ 時的鳩斯特函數 束
縛態 鳩斯特函數的色散關係式 $\ln f_l(k)$ 的色散關係式 束
縛態的效應 雷文遜定理 有效範圍 向前散射振幅 $T(E)$
的色散方程式 相減的色散關係

第十章：相同質點及自旋 357

40 相同質點 357

相同性的物理意義 對稱與反對稱波動函數 由不對稱函數建造對稱函數 對稱群 相同質點的區別性不相容原理 與統計力學的關係 相同質點的碰撞

- 41 自旋角動量 364
 自旋與統計間的關聯 自旋矩陣及其本徵函數 相同質點的碰撞
 電子自旋函數 氦原子 三個電子的自旋函數
- 42 密度算符及密度矩陣 371
 期望值及投影算符 密度算符 運動方程式 自旋為 $\frac{1}{2}$ 的質點
 所具有的投影算符 自旋 $\frac{1}{2}$ 質點的密度矩陣 自旋 S 質點的偏
 振向量 偏振向量的進動
- 43 重新排列的碰撞 377
 重新排列碰撞的記號 T 矩陣元素的另一種表示法 重新排列
 的 T 矩陣元素 核心作用的出現 核心項的消失 電子與氫原
 子的重新排列碰撞 振幅和矩陣元素之間的關係 同一性及自
 旋的效應 與氦的互換碰撞

第十一章：半古典輻射理論 391

- 44 吸收以及感生放射 391
 馬克士威方程式 平面電磁波 微擾理論的應用 躍遷機率
 用吸收及放射所做的解釋 電偶極躍遷 禁止的躍遷
- 45 自然放射 399
 古典輻射場 漸近式 輻射能 偶極輻射 角動量 偶極的
 情形 從古典論轉換到量子論 普朗克分佈公式 線寬度
- 46 輻射理論的一些應用 408
 單一粒子的選擇律 輻射線的偏振性 角動量的守恒 多粒
 子系統的選擇律 光電效應 角分布 原子光電效應截面
 波恩近似的改進

第十二章：原子分子及原子核 417

- 47 原子構造中的近似法 417
 中心力場近似 元素間的週期性 托瑪士—費密統計模型
 位能求值 哈翠自洽場 與變分法的關係 中心力場近似的
 修正 LS 耦合型 選擇律 j 耦合型

48	鹼族原子	428
	二重態的分離 雙線態強度 磁場的效應 弱場的情形 強場的情形 平方塞曼效應	
49	分子	437
	能階的分類 波動方程式 氫分子 位能函數 摩斯位場 雙原子分子的轉動及振動 能階 同核效應	
50	原子核	446
	原子核的一般性質 兩個核子間的相互作用 質子中子系統 位場形狀的任意性 相位移的關係 有效範圍 交換算符 質子-質子散射	

第十三章：相對性波動方程式.....455

51	薛定諤相對性方程式	455
	自由粒子 電磁位場 方程式的分離 庫倫場中的能階	
52	狄喇克相對性方程式	460
	自由粒子方程式 $\hat{\alpha}$ 及 β 的矩陣 自由粒子的解 電荷及電流密度 電磁位	
53	中心力場中的狄喇克方程式	467
	自旋角動量 近似簡化；自旋軌道能 方程式的分離 氫原子能階的分類 負能態	

第十四章：波動場的量子化.....477

54	古典以及量子場方程式	477
	場的坐標 時間導數 古典拉格朗日方程式 泛函導數 古典哈密爾頓方程式 場量子方程式 不只一個分量的場 複數場	
55	非相對性薛定諤方程式的量子化	484
	古典拉格朗日及哈密爾頓方程式 量子方程式 N 表象 產生、消滅及數目算符 與多粒子薛定諤方程式的關係 反對易關係式 運動方程式 反對易的物理意義 反對易 a_r 算符的表象	
56	真空中的電磁場	493
	拉格朗日方程式 哈密爾頓方程式 量子方程式 E 及 H 的對易關係式 平面波表象 量子化後的場能量 量子化後的場動量 在平面波表象中的 $A(\mathbf{r}, t)$ 在不同時刻的對易關係式	

X

57	電荷與電磁場間的相互作用	505
	拉格朗日及哈密爾頓方程式 ϕ 的消去 場的量子化 包含靜止場 粒子間相互作用的微擾理論 愛因斯坦—玻色情形 費密—狄喇克情形 輻射理論 吸收的躍遷機率 放射的躍遷機率	

第一章 量子力學的物理基礎

在現階段的人類知識領域裡，量子力學可被視為原子現象的基本理論。量子力學所依據的數據，是從人類感覺外的事情裡實驗出來，因此，它所包含的物理概念，就不是我們日常生活的體驗。這些觀念，在一種完整的數學處理尚未產生前，在歷史的發展過程中，我們不能預期它的出現。一種與觀察結果的定量比較——這是對任何一個物理理論最後的決戰——在量子力學的情形，是首先表明了其可用，然後才有用物理辭彙的釋義。

在介紹量子力學時，作者避免採用歷史上的發展次序，而首先討論物理觀念及數學的發展^①。在本章裡，我們首先複習一下實驗的背景及古典量子論的觀念，然後考慮較新的測不準原理及並協原理，最後是建立第二章處理的基石。我們不嘗試從實驗結果去推導我們處理方法的結構，我們只求使這理論的發展，看來講得通，而不是只有這麼說明才可以。這種理論之是否正確，唯有當實驗與這理論推導結果相符時，才可靠。此外，這種處理，必須是很簡單而且相互融洽的。

1. 實驗的背景

在西元一千九百年以前，實驗物理學的許多現象，證明可以用今日所謂的古典物理來解釋得很清楚。一個力學上運動的物體，不管它是在星際間或地球上的，都可以用牛頓的運動定律來討論。把牛頓運動定律應用到分子的運動，產生很有用的氣體動力論，而1897年，湯姆遜 (J.J. Thomson) 所發現的電子，也被證實它的行為符合牛頓運動定律。光的波動性質，也在1803年楊氏 (Young) 的繞射實驗裡顯著地表現出來，1864年，馬克士威 (Maxwell) 發現光學性質與電學性質的關聯後，光的波動性質根基益形穩固。

① 要見歷史發展的詳情，見 M. Jammer 著：“The Conceptual Development of Quantum Mechanics” (McGraw-Hill, New York, 1966)

古典物理學的不適用

要瞭解本世紀初一些實驗上所面對的困難，最主要的是與新的原子模型，X-射線及放射性的發現有關。不過，有些現象是應當已被瞭解，但事實上却還未能瞭解的；例如，從一個黑體 (Black-body) 輻射而出的光譜分佈，低溫下固體的比熱，在一般溫度下，一個自由雙原子分子之只有五個自由度的運動，這些現象，在古典物理學上，從未有足夠完全的說明。

第二種的困難 (即黑體熱輻射，低溫固體比熱等)，其之被瞭解始於1900年普朗克 (Planck)。他假設黑體的熱輻射是電磁輻射以不連續的量子射出及吸收，每個量子含有能量 E ， E 值是等於電磁輻射頻率 ν 與一萬有常數 h (稱為普朗克常數) 的乘積：

$$E = h\nu \dots\dots\dots (1.1)$$

這種量子的觀念，後來被愛因斯坦用來解釋一些光電效應 (Photoelectric effect) 的現象。因此，電磁輻射的二象性 (dual nature) 乃建立，它有時表現得像一種波動，有時表現出一束粒子的量子。

在這同時，不連續值的存在，也表現在原子系統的變數裡 (不只是電磁輻射)，例如愛因斯坦及德拜 (Debye) 的固體比熱，里茲 (Ritz) 對光譜的分類；而福蘭克 (Frank) 及赫茲 (Hertz) 的實驗證明電子與原子碰撞時，能量之損失取不連續值的變化；較後史登 (Stern) 及葛拉夫 (Gerlach) 的實驗更證明一個原子的磁矩 (magnetic moment) 在磁場方向的分量只取不連續值。

主要的實驗及其推論

在本世紀的前二十五年裡，理論物理學概括了兩個主要的推論，這兩種推論是靠著實驗的結果以及解釋實驗所產生，它在1900年以前是不存在的：這兩個推論，一個是電磁輻射的二象性，一個是物理量存在着不連續值。主要的實驗結論以及理論上的推論，在表1裡我們用表列的方式寫出；若要知道更詳盡的情形，可以參考原子物理學的論作參考書籍^①。

第三個理論上的推導出現於1924年，德布羅意 (de Broglie) 提出物質

① 見 F.K.Richtmyer, E.H.Kennard 及 T.Lauritsen 作：

"Introduction to Modern Physics" (McGraw-Hill, New York, 1955)

M.Born 作："Atomic Physics" (Hafner, New York, 1951)

G.P.Harnwell and W.E.Stephens, 作："Atomic Physics"

(McGraw-Hill, New York, 1955)。

也有二象性的建議(像質點又像波動)，他假設任何質點的動量 P 與其相應的波長 λ 有的關係^①。在他以前的時代，所有的證據都表明物質是由不連續

$$\lambda = \frac{h}{p} \dots\dots\dots (1.2)$$

的牛頓質點(即依照牛頓運動定律之質點)所構成；最顯著的是，像電子或氫原子核這些帶電的粒子，都在膨脹的雲霧室(expansion cloud chambers)中出現很清晰的軌跡，例如威爾遜(C.T.R. Wilson)在1911年所發明的雲霧室。但此後不久，戴維遜(Davisson)及蓋末(Germer)與湯姆遜(G.P. Thomson)各自發現到電子受到晶體繞射的現象，因此，它證實了德布羅意最主要的假設。

表1：實驗解釋與理論推論的關係

繞射(楊氏1803, 勞厄(Laue)1912)	電磁波
黑體輻射(普朗克1900)	電磁量子
光電效應(愛因斯坦1904)	
康普頓(Compton)效應(1923)	
幷合原則(里磁, 黎德堡1908)	物理量 取 不連續值
比熱(愛因斯坦1907, 德拜1912)	
福蘭克, 赫茲實驗(1913)	
史登—葛拉夫實驗(1922)	

2. 古典量子論

我們現在所謂的古典量子理論^②是由普朗克的黑體輻射為開端，後由愛因斯坦及德拜承其學而發揮光大。但若非盧瑟福(Rutherford)的發現，則古典量子論仍無法發展。1911年，盧瑟福發現原子是由一個很小，而質量很大的帶正電原子核，外圍由帶負電的電子所圍繞而成，古典量子論乃因而

① 方程式(1.2)對光子也成立，這可以從方程式(1.1)的兩邊除以光速 C ，對一直射之光波而言， $p = E/c$ 及 $\lambda = c/\nu$ 。

② 要知更詳盡的情形，可閱讀前面所列參考書，以及L. Pauling及E. B. Wilson, 著“Introduction to Quantum Mechanics”(McGraw-Hill, New York, 1935)，第二章