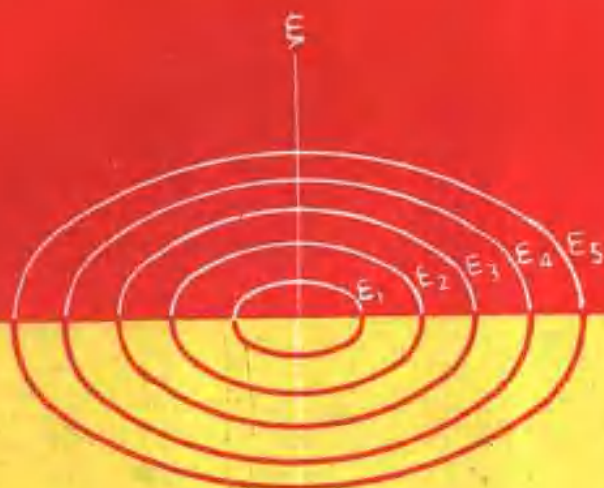


原子物理學補充讀物



量子論入門

于 恒 編

大正出版株式會社

量子論入門

于 恒 編著

大行出版社印行

☑ 中華民國六十一年五月 日初版
☑ 書 名：量 子 論 入 門
☑ 編 著 者：于 恒
☑ 發 行 人：裴 振 九
☑ 出 版 者：大 行 出 版 社

台南市民生路22巷2號
郵撥帳戶32001 電話20916

☑ 內政部核准登記內版字業字第1978號

☑ 特 價：新台幣 2.40 元

☑ 出版編號：H001-30016

同業友好·敬請垂青

編譯序言

自初等原子物理學脫稿以後，爲了使初學者作比較深入的認識起見，筆者選擇土井不彥教授原著的「量子論」，並刪去其中有關相對性理論部分改編而成本書，其目的在求適合稍具微積分學的讀者，不致望而生畏，進而能窺量子理論的門徑。本書編譯的目的係使初學者較易入門，並樹立量子理論的基本觀念。然就近代量子論而言，可循多種途徑進行，但其中較易的途徑莫過於由熱輻射理論出發，此點可就本書大部篇幅中見之。關於量子力學的中心問題，不外描敘個別微粒子物理系統的性質及微粒子間彼此碰撞的問題，此在本書的最後一編中亦作了啓蒙式的簡短介紹，其目的在於激起初學者的求知慾，倘能由此引起初學者的興趣而繼續深究斯學是屬厚望。筆者自慚不才兼編譯時間匆促，其間錯漏之處在所難免，深望海內高明不吝賜教，以備再版時予以修正。

目 錄

編者序言

第一編 熱輻射理論

序論	1
第一章 一分子具有某一定能量的幾率	3—30
1-1 熵與幾率	3
1-2 熱力學幾率	7
1-3 $\log W = -N \sum \omega_n \log \omega_n$ 的證明	9
1-4 最大幾率的分佈狀態(最可幾分佈)	11
1-5 能量的分佈狀態	13
1-6 狀態空間體積元的劃分法	18
1-7 作用量子	23
1-8 量子假說的導入(蒲郎克常數)	27
第二章 物質系統與輻射間的熱力學平衡	31—55
2-1 熱輻射與熱力學的平衡狀態	31
2-2 發射係數與吸收係數	33
2-3 $q\nu^2 K$ (溫度及頻率的普遍函數)	37
2-4 空洞輻射(黑體輻射)的正常光譜	42
2-5 振子吸收的輻射能	45
2-6 振子發射的輻射能	51
2-7 正常光譜的輻射公式	54
第三章 輻射公式的檢討	56—64
3-1 維恩位移定律	56
3-2 斯忒藩——波爾茲曼定律	59
3-3 太陽的溫度及零點能	62

第二編 固體的比熱

第四章	杜龍——柏蒂定律	65—69
第五章	愛因斯坦的理論	70—71
第六章	德拜的理論	72—76

第三編 光量子說

第七章	光電效應	77—80
7-1	關於光電效應的實驗事實	77
7-2	愛因斯坦的理論	78
7-3	光量子	80
7-4	光電效應的實驗	81
第八章	康蒲頓效應	82—90
8-1	康蒲頓效應的意義	82
8-2	德拜的理論	83
8-3	有關實驗的考察	85
8-4	理論值與實驗值的比較	87
8-5	拉曼效應	88
8-6	光的反射及折射定律	89

第四編 新量子論簡介

第九章	電子波說	91—96
9-1	舊量子論的危機	91
9-2	得布羅里學說	92
第十章	波動力學	97—113
10-1	波動方程式	97
10-2	本徵值與本徵函數	99
10-3	線性諧振子	100
10-4	類氫原子光譜	106
10-5	振幅函數 ψ 的物理意義	108

10-6	本徵函數的直交性	112
第十一章	矩陣在量子論中的應用初步	114-132
11-1	關於矩陣的定義、規約、定理	114
11-2	光譜的發射	117
11-3	熱力學系統的平均能	121
11-4	選擇定則的說明	122
11-5	量子力學	127

第一編

熱輻射理論

序 論

量子說的歷史發源於熱輻射理論。但近代的量子說，當然沒有再從熱輻射理論出發的必要。如在光量子 (light quantum) 說所描述的諸相關現象中；在某低溫度下固體比熱的相關現象中；以及明線光譜，帶光譜等廣泛的諸相關領域中，皆不能不承認 蒲郎克常數 (Planck's constant) h 爲一具有終極物理意義的量。

單就熱輻射理論而論，雖有其本身存在的目的，然仍不失量子說所允許的立場。此點就歷史的順序而言，雖係先後倒置，然不妨將熱輻射理論視爲量子說應用之一而作爲處理的捷徑。一方面雖仍沿量子說的歷史興趣出發，然在另一方面由此所得的量子說，在某種程度的必然性與合理度之下，與經典理論分道揚鑣以達其窺探的目的，此處茲將蒲郎克探索的途徑摘錄如下。

蒲郎克探索的途徑大別可分爲如下二項：

(1) 能量除以輻射形式交換外得視爲互不相關，換言之即規定各個獨立的能量狀態互不影響，將數目龐大的原子(或分子)的集團視爲一個系統，在某一定絕對溫度時僅具有合於某特定能量的原子數對其總原子數的比，此項比即表示一原子具有該特定能量的幾率 (probability)。此將於本書第一章中處理之。

(2) 茲就熱力平衡時的一個系統考察之，對於任意頻率而言必須求得滿足其發射能等於吸收能的條件。此將於本書第二章中處理之。

根據上述二項進行考察，輻射與物質系統互相進行交換能量且在熱力學平衡時可知發射有正常的光譜分佈。按照經典理論得出的瑞利-瓊斯 (Rayleigh-Jeans) 輻射公式因其不容於實驗事實 (參照 2-7)，故蒲郎克導入量子說從而得有新的輻射公式。

上述二項考察係錄自蒲郎克有關熱輻射名著第五版 "Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung" 一書。但專旨為誘導輻射公式之故，因此本書儘可能的畧去一切有關而非直接必要的論述 (例如 2-4 中就未曾言及基爾霍夫定律 (Kirchhoff's Law))，相信本書所論的方法在「入門」方面較原書為優，但本書所採用的方法仍務求與原書的要領一致 (例如在 2-5 及 2-6 處理輻射的方法係取振子 (vibrator) 的頻率由零至無限大的一切可能值，却又取出其中某一任意一定的頻率值，又在 2-6 中應用電子論的公式求振子的輻射能 η 。時而以其平均值 $\bar{\eta}$ 處理之)。

第一章 一分子具有某一定能量的幾率

1-1 熵與幾率

熱力學第二定律所包括的內容，係自然界發生的一切變化乃至普遍的自然現象，用熱力學第二定律總括的考察物理系統時，可以說熵 (entropy) 的總和是決不會減少的。對可逆變化而言熵是既不增加也不減少，對非可逆變化而言熵常向增加一方移動。自然現象的發生是如此，自然界變化進行的方向也是如此。若假設『自然』有「好」與「惡」的「感情」差別，則其所「好」者即是選擇較大熵的狀態，由一個方向奔赴至另一個方向。

這種說法係假設科學家不違背彼等的「良心」，能夠控制並脫出反覆無常的「主觀感情」，從而客觀理智的站在構成純自然科學系統的物理學立場來看問題，則上面的一段話中未免有些流弊。簡而言之，即：自然界的變化祇向熵的增大方向進行。

然則一方面否認系統是反覆無常的（自然法則是超越主觀意志的客觀作用），但是構成系統的元素却呈現有無數分子的混沌狀態 (molecular chaotic states)，雖然不可能追究個別的元過程 (elementary process)，可是對整個系統的處理却有可能，這就是幾率論的方法。即是說正確的狀態戰勝不正確的狀態而出現。此種正確度係視其個別的幾率如何而定，總之幾率的出現皆由較小的狀態移向較大的狀態，不問可知此即自然的變化。簡而言之在存有分子混沌所構成的系統中：

幾率祇向較大狀態的一方變化。

此處茲就存有分子混沌構成的一個系統中同時進行考察其幾率與熵的結果。若就幾率的立場而言，則其本身唯一的支配此系統的變化，若就熵的立場而言，則亦為其本身唯一的支配此系統的變化。然而在所考察的系統中實際出現的僅係唯一僅有的系統的狀態變化。此處使吾人陷於矛盾之途者係「唯一僅有的」系統的狀態變化同時屬於二者幾率和熵。故吾人所謂的幾率和熵其實不過是同一的物理量而已，（否則對二者就不加限制使其間密切的對應一種確定的關係）即：幾率與熵之間通過唯一的函數關係使二者互相結合。若以 W 表示幾率以 S 表示熵則：

$$W = f(S) \dots\dots\dots (1)$$

或：

$$S = \chi(W)$$

但函數 $f(S)$ 及 $\chi(W)$ 對於 $0 < S < \infty$ 及 $0 < W < \infty$ 須為一價，有限，連續函數。

然而 f 及 χ 所成的函數形式易由 W 及 S 的性質加以確定。且二者皆可以同樣的方法互相確定之，此處則單就 f 確定之。如就二個完全互不相關的系統考察之，在一方系統中其熵為 S_1 其狀態的幾率則為 W_1 ，而在另一個系統中其熵為 S_2 其狀態的幾率則為 W_2 。此時若將二個系統合併為一個系統處理時，則此系統熵的總和明顯的為其二個分系統熵的和。故得：

$$S = S_1 + S_2 \dots\dots\dots (2)$$

故 S_1 與 S_2 同時出現的幾率 W 當為 S_1 出現的幾率 W_1 與 S_2 出現的幾率 W_2 的乘積。即：

$$W = W_1 \cdot W_2 \dots\dots\dots (3)$$

由(1)及(3)得：

$$W = f(S) = f(S_1) \cdot f(S_2) \cdots \cdots (4)$$

設 S_2 不變僅 S_1 變化時，從而 W_2 為定值則 W_1 的變率當為

$$\frac{dW_1}{dS_1} = \frac{d}{dS_1} f(S_1)$$

同時與上式相當的總系統的幾率變率為

$$\frac{\partial W}{\partial S_1} = \frac{d}{dS} f(S) \cdot \frac{\partial S}{\partial S_1}$$

然由 (2) 式知

$$\frac{\partial S}{\partial S_1} = 1$$

由上式及 (4) 式得

$$\frac{d}{dS} f(S) = f(S_2) \frac{d}{dS_1} f(S_1)$$

其次令 S_1 不變僅當 S_2 變化時同理可得

$$\frac{d}{dS} f(S) = f(S_1) \frac{d}{dS_2} f(S_2)$$

按有

$$f(S_2) \frac{d}{dS_1} f(S_1) = f(S_1) \frac{d}{dS_2} f(S_2)$$

即

$$\frac{d}{dS_1} f(S_1) / f(S_1) = \frac{d}{dS_2} f(S_2) / f(S_2)$$

上式的左邊僅為 S_1 的函數，右邊則僅為 S_2 的函數。而 S_1 與 S_2 依假定二者係完全互不相關的變量。按使上列恆等式成立起見，其必要條件為上式二邊的 S_1 及 S_2 皆為互不相關的常數。此常數通常記為 $\frac{1}{k}$ 。則函數 f 一般須滿足下列的條件：

$$\frac{d}{dS} f(S) / f(S) = -\frac{1}{k}$$

上列微分方程的一般解為

$$\log f(S) = -\frac{1}{k} S + c \text{ (積分常數)}$$

按由 (4) 式若以 W 代入上式之 $f(S)$, 則得

$$\log W = -\frac{1}{k} S + c \dots\dots\dots (5)$$

及

$$\log W_1 = -\frac{1}{k} S_1 + c, \text{ 與 } \log W_2 = -\frac{1}{k} S_2 + c$$

或

$$\log W_1 + \log W_2 = \log (W_1 \cdot W_2) = -\frac{1}{k} (S_1 + S_2) + 2c$$

若採用 (2) 式中 $S = S_1 + S_2$ 的關係, 且以 (3) 式之 $W = W_1 \cdot W_2$ 代入上式則得

$$\log W = -\frac{1}{k} S + 2c$$

上式與 (5) 式比較可知 $c = 0$

於是有 $W = e^{S/k}$,

$$\text{或 } S = k \log W \dots\dots\dots (6)$$

上式當然係就最初 $S = \chi(W)$ 的關係進行同樣考察所得的結果。此處的比例常數 k 即是有名的波爾茲曼常數 (Boltzmann's constant), 此係與處理系統的性質狀態等無關的常數, 若換言之則係決定熵與幾率間函數關係的一種要素而為一物理的普遍常數。根據最近所採用者其值為:

$$k = 1.3709 \times 10^{-16} \text{ 爾格/絕對溫度}$$

S 與 W 間的函數關係一般雖如(6)式所示，但爲了有實用意義起見，首先必須用測定的及計算的量去表示上述未加指明的幾率 W 。以下就是探討此種重要問題的討論。

1-2 熱力學幾率

根據上面的論述， W 係考察一物理系統的總熵 S 並以所得的 S 表示實際某種狀態的幾率。此種幾率一般與數學的幾率成平行，(嚴格的說是成比例)在數值方面二者並不相等。此處有加以區別的必要故蒲郎克稱之爲『熱力學幾率』(thermodynamical probability)。

熱力學幾率係表示狀態的可能實現的程度，下面將敘述熱力學幾率的定義及其決定的方法。

自然有必要應用幾率論進行統計的考察，在處理由爲數衆多的分子元素所構成的物理系統中，對於此等分子如應用力學的方法逐一單獨的去處理個別分子則實無可能，具體言之此則異於力學上處理單個質點的問題，蓋此際就個別分子元素的位置，速度，加速度分別予以確定的問題我們似無法解決，我們必須事先完全清楚此點方能進行。顧名思義此系統係由分子混沌所構成的系統。

既然我們所探討的主題爲一物理系統的狀態，故此除由構成系統分子的位置，速度乃至能量加以探討外實無他途可尋。是以幾率論及統計的處理次第扮演着不可缺少的角色。即不問其個別的確定解決而求其統計上的幾率解決。故其所決定的狀態係屬宏觀狀態 (macroscopic state) 而非微觀狀態 (microscopic state)。

例如取最簡單的情形爲例，關於各各質點可視爲由同種類 N 個分子 (N 爲一非常大的數目) 所構成的一個系統而考察其分子的空間分佈。分子在空間的分佈明顯的是一種狀態。此時若以瞭解上述的微觀狀態爲目的，則其必要條件爲全部分子中的各別分子於某一瞬間時刻的位置和速度必須完全爲已知，此外尚有各別分子在各別位置上每一瞬間時刻的作用力亦必須爲已知。事實上此係不可能之事。即此種微

觀狀態係無法確定的。

與此相反的根據已知條件即可確定其宏觀狀態。如就全體的一個分子而言，今取所容許的空間全體，若問其中任意一個分子存在的機率，則很明顯的可知其為 1。至於究竟是那一個分子以及其究竟位於空間的何處則可不必追究。在此空間內所分佈的分子數目自然是總分子數 N 。但是我們必須更進一步去謀求解決關於分子的分佈狀態。即不可將所容許的空間全體一次取盡，而是將其劃分為無數相等的體積元，在每個區域中若能確定其分子數，則據此即可推知其分佈狀態。此時所取體積元的體積務求要小，換言之若將已知空間劃分的愈小則其分佈狀態就愈趨於精密，上述體積元的劃分可小至極限但却不可小至幾何學中的「點」。蓋分子在其區域內所得的機率比例於該區域的體積，對幾何學的一點而言，分子在該點所得之機率為零，若空間全體一次取盡時則得其機率為 1，上述二者恰為機率的二個極端，故此二者對於分佈狀態皆不能給出任何的解決。實際上幾何學的點對於分子的存在與否祇有在微觀處理下方有意義。

於是有必要一談體積元所取的體積究竟要小至何種程度，在實際問題中雖可適當的充分小但不可小至為零的程度，關於具體的數值却是不必要的。

經過上述的考察準備之後，對於全部體積元順次取其為 1 2 3... 等。於是各區域內的分子數可由此等區域的序列號數作為 N 的下標 (Suffix) 表示之。即在第 1, 第 2, 第 3... 等區域內的分子數各為 $N_1, N_2, N_3...$ 等。 $N_1, N_2, N_3...$ 等的數值各異，故所得之分佈狀態亦各不相同。不論其如何分佈但 $N_1, N_2, N_3...$ 等之總和必與其總分子數 N 相等。即：

$$N_1 + N_2 + N_3 + \dots = N$$

或

$$\frac{N_1}{N} = w_1, \quad \frac{N_2}{N} = w_2, \quad \frac{N_3}{N} = w_3 \dots \dots \dots (7)$$

此時則有：

$$w_1 + w_2 + w_3 + \dots = 1 \dots\dots\dots (8)$$

上式中之 w_n 係表示任意一個分子在第 n 號區域中所得的數學幾率。

當各 w_n 被決定時其分佈狀態亦因而解決。根據蒲郎克所建立的 w_n 與熱力學幾率 W 間的函數關係即可解決此種問題。

以前在序論中所述的二項考察，至今我們就可以直接導出其中第一項的解決方案。

$$1-3 \quad \log W = -N \sum w_n \log w_n \text{ 的證明}$$

某一定狀態的熱力學幾率 W 係表示該狀態實現的可能正確量度。然則有如前例所述當研究分子的分佈狀態時，熱力學的幾率究應採用何種可能正確的量度。對於此問題將獲致如下的解答：

爲了容易瞭解起見茲具體的舉例如下：設共有同類的分子 10 個，分別位於 8 個等分的區域中且假定此等分子有如下的分佈狀態：

$$N_1=3, N_2=1, N_3=0, N_4=1, N_5=0, N_6=2, N_7=2, N_8=1$$

就已知 10 個分子的上述分佈狀態而言其實現可能性的排列爲數頗多。例如在第 1 號劃分區域內僅要求其中有 3 個分子而未指定其究爲 10 個之中的那三個分子。就第 2 及第 4 號區域而言二者皆含有 1 個分子，故二者之情形相同。全取由 10 個分子中順次按 3, 1, 1, 2, 2, 1 個作成的一切組合，此在數學上則屬於排列問題，將各次每 3 個 1 組的歸入第 1 區域，其次 1 個 1 組的歸入第 2 區域。再其次將 1 個 1 組的歸入第 4 區域如此順次進行，各次不但宏觀的分佈狀態相同，而且主張其皆有同等的可能正確度。至於其實現的次數明顯的僅存在有上述的排列數。此種實現次數的多寡，結果發生於無意識的自然分佈，而爲決定實現可能性大小的量度。同樣的 10 個分子依上述方法所取排列總數的多(寡)自應比例於狀態實現可能性的大(小)，此係允許我們所作

的唯一合理的判斷方法。

以前未加指明的熱力學幾率一詞所導入的量 W 至此方現出其廬山真面目而獲得具體的表現。即 W 必須直接比例於上述的排列數不可。在上述的具體範例中其排列數明顯的為：

$$\frac{10!}{3! 1! 1! 2! 2! 1!}$$

或由 $0! = 1$ ，將 $N_3 = 0$ ， $N_5 = 0$ 插入上式中則得：

$$\frac{10!}{3! 1! 0! 1! 0! 2! 2! 1!} = 151200$$

上例僅用 10 個分子與 8 個區域為例，是爲了直接舉出其熱力學幾率 W 之故，雖然原來的主旨並非如此，然而由此却可推廣至爲數很大的分子數 N 在數目極多的體積元中分佈的一般情形，故上述範例祇不過是窺探的過渡階梯而已。

此處若以 $N_1, N_2, N_3 \dots$ 等表示 N 個分子的分佈狀態，則其熱力學幾率當爲：

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$

在上式中 N 爲一很大的數，而 $N_1, N_2, N_3 \dots$ 亦皆爲大數，對任意大的正整數 x 的階乘由斯特靈 (Stirling) 公式：

$$x! = \left(\frac{x}{e}\right)^x \sqrt{2\pi x} \left(1 + \frac{1}{12x} + \dots\right)$$

即

$$\begin{aligned} \log(x!) &= x(\log x - 1) + \frac{1}{2} \log x + \dots \\ &= x \log x \left(1 - \frac{1}{\log x} + \frac{1}{2x}\right) + \dots \\ &\doteq x \log x \end{aligned}$$

應用斯特靈公式得：