

大學叢書

原子物理學概論

三村剛昂 著
助川己之七
余潛修 譯

商務印書館發行

大學叢書

原子物理學概論

三村剛昂著
助川己之七
余潛修譯

商務印書館發行

中華民國三十年一月初版
中華民國三十八年九月三版

（57122平）

大學叢書
（教本）

原子物理學概論一冊

裝平 基價貳拾元

印刷地點外另加運費

翻印必究

原著者

三村剛
助川已之七
昂

譯述者

余潛修

發行人

陳懋解
上海河南中路

印刷所

商務印書館

發行所

商務印書館
各地

（本書校對者王永榜）

集

譯者弁言

原子物理學在最近四十年內的發展，真是日新月異，現世紀的最初十年間蒲郎克發表黑體輻射公式，愛因斯坦倡導光量子說，始得奠定它的基礎，其次十年間波爾闡明原子的直觀模型，得有廣泛的應用，再次十年間得布羅里創造物質波理論，赫孫保發現測不準原理，更有飛躍的進展，最後十年間，是研究如何應用量子力學的方法，去探究原子核內的精細構造。

現代原子物理學，可以說是邁入了新的階段，舊理論中許多概念（譬如舊力學中基本質點概念）都被揚棄。試舉一個例，我們假設受觀測的物體體系是由一系質點所組成，這種質點在能量不滅的力場內運動，依舊理論的見解，每一單獨質點在任意時間內都有一定的速度和一定的位置，而且它的動能可以從它的起始條件，和在力場內運動時所經過的部分的局部性質，而直觀精密地計算出來，但是依新理論的說法，僅有局部性質的關係，是不能表示支配整個現象的運動定律，這與用顯微鏡研究一幅圖畫的各小部分，而欲明白其全體的意義同樣，因此新理論認為我們所尋求的運動定律，非把物體體系視為整個的集團不可，並且每一單獨質點，自其一定的意義而言，在任何時間都同時存在於此系所佔有空間的各部分，不僅祇能用或然率表示，並且與觀測裝置亦有關係，所以舊理論中的能量不滅定律和哲學中的因果律，都得重新加以評價，這是一般學術界所最關心的問題。

這本書的優點是：第一取材豐富，舉凡原子物理學中尚待解決以及牽涉到化學，哲學等問題，都有扼要而簡單的說明，給與我們深刻的暗示，激起我們求知的慾望。第二寫法新穎，對於每一問題，先舉許多圖表和實驗事實，使我們得有具體的認識，次從理論方面加以印證，至於敘述的淺顯明晰，說理的懇切周到，也是其他書中所少見的，因此種種優點，很適合作為原子物理學的入門讀物，和大學初年級的

教科書。

直到現在，我國出版界在原子物理學的讀物方面，還留下一個很大的空白，因此亟為譯出，以供同好參考，同時年來國內學術界對於科學通俗化這個問題也是非常注意，就寫作方法來說，本書也有許多值得揣摩的地方。

最後，本書所引的材料係至一九三三為止，關於最近幾年原子物理學發展的事實和今後的新動向（尤其是原子核物理學方面），都是讀者讀完本書後亟欲解答的問題，此外，本書對於量子力學和波動力學講得太少，譯者有機會的話，當分別另譯專書介紹。

本書倉卒譯成，對於字句沒有充分的時間去推敲，錯誤之處，在所難免，承周昌壽先生詳加校閱，悉心指正，謹致謝意，並希讀者多多賜教！

譯者於國立編譯館
一九三九，十二，十二日

原 序

最近物理學之發展，實足驚人，尤其是以原子爲對象之所謂原子物理學，在實驗方面由光譜，X射線及放射性等之深刻研究，在理論方面由蒲郎克所創造之量子論之貢獻，俱有異常之進展。

本書略述原子物理學之大概，乃以著者等在廣島高等師範學院所授之講義爲基礎，稍加補充而成，因此深信可供中學教員之參考，對於有志研究近代物理者，以此爲入門初階，尤爲適當。

關於此方面之書籍，太多將實驗的事實與理論的發展，相提並論，至於何者爲實驗的事實，何者爲理論的發展，其界限頗不明晰，本書力矯此弊，將實驗的事實與基於此種實驗事實所發展之理論，盡其可能，使之分離，抑且現今之理論，並非唯一無二，故可暗示對於同一實驗之事實，得由新的考察方法，作成更有系統之理論。

本書第一章至第四章純係臚列各種實驗的事實；第五章至第九章，以前述實驗的事實爲基礎，加以理論的考察，第十章略敘由得布羅里所導入之物質波概念及其實驗事實，第十一章爲對於新量子論之發展，與以輕快的一瞥。

本書倘能對於初學者，有所助益，進而對於斯學之發展，得有貢獻，則爲喜出望外，著者等雖經縝密注意，舛誤深恐難免，尙望讀者隨時匡正，俾再版時，得以修改。

最後本書出版時，對於不惜盡力援助之廣島高等師範學院助教授中野栗夫氏，深表謝忱。

著者識

目 錄

第一章 氣體內之電氣現象

§ 1	真空放電	1
§ 2	陰極射線	5
§ 3	測定陰極射線之 $\frac{e}{m}$ 之湯姆孫實驗	6
§ 4	陽極射線	8
§ 5	湯姆孫實驗	8
§ 6	阿斯頓之質譜儀	11
§ 7	氣體之遊離	16
§ 8	最小電荷之測定	17
§ 9	由遊子作成水蒸氣之凝結	22
§ 10	元素之自然系及原子序數	23

第二章 X射線及其結晶之構造

§ 1	X射線	29
§ 2	發生X射線之裝置	29
§ 3	標識X射線	33
§ 4	結晶之分類	33
§ 5	空間格子	34
§ 6	洛伊之發見	37
§ 7	洛伊斑點之理論	39
§ 8	布拉格之關係式	43
§ 9	X射線分光計	45
§ 10	X射線譜	47

§ 11	莫塞雷之關係式及科塞爾之關係式	53
§ 12	吸收 X 射線譜	54
§ 13	X 射線之反射及折射	57
§ 14	X 射線之偏極	58
§ 15	康蒲頓效應	59
§ 16	X 射線能之變換	61
§ 17	布拉格父子之研究	62
§ 18	布拉格對於洛伊斑點之解釋	66
§ 19	得拜及舍累爾之細粉法	68

第三章 光 譜

§ 1	光譜之分類	72
§ 2	氫之明線光譜	73
§ 3	電弧光譜與電火光譜	77
§ 4	勒德堡·里茲之結合定律	78
§ 5	普通元素之光譜系	79
§ 6	帶光譜	86
§ 7	塞曼效應	90
§ 8	斯塔克效應	95
§ 9	拉曼效應	101
§ 10	光電效應	103

第四章 放射性

§ 1	放射性物質	106
§ 2	放射線	108
§ 3	放射性物質之蛻變	109
§ 4	放射性物質之生命	109
§ 5	放射性元素與週期表	112

§ 6	α 射線	114
§ 7	β 射線	123
§ 8	γ 射線	128
§ 9	宇宙射線	130
第五章 量子說		
§ 1	量子說略史	132
§ 2	熱輻射與熱力學之平衡狀態	132
§ 3	基爾夫之定律	133
§ 4	斯泰方·波爾茲曼之定律	134
§ 5	黑體輻射能之光譜分佈	135
§ 6	蒲郎克之黑體輻射公式	137
§ 7	固體之比熱	140
§ 8	固體之比熱理論	143
第六章 光量子說		
§ 1	光量子	149
§ 2	光電效應	150
§ 3	康蒲頓效應	152
§ 4	拉馬效應	156
第七章 波爾之原子模型		
§ 1	原子之模型	157
§ 2	波爾之基本假定	158
§ 3	氫原子之模型	159
§ 4	遊子化氫原子之模型	165
§ 5	考慮原子核運動之場合	165
§ 6	量子條件	168

§ 7	量子條件應用於諧振動體及轉動體	168
§ 8	量子條件應用於橢圓軌道	170
§ 9	由特殊相對性理論之修正	177
§ 10	氫原子線光譜之精細構造	180
§ 11	空間中之量子化	181
§ 12	波爾之磁子	185
§ 13	佛蘭克·赫芝之實驗	187
§ 14	斯特恩及革那哈之實驗	189

第八章 波爾之原子模型(續)

§ 1	有多數電子之原子模型	192
§ 2	X射線譜與原子之內部構造	196
§ 3	X射線譜之二重線	201
§ 4	原子模型之能階級	203
§ 5	在原子內電子排列之模型	212
§ 6	光學的電子	212
§ 7	鹼金屬元素之光譜	216
§ 8	有效量子數 n	219
§ 9	鹼金屬元素之原子模型	221
§ 10	主量子數	224
§ 11	塞曼效應	228
§ 12	保利之不相容原理	232
§ 13	斯塔克效應	234
§ 14	帶光譜	236

第九章 原子核之模型

§ 1	原子核之研究方法	237
§ 2	α 射線之散射	237

§ 3	α 射線與輕原子之碰撞	243
§ 4	輕原子之人工破壞	247
§ 5	β 射線之光譜	251
§ 6	γ 射線之光電效應	256
§ 7	質量數之精細研究	256
§ 8	原子核之模型	260
§ 9	原子核之模型(續) (1)	261
§ 10	原子核之模型(續) (2)	263
§ 11	原子核之模型(續) (3)	266
§ 12	原子核之模型(續) (4)	267
§ 13	關於原子核模型之加莫理論	270
§ 14	中子	273

第十章 物質波

§ 1	物質質點之二元的性質	274
§ 2	得布羅里之物質波	275
§ 3	波羣之羣速度	278
§ 4	物質波之折射率及波長	280
§ 5	電子之繞射現象	283
§ 6	得維松及澤麥之實驗(洛伊之方法)	284
§ 7	G. P. 湯姆孫及利德之實驗	289
§ 8	菊池之實驗	291
§ 9	得維松及澤麥之實驗(布拉格之方法)	294
§ 10	盧普之實驗	295
§ 11	關於物質波之考察	296

第十一章 新量子論

§ 1	序論	298
-----	----	-----

§ 2	波動力學及量子力學	299
§ 3	絡勒丁蓋之振幅方程式	301
§ 4	特性值及特性函數	304
§ 5	對於氫之應用	308
§ 6	函數之物理的意義	313
§ 7	絡勒丁蓋之振幅方程式之簡單求法	314
§ 8	適用於斯塔克效應齊曼效應原子核之振幅方程式	315
§ 9	波動方程式	317
§ 10	赫孫保之測不準原理	318

附 錄

§ 1	電場及磁場之向量表示	322
§ 2	電場及磁場內帶電體之運動	324
§ 3	在由電場及磁場所得帶電體之偏轉爲極小場合之近似解	328
§ 4	阿斯頓之質譜儀之理論	331
§ 5	在粘滯流體內重力與電場之作用場合之小荷電體運動	333
§ 6	氣體中遊子之生成與消滅	334
§ 7	用伏特表示帶電體之速度	336
§ 8	熱電子	337
§ 9	結晶系	338
§ 10	第二章 § 7 之附錄	339
§ 11	X射線譜之符號	341
§ 12	第二章 § 5 之附錄	341
§ 13	巴現之表示法	342
§ 14	塞曼效應所得 $\frac{e}{m_0}$ 之測定	344

§ 15	平均生命	344
§ 16	放射性物質之蛻變理論	345
§ 17	該革之尖端計數器	348
§ 18	$E = \frac{2h}{c^2} \int_0^\infty \frac{v^3 dv}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ 之積分	349
§ 19	固體之定容比熱及定壓比熱	349
§ 20	諧振動體之平均能	352
§ 21	$c_v = R \left[4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{\frac{\Theta_D}{T}}{e^{\frac{\Theta_D}{T}} - 1} \right]$ 之積分	354
§ 22	斐勒之混合勒戎德爾之函數	355
§ 23	拉該爾之多項式	356
	譯者附錄	357
	參考文獻	373
	人名表	376

原子物理學概論

第一章 氣體內之電氣現象

§ 1 真空放電

在含有電極之玻璃管內，導入水銀柱高度約為數毫米之低壓氣體，而使其兩極間感應放電時，可見非常美麗之光輝，此管名曰蓋斯勒管 (Geissler's tube)。今試於圓筒形之玻璃管中，嵌以圓板形之兩極，導入低壓空氣，而發生放電時，示如圖 1. 1

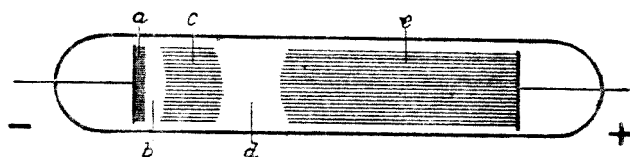


圖 1. 1

接近陰極之 a 部，呈現赤紫色光波紋，此部曰陰極光 (Cathode glow) 其次為一見似若無光之 b 部，此部曰克魯克斯 (Crookes) 暗區 或稱為第一暗區，又名希脫夫 (Hittorf) 暗區。再次為微薄之紫光部分 c 名曰陰光，又 d 之部分因與克魯克斯之暗區相似，故名曰法刺第暗區 (或稱為第二暗區)，佔有管內之大部分 e 為明暗相間，紅色燦爛之鱗片，名曰陽光。

組成陽光之每個鱗片，近於陰極方面非常明顯，但近於陽極方面，則漸次稀淡，第一及第二暗區，並非全不發光，然因其他部分光芒太亮，故似為無光 (見圖 1. 2)。

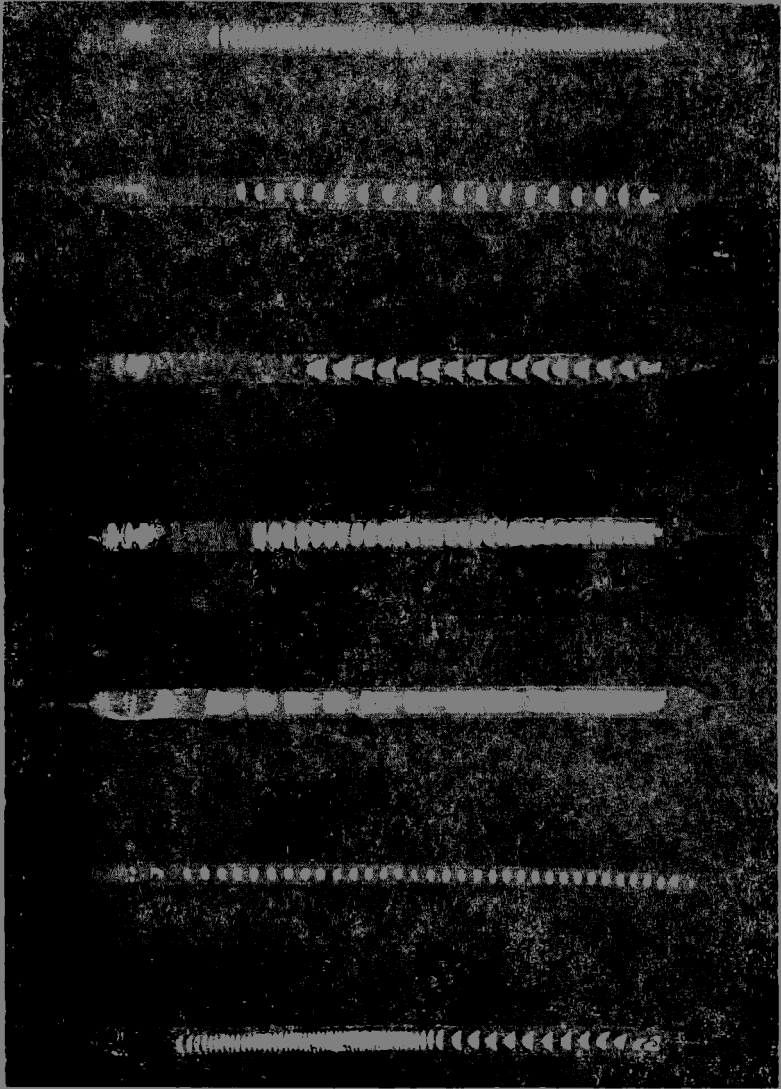


圖 1. 2

表示蓋勒斯管內美麗之陽光鱗片之攝影

兩極間之距離變化時， a, b, c, d 各部均無影響，惟陽光部分 e ，稍有增減而已，其狀態如圖 1.3 所示。

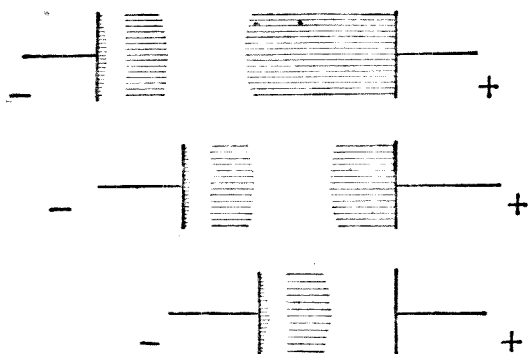


圖 1.3

真空放電，因管內氣體之種類壓力及兩極間之距離而異，表 1.1 為各種氣體之陰光及陽光之顏色。

圖 1.4 表示若於圓筒形之玻璃管內，加以空氣，而使其壓力變化時，則真空放電狀態之變化為如何，但在此裝置中，陰極為圓板，陽極為圓棒。

由此圖觀之，若氣體壓力漸減，則克魯克斯暗區漸增，而陽光部分漸次消失，若氣壓在 0.1 毫米以下，則管內皆為陰光所充滿矣。

氣 體	陽光之色		陰光之色		氣 體	陽光之色		陰光之色	
氮	赤	色	藍	色	碘	帶赤藍	色	淡黃	色
氫	淡紅	色	鮮藍	色	鈉	黃	色	白	色
氦	帶堇赤	色	綠	色	鉀	綠	色	淡藍	色
氖	深紅	色	深藍	色	鎂	綠	色	淡綠	色
氙	赤血	色	橙	色	銀	淡青	綠	淡紅	色
銻	綠	色	帶黃白	色	鉛	堇	色	帶黃赤	色
氮	桃	色	帶黃綠	色	亞鉛	赤	色	藍黃	色
氮	淡	色	帶黃	色	氣化	淡	紅	綠	色

第 1.1 表

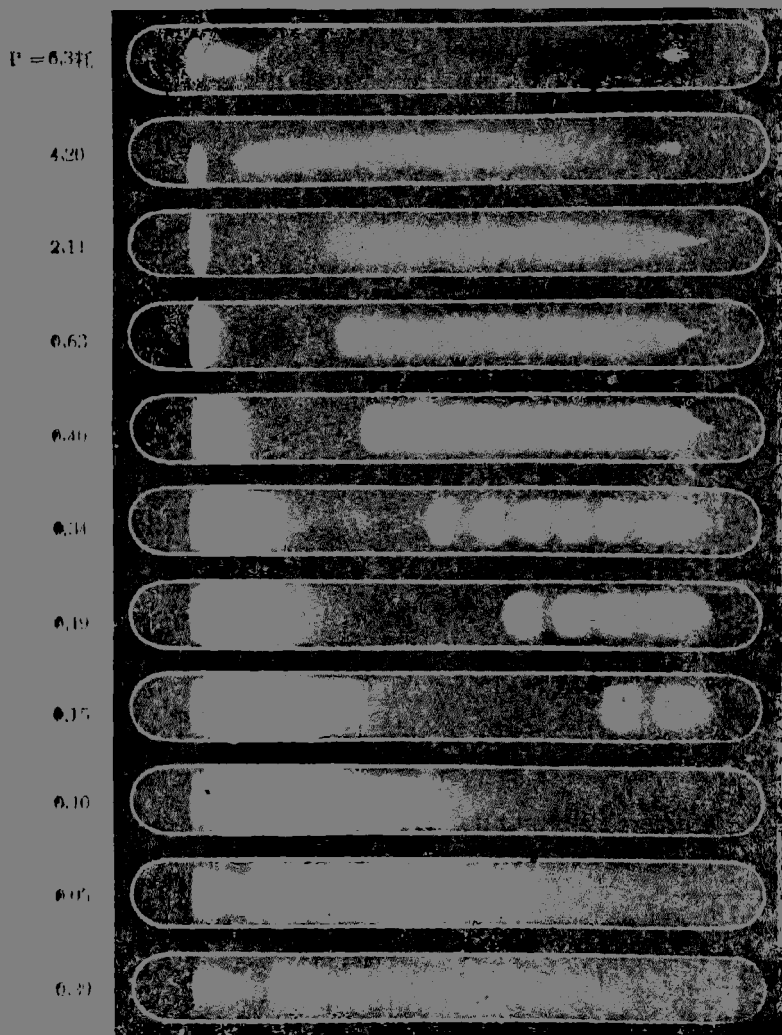


圖 1. 4

壓力漸次減少時之放電狀態

§ 2 陰極射線

蓋勒斯管內之氣壓更低時，則管內已不見光輝，僅有帶黃綠色之螢光，呈現於與陰極對面之玻璃壁上，此管名曰克魯克斯管，因此管內之現象，乃自陰極向陽極射出，故名曰陰極射線 (Cathode ray)。陰極射線除發生螢光作用外，尚有如次之種種性質：

(1) 陰極射線沿直線進行

由圖 1.5 之裝置，於陰極之對面，懸一障礙物（通常用雲母之十字架），則此障礙物之陰影現於後面玻璃壁之螢光中，由此可知陰極射線亦與普通光線同樣，沿直線進行。

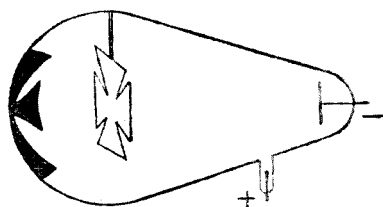


圖 1.5

(2) 陰極射線自陰極垂直射出 用圖 1.5 之裝置，以平面板作陰極，以細長之金屬針作障礙物，則其後壁不生陰影，故知陰極射線，自陰極面垂直射出。

(3) 陰極射線依磁場而偏轉 將磁棒置於克魯克斯管之近傍，則發生螢光中心部分稍有移動，若於沿陰極線處，置一易彎曲之導體，而向陰極方面通以電流，則此種移動方向與磁棒作用於上述導體之方向相同。

(4) 陰極射線帶有負電

圖 1.6 中，A 為陰極，B 為陽極，自 A 發生之陰極射線，直通細隙 C，而入於瓶 D，瓶內預先置一有小孔之箱 E，令其一端與靜電計聯結，為要防止受外界靜電之影響，乃用與地下連結之導體 G 保

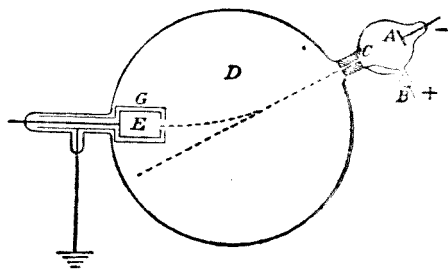


圖 1.6

護 E 之周圍，通過 C 而入於 D 之陰極射線，因磁棒而偏轉，使之入於 E ，則由靜電計所示，得知 E 帶有負電，故可知陰極射線亦帶有負電。

(5) 陰極射線能透過薄層物質 陰極射線若與如鉛箔或金箔之薄層物質碰撞時，則雖無細隙，亦能透過，故若以鉛箔代替與陰極對面之玻璃壁，則可在管外攝取陰極射線，此種管外之陰極射線，名曰雷那德射線 (Lenard's ray)。

(7) 陰極射線能作機械之功 如圖 1.7 所示，將一雲母薄片製成之輕翼風車，置於玻璃軌條上，陰極射線一觸此車，則車翼向陽極方面轉動不已，又若於沿陰極射線進行之道中，置一金屬障礙物，則此金屬物之溫度漸次增高，甚至發光，若使陰極射線收斂於此金屬面上之一點，則此點，更能顯現強烈之光輝。(因由(2)

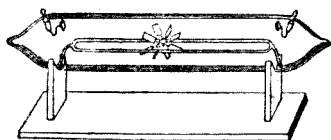


圖 1. 7

知陰極射線常自陰極面垂直射出，故若用凹球面為陰極，則一切陰極射線皆收斂於此球之中心。) 此種機械之功，可以解釋為陰極射線之動能所作成者。

(8) 陰極射線與克魯克斯管內之氣體及組成電極之物質無關 據湯姆孫及威爾遜 (H. A. Wilson) 等用各種氣體及各種電極所得之結論，可知陰極射線與管內之氣體及其構造無關。

以上所述種種性質，吾人可得一結論，即陰極射線為帶有負電且與物質無關之微細質點所成之急流，此種微細質點亦即今日之所謂電子。

測定此種微細質點之電荷及質量之比 (即 $\frac{e}{m}$)，乃為微傑特 (Wiechert) 及湯姆孫 (1897) 等所完成。

§ 3 測定陰極射線之 $\frac{e}{m}$ 之湯姆孫實驗

湯姆孫用圖 1.8 之方法，測定微細質點之電荷與質量之比，設 C

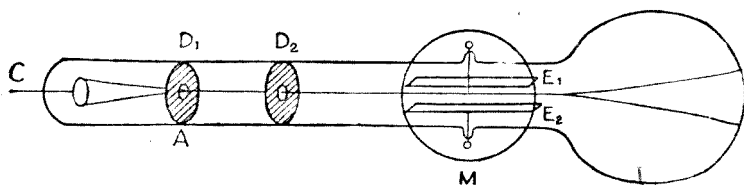


圖 1. 8

爲陰極，A 爲陽極， E_1 E_2 爲兩塊平行之金屬板，如通以電壓，則生強度爲 E 之電場，又 M 爲垂直於電場之磁石，且能生強度爲 H 之磁場，由 C 出發之陰極射線，通過 D_1 D_2 ，使成細小線束，而進入電場及磁場內，且受電磁場之作用而偏轉進行，使達於後方之玻璃壁，且壁上預先塗滿由陰極射線之撞擊，而發生螢光之物質，故能生光點，由此光點之位移，可以測定陰極射線之偏轉角。

普通在均勻 (Uniform) 電場內，以垂直於電場方向之初速度而入之帶電體，其軌跡爲次之拋物線

$$\frac{Ex^2}{2y} = \frac{mv_0^2}{e} \quad (1.1)$$

此處 m 爲帶電體之質量， e 爲電荷， v_0 爲初速度，其方向爲 x 軸，而 E 爲電場之強度，其方向爲 y 軸 (參照附錄 § 2)。

又在均勻磁場內，以垂直於磁場方向之初速度 v_0 而入之帶電體，在與磁場方向垂直之平面內，其軌跡爲以 r 爲半徑之圓

$$r = \frac{mv_0}{eH} \quad (1.2)$$

此處之 H 爲磁場之強度。

故由圖 1. 8 之裝置，單獨使電場或磁場作用時，觀測玻璃壁上光點之位移。可由 (1.1) 及 (1.2) 求得 $\frac{e}{m}$ 及 v_0 之值。

若電場與磁場同時作用，而調劑其大小，使滿足

$$v_0 = \frac{E}{H} \quad (1.3)$$

時，則帶電體不致偏轉，故光點乃呈現於直射之位置（參照附錄 § 2），所以如此測定之 E 及 H ，可得陰極射線之速度 v_0 ，再與上述僅由電場或僅由磁場所待位移之實驗相配合，即可決定 $\frac{e}{m}$ 之值。

湯姆孫由此方法，測得 $\frac{e}{m} = 7.7 \times 10^9$ C. G. S. 電磁單位，嗣後復經多數學者用各種不同方法測定此值，迄至現今

$$\begin{aligned} \frac{e}{m} &= 1,766 \times 10^7 \text{ C. G. S. 電磁單位} \\ &= 5,298 \times 10^{17} \text{ C. G. S. 靜電單位} \end{aligned}$$

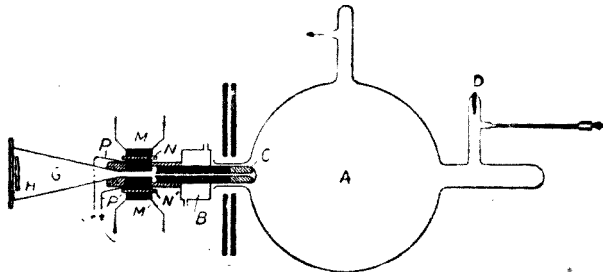
公認為最精密而正確之值。

§ 4 陽極射線

在克魯克斯管內，陰極射線所經過之途中，置一障礙物時，則陰極對面之玻璃壁上，生有陰影，此於 § 2 中既已述及，然在同樣裝置中，障礙物之影亦可現於陰極之背面，此種現象乃為哥爾德斯坦 (Goldstein) 所發見，此即帶有陽電之原子或分子之急流，故曰陽極射線 (Anode rays)，此種研究工作大部分為味恩 (Wien 1898)，湯姆孫及阿斯頓 (Astori) 所完成，實為研究物質構造最有力之武器。

§ 5 湯姆孫實驗

湯姆孫曾用圖 1.9 之裝置，測定陽極射線之微細質點之 $\frac{e}{m}$ 。



■ 1.9

A 為 1000 至 2000 c. c. 容積之放電管，C 為陰極，D 為陽極，C 之中央有一細隙，P 及 P' 為兩塊平行之軟鐵板。此與電池連結，則成為蓄電器。且其中間可生電場，鐵板之長度約為 3 厘米，PP' 間之距離約為 1.5 厘米，M 及 M' 為軟鐵導成電磁石之兩端，此則與 P 及 P' 間，各置薄雲母片 N 及 N' 以隔離之，且於電磁石 M 及 M' 作用時，能使 PP' 間發生均勻磁場，B 箱中滿盛冰水，以防止陰極 C 之發熱，陽極射線由 C 之中央細隙通過 PP'，且集中於照相板 H 上之一點，當電場及磁場不生作用時，此點即為正與 C 相對之直射點 O，且若電場及磁場作用時，則此點之位置必有移動。

今以直射點 O 為原點，以電場及磁場之方向為 z 軸，而與此垂直之方向為 y 軸，則移動後 O' 點之位置座標為

$$y = \frac{e}{mv} A \quad z = \frac{e}{m v^2} B \quad (1.4)$$

此處 e, m 及 v 各為陽極射線中微細質點之電荷質量及速度，A 及 B 為僅與裝置有關之常數，而與陽極射線之電荷質量及速度皆無關係（參照附錄 § 3）。

由 (1.4) 得

$$v = \frac{y}{z} \frac{B}{A} \quad \frac{e}{m} = \frac{y^2}{z} \frac{B}{A^2} \quad (1.5)$$

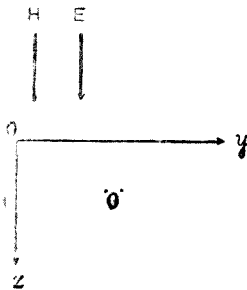


圖 1. 10

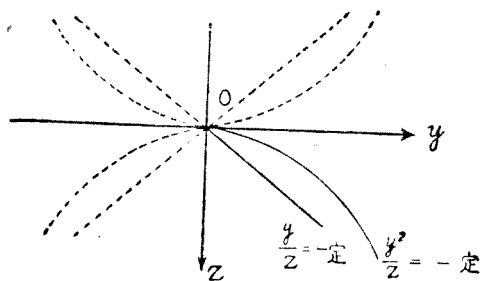


圖 1. 11

若 v 爲一定，則由 (1.5) 之第一式得 $\frac{y}{z}$ 爲一定，即此陽極射線之軌跡爲過 O 點之直線，若 $\frac{e}{m}$ 爲一定，則由 (1.5) 之第二式得 $\frac{y^2}{z}$ 爲一定。即此陽極射線之軌跡爲過 O 點之拋物線，圖 1.11 中點線所示者爲電場與磁場之裝置相反時之軌跡。

湯姆孫用上述裝置攝得圖 1.12 之照片，圖外所註明者，爲相當於各拋物線之原子或分子。

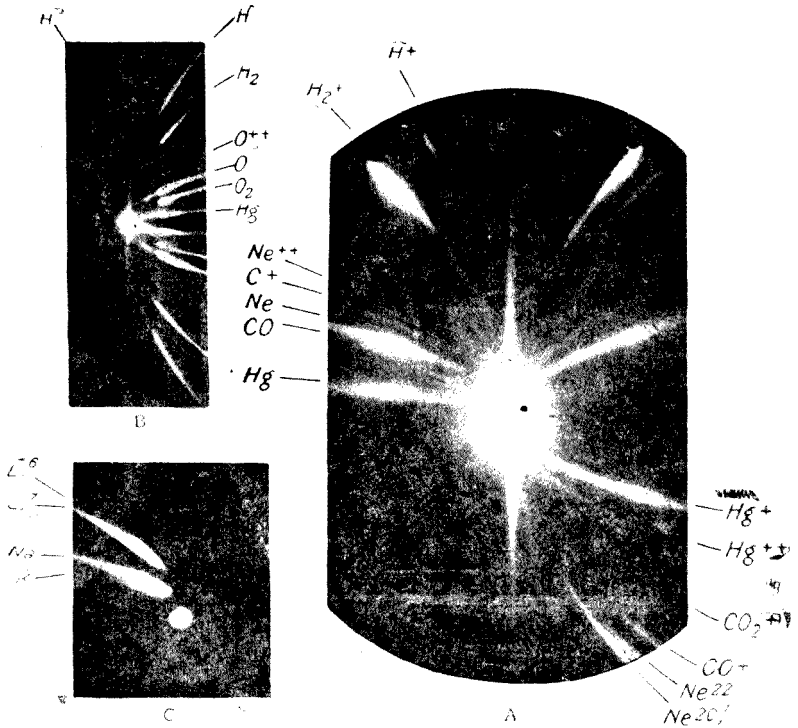


圖 1.12

由電場及磁場之測定，可得 A 及 B 之數值（參照附錄 § 3）。再精密測定此曲線之軌跡，即能計算此種質點之 $\frac{e}{m}$ 。

且因電荷 e 或與電氣單元即 4.774×10^{-10} C. G. S. 靜電單位相等或為其整數倍* 吾人可由 $\frac{e}{m}$ 決定質點之質量，湯姆孫利用此種概念，發見氖 (Neon) 有二種，即於圖 1. 12 中原子量為 22 及 20 之氖處，有二種拋物線，但由化學的測定僅知有原子量為 20.2 之氖，並未發見相當於此二種軌跡之氖，據湯姆孫之解釋此種化學上所熟知之氖或為上二種氖之混合物。

此種化學性質全同，而僅有原子量相異之元素，吾人在研究放射性物質時，早已知其存在**，且名此類元素曰同位元素 (Isotope)，但自湯姆孫發見原子量為 20 及 22 氖之同位元素後，始知非放射性物質中亦有同位元素之存在，嗣後阿斯頓及 G. P. 湯姆孫 (上述 J. J. 湯姆孫之子) 亦用同樣方法發現化學原子量為 6.94 之鋰 (Lithium)，乃由原子量為 6 及 7 之二種鋰之同位元素所混合而成 (參照圖 1. 12 之 C)。

§ 6 阿斯頓之質譜儀

阿斯頓為要確證湯姆孫所發見之二種氖之存在，並且調查其他元素是否亦有同位元素，乃將湯姆孫之方法稍加改良，而用次述之裝置。

在湯姆孫之實驗中，陽極射線中 $\frac{e}{m}$ 相同之軌跡分散於拋物線上，故不易顯現於照相乾板上，亞斯頓設法除去此種困難，乃使此軌跡集中變成一點，其裝置如圖 1. 13 所示， $S_1 S_2$ 為細隙， $P_1 P_2$ 為發生電場之蓄電器， D 為能自由調整之細隙， O 為能發生與紙面垂直之磁

* 參照 § 5. ** 參照第四章

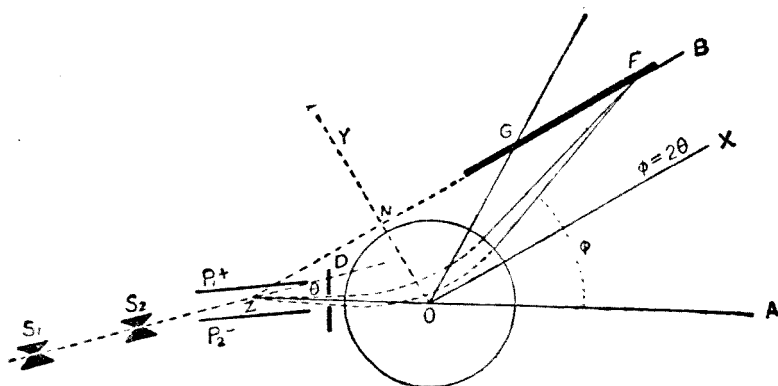


圖 1. 13

場之電磁石，GF 為攝影之乾板。

通過 $S_1 S_2$ ，而進入 $P_1 P_2$ 之陽極射線，因受電場影響而偏轉，再過細隙 D，而達到電磁石 O，且於此處偏轉成爲與 θ 角相反方向之 ϕ 角，故 $\frac{e}{m}$ 相同之軌跡均集中於一點 F，今設 $x = NF$ 則有次之關係式(參照附錄 §4)

$$\frac{e}{m} = \frac{4\theta(x+b)^2 l E}{L^2 H^2 x^2}$$

此處 l 爲電場之長度， L 爲磁場之長度， b 爲 ZO 之長度，而 E 及 H 各表電場及磁場之強度。

用此法攝影時，若陽極射線爲相異數種之 $\frac{e}{m}$ 所組成，則乾板上顯現同數之細隙像，排成一列，恰與光譜同樣，故名曰質譜 (Mass spectrum)。圖 1. 14 爲阿斯頓所攝，圖側所註明之數值，表示以氧之原子量爲 16 時之各元素之原子量。

阿斯頓由此裝置對於各種元素，皆攝得其質譜，以測定其質量，

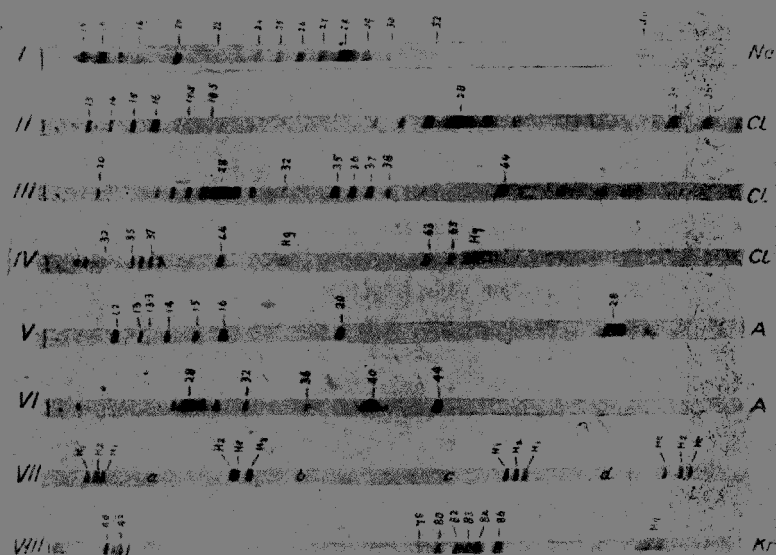


圖 1. 14

由阿斯頓方法所得之質譜

此外德蒲斯脫 (Dempster) 曾設計一種僅用磁石之特殊裝置，以研究錳，鋰，鈣及亞鉛等之陽極射線。

次表 1. 2 為阿斯頓所得之結果，並參酌德蒲斯脫之研究而得，由此表觀之，可知多數化學的元素皆為含有整數原子量之數種元素所混合而成，即如阿斯頓所示多數元素乃為其同位元素所組成，今後吾人以此種整數之原子量名曰質量數，例如水銀之質量數為 196, 198, 199, 200, 201, 202, 204，而由原有之用化學方法測定之原子量，名曰原子量，例如水銀之原子量為 200.61。（亦有學者稱此處之質量數為原子量，而化學的原子量則稱為混合原子量。）

阿斯頓及德蒲斯脫由上述之實驗結果，歸納為次之重要定準：即除氫外之一切元素若以氧之原子量為 16 時皆有整數之原子量或為有整數質量數之數種同位元素所混合而成此種定律名曰整數定律。

原子序數	元 素	原 子 量	質 量 數
1	氫	1,0078	1,0078
2	氦	,002	4
3	鋰	6,940	6, 7
4	鈹	9,02	9
5	硼	10,82	10, 11
6	碳	12,000	12,(13)
7	氮	14,008	14
8	氧	16,0000	16,(17),(18)
9	氟	19,00	19
10	氖	20,18	20,21,22
11	鈉	22,997	23
12	鎂	24,32	24,25,26
13	鋁	26,97	27
14	硅	28,06	28,29,30
15	磷	31,02	31
16	硫	32,06	32,33,34
17	氯	35,457	35,37
18	氬	39,94	36,40
19	鉀	39,104	39,41
20	鈣	40,07	40,44
21	鎘	45,10	45
22	鏷	47,90	48
23	釩	50,95	51
24	鉻	52,01	50,52,53,54
25	錳	54,93	55
26	鐵	55,84	54,56
27	鈷	58,94	59
28	鎳	58,69	58,60
29	鋅	63,57	63,65
30	銅	65,38	64,65,66,67,68,69,70
31	銻	69,72	69,71
32	鎘	72,60	70,71,72,73,74,75,76,77
33	砷	74,96	75

表中有括弧者為其存在尚未確定。

原子序數	元 素	原 子 量	質 量 數
34	硒	79,2	74,76,77,78,80,82
35	溴	79,916	79,81
36	氬	82,9	78,80,82,83,84,86
37	鉀	85,45	85,87
38	鈣	87,63	86,88
39	鈷	88,93	89
40	鎳	91,22	90,92,94
42	鎢	96,0	92,94,95,96,97,98,100
47	銀	107,8 0	107,109
48	鎘	112,41	110,111,112,113,114,116
49	銻	114,8	115
50	錫	118,70	112,114,115,116,117,118,119,120,121,122,124
51	銻	121,76	121,123
52	碲	127,5	126,128,130
53	碘	126,93	127
54	氙	130,2	124,126,128,129,130,131,132,134,136
55	鎘	132,81	133
56	銀	137,36	138
57	銦	138,90	139
58	銻	140,13	140,142
59	鐳	140,92	141
60	釷	144,27	142,144,146
80	錒	200,61	196,198,199,200,201,202,204
82	鉛	207,21	206,207,208,210,212,214
83	釷	209,00	209,210,212,214
84	釷	210	210,212,214,216,218
86	釷	222	220,222
88	釷	226,0	224,226,228
89	釷		228
90	釷	232,1	228,230,234
91	釷 Y		234
92	釷	238,2	234,238

第 1. 2 表

§ 7 氣體之遊離

吾人熟知通常狀態之氣體所包圍之帶電體，能經長時間而不失其電氣，以此類推，在通常狀態下之一切氣體皆為極優良之電氣絕緣體，威爾遜(C. T. R. Wilson 1900)由圖

1.15 所示之裝置，研究氣體之電導度，設金箔 A 與其相連結之金屬棒，為硫黃 S 所隔，使雙方絕緣，而 S 又為嵌入其中之金屬棒 E 所支持，且 E 之他端與電池之一極連結，又 C 之一部分為銀鍍金，且其外壁與電池之他極連結，W 為細長之鐵針，其一端常與 E 連結，而他端在平時並不與 A 聯絡，但必要時可由磁石使二者接觸，當 W 與 A 相接之最初瞬間，

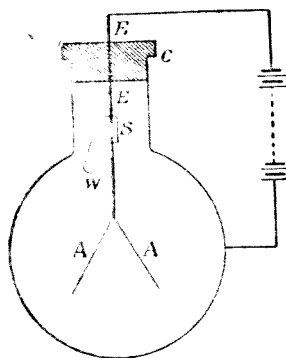


圖 1. 15

因帶有電氣，故兩翼張開如圖所示，倘瓶內之氣體為電氣之導體，則因電氣流通於金箔與瓶壁之間，故兩翼徐徐閉合，威爾遜由此實驗得知不含微塵之空氣，其電導度為甚小，蓋特(Goitel)及其他學者皆由同樣實驗得如下之結論，即在通常狀態之下氣體之電導度為極小，但在上述裝置中金箔張開時，若將 X 射線加入而兩翼急驟閉合，即由 X 射線之作用能使氣體之電導度有顯著之增加，此種作用名曰遊離作用，而在此狀態中之氣體謂之遊離化。

試於遊離化之氣體中，置放兩塊平行之金屬板，以考察此兩板間所與之電位差及通通氣體之電流之關係，如圖 1.16 所示，電位差與電池之關係最初為直線，其後增加率漸次減小，始至 A 點，則電位差雖有增加，然電流仍維持原狀，此種狀態即謂電流已達飽和，故此時之電流，名曰飽和電流。此種狀態繼續達至 B 點為止，自此以後電位差如稍增則電流驟增，且達到曲線 BC 狀態時所需之電位差，因氣體之壓力而異，若以空氣為例，760 毫米氣壓時，每一厘米需 30000 伏特，

則 1 毫米氣壓時每一厘米僅需 40 伏特之電位差，後者乃如 § 1 所述之蓋勒斯管中之氣壓，由圖 1. 16 易知，通過遊離化之氣體之電流，實不服從歐姆定律。

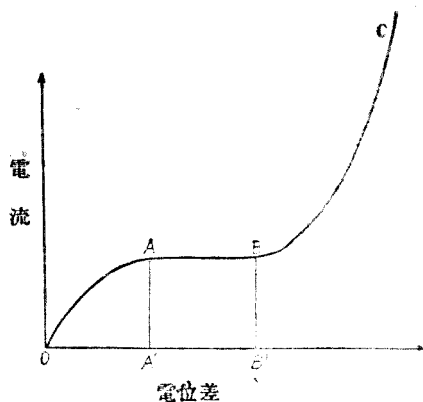


圖 1. 16

此外遊離化之氣體，尚有如次之性質 (1) 遊離作用停止時，不久又還原為遊離化前之狀態，(2) 通過玻璃棉或細金屬管中，亦還原為遊離化前之狀態，(3) 通過強電場時，其電導度大減，此與金屬及其他電解物質之電導度大不相同，此種現象可由遊子，亦即在氣體中發生帶有正電或負電之微細質點解釋之。(1) 之解釋為氣體由 X 射線之遊離作用而發生遊子，若此種作用停止時，則正負遊子重行結合，復成為不帶電氣之中性質點，此種現象名曰遊子之複合 (recombination of ions) (參照附錄 § 6)。(2) 之解釋為遊子通過玻璃棉或細金屬管之毛細微孔時，則附着於孔之內壁，而失去其電荷復歸於中性。(3) 之解釋為遊子在強電場內，因受電場之作用正(負)遊子各以極大速度趨向陰(陽)極，於是消失其遊子之性質。

吾人其次所欲解決之問題為：(1) 由遊離作用所生氣體之遊子，其本體究為何物？(2) 遊子所有之電荷無論正負，是否均皆相等？(3) 能否先定遊子之最小電荷，而使其他一切皆有此最小電荷之整數倍？

§ 8 最小電荷之測定

測定遊子之電荷有種種方法，但密爾根 (Millikan) 實驗為威爾遜方法之改良，能直接測定唯一個遊子之電荷，此種實驗不僅能精密

測定遊子之電荷，且為證明電氣有單元存在之一極有力之根據。

密爾根用圖 1. 17 之裝置，測定遊子之最小荷電，設 G 為保持 D 之溫度使為一定之油槽，而 D 為圓筒形之容器，其內置一蓄電器 M N。又於 M 之中心穿一小孔 P，而 M 及 N 為直徑約 22 厘米之黃銅

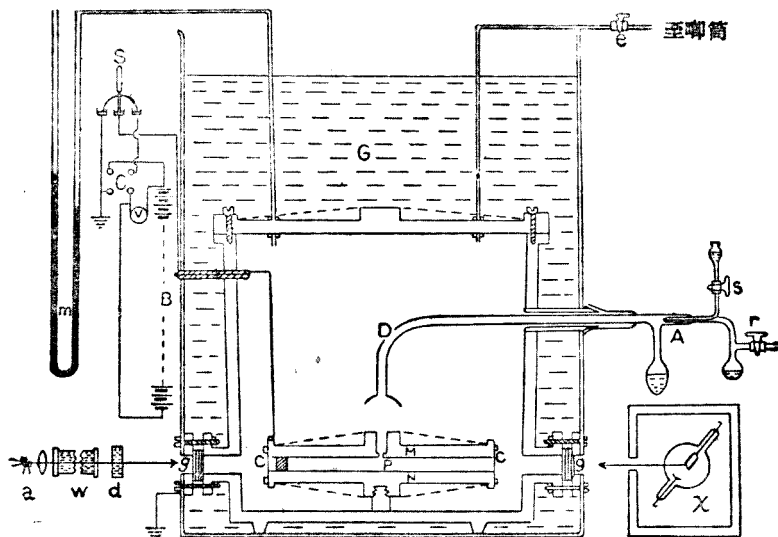


圖 1. 17

圓板。由蓄電池 B 使兩板間之電位差約為一萬伏特，先用噴霧器 A 將不易蒸發之液體如油或水銀之小滴送至 D 中，於是進入 D 中之質點羣，即以最終速度下落。且其中一小部分乃通過 P 孔而進入 M N 之間，再由目光源 a 射入之光照着此種小滴，且用 10 倍至 100 倍之小顯微鏡窺測，可見光輝之微點，若用 X 射線射入時，則 M N 之氣體遊離化而生遊子，此種遊子附着於進入 M N 之小滴上，且將其電荷賦與之。若蓄電器不與電池連結時，則此種電荷之小滴因重力作用而下落。若于 M N 之間與以數千伏特之電位差時，則小滴反能漸

次上昇。今設僅有重力作用時小滴下落之最終速度爲 v_g ，加入電場作用時小滴上昇之最終速度爲 v_E 。而小滴之電荷爲 e ，由附錄 § 5 之(附 32)得次之關係

$$v = \frac{mg}{Eq_0} (v_g + v_E) = \frac{K}{E} (v_g + v_E) \quad (1.3)$$

但 E 爲電場之強度，又 $K = \frac{mg}{v}$ 。

今就小滴所帶之電荷初爲 e_1 ，其次爲 e_2 之場合而言， v_E 之值各爲 v_{E_1} 及 v_{E_2} ，則由上式得

$$e_1 = \frac{K}{E} (v_g + v_{E_1})$$

$$e_2 = \frac{K}{E} (v_g + v_{E_2})$$

令此二電荷之差爲 Δe ，則

$$\Delta e = e_1 - e_2 = \frac{K}{E} (v_{E_1} - v_{E_2}) \quad (1.4)$$

密爾根測定下落所要之時間 t_g 及上昇所用之時間 t_E ，以代替 v_g 及 v_E 之測定，又因就同樣質點而言，則 $\frac{K}{E}$ 爲常數，故(1.4)中 Δe 及 $\left(\frac{1}{t_{E_1}} - \frac{1}{t_{E_2}}\right)$ 之值皆爲一定值之整數倍，故能確證電氣中亦有單元之存在。反之，若有單元存在於電氣中，則由(1.3)知 $\left(\frac{1}{t_g} + \frac{1}{t_E}\right)$ 亦非爲其一定值之整數倍不可，密爾根曾就多數小滴加以測定，表 1.13 爲對於密爾根所命名“第八號”之小滴所得之實驗報告，由此表觀之，一切 $\frac{1}{t_g} + \frac{1}{t_E}$ 及 $\frac{1}{t_{E_1}} - \frac{1}{t_{E_2}}$ 之值皆爲某一定值之整數倍，亦即在遊子荷電中有最小荷電之存在，一切遊子皆帶有其整數倍之電荷。

小滴之荷電由(附 33)得知爲

t_g	t_E	n'	$\frac{1}{n'} \left(\frac{1}{t_{E_1}} - \frac{1}{t_{E_2}} \right)$	n	$\frac{1}{n} \left(\frac{1}{t_g} + \frac{1}{t_E} \right)$
55,69	29,97	1	0,017251	3	0,017094
55,50	29,83				
56,18	29,69				
55,91	60,89	1	0,017179	2	0,017131
56,12	29,76				
55,90	29,49	1	0,017072	3	0,017211
56,29	29,51				
56,26	59,49				
56,33	59,44	2		2	0,017327
平均 56,06					

第 1. 13 表

$$e = 9\sqrt{2}\pi \frac{\eta^{\frac{3}{2}}}{g^{\frac{1}{2}}(\sigma - \rho)^{\frac{1}{2}}} \frac{(v_g + v_E) v_g^{\frac{1}{2}}}{E}$$

此處 η 為 MN 間氣體之粘滯係數， ρ 為 MN 間氣體之密度， σ 為作成此種小滴之液體之密度， g 為重力之加速度。

如此就多數小滴所得之實驗結果，可以求得最小荷電，亦即電氣單元，密爾根對於空氣，氫，及油之小滴，德里阿 (Derieux) 對於空氣中之水銀小滴，皆曾加以實驗的測定，其結果在今日之電氣單元

$$e = 4.774 \times 10^{-10} \text{ C. G. S. 靜電單位}$$

公認為最精密正確之數值。

在 § 3 吾人知陰極射線為與物質無關，而帶有負電之微細質點。其 $\frac{e}{m}$ 為 $5,298 \times 10^{17}$ C. G. S. 靜電單位，今若使組成陰極射線之各微細質點之電荷，與上述之電氣單元相等，則其質量為

$$m = 9,000 \times 10^{-29} \text{ 克}$$

因氫原子質量爲 $m_H = 1,663 \times 10^{-24}$ 克*，故陰極射線之微細質點與氫原子二者質量之比爲

$$\frac{m_H}{m} = 1848$$

故若假定形成陰極射線之質量爲帶有最小荷電，則其質量約爲氫原子之 $\frac{1}{1848}$ 倍此種含有負最小荷電之質點名曰電子。

電子爲最近物理學中最主要之題材，即謂最近物理學全以電子爲中心而發展，亦非過言，電子帶有負電荷，然帶有正電荷而與電子相當之微細質點是否存在？由現今之實驗結果，得知此種微細質點實際存在，此即含有最小正荷電之氫原子是也。此種帶正電之氫名曰質子 (Proton)，故質子之電荷爲 $+4,774 \times 10^{-10}$ C. G. S. 靜電單位，其質量爲 $1,663 \times 10^{-24}$ 克。

在湯姆孫及阿斯頓關於陽極射線之實驗中，曾假定組成陽極射線之微細質點含有最小荷電或其整數倍值之正電氣，以求得此種質量，其值恰與陽極射線在磁場之偏轉所測定之值一致。故陽極射線之微細質點爲各物質中原子或分子內帶有最小正荷電或其整數倍之質點。亦即爲陽遊子，同理組成陰極射線之電子自身亦爲各物質中原子或分子內帶有最小負荷電或其整數倍之質點。

據現今物理學之結論，原子乃爲帶陽電子核(名曰原子核)及包圍其四周之電子羣所組合而成，此與自外表而論，原子爲中性之學說甚爲吻合。(關於原子之構造自第七章起詳述)

依此理論，吾人若自原子內取出一個電子時，則成爲一個帶有最小正荷電之陽遊子，取二個電子後，則成爲二個帶有最小正荷電之陽遊子。依此類推，取出 n 個電子後，則成爲 n 個帶有最小正荷電之陽

* 一克分子氫之質量爲 1,008 克，其中所含氫原子之數，亦即羅釐米特 (Loschmidt) 之數爲 $N = 6,061 \times 10^{23}$ 故每個氫原子之質量爲 $m_H = 1,663 \times 10^{-24}$ 。

遊子。反之，若將 n 個電子附着於原子時，則此原子成爲 n 個帶有最小負荷電之陰遊子，故陰遊子與陽遊子之異點，全以原子核內部所有最小正荷電之數，比較其周圍電子個數多少而定。

遊子既如上述之解釋，則由 X 射線所生氣體之遊離，乃爲 X 射線將所有之能作用於原子或分子中，且自其中之電子羣取出一個或數個電子，剩餘部分之原子或分子則成爲陽遊子，而被取出之電子自身或附着於其他原子以及分子中，則成爲陰遊子。

§ 9 由遊子作成水蒸氣之凝結(威爾遜之實驗 1897 年)

由非常微小水滴作成之雲霧，乃以氣體中之微細質點如塵埃等爲核，而將水蒸氣飽和，使之凝結時所生，若自氣體中將能成爲核之各種微細質量盡行排除，則水蒸氣雖爲過飽和，亦不易凝結，此爲吾人熟知之常識，但威爾遜發見若氣體中，若有遊子存在，則雖無其他之微細質點亦能使飽和水蒸氣容易凝結。

於僅含有陰遊子而無其他微細質點之空氣中，使水蒸氣飽和於其中，而急驟膨脹空氣之容積時，因絕熱膨脹之關係，而溫度降低，使水蒸氣達至過飽和狀態，設原有空氣之容積爲 v_0 ，膨脹後之容積爲 v ，由實驗之結果知在 $\frac{v}{v_0} < 1,25$ 之範圍內，不生雲霧，在 $1,25 < \frac{v}{v_0} < 1,38$ 之範圍內，僅有一小部(每一立方厘米約有 100 個水滴)之凝結，若 $1,38 < \frac{v}{v_0}$ 時則能見非常濃厚之雲霧，但在僅含陽遊子之空氣中，若非 $1,34 < \frac{v}{v_0}$ 則不能發生雲霧，故陽遊子較陰遊子爲難使水蒸氣凝結。

威爾遜(1912)曾設計利用此種結果，用倍率極高之顯微鏡，觀測此種肉眼所不能見到之微細質點運動*。

* 顯微鏡之倍率既爲理論所限制現已達到最大限度，故欲利用可視光線以作成現有之倍率爲高之顯微鏡似不可能。

此種由威爾遜所設計之器械，通常稱為威爾遜之雲霧室，其構造略如圖 1.18，設 A 為將欲膨脹之空間，其上之天花板為玻璃製成，且使 A 裝置於圓柱體 M 之上，活塞 F 位於二者之間，並能自由活動，先由唧筒將 C 抽至相當之真空時，急將活栓拔出，則活塞開動，而空

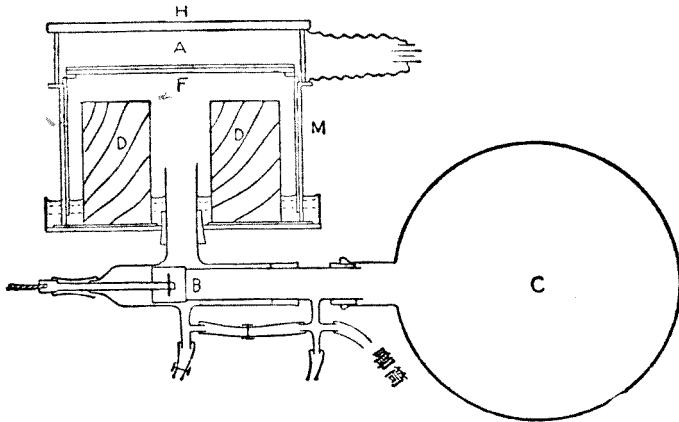


圖 1. 18

間 A 遂急速膨脹，使空間 A 之水蒸氣達至過飽和狀態，此項手續完畢後，若 A 含有遊子，則其周圍之水蒸氣必定凝結，此時可由側面所攝之照片，得知 A 內遊子之動態（參照第四章 § 6）。圖 1.18 之 D 佔有 M 空間之一部分，使能減小 M 之容積，旁側所置之電池，為欲於實驗前作成電場，以掃除殘留於 A 中之遊子。

§ 10 元素之自然系及原子序數

吾人欲將已知之九十二種元素依其自然順序而排列，是謂元素之自然系。邁爾 (Meyer) 曾以橫軸表示各元素之原子量，直軸表示各元素之原子容，而得圖 1.19 之曲線，所謂原子容，即為元素之原子量以其密度除之（排列原子量之順序中有二三例外容後說明）。

長週

週期	1	2	3	4	5	6	7	8	9
I									
II	3 Li 6,940	4 Be 9,02							
III	11 Na 22,997	12 Mg 24,32							
IV	19 K 39,104	20 Ca 40,07	21 Sc 45,10	22 Ti 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,93	26 Fe 55,84	27 Co 58,94
V	37 Rb 85,45	38 Sr 87,63	39 Y 88,93	40 Zr 91,22	41 Nb 93,1	42 Mo 96,0	43 Ma —	44 Ru 101,7	45 Rh 102,9
VI	55 Cs 132,81	56 Ba 137,36	57—71 稀土金屬	72 Hf 178,6	73 Ta 181,5	74 W 184,0	75 Re 186,3	76 Os 190,9	77 Ir 193,1
VII	87 — —	88 Ra 225,97	89 Ac —	90 Th 232,12	91 Pa —	92 U 238,14			

* 稀土金屬

VI 57 La 58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 — 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb
57—71 138,90 140,13 140,92 144,27 — 150,43 152,0 157,3 159,2

第 1.

短週

週期	第 I 羣 a	第 II 羣 b	第 III 羣 a	第 IV 羣 b
I				
II	3 Li 6,940	4 Be 9,02	5 B 10,82	6 C 12,000
III	11 Na 22,997	12 Mg 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,06
IV	19 K 39,104	20 Ca 40,07	21 Sc 45,10	22 Ti 47,90
	29 Cu 63,57	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60
V	37 Rb 85,45	38 Sr 87,63	39 Y 88,93	40 Zr 91,22
	47 Ag 107,880	48 Cd 112,41	49 In 114,8	50 Sn 118,70
VI	55 Cs 132,81	56 Ba 137,36	57—71 稀土金屬*	72 Hf 178,6
	79 Au 197,2	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21
VII	87 — —	88 Ra 225,97	89 Ac —	90 Th 232,12

* 稀土金屬

VI 57 La 58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 — 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb
57—71 138,90 140,13 140,92 144,27 — 150,43 152,0 157,3 159,2

第 1.

期 系

								1 H 1,0078	2 He 4,002
			5 B 10,82	6 C 12,000	7 N 14,008	8 O 16,0000	9 F 19,00	10 Ne 20,18	
			13 Al 26,97	14 Si 28,06	15 P 31,02	16 S 32,06	17 Cl 35,457	18 Ar 39,94	
28 Ni 58,69	29 Cu 63,57	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,96	34 Se 79,2	35 Br 79,916	36 Kr 82,9	
46 Pd 106,76	47 Ag 107,880	48 Cd 112,41	49 In 114,5	50 Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,5	53 I 126,93	54 X 130,2	
78 Pt 195,23	79 Au 197,2	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,2	83 Bi 209,00	84 Po 210	85 —	86 Em 222	

66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tu 70 Yb 71 Cp
162,46 163,5 167,64 169,4 173,5 175,0

4 表

期 系

第 V 羣		第 IV 羣		第 VII 羣		第 VIII 羣		
a	b	a	b	a	b	a	b	
					1 H 1,0078			2 He 4,002
	7 N 14,008		8 O 16,0000		9 F 19,00			10 Ne 20,18
	15 P 31,02		16 S 32,06		17 Cl 35,457			18 Ar 39,94
23 V 51,95		24 Cr 52,01		25 Mn 54,93		26 Fe 27 Co 28 Ni 55,84 58,94 58,69		36 Kr 82,9
	33 As 74,96		34 Se 79,2		35 Br 79,916			
41 Nb 93,5		42 Mo 96,0		43 Ma —		44 Ru 45 Rh 46 Pd 101,7 102,9 106,7		54 X 130,2
	51 Sb 121,76		52 Te 127,5		53 I 126,93			
73 Ta 181,5		74 W 184,0		75 Re 186,3		76 Os 77 Ir 78 Pt 190,9 193,1 195,23		86 Em 222
	83 Bi 209,00		84 Po 210		58 —			
91 Pa —		92 U 238,14						

66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tu 70 Yb 71 Cp
162,46 163,5 167,64 169,4 173,5 175,0

5 表

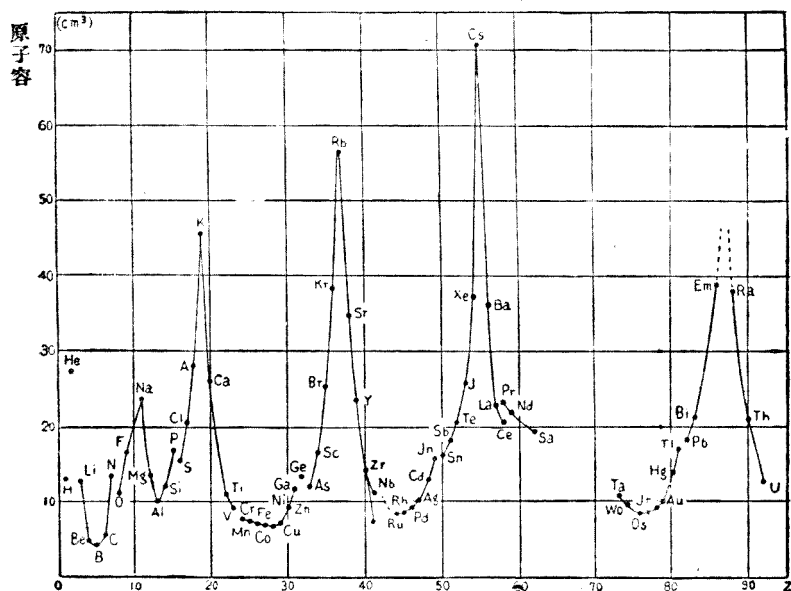


圖 1. 19

由此圖觀之，可知元素之性質，能有週期的變化（係指原子容而言）。

故若表示物理的及化學的性質之週期變化，似以元素之順序作週期之排列較為便利，由此作成二種週期表其一為長週期系，其他為短週期系，表 1. 4 及表 1. 5 為現有一切表中之最便利者。

在長週期系中如表 1. 4 所示，將所有元素分為 18 行，但第一列僅有氫及氦，第二及第三列各有 8 個元素，第三行第六列之位置為所謂稀土金屬之 15 個元素所佔有，此種排列乃由其物理的及化學的立場而得，表中之空格內之元素雖尚未發現，但由於考慮之結果，知佔此空格之元素必定存在，且除此以外，並無其他空格存在之事實，亦可由 X 射線及其他研究得以確證。

短週期系如表 1. 5 所示，將元素分為八行，第二列起無一空格，自第四列起每格各有二元素分為 a, b 二組，但在第八行之最後數列

則非插入四個元素不可，實為遺憾，此外稀土金屬所佔之位置與在長週期系中同樣。

在此兩週期系中，元素大體依原子量之順序而排列，但次之三組即氬(Ar)與鉀(K)鈷(Co)與鎳(Ni)及碲(Te)與碘(I)，則順逆倒置，因欲依其原子量之順序排列，則反足以淆亂種種週期之性質是也。

此兩週期系各有利弊，短週期系表示化學的原子價至為恰當，但長週期系考慮其物理的及化學的性質，對於原子核構造之考察，尤感便利。

以上所述之二種週期系，乃為便於表示元素週期的性質所作之自然系，然此種週期系並非為自然系之全部，此理甚明，因在九十二個元素之性質中，有如次章所述關於X射線之性質，則不能有週期性，今後關於此方面之發展，或將有同時能表示元素之週期性質與非週期性質之自然系，亦未可知。

將週期系中順次排列之九十二個元素，各用數字表示之名曰原子序數 (Atomic number) 表 1.6 為各元素之原子序數及原子量。

原子序數	元素原名	元素譯名	記號	原子量	原子序數	元素原名	元素譯名	記號	原子量
1	Hydrogen	氫	H	1,008	15	Phosphorus	磷	P	31,04
2	Helium	氦	He	4,00	16	Sulphur	硫	S	32,04
3	Lithium	鋰	Li	6,94	17	Chlorine	氯	Cl	35,46
4	Beryllium	鈹	Be	9,02	18	Argon	氬	Ar	39,88
5	Boron	硼	B	10,82	19	Potassium	鉀	K	39,10
6	Carbon	碳	C	12,00	20	Calcium	鈣	Ca	40,07
7	Nitrogen	氮	N	14,008	21	Scandium	鈾	Sc	45,10
8	Oxygen	氧	O	16,000	22	Titatnium	鈦	Ti	48,1
9	Fluorine	氟	F	19,00	23	Vanadium	釩	V	51,0
10	Neon	氖	Ne	20,2	24	Chromium	鉻	Cr	52,01
11	Sodium	鈉	Na	23,00	25	Manganese	錳	Mn	54,93
12	Magnesium	鎂	Mg	24,32	26	Iron	鐵	Fe	55,84
13	Aluminium	鋁	Al	26,97	27	Cobalt	鈷	Co	58,97
14	Silicon	硅	Si	28,06	28	Nickel	鎳	Ni	58,68

原子序數	元素原名	元素譯名	記號	原子量	原子序數	元素原名	元素譯名	記號	原子量
29	Copper	銅	Cu	63,57	61	—	—	—	—
30	Zinc	鋅	Zn	65,37	62	Samarium	鍳	Sm	150,4
31	Gallium	銦	Ga	69,72	63	Europium	鐳	Eu	152,0
32	Germanium	銻	Ge	72,60	64	Gadolinium	釷	Gd	157,3
33	Arsenic	砷	As	74,96	65	Terbium	鐳	Tb	159,2
34	Selenium	硒	Se	79,2	66	Dysprosium	鐳	Dy	162,5
35	Bromine	溴	Br	79,92	67	Holmium	釷	Ho	163,5
36	Krypton	氬	Kr	82,9	68	Erbium	鐳	Er	167,7
37	Rubidium	銣	Rb	85,5	69	Thulium	鐳	Tm	169,4
38	Strontium	銣	Sr	87,6	70	Ytterbium	鐳	Yb	173,5
39	Yttrium	釷	Y	89,0	71	Lutecium	鐳	Lu	175,0
40	Zirconium	銻	Zr	91,2	72	Hafnium	釷	Hf	178,6
41	Niobium	銻	Nb	93,5	73	Tantalum	釷	Ta	181,5
42	Molybdenum	鉬	Mo	96,0	74	Tungsten	鐳	W	184,0
43	—	—	Ma	—	75	—	—	Re	186,3
44	Ruthenium	釷	Ru	101,7	76	Osmium	銻	Os	190,9
45	Rhodium	銻	Rh	102,9	77	Iridium	銻	Ir	193,1
46	Palladium	銻	Pd	106,7	78	Platinum	銻	Pt	195,2
47	Silver	銀	Ag	107,88	79	Gold	銻	Au	197,2
48	Cadmium	銻	Cd	112,4	80	Mercury	銻	Hg	200,6
49	Indium	銻	In	114,8	81	Thallium	銻	Tl	204,4
50	Tin	銻	Sn	118,7	82	Lead	銻	Pb	207,2
51	Antimony	銻	Sb	121,8	83	Bismuth	銻	Bi	209,0
52	Tellurium	銻	Te	127,5	84	Polonium	銻	Po	210
53	Iodine	碘	I	126,92	85	—	—	—	—
54	Xenon	氙	X	130,2	86	or(Niton)	氙	Xm	222
55	Caesium	銻	Cs	132,8	87	—	—	—	—
56	Barium	銻	Ba	137,4	88	Radium	銻	Ra	226,0
57	Lanthanum	銻	La	138,9	89	Actinium	銻	Ac	—
58	Cerium	銻	Ce	140,2	90	Thorium	銻	Th	232 1
59	Praseodymium	銻	Pr	140,9	91	Uranium Y	銻Y	Pa	—
60	Neodymium	銻	Nd	144,3	92	Uranium	銻	U	238,2

第 1.6 表

此種原子序數在討論元素之非週期性質之場合，頗佔重要地位。

第二章 X射線及其結晶之構造

§ 1 X射線

X射線爲倫琴(Röntgen)於1895年所發見，具有螢光作用及照相作用，並能透過物質，亦可使氣體發生遊離作用，但其透過物質之強度，依所透過物質之性質而異，且就同一物質而言，X射線所能透過之厚度，亦有不同，故X射線可依其透過度而分類，透過度大者曰硬性X射線，透過度小者曰軟性X射線，不過其軟硬之程度是比較的，而非絕對的。

X射線與可視光線之差異爲如何？可視光線之特徵爲下列六種現象：(1)直進；(2)反射；(3)折射；(4)干涉；(5)繞射；(6)偏極。故吾人可由X射線是否亦呈現上述諸特徵，以爲二者間區別之判斷。

X射線之直進現象乃爲倫琴發見X射線時所示，1905巴克拿(Barkla)發見X射線之偏極現象，1912年洛伊(Laue)確證其干涉及繞射現象，1922年康蒲頓(Compton)明示其反射性之存在，折射現象亦於1922年爲西格巴(Siegbahn)，拉爾松(Larsson)及華來(Waller)等所發見，時至今日，X射線已公認爲與可視光線同樣之電磁波，但其波長則較可視光線之波長特短，此乃爲唯一之差異（關於可視光線及X射線之光量子說請參照第六章）。

§ 2 發生X射線之裝置

X射線爲高速度之電子撞擊物質，忽而急速停止時所生，電子之速度 v 與所發生X線之頻率 ν （設波長爲 λ ，傳播速度爲 c ，則 $\nu = \frac{c}{\lambda}$ ）之關係，由愛因斯坦之公式得如下式：

$$\frac{1}{2} m v^2 = h \nu \quad (2.1)$$

但 m 爲電子之質量, h 爲蒲郎克常數, 其值爲

$$h = 6.55 \times 10^{-27} \text{ 爾秒}$$

(關於蒲郎克常數請參照第五章, 愛因斯坦之公式請參照第六章) 因此若使 X 射線發生, 下列三條件實爲必要: (1) 電子之發生; (2) 賦與電子以高速度; (3) 撞擊物質時急速令其停止, 現今所用之 X 射線發生裝置, 約有電子管及遊子管之二種。

(1) 遊子管 圖 2.1 略示遊子管之構造, C 爲陰極, A 爲陽極,

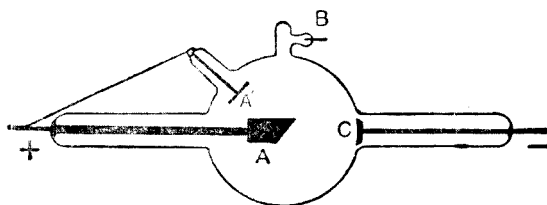


圖 2. 1

又稱爲對陰極, 陰極大多用鋁製成, 爲使電子便於收斂於對陰極起見陰極之表面常爲凹面(參照第一章 § 2), 對陰極板通常多用鎢製*, 管內之氣體多爲空氣, 其壓力爲水銀柱 $\frac{1}{100}$ 乃至 $\frac{1}{1000}$ 毫米之程度, 若於電極 AC 之間加以高電壓, 則 X 射線可自對陰極上發生, 其理述之如次, 普通之氣體既已遊離化; 則管內必有少數遊子存在, 其中之陽遊子, 由上述之電壓受電場作用而加速進行, 以非常高速度撞擊陰極 C, 使電子自陰極飛出, 此電子又由電場作用加速進行, 再以極大速度與對陰極撞擊, 於是發生 X 射線。

設加於 AC 間之電位差爲 V , 電子之電荷爲 e , 則電子撞擊對陰極 A 時之速度 v , 可於下式求之, 但須假定電子自陰極出發時之初速爲零(參照附錄 § 7)。

* 用作對陰極板之物質, 須有高原子數或重原子量, 以增大射線之產額, 且融解點及熱容量亦須較高, 通常加用鎢, 但鎢之值昂貴, 故多改用鎢, 惟其輻射性稍遜耳。
——譯者註。

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (2.2)$$

電子在中途與氣體之原子或分子撞擊時，失其能之一部分，又由此撞擊使氣體遊離化時(參照附錄 § 6)電子之能又失去一部或其全部，故此等電子達到對陰極時之速度，以及由撞擊而生遊離化之新電子向對陰極撞擊時之速度，實際皆較(2.2)所得者為小。因此電子達A時之速度最大值為(2.2)所得之數，故發生X線之最大頻率由式(2.1)得次之關係

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV = h\nu_{max} \quad (2.3)$$

又因波長與頻率之關係為 $\lambda = \frac{c}{\nu}$ 故 $\lambda_{min} = \frac{c}{\nu_{max}}$

由撞擊而發生之陽遊子加速進行，使與陰極撞擊，更於此處完成其發生電子之功用。

此種X射線管，因管內之氣體及其遊子佔重要之地位，故名此管曰遊子管，在遊子管中，其氣體之壓力與所發生X射線之性質有密切之關係，氣壓大時，加於AC間之電位差小，則所發生X射線之透過度亦小，反之，氣壓小時，加於AC間之電位差大，則所得X射線之透過度亦大，遊子管經久使用後，管內之氣壓漸次減少，故所得之X射線亦漸次變硬，則不能得到所要求之硬度。

為補救此種缺陷，乃於遊子管中裝置能使氣壓增長之設備B，圖2.1為其最簡單者，將線狀鈹(Palladium)之一端塞於管內，他端置於管外，因鈹在高溫時有能為種種氣體通過之性質，必要時，可使鈹灼熱，則氣體流入管內，使其中之氣壓增高。

此外，在遊子管中除對陰極之外，尚另設有陽極A'者，此陽極常與對陰極連接，其目的為吾人使用如感應圈之非完全直流時，恐有逆向電流，當逆向電流通過時，則此陽極A'或能阻止陽遊子撞擊對陰極，故使用完全直流之場合，則此種陽極似不必要。

(2) 電子管 將金屬白熱時，其表面則有電子濺散(sputtering)

此種電子名曰熱遊子（參照附錄 § 8）使 X 射線管內所必要電子之供給而仰之於熱遊子者，乃為里林芬得（Lilienfeld 1912）及庫利茲（Coolidge 1913）等之功績，圖 2.2 所示者為庫利茲所設計名曰庫利茲管。

C 為陰極，A 為對陰極，C 又為金屬之圓筒，其中置有鎢製之螺

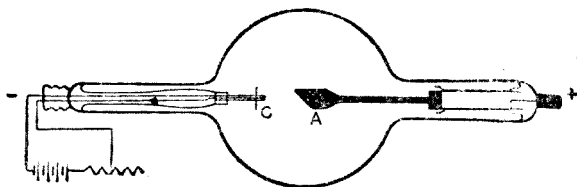


圖 2.2

旋，此螺旋之一端連接圓筒，他端由導線通於管外，對陰極 A 大多用鎢或鉬（Molybdenum）製成，盡量排除管內之空氣，使達至水銀柱 10^{-7} 毫米以下之真空程度。

使此管發生 X 射線之程序如次，先將 C 內螺旋線之兩端與 12 伏特之電池連接，而放出相當強度之電流，則鎢製螺旋線自熱化，且濺散多量電子，斯時將高壓之電源與 A C 兩極連結，則電子因電場作用而加速進行，以極大速度向對陰極 A 撞擊，而發生 X 射線，此管因係利用自熱化之鎢絲所濺散之電子，故名曰電子管。

用圓筒以作陰極者，乃使電子悉數集中於對陰極板上之焦點，且變化圓筒內螺旋之位置，能於某範圍以內，調整電子之收斂。

於此庫利茲管中，吾人若增減通過陰極之螺旋線電流之強度，則其溫度亦隨而增減，因此亦可調整自金屬表面所生熱遊子之數，換言之，亦可調整所發生 X 射線之量，又加於 AC 間之電壓愈高，則電子撞擊對陰極之速度愈大，故由 (2.1) 之愛因斯坦公式，得知 X 射線之波長特短，因此由 AC 間電壓之增減又可調整 X 射線之硬度，但於遊子管中，自由調整 X 射線之量及其硬度殆不可能。在電子管中，因能

增減電子之濺散及其速度，故能得所要求之硬度及強度之X射線。今日所使用者，大部分爲電子管，而庫利茲管之應用尤爲廣泛。

X射線之性質與組成陰極之物質無關，但與組成對陰極之物質則大有關係，故欲研究X射線之性質，必需有能自由裝換對陰極之發生X射線，裝置此類X射線管確爲物理實驗上所必要，現今爲適應各種目的所作之電子管，種類繁多，不勝枚舉。

§ 3 標識X射線 (Characteristic X-ray)

自對陰極所發生之X射線，曰一次X射線。其性質與組成對陰極之物質有關，自X射線譜（關於X射線譜請參照次章）之立場而言，一次X射線乃爲連續X射線所組成，正如可視光線乃爲明線光譜所組成（亦卽有連續之波長者），此種相當於明線光譜之連續X射線，名曰標識X射線（又曰特性X射線）。

一次X射線與固體如金屬面相遇時，則起散射作用。此種散射X射線之一部分與一次X線同樣，他部分卽變爲被散射物質所特有之X射線，此線名曰二次標識X射線，一次X射線亦含有與其自身同樣能透過物質之X射線，及爲透過物質所特有之二次標識X射線。且當透過時，又含有所謂散射X射線（請參照§ 15及16）。

此種現象表示當一次X射線碰撞物質時，一部分不受任何變化，而他部成爲此物質所特有之X射線，由實驗之結果知此種二次標識X射線，與以同物質爲對陰極所生之一次標識X射線完全相同，標識X射線爲巴克拿研究X射線之吸收現象時所發見，迄至研究X射線譜時，始明標識X射線與物質之關係。

§ 4 結晶之分類

關於自然界存在之種種礦物結晶形，由普夫研究之結果，自結晶面之立場，可分爲下列六系：

1. 等軸晶系 (cubic system)

2. 正方晶系 (tetragonal system)
3. 六方晶系 (hexagonal system)
4. 斜方晶系 (orthorhombic system)
5. 單斜晶系 (monoclinic system)
6. 三斜晶系 (triclinic system)

又由對稱之立場而言，則可分為三十六種，此二種分類法皆由觀察結晶體之外形而得，對內部之構造則毫未觸及（關於此種分類請參照附錄 § 9）。

結晶體內部之組成構造微細部分（其為原子，分子或分子之集合，亦無區分之必要）配列非常正規，且視其配列之法則如何而能得各種不同之結晶形，此種思想最初為華伊 (Häuy) 所倡導，巴噴斯 繼承此說，而發揚光大其所謂空間格子之偉論。

巴噴斯之說，由索克 (Sohncke)，斐得羅 (Federow)，射恩夫來 (Schönflies) 等利用代數學之羣論而發展，得有 230 種空間格子之存在，不過此 230 種之空間格子僅由羣論之理論證明，得有存在之可能，並非謂此等全部俱存在於自然界。

§ 5 空間格子 (Space lattice)

據巴噴斯之說，於組成結晶體之微細部分中，取一任意點（例如此微細部分為原子則取其中心點）為代表此微細部分之點，則此種點之一羣構成每個空間格子之頂點，此種格子名曰結晶之空間格子。此種格子配列可能之種類，乃如前節所述計有 230 種。

今就圖 (2.3)(a) 所示之空間格子，試述含有此種代表點之平面之表示方法，為簡單計，先述立方格子之場合。

設 abc 為單位平行六面體之各邊之長度，含有任意點之平面為 PQR，此平面與 Ox ， Oy ，及 Oz 各相截於 P，Q 及 R [參看圖 (2.3)(b)] 又令 $OP = pa$ ， $OQ = qb$ ， $OR = rc$ 而 p, q, r 皆為整數，此 p, q, r 之逆數之比為 $\frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = qr : rp : pq$ ，若其最大公約數為 n 則

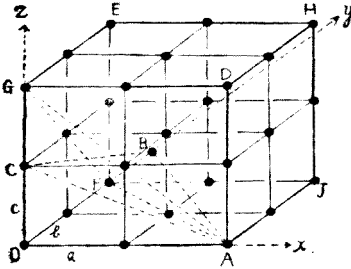


圖 2.3 (a)

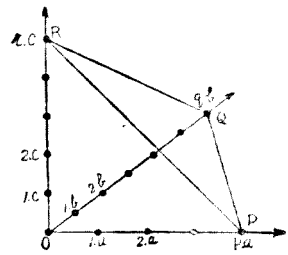


圖 2.3 (b)

$$h = \frac{qr}{u}, \quad k = \frac{rp}{u}, \quad l = \frac{pq}{u}$$

所表之 h, k, l 亦為整數，此三整數用記號 (h, k, l) 表之名曰密勒之指數 (Miller's indices) 若求與平面 PQR 平行諸平面之密勒指數，則為 (h, k, l) ，其理甚明，故與 PQR 平行之一切平面皆用 (h, k, l) 表之。

就圖 2.3 (a) 而論，平面 ABC 中，因 $p=2, q=3, r=1$ 故 $h=3, k=2, l=6$ 即為 $(3, 2, 6)$ ，平面 ADEF 中因 $p=2, q=2, r=\infty$ ，故 $h=1, k=1, l=0$ 即其密勒指數為 $(1, 1, 0)$ ，同樣平面 AGF，及 ADEF 之密勒指數各為 $(1, 1, 1)$ 及 $(1, 0, 0)$ 。

屬於等軸晶系組成結晶之微細部分之配列單位為立方格子，立方格子有如圖 2.4 所示之三種類。

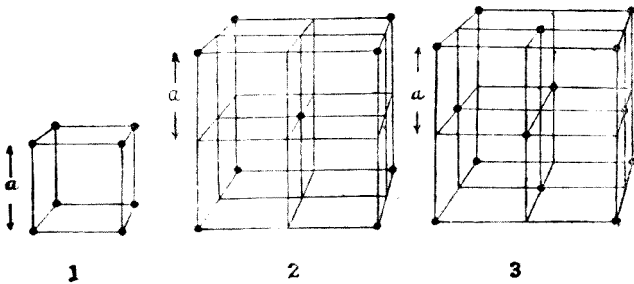


圖 2.4

上圖之(1)曰單立方格子(unit)(2)曰體中心立方格子(body-center) (3)曰面中心立方格子(face-centered)單立方格子為每邊長 a 之格子，其每頂點有一微細部分，體中心立方格子為每邊長 $2a$ 之格子，其八頂點及中心點各置一微細部分，面中心立方體亦為每邊長 $2a$ 之格子，其八頂點及方平面之中心各置一微細部分，此三種類之立方格子中 $(1, 0, 0)$ $(1, 1, 0)$ $(1, 1, 1)$ 所表示各面之相鄰平面間之距離，乃如次表所示(其計算方法請參照附錄 § 12)

	$(1,0,0)$ 面	$(1,1,0)$ 面	$(1,1,1)$ 面
單立方格子	a	$\frac{1}{\sqrt{2}} a$	$\frac{1}{\sqrt{3}} a$
體心立方格子	a	$\frac{2}{\sqrt{2}} a$	$\frac{1}{\sqrt{3}} a$
面心立方格子	a	$\frac{1}{\sqrt{2}} a$	$\frac{2}{\sqrt{3}} a$

第 2.1 表

岩鹽之結晶屬於等軸晶系，依巴噴斯之說，岩鹽乃如圖 2.5 所示為鈉原子與氯原子所構成之立體空間格子，設其相鄰 $(1,0,0)$ 面間之距離為 $d_{(100)}$ ，則 $d_{(100)}$ 之近似值可由岩鹽之密度以求之。

在圖 2.5 中，因 $a = d_{(100)}$ ，故單位立方格子之體積為 $(d_{(100)})^3$ ，各單位立方格子之八頂點各有一原子，自其中央之原子視之，每個原子又分散於八個單位立方格子，故成為每單位立方格子祇能佔有一原子之狀態，故結晶體之單位體積中僅有 $\frac{1}{d_{(100)}}$ 之原子數及 $\frac{1}{2d_{(100)}}$ 之分子數，令 W 為組成結晶體物質之分子量， m

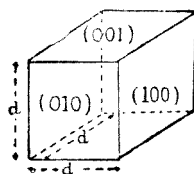
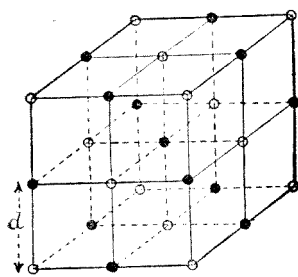


圖 2.5

爲氫原子之質量，而 ρ 表示結晶體之密度，則得

$$\frac{W_m}{2(d_{100})^3} = \rho$$

岩鹽之場合

$$W = 23.00 + 35.46 = 58.46.$$

$$m = 1.663 \times 10^{-24} \text{ 克}$$

$$\rho = 2.164 \text{ 克/立方厘米 (17°C)}$$

故

$$\begin{aligned} d_{(100)} &= \sqrt[3]{\frac{W \cdot m}{2 \rho}} = \sqrt[3]{\frac{58.46 \times 1.663 \times 10^{-24}}{2 \times 2.164}} \\ &= 2.814 \times 10^{-8} \text{ 厘米} \end{aligned}$$

空間格子間之距離稱爲格子常數，就多數結晶體中，假定空間格子之存在，而求得格子常數之結果，大約爲 10^{-8} 厘米之程度。

§ 6 洛伊之發見

X射線若與可視光線同樣爲電磁波，則其波長約爲 10^{-9} 厘米程度，此乃由種種實驗結果想像所得，尙未能由X射線之波動性質直接表示，洛伊獨注目於結晶體內格子常數與X射線之波長大小相若，而推想結晶體對於X射線發生干涉現象或與繞射光柵 (Diffraction grating) 之對於可視光線者相同，乃與其弟子夫里德利 (Friedrich) 及克里坪 (Knipping) 共用圖 2.6 之裝置以實驗之。

A 爲 X 射線管之對陰極， S_1, S_2 爲細隙，K

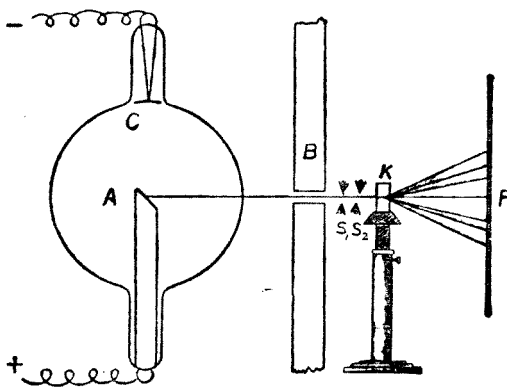


圖 2.6

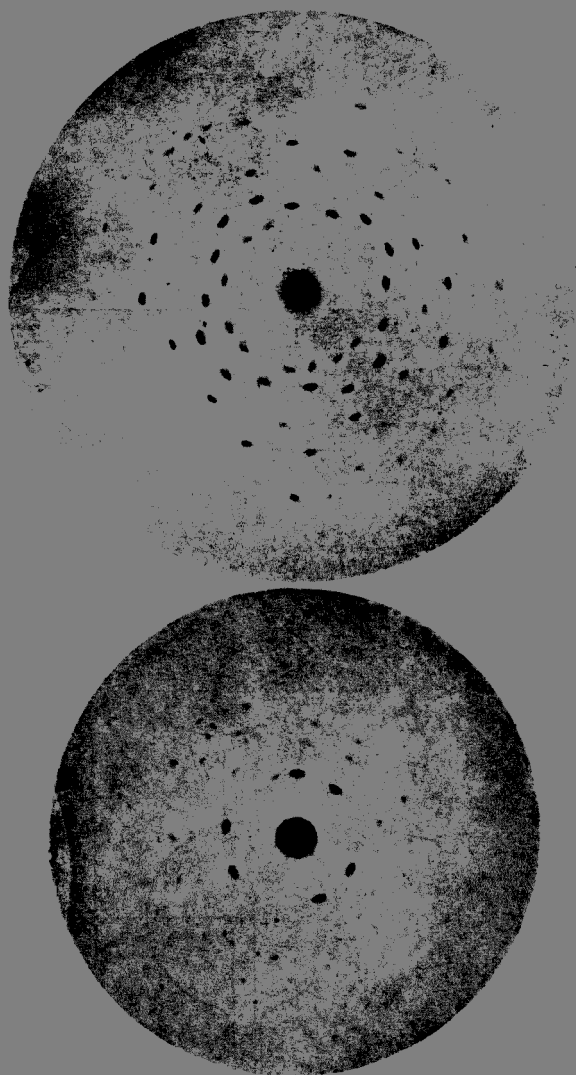


圖 2.7

石墨的點 (圓形網格)

為結晶體，而 P 為照相乾板，B 為鉛板，使有防止自 X 射線管向各方面發生 X 射線，致影響乾板之功效。

自 A 出發之 X 射線通過 S_1, S_2 ，碰擊結晶體 K 而繞射，此種繞射狀態乃攝於乾板 P 上。

此種實驗之結果，乃正如洛伊所推想，結晶體對 X 射線之作用可視為空間格子，且於照相乾板上發生如圖 2.7 所示之斑點，此種斑點名曰洛伊斑點 (Laue spots)。

最初實驗所用之結晶為硫化鋅 (ZnS)。

§ 7 洛伊斑點之理論

關於洛伊斑點，洛伊當有極明晰之說明，其後布拉格 (Bragg) 更加以簡單之解釋，茲先述洛伊之理論如下：

先就一直線上 A, B, C, D……等距離配列同樣原子之場合而論，自圖 2.8 之下方，X 射線 OA, PB, …… 以與 AE 線成 ϕ 角之方向而

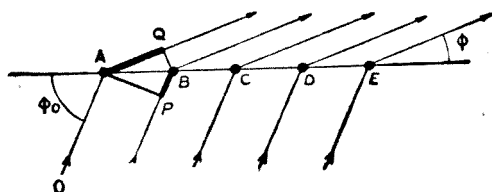


圖 2.8

射入，因遇原子 A, B, C, D……而繞射，今自 A 向 PB 作垂線 AP，其垂足為 P，自 B 向 AQ 作垂線 BQ，其垂足為 Q，則由在 A 點之原子與在 B 點之原子所生繞射 X 射線之路程差 (path difference) 為

$$AQ - PB = a \cos \phi - a \cos \phi_0$$

此路程差為 X 射線波長之整數倍時，即為滿足

$$a(\cos \phi - \cos \phi_0) = h\lambda \quad (2.4)$$

之方向時，則 X 射線互相增強*

此處 a 為格子常數， h 為整數目，與可視光線同樣因 $h=0, 1, 2, \dots$ 而生零次（即直射 X 射線）一次，二次……之光譜。

由此種線狀格子而使 X 射線繞射之場合，若滿足(2.4)式 ϕ 之方向，亦即在以直線 AE 為軸，以 ϕ 為頂角之圓錐面上，則 X 射線之強度為最大，圖 2.9 表示由此種線狀格子而繞射之 X 線攝於照相乾板

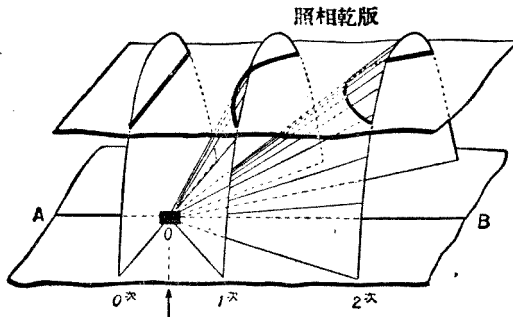


圖 2.9

時所現之狀態，線狀格子排列於 AB 之方向，若 X 射線以箭道所示之方向射入時，則受干涉作用而沿圖中之圓錐面上進行，若將照相乾板置於圖中所示之地位，則此圓錐之截面應現於乾板上，零次 X 線為直線，一次，二次……各為雙曲線（圖 2.9 所示者為圓錐體之上半部其下半部亦同樣）。

次就平面上正規配列之原子而論，即就 X 射線射入圖 2.10 所示之平面格子而加以考察。

此種平面格子，乃由在 OX 方向之格子常數為 a_1 之線狀格子與在 OY 方向之格子常數為 a_2 之線狀格子所組合而成。

今設入射 X 射線及繞射 X 射線與 OX 及 OY 方向所成角之方向

* 譯者註：X 射線由 O, P 射入而向 QR……射出，則於 A, P 為同相位，其繞射後之波峯為 Q, B, 故 (2.4) 滿足時，則位相之峯相重而干涉之結果加強。

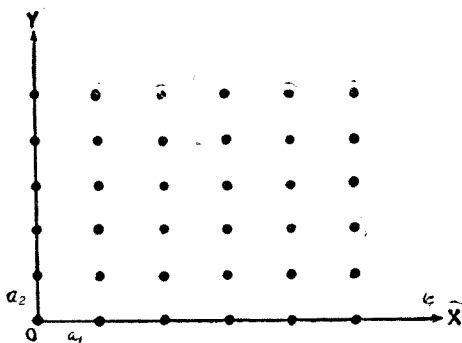


圖 2. 10

餘弦各為 α_0, β_0 及 α_3 , 則由此平面格子所生之干涉圖形, 可得下式

$$\left. \begin{aligned} a_1(\alpha - \alpha_0) &= h_1\lambda \\ a_2(\beta - \beta_0) &= h_2\lambda \end{aligned} \right\} \quad (2.5)$$

但 h_1, h_2 為整數

(2.5) 之第一式表示以 OX 為軸之圓錐面, 而第二式則表示以 OY 為軸之圓錐面, 故二者共同滿足之方向為兩圓錐面之相交軌跡 (圖 2.11), 若於圖 2.9 之 O 處, 置一平面格子, 則照相乾板上可得如圖 2.12 所示之斑點。

再就空間中正規排列之原子而論, 即就 X 射線射入圖 2.13 所示

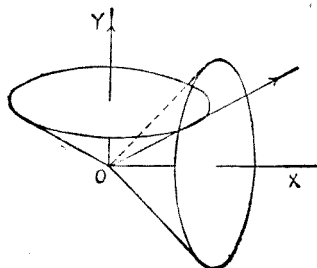


圖 2. 11

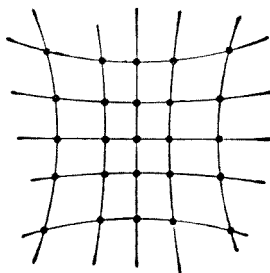


圖 2. 12

之空間格子而考察之。

此空間格子乃由 OX 方向格子常數 a_1 之線狀格子, OY 方向格子常數 a_2 之線狀格子及 OZ 方向格子常數 a_3 之線狀格子所組合而成, 今設入射 X 射線及繞射 X 射線與 OX, OY 及 OZ 所成角之方向餘弦各為 $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ 及 α, β, γ , 由此三線狀格子所生之干涉光譜同時滿足下列三方程式

$$\left. \begin{aligned} a_1(\alpha - \alpha_0) &= h_1\lambda \\ a_2(\beta - \beta_0) &= h_2\lambda \\ a_3(\gamma - \gamma_0) &= h_3\lambda \end{aligned} \right\} \quad (2.6)$$

此為各以 OX, OY 及 OZ 為軸之三圓錐面之相交軌跡, 於圖 2.9 之 O 處, 置一空間格子, 使照相乾板與 OZ 垂直而攝影時, 此乾板之平面與以 OX 及 OY 為軸之圓錐面相交之軌跡為二組雙曲線, 而與以 OZ 為軸之圓錐面相交之軌跡為圓。

故此二組雙曲線與一組圓之交點乃為呈現於照相乾板上之斑點, 其狀態如圖 2.14 所示。

但此三組曲線, 一般並無相交點, 因此照相乾板上不能呈現干涉

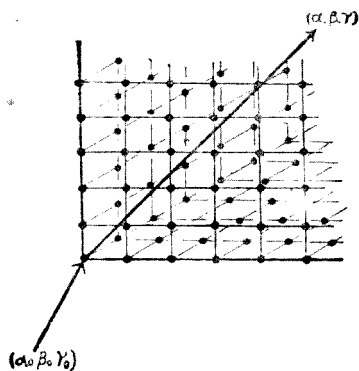


圖 2.13

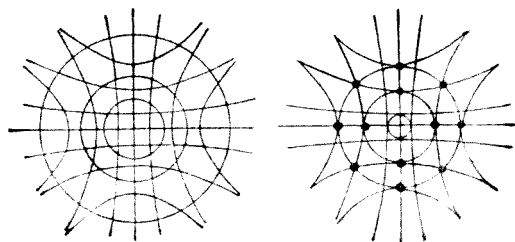


圖 2.14

圖形，蓋 α, β, γ 為方向餘弦，故非滿足 $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$ 之條件不可，在 $\lambda, \alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ 及 a_1, a_2, a_3 為已知而 h_1, h_2, h_3 為整數之條件下， α, β, γ 非同時滿足(2.6)之三條件及 $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$ 不可，即對三未知數而須滿足四條件方程式，故一般不能滿足，然於 λ 及 $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ 有特別關係時，亦能滿足，此時干涉點始呈現於乾板上。

在洛伊——夫里德利——克里坪之實驗中，係使用自遊子管發生之X射線，因此種X射線含有連續X射線，故在入射X射線中，滿足上述四式之 λ 亦應存在，而與 λ 相當之干涉點亦應以洛伊斑點之名呈現於照相乾板上。

在等軸晶形之場合，因 $a = a_1 = a_2 = a_3$ ，故斑點所生之方向與 λ 之關係，乃由上述四式消去 α, β, γ 而得下式

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}} \sin \frac{\psi}{2}$$

但 ψ 表示入射 X 射線與繞射 X 射線所成之角(此種計算請參照附錄 § (1))。

§ 8 布拉格之關係式

洛伊由結晶發見X射線之繞射現象後，布拉格父子就此現象，用與洛伊相異之方法作進一步之研究，即就在結晶體內含有整齊排列之分子或原子之平面而言，若X射線與此平面相遇，則X射線以各原子或分子為中心而散射，其結果如圖 2.15 所示，恰與自平面 AB 所

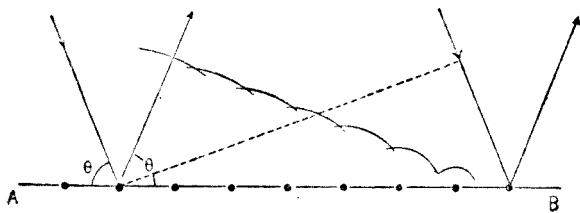


圖 2.15

生之反射現象相同。

此反射波若單自一平面之原子發生時，則其強度極為微弱，尚不能觀測，若自互相平行之多數平面 P_1, P_2, \dots 等所生之反射波互相重疊時，則可達到能觀測之程度。

其次對此平面羣 P_1, P_2, \dots 試求能使入射 X 射線反射最強之方向，設圖 2.16 中之 P_1, P_2, \dots 為結晶體內之原子或分子之平面羣，其相鄰二平面間之距離為 d ，先就以 θ 角向平面 P_1 入射之 X 射線而考察之。

在 $AA' \dots$ 設所有入射 X 射線表示同位相(phase)之波面，據布拉格之推想在 B 點自 P_1 面反射之 X 射線，在 B' 點自 P_2 面反射之 X 射線……，一切之入射 X 射線皆沿 BC 方向出發，此等反射 X 射線之干涉結果，乃表示在 BC 方向 X 射線之強度，因自 AB 與 $A'B' = X$ 射線至 B 點之路程差為 $B'B - DB$ ，因 $DB = B'B \cos 2\theta$ 故

$$B'B - DB = B'B(1 - \cos 2\theta) = 2B'B \sin^2 \theta$$

但 $d = B'B \cos 2\theta$ 故得

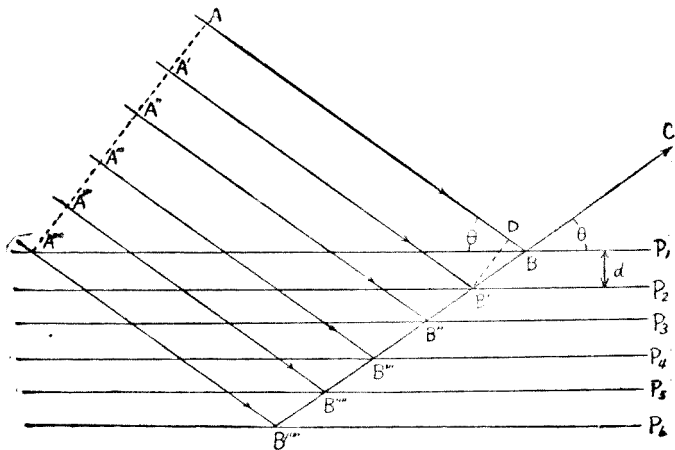


圖 2.16

$$B'B - DB = 2d \sin \theta$$

如此路程差爲X射線波長之整數倍之方向，即在滿足下列各式中 θ_1
 θ_2 ……方向，

$$\lambda = 2d \sin \theta_1$$

$$2\lambda = 2d \sin \theta_2$$

$$3\lambda = 2d \sin \theta_3$$

.....

則自 $P_1 P_2$ 兩平面所反射之X射線，互相加強，此關係對自 $P_1 P_2 P_3$
……之一切平面所反射之X射線皆得成立，故在滿足上式 $\theta_1 \theta_2 \theta_3$
……之方向反射X射線異常增強，一般僅於滿足下式 θ 之方向

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.7)$$

反射X射線方能顯現

吾人依 $n=1, 2, \dots$ ，而各名曰一次，二次……之光譜(2.7)稱爲布拉格之關係式。

在結晶體內，吾人可取任意平面作爲上述之平面 P_1 ，即如§5所述用 $(1, 0, 0)$ ， $(1, 1, 0)$ 等表示之平面亦可採用，因此面與面間之距離 d 亦各不同，但對同波長之X射線，其距離若爲 d' ，則(2.7)變成下式

$$n\lambda = 2d' \sin \theta'$$

此理甚明，毋庸贅述。

由布拉格關係式，若結晶體內面與面間之距離爲已知時，則由實驗測定 θ 後，可以計算X射線之波長，反之，若X射線之波長爲已知時，則由實驗測定 θ, θ' ……亦可計算 d, d' ……之值，因此結晶體內原子配別之狀態亦得有明確之認識，故布拉格關係式乃爲一方測定X射線之波長，他方明瞭結晶體構造之最有力而重要之武器。

§ 9 X射線分光計

測定X射線波長之裝置，名曰X射線分光計(X-ray spectrome-

ter) 一切皆以布拉格關係式為基礎，用已知之結晶體並測定 θ 角，以求 λ 之值。

圖 2.17 為布拉格父子所設計之 X 射線分光計，A 為對陰極， S_1 S_2 為細隙，K 為結晶體，置 K 於旋轉臺上，使能與臺共同旋轉，其旋轉角可用遊尺精密測定之，D 為細隙，I 為遊離箱，在此箱內先入以少許能吸收 X 射線之氣體，若有 X 射線射入，則氣體遊離化，其遊離度亦可由靜電計測定之，且此箱亦與載結晶體旋轉臺之軸共同旋轉。

自 A 發出之 X 射線，通過細隙 S_1 S_2 ，而達於結晶體 K，結晶體之反射面之方向及遊離箱之位置，對所用 X 射線之波長 λ 而言，須能

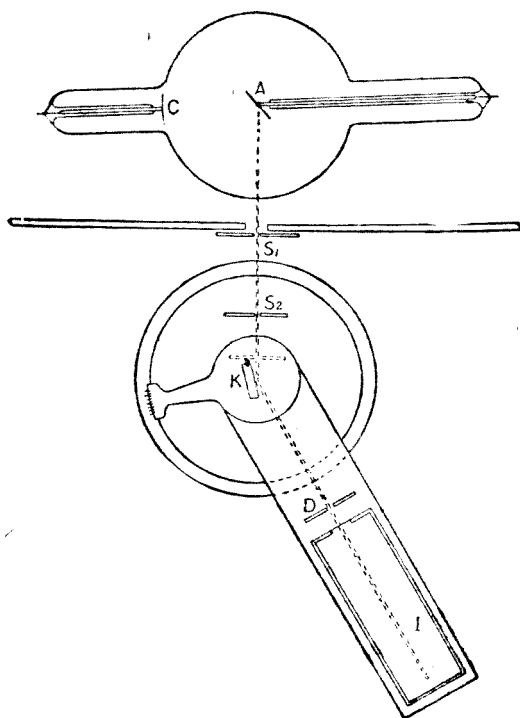


圖 2.17

滿足 $n\lambda = 2d \sin \theta$ 之條件時，亦即將遊離箱置於圖 2.17 所示之方向時，則箱中氣體漸次遊離化，再由 θ 角之測定，可計算波長 λ 之值。

在同樣裝置中，於置遊離箱之處，若以照相乾板代替之，則與可視光線之場合同樣，能將 $\lambda_1, \lambda_2 \dots$ 之 X 射線譜攝於乾板上，在此場合，若結晶體不與旋轉軸共同旋轉，則含於入射 X 射線中，與一切 λ 相當之光譜，不易攝出，故用照相法之 X 射線分光計，必有能使結晶體旋轉之裝置。

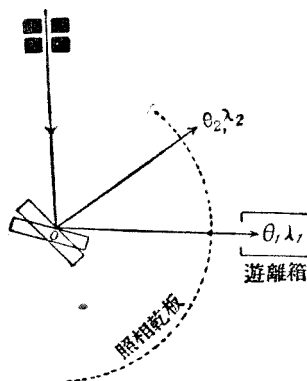


圖 2. 18

在 X 射線分光計中，使 X 射線反射結晶體之裝置中，及調整 X 射線之細隙大小與其位置，以及照相乾板，遊離箱之裝置皆為最主要之部分，各因其適應目的之不同，而製成各種相異之 X 射線分光計，例如研究因波長極長，故易為物質所吸收之 X 射線時，則須設計一切能在真空中施行之真空 X 射線分光計。

§ 10 X 射線譜

布拉格由上節所述之 X 射線分光計，用遊離法研究銻 (Rh) 銻 (Ir) 銻 (Os) 鎳 (Ni) 銅 (Cu) 之 X 射線譜，其次，莫塞雷 (Morseley) 用照相法試驗多種元素之 X 射線譜，其所使用之結晶為第一鐵氰化鉀 ($K_4Fe(CN)_6$)，嗣後復經多數學者之研究，其中以西格巴與其弟子所得之結果，更為精密。

由此等學者研究之結果，諸元素之標識 X 射線可分為五羣，自波長最長者起依次稱為 K 系，L 系，M 系，N 系，O 系。

圖 2. 19 為夫里碼 (Frimar) 及西格巴用旋轉結晶方法所得砷 (As) 碲 (Se) 溴 (Br) 銣 (Rb) 銻 (Sr) 鈮 (Nb) 銻 (Rh) 諸元素中屬於 K 系 X 射線譜之照片。

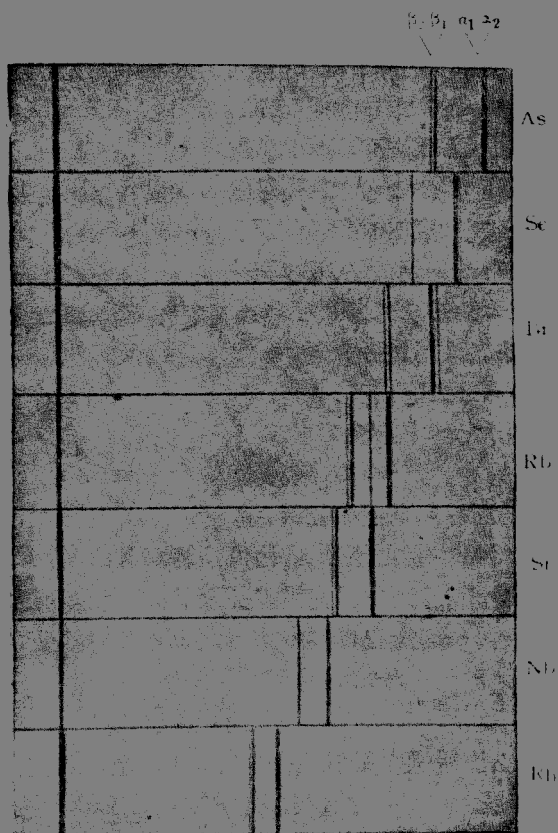


圖 2. 19

X 射線之 K 系譜

在左側上下相通之直線，為直接通過結晶之 X 射線，其他各線為 X 射線譜，圖中與 X 射線之距離較遠者其光譜之波長較長，在屬於 K 系元素之 X 射線譜中最顯著者有四條，依其強度而排列之各名曰 α_1 , α_2 , β_1 , β_2 ，若依其波長之長度而排列之，則為 α_2 , α_1 , β_1 , β_2 ，關於 X 射線譜之符號有莫塞雷·索麥費得 (Morseley-Sommerfeld) 及西格巴

之二種，本書採用後者（兩者之關係請參照附錄 § 11）

表 2.2 示最近所測定 K 系中 $\alpha_2, \alpha_1, \beta_1, \beta_2$ 之波長，所用之單位為 X 單位，（表示可視光線波長之單位為 10^{-8} 厘米其記號為 Å 但 X

K 系之波長 (X 單位)

元 素 及 原 子 序 數	α_2	α_1	β_3	β_1	β_2
8 O	23,73	23,73 (Å)	—	—	—
9 F	18,30	18,30 (Å)	—	—	—
11 Na	11883,6	—	11591	—	—
12 Mg	9867,75	—	9534,5	—	—
13 Al	8319,40	—	7940,5	—	—
14 Si	7109,17	—	6739,3	—	—
15 P	6141,71	—	5789,0	—	—
16 S	6363,75	5360,90	5021,3	—	—
17 Cl	4721,36	4718,21	4394,6	—	—
19 K	3737,06	3733,68	3446,80	—	—
20 Ca	3354,95	3351,60	3083,43	—	—
21 Sc	3028,40	3025,03	2773,94	—	—
22 Ti	2746,81	2743,17	2508,98	—	2493,7
23 Va	2 02,13	2498,35	2279,72	—	2264,6
24 Cr	2288,907	2285,033	2080,586	—	2066,71
25 Mn	2101,489	2097,506	1906,195	—	1893,27
26 Fe	1936,012	1932,076	1753,013	—	1740,80
27 Co	1789,187	1785,287	1617,436	—	1605,62
28 Ni	1658,353	1654,503	1497,045	—	1485,61
29 Cu	1541,16	1537,26	1389,33	—	1378,0
30 Zn	1435,87	1432,06	1292,69	—	1280,97
31 Ga	—	—	—	—	—
32 Ge	1255,21	1251,30	1126,74	—	1114,62
33 As	1177,40	1173,43	1055,18	—	1042,93
34 Se	1106,43	1102,42	990,25	—	977,90
35 Br	1041,60	1037,56	930,84	—	918,26
37 Rb	927,72	923,60	827,03	—	814,84
38 Sr	877,54	873,37	781,53	—	769,19
39 Y	831,19	827,01	739,21	—	726,92

元 素 及 原 子 序 數	α_2	α_1	β_3	β_1	β_2
40 Zr	788,50	784,29	700,47		688,34
41 Nb	748,82	741,57	664,49		652,55
42 Mo	712,105	707,831	631,543	630,978	619,698
43 Ma	—	—	—	—	—
44 Ru	646,15	641,81	571,43		560,48
45 Rh	613,371	612,023	545,093	544,491	533,957
46 Pd	588,632	584,266	520,093	519,474	509,181
47 Ag	562,669	558,277	496,647	493,009	486,030
48 Cd	538,29	533,86	474,29		464,39
49 In	515,46	511,03	453,12		444,08
50 Sn	494,016	489,572	434,947	434,297	424,992
51 Sb	473,87	469,31	416,23		407,10
52 Te	454,91	450,37	399,26		390,37
53 I	437,03	432,49	383,29		374,71
54 Cs	404,11	399,59	—	—	—
56 Ba	388,99	384,43	—	—	—
57 La	374,66	370,04	—	—	—
58 Ce	361,10	356,47	—	—	—
59 Pr	—	—	—	—	—
60 Nd	335,95	331,25	—	—	—
61 —	—	—	—	—	—
62 Sm	313,02	308,33	—	—	—
63 Eu	302,65	297,90	—	—	—
64 Gd	292,61	287,82	—	—	—
65 Tb	282,86	278,20	—	—	—
66 Dy	273,75	269,03	—	—	—
67 Ho	264,99	260,30	—	—	—
68 Er	256,64	251,97	—	—	—
69 Tu	—	—	—	—	—
70 Ad	240,98	236,28	—	—	—
74 W	213,52	208,85	184,36		179,40
77 Ir	195,8	—	168,4		—
78 Pt	190,10	185,28	163,4		158,255

第 2. 2 表

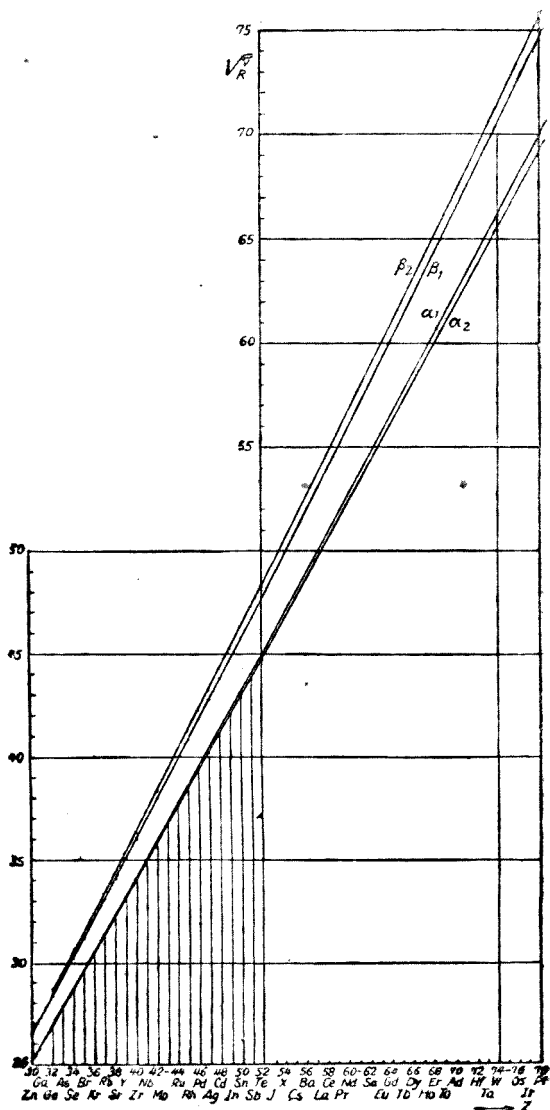


圖 2. 20

射線之波長較可視光線者更短，故不使用 \AA 單位，因此取 10^{-11} 厘米，亦即 10^{-3}\AA 為單位，為謂 X 單位。

對此諸元素之 K 系，先求 1 厘米中所含波之數 ν ，(名曰波數，即 $\nu = \frac{1}{\lambda}$ 而計算 $\sqrt{-\frac{\nu}{R}}$ 之值，(此處之 R 稱為勒德堡 (Rydberg) 常數其值為 $R = 109737.1 \text{ (厘米)}^{-1}$ ，此常數為在可視光線之場合所發見者，請參照 (第三章 § 2 及 § 3) 取原子序數為橫軸， $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ 為縱軸，可作圖 2. 20。

(2) L 系 圖 2. 21 為夫利碼及西格巴用上述方法所攝諸元素之 L 系之 X 射線譜。



圖 2. 21
X 射線之 L 系譜

由此圖觀之，L 系較 K 系更為複雜，且在 L 系之譜線之數，因原子序數之增大隨而增加，故原子序數為 92 之鈾 (U)，其 L 系之譜線數為 22 條，而原子序數小之元素，其 L 系完全不存在。

求得 L 系之 $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ 後，取原子序數為橫軸， $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ 為縱軸時，則如圖 2. 22 所示，得一略近直線之曲線。

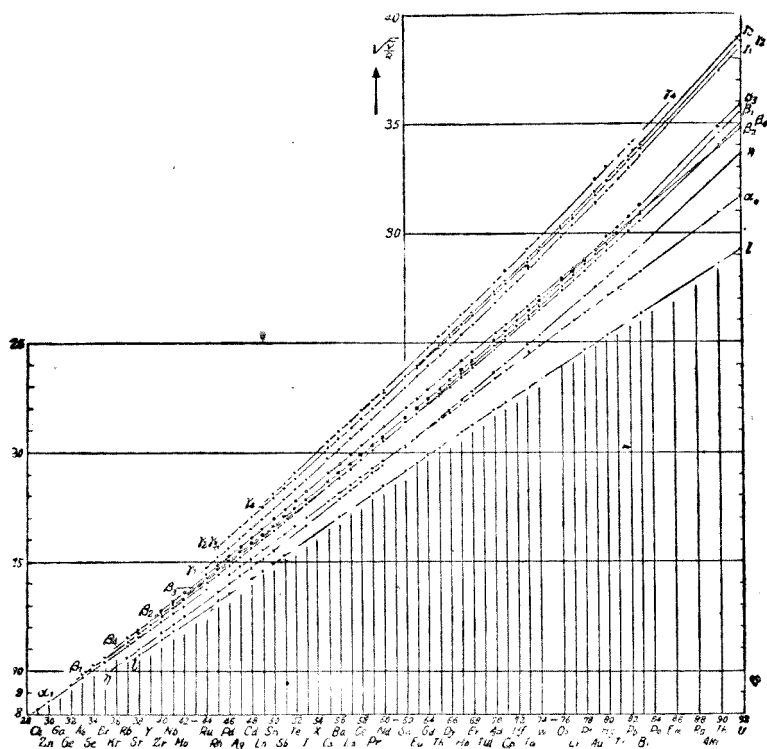


圖 2. 22

(3) M系, N系, O系長波長之X射線, 極易為低壓氣體所吸收, 故自真空X射線分光計發達以後, 始得測定長波長之X射線, 因此發見M系, N系及O系。

自原子數 66 之鐳(Dy)至 92 之鈾(U)止之M系, 皆經人加以測定, N系祇能於鎢(Ta)鎢(W)鉑(Pt)金(Au)鉍(Bi)釷(Th)數元素中發現, 而O系則僅於釷元素內發見矣。

§ 11 莫塞雷之關係式及科塞爾之關係式

由圖 2.20 及 2.22, 可知 K 系及 L 系之 $\sqrt{\frac{\tilde{\nu}}{R}}$ 爲原子序數之一次函數, 此種關係乃爲在 X 射線譜研究之初期中, 莫塞雷 對各種元素所生之標識 X 射線作系統的研究時, 所發見之事實。

今設 Z 爲元素之原子序數, 而 K 系及 L 系中顯現最強之譜線 K_α 及 L_α 之波數爲 $\tilde{\nu}$, 則 Z 與 $\tilde{\nu}$ 間之關係如次

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

但 K_α 之場合 $n=1, m=2, s=1$, 而 L_α 之場合 $n=2, m=3, s=7.5$ 。此式名曰 莫塞雷之關係式 (Morseley's Formula)。

此關係式之第一功用, 爲將週期表中 92 個元素之配列, 與以決定的順序。

在第一章 § 10 所述之週期表中, 氫與鉀, 鈷與鎳, 碲與碘三組自原子量之立場而論, 順逆倒置, 無法解釋, 但 莫塞雷 自 X 射線之立場視之, 始知此種配列甚爲正確, 故由 莫塞雷 之發見, 吾人得一啓示, 即在元素性質中最重要者, 爲原子序數而非原子量也。

第二功用爲對無法測得其 X 射線波長之元素, 由 莫塞雷 關係式, 可用內插法* (interpolation)。求得 K_α 及 L_α 之近似值。

科塞爾 (Kossel) 就同一元素之 K 系及 L 系譜線之間, 得有次之關係:

$$\nu_{K\beta} = \nu_K + \nu_{L\alpha} \quad (2.9)$$

此式名曰 科塞爾關係式。

§ 12 吸收 X 射線譜

圖 2.23 爲 德布羅里 (de Broglie) 將 庫利茲管 之對陰極用鎢製成, 而最初由旋轉結晶方法攝得之照片。

在此圖中, 除通過 X 射線及鎢之 K 系, L 系外, 尚有二處明暗變

* 物理學名詞中譯作內插法, 似不妥當。

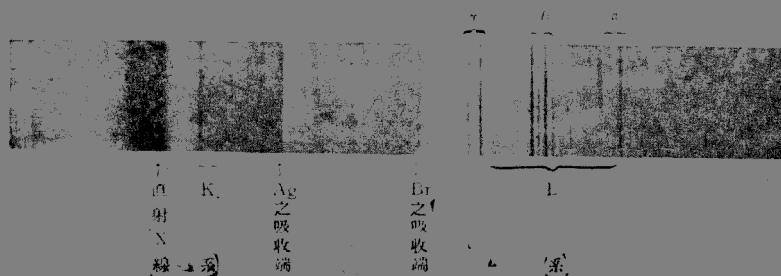
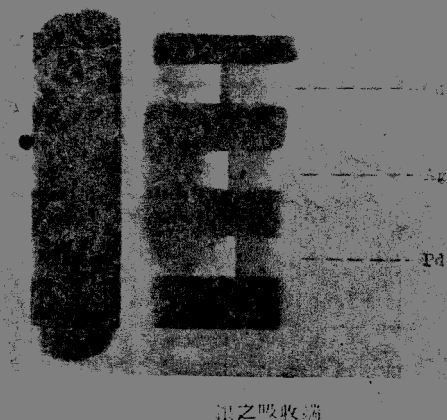


圖 2. 23

化甚劇。德布羅里認此為與可視光線之帶狀光譜相當之X射線帶狀光譜，但布拉格及西格巴之結論為自管中所生連續X射線投射於照相乾板上，而為此乾板上之氯與銀所吸收之光譜。

瓦格納(Wagner)於X射線進行之中途，插入鎘(Cd) 銀(Ag) 鈦(Pd)三相異吸收層，攝得如圖 2. 24 所示之照片，此圖將插入吸收層與未插入者同時攝取，全部漆黑者為未插入之場合，而在中途明暗有變化者，為插入後之場合。



銀之吸收端

圖 2. 24

由此相片觀之，可知鎳銀及鈹各於特有之位置，由吸收而生明暗之變化，最下方之變化甚劇處，乃為含於乾板中之銀之吸收所致，瓦格納之此種實驗對X射線中確有吸收光譜之存在，已無疑慮之餘地。

比較同一物質中K系之吸收光譜及明線光譜，則得如圖 2. 25 所示。

此種吸收光譜之明暗變化甚劇處，名曰吸收端 (absorption edge) 此種吸收端乃為探知原子構造之最有力之工具。

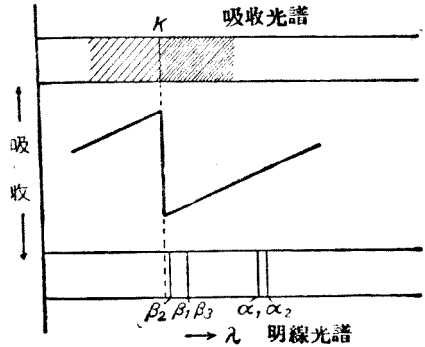


圖 2. 25

比較L系之吸收光譜及明線光譜，乃得如圖 2. 26 所示。

由此圖知L系有三吸收端。

M系之吸收端共有五個。

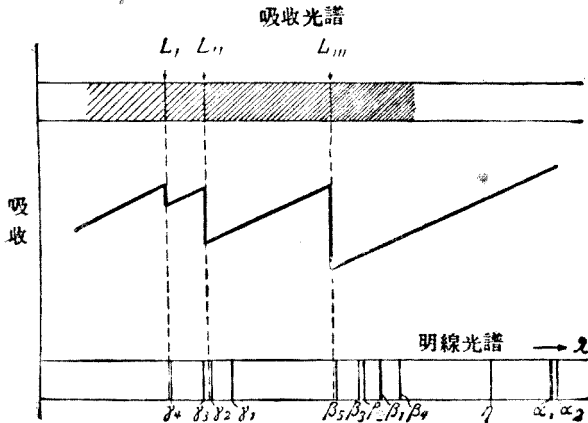


圖 2. 26

§ 13 X射線之反射及折射

斯頓思託蒙 (Stenström) 曾提示一與布拉格關係式不甚符合之實驗，彼於用鋅之 L_{α_1} 線以測定砂糖之格子常數 d 之實驗中，雖用同波長之 X 射線，然所得之結果為次數愈多，則 d 亦漸次增大，先是達爾文 (Darwin) 及埃發爾特 (Eward) 曾由理論上推想 X 射線，對於物質必有折射率，故彼對此實驗結果之解釋，亦歸於此種折射率，其後由種種實驗設 μ 為 X 射線之折射率，則得 $\mu = 1 - \delta$ ， δ 為 10^{-6} 之程度，即 X 射線對於物質之折射率，為較 1 稍差之值。

由此可以推想 X 射線自真空中而入物質中之場合，即為自折射率大者而入於折射率小者之場合，此時亦起全反射現象，此種實驗最初為康蒲頓所設計，嗣後拉爾松，西格巴及華萊等用圖 2.27 所示之稜晶而攝成圖 2.28 所示之 X 射線光譜。

折射率與 1 相差極微之場合，若用有與 180° 相近之頂角之稜晶，則須注意折射 X 射線必出現於與可視光線相反對之方向。

圖 2.28 表示，全反射 X 射線亦得出現。

由此裝置用玻璃稜晶所測定折射率 $\mu = 1 - \delta$ 之值，乃如表 2.3 所示。

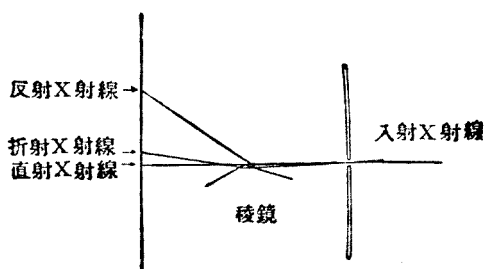


圖 2.27

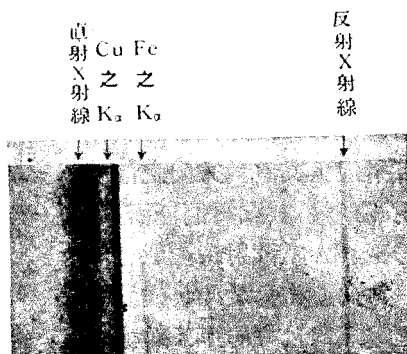


圖 2.28

由稜鏡所得之X射線譜

X	線	λ (X 單位)	δ 10^6
Mo.	K_{β}	630	$4,220 \pm 0,15$
Mo.	$K_{\alpha_{12}}$	708	$4,641 \pm 0,10$
Cu.	K_{β}	1389	$6,648 \pm 0,05$
Cu.	$K_{\alpha_{12}}$	1538	$8,125 \pm 0,05$
Fe.	K_{β}	1750	$10,00 \pm 0,4$
Fe.	$K_{\alpha_{12}}$	1933	$12,38 \pm 0,4$

第 2.3 表

§ 14 X射線之偏極 (polarization)

據電磁波之理論，當電磁波散射之場合，僅以直角散射時，能成面偏極之電磁波。

巴克拿曾謂若X射線為電磁波，則此理論之結果可由實驗確證之，乃用如圖 2.29 之裝置。

R 為 X 射線管 P, A 俱為能使 X 射線散射之物質 (巴氏用碳塊), I_1, I_2 為遊離箱, 自 R 發出之 X 射線, 先受 P 之影響而散射, 若電磁波理論能適用於 X 射線, 則 PA 之方向即一次 X 射線與其直角方向之散射 X 射線, 共成為偏極面, 若更於 A 處散射時, 則有一方向 (相當於此電磁波之電氣向量方向) X 射線之強度應為零, 而在與其垂直之他方向 X 射線之強

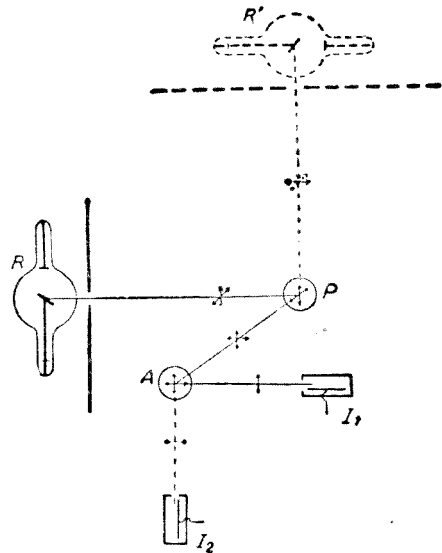


圖 2.29

度為極大，故在 A 處散射 X 射線之強度，若由遊離箱 $I_1 I_2$ 加以測定，則可證明 X 射線之偏極現象，確實存在。

巴氏復將 X 射線管 R 之位置轉動 90° 使置於 R' 時，又加以測定。由上所述 X 射線管在 R 之位置時，則 I_1 之 X 射線強度應為極大，而在 R' 之位置時，則 I_2 之 X 射線強度應為極大，實驗之結果，竟如所料，故 X 射線之偏極現象，得以證明。

此實驗中，散射物質 P 及 A，恰與可視光線場合之起偏器 (Polariser) 及分析器 (Analyser) 相當。

嗣後復經多數學者對於 X 射線偏極現象之研究，認此現象之存在已無疑義，且迄至今日，所行之實驗皆基於巴氏之思想，其方法與 1906 年巴氏最初所用之方法相比，亦無多大進步。

§ 15 康蒲頓效應

X 射線之散射現象，經康蒲頓 (1922) 之研究，始有長足之進展，圖 2.30 略示康氏之裝置，A 為 X 射線管之鉬 (Mo) 製對陰極，接近 A 處，置一使 X 射線散射之物質 S，康氏使用石墨 (graphite) 因 S 而散射之 X 射線通過圖中之細隙，達到結晶 K，使之立即反射，而入於遊離箱，再用 § 9 所述方法，測定散射 X 射線之波長。

就鉬之 K α 射線實驗之結果，如圖 2.31 所示，A 為自對陰極直接飛出鉬之一次 K α 射線，B 為因石墨而垂直散射之 X 射線。

一次 X 射線祇有一條，散射 X 射線則有二條：一為與一次 X 射線同波長；一為波長較長者。波長不變者曰不移動線，變者曰移動線。

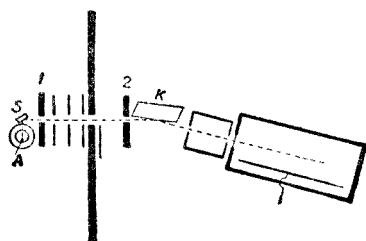


圖 2.30

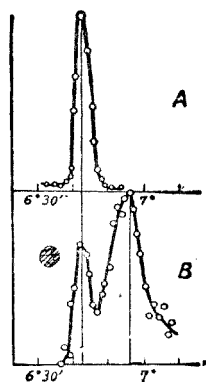


圖 2.31

此種新事實乃引起多數學者之注意，故自各方面加以研究，其結果分述如次：

(1) 散射 X 射線波長之變化，依其散射之角度而異，其量的關係乃如表 2.4 所示，第三行為理論所得之值（此種理論容待第六章敘述）

散 射 角 θ	波 長 之 變 化 $\Delta\lambda$ (X 單 位)	
	觀 測 值	$\frac{2h}{mc} \sin^2 \frac{\theta}{2}$
54°	11	9
92°	26	24,8
114°	34	33,8
30°	4	3,2
60°	13	12,1
90°	25	24,2
120°	33	36,3
135°	38	41,3
165°	42	47,6

但 $\lambda = 709$ X 單位

第 2.4 表

(2) 散射 X 射線波長之變化與一次 X 射線之波長無關，表 2.5 為所彙集之實驗結果。

X 射 線	λ (X 單 位)	$\Delta\lambda$ X 單位) $\theta = 90^\circ$
W K	203	24,0
Ag K	500	22,3
Mo K	709	24,2
Au L	1100	24,0
Zn K	1436	23,8
Cu K	1541	24,0

第 2.5 表

(3) 散射 X 射線與散射之物質無關，表 2.6 為就各種散射物質所得之值。

散 射 物 質	原 子 序 號	所觀測之波長變化(X單位)
石 墨	6	23,6 ± 0,3
鋁	13	24,4 ± 0,1
硫 黃	16	24,0 ± 0,5
銅	29	24,4 ± 0,2
銀	47	23,8 ± 0,2
鉛	82	24,0 ± 0,2

Mo 之 K_{α} 線 $\lambda = 709\text{X}$, 散射角 90°

第 2. 6 表

圖 2. 32 爲用照相乾板以代替遊離箱所攝之相片, 由此 X 射線散射所得波長之變化, 乃冠以發見者之名曰康蒲頓效應。

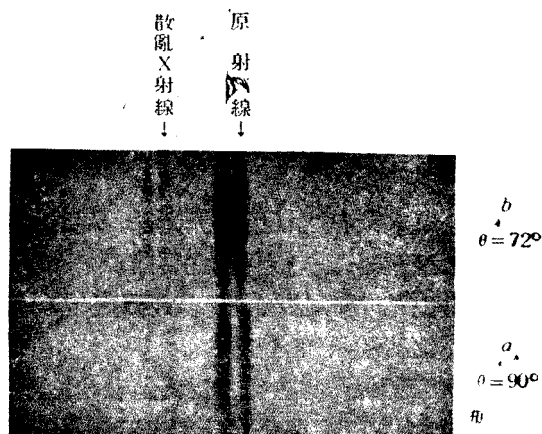


圖 2. 32

康蒲頓效應

§ 16 X射線能之變換

一次 X 射線撞擊物質時, 則如圖 2. 33 所示, 自物質中發出三種:
 (1) 通過 X 射線 與一次 X 射線同性質, 但與透過之物質無關

之X射線。

(2) 二次X射線 此X射線又可分为二類：

標識X射線 與透過之物質有關之X射線。

散射X射線 與透過之物質無關，但與空間之方向有關之X射線（即前節康蒲頓效應之移動X射線）。

(3) 電子羣 X射線撞擊物質時所生出之電子羣，可分為光電子及反動電子之二類。

且光電子與標識X射線及反動電子與散射X射線，各有密切之關係，故人射一次X射線能乃變為上述三種X射線能。

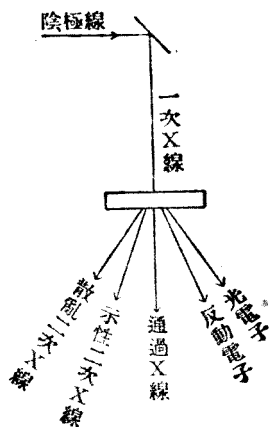


圖 2. 33

§ 17 布拉格父子之研究

、布拉格父子由 § 9 所述之X射線分光計，用波長為已知之X射線，對於結晶構造之研究，確有劃時代之貢獻。

圖 2. 34 為用鈹(Pd)製之對陰極，以鉀石鹽(KCl)及岩鹽(NaCl)之各種面作結晶體之實驗所得之結果。

此實驗之一次X射線乃為自鈹對陰極所發出之標識X射線及連續X射線而成，上圖中向低處擴張之曲線表示連續X射線，有急劇變化之處表示標識X射線，故若能測量相當於急劇變化部分之 θ 角，則可求得 d 之值。

在此曲線中，每二波峯連接出現者，相當於鈹之 K_{α} ， K_{β} ，由圖可知 θ 若增大則其強度逐漸減少〔此對任何平面皆成立，但岩鹽之(1, 1, 1)則為例外〕。

先就鉀石鹽而論，(1, 0, 0)面所得 K_{α} 之 θ 角，共有三值，各為

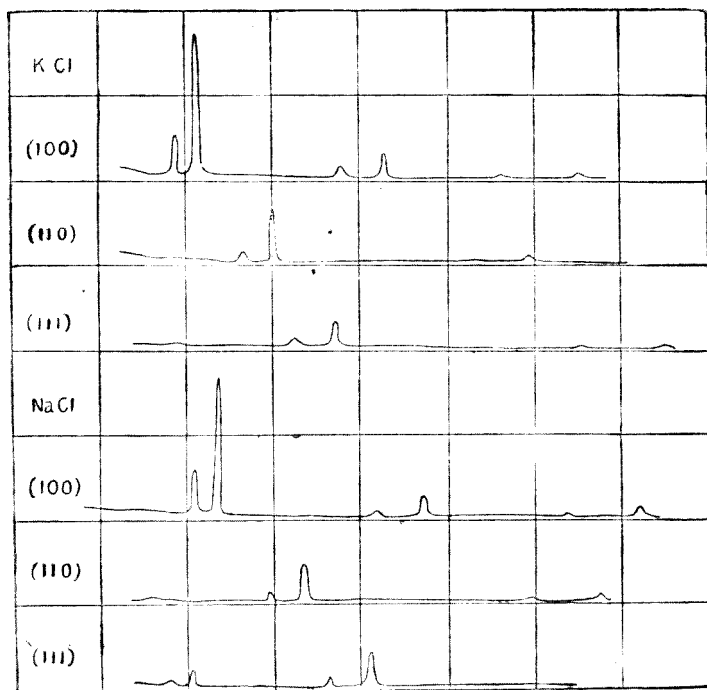


圖 2. 34

5°,4 10°,8 16°,4

此等值之正弦之比為

$$\begin{aligned} \sin 5^{\circ},4 : \sin 10^{\circ},8 : \sin 16^{\circ},4 &= 0.0938 : 0.1875 : 0.2813 \\ &= 1 : 2 : 3 \end{aligned}$$

由此可知依波峯之順序，而稱為一次，二次，三次之光譜。

其次，比較氯化鉀及氯化鈉之一次光譜之 θ 角得如表 2.7 所示，

	(100)	(110)	(111)
氯化鉀 (KCl)	5°,4	7°,6	9°,4
氯化鈉 (NaCl)	5°,9	8°,25	5°,1

圖 2. 7

今於布拉格關係式 $n\lambda = 2d \sin \theta$ 中，設 $n=1$ 而將表 2.7 之值代入，則於氯化鉀之場合得下列三式：

$$\lambda_K = d_{(100)} \sin(5^\circ, 4) = 2d_{(100)} \times 0.0938$$

$$\lambda_K = d_{(110)} \sin(7^\circ, 6) = 2d_{(110)} \times 0.1326$$

$$\lambda_K = 2d_{(111)} \sin(9^\circ, 4) = 2d_{(111)} \times 0.1630$$

消去 λ_K ，而得三平面距離之比如次

$$\begin{aligned} d_{(100)} : d_{(110)} : d_{(111)} &= \frac{1}{0.0938} : \frac{1}{0.1326} : \frac{1}{0.1630} \\ &= 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} \end{aligned}$$

於氯化鈉之場合

$$\lambda_K = 2d_{(100)} \sin 5^\circ, 9 = 2d_{(100)} \times 0.103$$

$$\lambda_K = 2d_{(110)} \sin 8^\circ, 25 = 2d_{(110)} \times 0.144$$

$$\lambda_K = d_{(111)} \sin 5^\circ, 1 = 2d_{(111)} \times 0.089$$

同理得

$$\begin{aligned} d_{(100)} : d_{(110)} : d_{(111)} &= \frac{1}{0.103} : \frac{1}{0.144} : \frac{1}{0.089} \\ &= 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{2}{\sqrt{3}} \end{aligned}$$

試將上述結果與 § 5 之表 2.1 比較，可知氯化鉀為單一立方格子，氯化鈉為面中心立方格子，但僅如此說明，尚不能解答此空間格子之組成微細部分究為原子抑為分子之問題。

氯化鉀及氯化鈉之結晶俱為等軸晶系，自其化學性質之相似點而論，或可推斷二者為同型之空間格子，但由上述實驗之結果，反為異型，關於此點布拉格解釋如次：

組成氯化鉀及氯化鈉之微細部分皆為原子，前者之鉀原子及氯原子各別形成每邊為 $2a$ 之面中心立方格子，若將此二者組合則如圖 2.35 所示，鉀原子與氯原子各別存在，若不加區別而視鉀原子及氯原子為同樣時，則形成單一立方格子。

同樣氯化鈉亦為鈉原子之面中心立方格子及氯原子之面中心立方格子所組合而成(圖 2. 35)

如斯解釋時,圖 2. 34 之光譜強度之關係,亦易說明,圖 2. 34 之氯化鉀各面所成之一次,二次,三次光譜漸次減少,而氯化鈉之(1, 0, 0)面及(1, 1, 0)面之分佈狀態,雖與氯化鉀同樣,但於(1, 1, 1)面其一次光譜之強度反較二次光譜為弱,今設圖 2. 35 之原子●與○各別形成面中心立方格子,且使

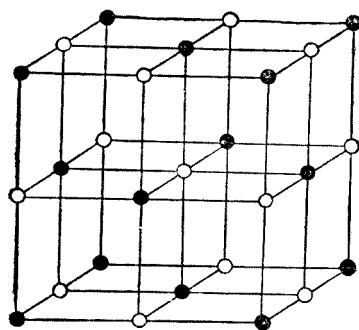


圖 2. 35

若以●代表K以○代表Cl則得氯化鉀之結晶
若以●代表Na以○代表Cl則得氯化鈉之結晶

二者組合為一時,再就其(1, 0, 0)(1, 1, 0)及(1, 1, 1)面而考察之,則可分為僅含同種原子之面及含異種同數原子之面,示如圖 2. 36。

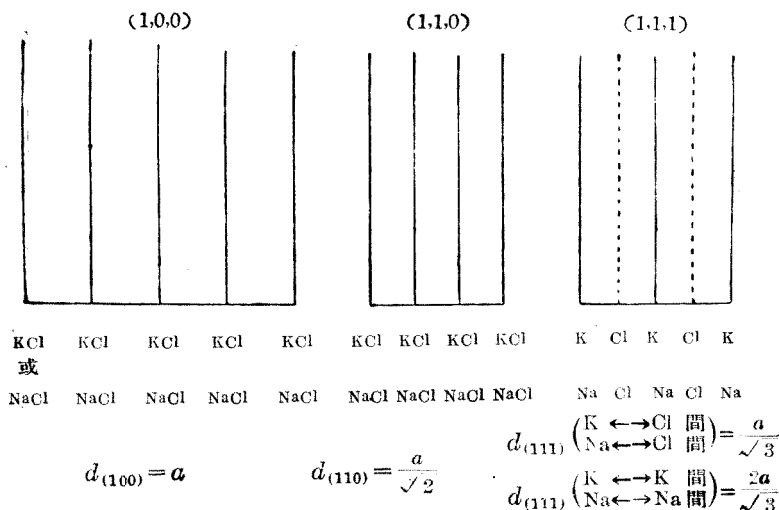


圖 2. 36

形成(1, 1, 1)面之平面羣,有二種相互配列,其一為僅含鉀原子或鈉原子之平面,其他為僅含氯原子之平面,同種平面間之距離為 $\frac{\sqrt{3}a}{3}$,異種平面間之距離為 $\frac{a}{\sqrt{3}}$,先就一次光譜而論,自同種面所反射之X射線路程差為 λ ,而異種面所反射之X射線路程差為 $\frac{\lambda}{2}$,故此二者干涉之結果,僅能觀測自異種面發出散射X射線強度之差。

鈉,鉀,氯之原子序數各為11,19,17,故鉀與氯之原子序數甚接近,而鈉與氯相距甚遠,因原子之X射線之繞射能力與原子序數成正比,故自鉀原子及氯原子所繞射之X射線之強度略等,而鈉原子與氯原子所繞射X射線之強度,則稍有差異,因此氯化鉀之一次光譜消失,而氯化鈉之一次光譜亦極為微弱。

次就二次光譜而論,自同種面間所生X射線之路程差為 2λ ,而自異種面間所生X射線之路程差為 λ ,兩者互相重疊,則光譜加強,故在氯化鈉之(1, 1, 1)面,二次光譜較一次光譜為強,而在氯化鉀之(1, 1, 1)面,依此解釋最初出現者應為二次光譜,因此表 2.7 中氯化鉀(1, 1, 1)面之值,似應改作二次光譜較為妥當,故自氯化鉀之(1, 1, 1)面所生之X射線光譜,僅能出現於偶數次,而奇數次光譜則消失殆盡,無法觀測。

§ 18 布拉格對於洛伊

斑點之解釋

布拉格用 $n\lambda = 2d \sin \theta$ 之關係,對洛伊斑點加以圖解的說明,今試述其概要,為易於明瞭計,將結晶放大如圖 2.37,於AOP平面取直線OZ,則過OZ之一切平面,當有少數平面含有原子,

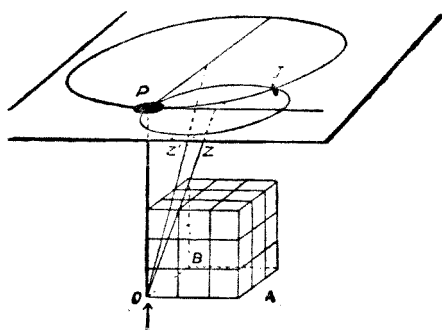


圖 2.37

圖內自下方用箭頭表示之方向爲入射X射線之方向，由此等平面而反射進行之方向，乃在以OZ爲軸，ZOP爲半頂角之圓錐面上，次於BOP面內，同樣取直線OZ'，則所反射進行之方向，亦在以OZ'爲軸，Z'OP爲半頂角之圓錐面上，故在兩圓錐面相交之方向其X射線之強度爲極大，若於與入射X射線之方向OP垂直處，置一照相乾板，則上述兩圓錐面之截面軌跡，皆爲橢圓，因此洛伊斑點即爲此兩橢圓之交點。

今於AOP面內，取O與各原子之聯結線爲上述之OZ，同樣於BOP面內亦取O與各原子之聯結線爲上述之OZ'，則在P點之前後

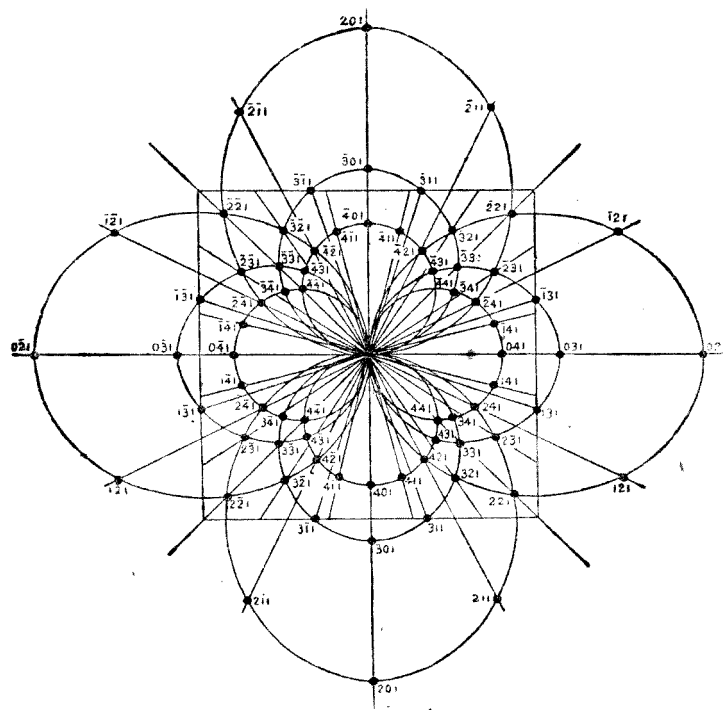


圖 2. 38 (

左右共得四組之橢圓羣，而此等橢圓之交點即為洛伊斑點，圖 2.38 所示者為用等軸晶系之結晶所得洛伊斑點之分佈狀態。

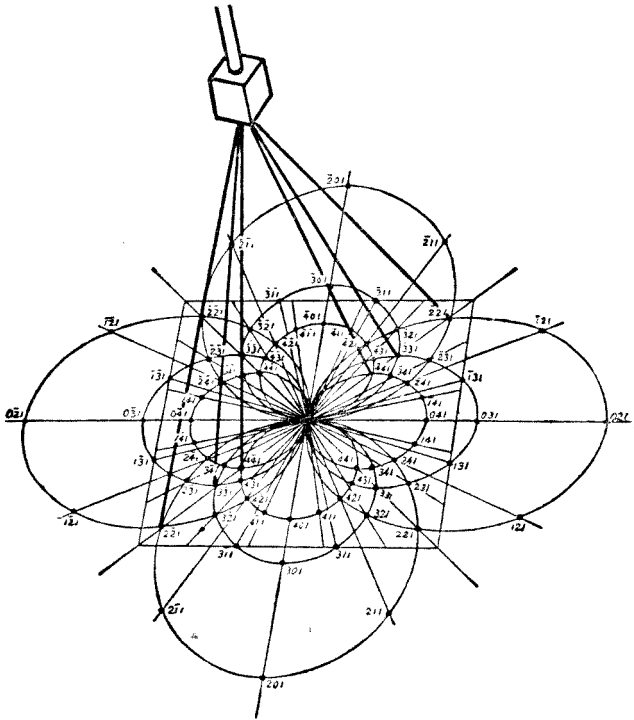


圖 2.38 (L)

§ 19 得拜(Debye) 及舍累爾(Scherrer) 之細粉法

§ 17 所述之布拉格方法及 § 7, § 18 所述之洛伊方法，雖能得知結晶體之組成構造，但此二方法所用之結晶，至少亦須為數毫瓦 (walt) 者，故祇能應用於結晶體相當大之物質。

得拜及舍累爾乃加以改良，同時赫爾(Hull) 亦由獨自之研究，

各用X射線以探求極微小結晶體之原子配列，圖 2.39 略示其原理，K 為細粉狀之微小結晶之集合體，將通過細隙而來之單波長X射線，使與 K 相遇，因 K 為無數多之微小結晶之集合，故有各種方向之平面，因此對入射X射線滿足 $n\lambda = 2d \sin \theta$ 關係之方向之微小結晶為數甚多，任取一平面使受反射而進行之X射線與入射X射線之交角為 2θ ，且因此類平面為對稱的分佈，故一切反射X射線

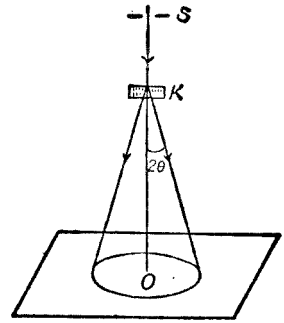


圖 2. 39

應出現於以通過X射線 KO 為軸， 2θ 為半頂角之圓錐面上，若置照相乾板於與 KO 垂直之處，則可攝得以 O 為中心之圓。

多數微小結晶之中，既有種種平面之表示，則可得各種 d 之值，因此雖用單波長之X射線，亦得種種 θ 之值，故照相乾板上亦呈現有

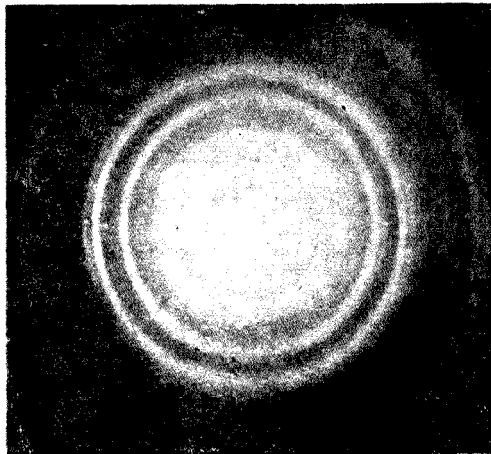


圖 2. 40

用得拜·舍累爾之粉粒法內由鉛所得X射線之繞射

種種半徑之圓。

圖 2.40 爲自 X 射線管之鉬製對陰極所生之 X 射線，與鉛之細粉碰遇時所攝之照片。

上述方法不能攝取其半頂角以外之狀態，故普通另用圖 2.41 之裝置，將結晶儘量榨成細粉狀態，後再使成爲直徑 1—2 毫米之棒形，又將照相軟片裝成一捲，如圖中之圓筒形，由此種裝置所得之照片，乃如圖 2.42 所示。

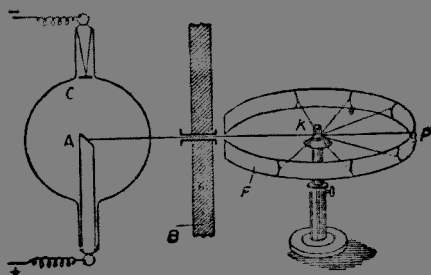
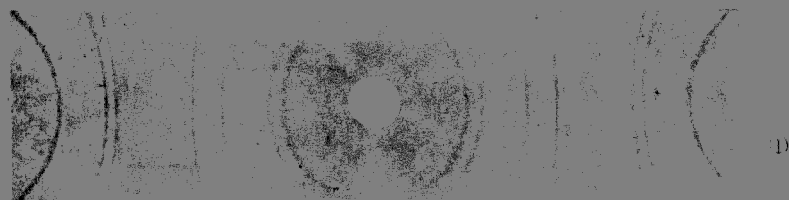


圖 2.41

圖 2.42 之 (I) 爲對金之細粉所攝之照片，自得拜及舍累爾方法發見以後，不僅結晶之構造，得以闡明無遺，且對物質受種種影響而變化之狀態，亦得易於研究，圖 2.42 之 (II) 爲對金之膠體 (colloid)



由金之粉粒所得 X 射線之繞射



由金之膠質所得 X 射線之繞射

圖 2.42

所得之照片，由此且可證明膠體狀態下之金，亦為結晶體。

由以上所述之洛伊方法，布拉格方法，及得拜，舍累爾方法。不僅能知一切無機物及有機物之結晶構造，並且可知以前夢想不到之新事實，即膠體物質亦可作成結晶體，猶有進者，在種種物理的影響之下，物質內部之構造如何變化等問題亦能漸次着手探討。

第三章 光 譜

§ 1 光譜之分類

光譜之研究，自羅蘭德（Rowland）之凹面格子，邁克爾松（Michelson）之干涉計及階級格子，法布利·培羅（Fabry-Pérot）之干涉計，拉姆麥·格亞克（Lummer-Gehrke）之平行板等，相繼設計以後，在實驗方面，已有異常之進展，但在理論方面，迄至1913年波爾（N. Bohr）提出原子模型時為止，尚未脫蒙昧境域，由波爾之原子模型，始對光譜加以理論的說明，最近二十年間，關於此方面之研究，理論與實驗相互扶助及鼓勵，實有驚人之發展。

本章僅就光譜系之實驗方面，加以敘述。

光譜大約分為明光譜及吸收光譜之二種，此二種又細分為下列三類：(1) 連續光譜；(2) 帶光譜；(3) 線光譜。

(1) 明連續光譜 用分光計鑒別電燈及弧燈等之光度，則見連續有色之光譜，各色之限界亦不能確定，此種光譜名曰明連續光譜，一般自高溫度之固體所發之光譜，乃為此類。

(2) 明帶光譜 用鑒別能力小之分光計，以測由多數化合物所生之光，則見多數帶狀之光譜，在每一帶與他帶之間，明暗相交，更用鑒別能力大之分光計檢查之，乃知帶狀光譜之每一帶為多數線之集合，光之明暗與線之密疏，大有關係，此種光譜，名曰明帶光譜。

(3) 明線光譜 蓋斯勒管等放電時所發之光譜，為由多數有光輝之線所生，此種由線發生之光譜，名曰明線光譜。

三種光譜雖各隨發光方法而獨自出現，但在多數場合中，此等有二種或三種同時呈現，即於明連續光譜之背景上，又現有明線光譜者，極為普遍。

4) 吸收連續光譜，吸收帶光譜吸收線光譜 在發生明連續光

譜之光源與分光計之間，插入比光源之溫度較低之物質，若用分光計以測通過此物質之光，則見明連續光譜之一部分被吸收，而成爲暗區，此種光譜，名曰吸收光譜，且視其途中所插入物質之種類及狀態，而決定吸收光譜之暗區或爲連續，或爲帶狀，或爲線狀，分別名曰吸收連續光譜，吸收帶光譜，吸收線光譜*。

吸收線光譜及吸收帶光譜，與用爲吸收之插入物質本身發光狀態下所生之明線光譜及明帶光譜，由實驗之結果，知其波長相同，故論及明線光譜及明帶光譜之各線波長（或頻率）之定律所得之結果，同樣亦得適用於吸收線光譜，及吸收帶光譜之場合，以後在明與吸收二者無區別之必要時，單稱爲帶光譜或線光譜。

次述明線光譜中最簡單之例，即氫之明線光譜。

§ 2 氫之明線光譜

圖 3.1 表示氫之明線光譜

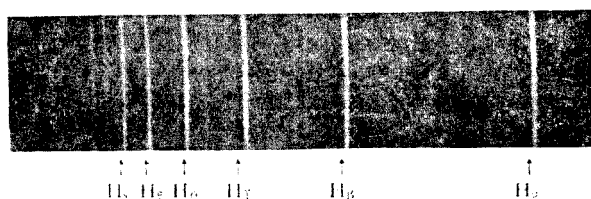


圖 3.1

氫之巴路麥系

$H_1, H_2, H_3, H_4, \dots$ 爲依波長之長短，而附以名稱之一羣，各波長之實測值爲

$$H_1 = 6562.10 \text{ \AA}^{**}$$

$$H_2 = 4860.74 \text{ \AA}$$

* 此名似不妥當實則指在明連續光譜中某一部分被吸收之光譜，亦即明連續光譜中之某部分爲缺陷者，此缺陷部分是爲吸收連續光譜。

** A 爲測波長時所用之單位 $1 \text{ \AA} = 10^{-8}$ 厘米

$$H_{\gamma} = 4340.10 \text{ \AA}$$

$$H_{\delta} = 4101.20 \text{ \AA}$$

一見圖 3.1, 卽知此等明線光譜排列極爲正規, 波長最短者居先, 兩線間之距離漸次緊密, 許多學者皆欲求其數學的表現形式, 迄至 1885 年, 始由巴路麥 (Balmer) 得到美滿之成功。

巴路麥將上述之四條線, 用下式表示之。

$$\lambda = h \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad (3.1)$$

但常數 $h = 3645.6 \text{ \AA}$, n 爲整數, 將 $n = 3, 4, 5, 6$ 代入 (3.1) 式, 則得

$$n = 3 \text{ 時} \quad \lambda = \frac{9}{5}h = 6562.08 \text{ \AA}$$

$$n = 4 \text{ 時} \quad \lambda = \frac{4}{3}h = 4860.80 \text{ \AA}$$

$$n = 5 \text{ 時} \quad \lambda = \frac{25}{21}h = 4340.00 \text{ \AA}$$

$$n = 6 \text{ 時} \quad \lambda = \frac{9}{8}h = 4101.30 \text{ \AA}$$

此與上述由實驗所測定之值, 幾完全一致, 縱謂巴路麥之 (3.1) 式爲能表現自然法則之公式。亦非過言, $H_{\gamma}, H_{\delta}, H_{\epsilon}, H_{\zeta}, \dots$ 之一羣線名曰氫之巴路麥系。

自巴路麥發見此公式後, 多數學者之研究接踵而起, 故此方面之研究, 更得有長足之進展, 其中由開塞 (Kayser), 盧恩 (Runge) 及勒德堡等之研究, 將各種元素之明線光譜皆用美麗而簡單之形式表示之, 且由彼等研究之結果, 乃知用頻率 ν ($\nu = \frac{c}{\lambda}$ 但 c 爲光速等於 3×10^{10} 厘米/秒) 表示線光譜較以波長表示似較合理但 $\frac{c}{\lambda}$ 之數值甚大時實際計算, 殊不方便, 故常用 1 厘米中所含之波之數即 $\frac{1}{\lambda}$, 以代頻率 ν , 用 $\bar{\nu}$ 表 $\frac{1}{\lambda}$ 名曰波數, 若乘以 c 則成爲頻率,

$$\text{頻率 } \nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{波數 } \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

故 頻率 $\nu = \text{波數 } \tilde{\nu} \times \text{光速 } c$

現今所用之巴路麥式，非爲 (3.1) 之形，用波數表示，得如下式：

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3.2)$$

$$n = 3, 4, 5, \dots$$

$$R = 109677.691 \text{ 厘米}^{-1}$$

此處 R 名曰勒德堡常數，由表 3.1 易知由 (3.2) 表示氫之巴路麥系，非常恰當，此表爲現今所測定巴路麥中 31 條線之比較，其波長之單位爲 \AA 。

Balmer 系列

n	計 算 值		實 測 值	n	計 算 值		實 測 值
	波數 ($\tilde{\nu}$)	波長 (λ)	波長 (λ)		波數 ($\tilde{\nu}$)	波長 (λ)	波長 (λ)
3	15233.01	6562.80	6562.80	18	27080.91	3691.59	3691.56
4	20564.57	4861.38	4861.33	19	27115.60	3686.86	3686.86
5	23032.31	4340.51	4340.47	20	27145.23	3682.84	3682.79
6	24372.82	4101.78	4101.74	21	27170.72	3679.38	3679.36
7	25181.10	3970.11	3970.06	22	27192.81	3676.39	3676.40
8	25705.71	3889.09	3889.09	23	27212.09	3673.80	3673.76
9	26065.37	3835.43	3835.38	24	27229.01	3671.51	3671.32
10	26322.64	3797.93	3797.92	25	27243.94	3669.50	3669.44
11	26512.99	3770.67	3770.65	26	27257.17	3667.72	3667.75
12	26657.77	3750.18	3750.18	27	27268.97	3666.13	3666.07
13	26770.44	3734.40	3734.38	28	27279.52	3664.71	3664.64
14	26859.84	3721.97	3721.91	29	27289.01	3663.44	3663.44
15	26931.96	3721.01	3711.98	30	27297.56	3662.29	3662.21
16	26990.99	3703.89	3703.86	31	27305.29	3661.25	3661.21
17	27039.91	3697.19	3697.15				

第 3.1 表

1906年，萊曼 (Lyman) 於氫之紫外線中，發見次系

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3.3)$$

$$n = 2, 3, 4, \dots$$

R 爲勒德堡常數

又1908年，巴現 (Paschen) 於氫之紅外線中亦發見下系

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3.4)$$

$$n = 4, 5, 6,$$

R 爲勒德堡常數

(3.3)及(3.4)所表之系，各冠以發見之名，曰萊曼系及巴現系，表(3.2)及表(3.3)爲此二系之計算值及實測值，由此且可知(3.3)及(3.4)所表現之事實，甚爲精確。

Lyman 系列

n	計 算 值		實 測 值
	波數 ($\tilde{\nu}$)	波長 (λ)	波長 (λ)
2	82258.27	1215.68	1216.0
3	97491.28	1025.73	1026.0
4	102822.84	972.55	972.7

第 3.2 表

Paschen 系列

n	計 算 值		實 測 值
	波數 ($\tilde{\nu}$)	波長 (λ)	波長 (λ)
4	5331.56	18751.35	18751.3
5	7799.30	12818.32	12817.6

第 3.3 表

以上三系，又可用次式總括之。

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3.5)$$

即 $m=1$ $n=2, 3, 4, \dots$ 時爲萊曼系
 $m=2$ $n=3, 4, 5, \dots$ 時爲巴路麥系
 $m=3$ $n=4, 5, 6, \dots$ 時爲巴現系

由(3.5)可以類推 $m=4, m=5, \dots$ 場合之系，亦應成立，果如

所料，布拉肯特 (Brackett) 於 1922 年自氫光譜中發見 $m=4$ 場合之系，即

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3.6)$$

$$n = 5, 6, 7,$$

R 爲勒德堡常數

此系名曰布拉肯特系

且蓬德 (Pfund) 又於 1944 年*，發見 $m=5$ 場合所表示之系，

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$n = 6, 7, \dots\dots\dots$$

於(3.5)式中， $\frac{R}{m^2}$ 爲 $n = \infty$ 時之波數，故名此項曰極限項， $\frac{R}{n^2}$ 爲與 n 共同變化之項，故曰變項，決定變項值之 n 名曰項序數。

§ 3 電弧光譜與電花光譜

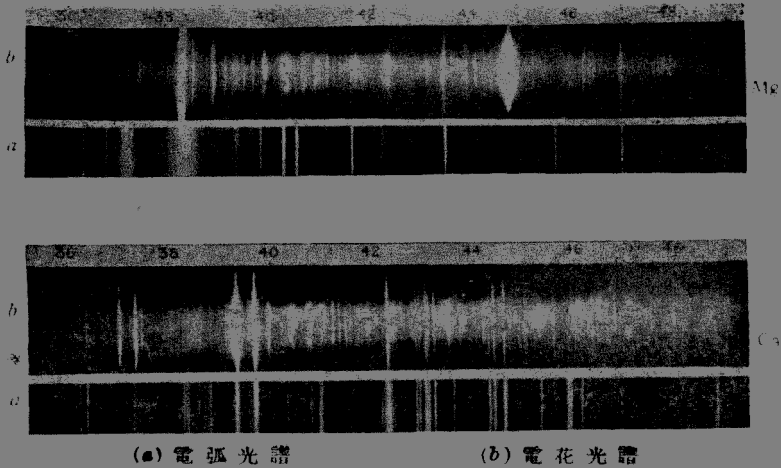
當研究光譜系時，必須先知其光譜之發生方法，金屬元素之光譜多由電弧而生，或由感應圈所得之容電放電 (Condensed discharge) 而生，且由此二法所生之光譜不同，前者名曰電弧光譜，後者曰電花光譜。圖 3.2 表示鎂及鈣之二種光譜， a 爲電弧光譜， b 爲電花光譜。

多數氣體之線光譜亦有此二種分類，但在氣體之場合，若不置容電器於感應圈內時，則發生與電弧光譜相當之光譜 (亦與金屬之場合同樣稱爲電弧光譜)，若置入容電器而放電時，則生電花光譜。

氦之電花光譜

由萊曼福勒 (Fowler) 之研究，發見與氫元素之光譜系酷似之氦電花光譜系，且可用下式表示之。

* 現今實驗所已知者在布拉肯特系中爲 4.05μ , 2.65μ 之線，在蓬德系中爲 7.40μ 之線。



(a) 電弧光譜

(b) 電花光譜

圖 3. 2

$$\tilde{\nu} = 4R_{He} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, \dots$$

$$\tilde{\nu} = 4R_{He} \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 4, 5, \dots$$

$$\tilde{\nu} = 4R_{He} \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 5, 6, \dots$$

R_{He} 雖為勒德堡常數，但在此場合與氫場合之值稍異， R_{He} 等於 $109722.144 (\text{厘米})^{-1}$ (關於此種差異之解釋請參看波爾之原子模型章)。

§ 4 勒德堡·里茲 (Rydberg-Ritz) 之結合定律

氫之明線光譜可用下式表示。

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3.7)$$

此為 § 2 所述，由此式得知波數 $\tilde{\nu}$ 為 $\frac{R}{m^2}$ 與 $\frac{R}{n^2}$ 之差，就某定系 (例如巴路麥系中 $m=1$ 之場合) 而論， $\frac{R}{m^2}$ 為一定值，僅 $\frac{R}{n^2}$ 稍有變

化，此關係對後節所述之一般元素之線光譜，亦得成立，在分光學上為最基本之定律，此定律冠以發見者之名，曰勒德堡·里茲之結合定律。

勒德堡·里茲之結合定律 光譜之頻率 ν ，可用二正量 T_1, T_2 之差表示之，即

$$\nu = T_2 - T_1 \quad (3.8)$$

但 $T_2 > T_1$

T_1, T_2 名曰光譜項，若用波數 $\tilde{\nu}$ 以代頻率 ν ，則於(3.8)之右邊之 T_1, T_2 ，以 $c = 3 \times 10^{10}$ 除之，即得。

此結合定律不僅在分光學上為整理各種實驗事實之指針，且為波爾理論基礎之一重要定律。

§ 5 普通元素之光譜系

氫以外之元素之明線光譜，通常甚為複雜，不能如在氫之場合，可用一系表示之簡單，但以勒德堡·里茲之結合定律作為指針，已發見多數元素之光譜系，使分光學能於物理學中，發展成一部門，不過時至今日，週期表前半羣元素之線光譜系，雖非常明白，但對後半羣元素之線光譜系，未知之事項甚多。

今僅就週期表屬於第一羣之鹼金屬，及屬於第二羣之鹼土金屬，略述線光譜系之大概。

圖 3.3, 圖 3.4, 及圖 3.5, 分別表示，鋰 (Li) 銻 (Cs) 及鋇 (Ba) 之電弧光

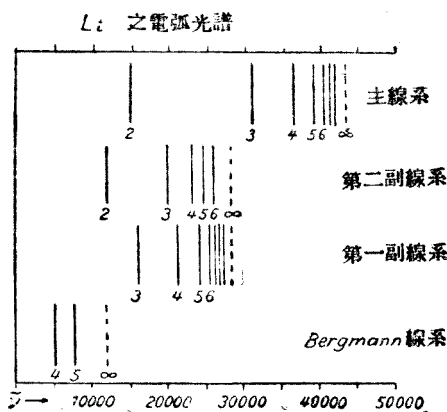
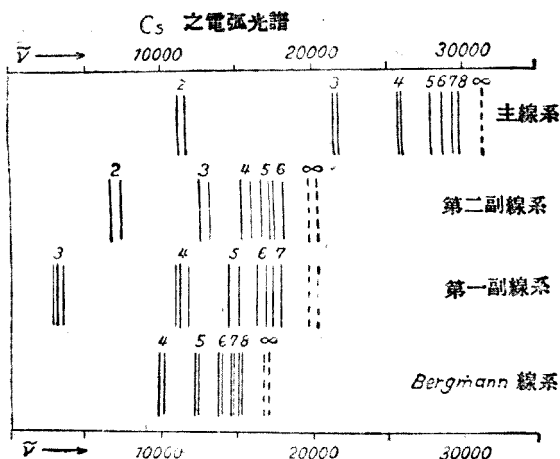
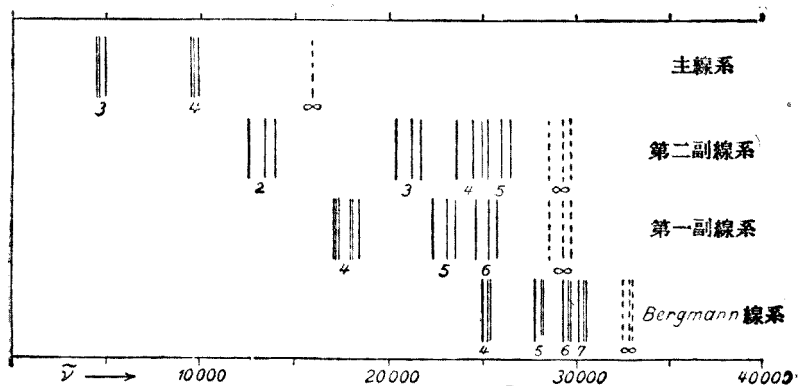


圖 3.3



譜，圖 3. 3 爲以一條線作成系*，圖 3. 4 二條線爲一組（其中亦有二條以上者）作成，圖 3. 5 以三條線爲一組（其中亦含有三條以上者）作

Ba 之電弧光譜



* 實際鐮線亦二條成一組，但其差非常之小，故作爲一條。

成，此種以一條線，二條線，三條線作成系之線，各名曰一重線（又曰單線），二重線（又曰雙線），三重線。

(1) 一重線

於圖 3.3 所示鋰之一重線之中，勒德堡將稱爲主線系，第一副線系，第二副線系之波數，各用下式表示之。

$$\left. \begin{aligned} \text{主線系 } P(n) &= 43487.7 - \frac{109721.6}{(n+0.9596)^2} \quad n=1, 2, 3, \dots \\ \text{第二副線系 } S(n) &= 28601.1 - \frac{109721.6}{(n+0.5951)^2} \quad n=2, 3, 4, \dots \\ \text{第一副線系 } D(n) &= 28598.5 - \frac{109721.6}{(n+0.9974)^2} \quad n=2, 3, 4, \dots \end{aligned} \right\} (3.9)$$

此處 $P(n)$, $S(n)$, $D(n)$, 表示波數。

由此公式，可以說明下述事實，

(i) 第二副線系之極限項 ($n=\infty$) 28601.1 與第一副線系之極限項 ($n=\infty$) 28598.5 約略相等，即

$$S(\infty) = D(\infty)$$

(ii) 主線系之極限項 43487.7 與 $n=1$ 場合之第二副線系之變項之值 $\frac{109721.6}{(1+0.5951)^2} = 43123.7$ 約略相等。

(iii) 第二副線系之極限項 28601.1 與主線系之變項在 $n=1$ 時之值 $\frac{109721.6}{(1+0.9596)^2} = 28573.1$ 約略相等。

今設 $P=0.9596$, $S=0.5951$, $D=0.9974$, $R=109721.6$ 則 (ii) (iii) 之關係可表示如次：

$$P(\infty) = \frac{R}{(1+S)^2}$$

$$S(\infty) = \frac{R}{(1+P)^2}$$

將上述關係代入 (3.9) 式，則得。

$$\left. \begin{aligned} \text{主 線 系 } P(n) &= \frac{R}{(1+S)^2} - \frac{R}{(n+P)^2} \\ \text{第二副線系 } S(n) &= \frac{R}{(1+P)^2} - \frac{R}{(n+S)^2} \\ \text{第一副線系 } D(n) &= \frac{R}{(1+P)^2} - \frac{R}{(n+D)^2} \end{aligned} \right\} (3.10)$$

由 (3.10) 得

$$P(\infty) - S(\infty) = P(1)$$

此種關係稱爲盧草·舒斯忒 (Runge-Sauster) 之定則，換言之：主線系之極限項與第二副線系及第一副線系之共通極限項之差，等於主線系中第一線之波數。

此外當勒德堡發見 (3.9) 式時次述之柏格曼 (Bergmann)，線系尙屬未知，對此柏格曼系同樣亦有盧草之定則。

盧草之定則，第二副系及第一副線系之共通極限項與柏格曼線系之極限項之差，等於第一副線系中第一線 (勒德堡之表示法爲 $n=2$) 之波數，即若以 $F(n)$ 表示柏格曼線系之波數，則得

$$D(\infty) - F(\infty) = D(2) \quad (3.11)$$

圖 3.3 中鋰 (Li) 之四個光譜系，可用 (3.10) 及 (3.11) 表示之。

(3.10) 及 (3.11) 二式中之常數分母，若不用上值，而儘量取其最小值，則得 (3.12)，在此等式中，用小寫 p, s, d, f ，以代 P, S, D, F 。

$$\left. \begin{aligned} \text{主 線 系 } \tilde{\nu} &= \frac{R}{(1+s)^2} - \frac{R}{(n+p)^2} & n=2, 3, 4, \dots \\ \text{第二副線系 } \tilde{\nu} &= \frac{R}{(2+p)^2} - \frac{R}{(n+s)^2} & n=2, 3, 4, \dots \\ \text{第一副線系 } \tilde{\nu} &= \frac{R}{(2+p)^2} - \frac{R}{(n+d)^2} & n=3, 4, 5, \dots \\ \text{柏格曼線系 } \tilde{\nu} &= \frac{R}{(3+d)^2} - \frac{R}{(n+f)^2} & n=4, 5, 6, \dots \end{aligned} \right\} (3.12)$$

但 R 爲勒德堡常數*。

* 此場合之勒德堡常數與氫場合者稍異請參照波爾之原子模型之章。

在鐮之場合，勒德堡·里茲之結合定律亦得成立，自不待言，即於主線系中第一線，亦即 $n=2$ 之場合，取(3.12)之第一式 $\tilde{\nu} = \frac{R}{(1+s)^2} - \frac{R}{(2+p)^2}$ 。若令 $T_2 = \frac{CR}{(1+s)^2}$ ， $T_1 = \frac{CR}{(2+p)^2}$ ，則得 $\nu = T_2 - T_1$ 。對其他系，亦得同樣證明，故不贅述。

巴現用記號 np 表示 $\frac{R}{(n+p)^2}$ ，故(3.12)得有如次之簡單形式，現今大多採用此種記號。

$$\left. \begin{array}{lll} \text{主線系} & \tilde{\nu} = 1s - np & n = 2, 3, 4, \dots \\ \text{第二副線系} & \tilde{\nu} = 2p - ns & n = 2, 3, 4, \dots \\ \text{第一副線系} & \tilde{\nu} = 2p - nd & n = 3, 4, 5, \dots \\ \text{柏格曼線系} & \tilde{\nu} = 3d - nf & n = 4, 5, 6, \dots \end{array} \right\} (3.13)$$

ns, np, nd, nf 等為已知時，將各項組合之，由(3.13)式，可得光譜線之波數，此處之 ns, np, nd, nf 為勒德堡·里茲關係式之諸項，各依次名曰 s 項， p 項， d 項及 f 項。

(2) 二重線

圖 3.4 為鐮 (Cs) 之線光譜，每二條線(或二條以上)成爲一組，在主線系之場合， n 以 2, 3, 4, ……之次序，逐漸增大時，則二條線間之距離，亦即波數之差，逐漸減少，因此於極限波數之處，成爲一條線，但在第二副線系之場合， n 雖漸次增加，然二條線間之距離(波數差)仍爲一定(第一副線系及柏格曼線系之情形從略)，此等事實，可由次之假定，加以適當之說明，即二重線之光譜之各項，爲次式所組成。

$$\left. \begin{array}{lll} \text{一個 } s \text{ 項} & ns. & n = 1, 2, 3, \dots \\ \text{二個 } p \text{ 項} & np_1, np_2. & n = 2, 3, 4, \dots \\ \text{二個 } d \text{ 項} & nd_1, nd_2. & n = 3, 4, 5, \dots \\ \text{二個 } f \text{ 項} & nf_1, nf_2. & n = 4, 5, 6, \dots \end{array} \right\} (3.14)$$

但 $p_2 > p_1, d_2 > d_1, f_2 > f_1$ ，且其差爲極小，故鐮之光譜可表示如次：

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{主 線 系} \left\{ \begin{array}{l}
 \text{(弱)} \quad \bar{\nu} = 1s - np_2 \\
 \text{(強)} \quad \bar{\nu} = 1s - np_1
 \end{array} \right. \quad n = 2, 3, 4, \dots \dots \\
 \text{第一副線系} \left\{ \begin{array}{l}
 \text{(最弱)} \quad \bar{\nu} = 2p_1 - nd_2 \\
 \text{(強)} \quad \bar{\nu} = 2p_1 - nd_1 \\
 \text{(弱)} \quad \bar{\nu} = 2p_1 - nd_2
 \end{array} \right. \quad n = 3, 4, 5, \dots \dots \\
 \text{第二副線系} \left\{ \begin{array}{l}
 \text{(強)} \quad \bar{\nu} = 2p_1 - ns \\
 \text{(弱)} \quad \bar{\nu} = 2p_2 - ns
 \end{array} \right. \quad n = 2, 3, 4, \dots \dots \\
 \text{柏格曼線系} \left\{ \begin{array}{l}
 \text{(最弱)} \quad \bar{\nu} = 3d_1 - nf_2 \\
 \text{(強)} \quad \bar{\nu} = 3d_1 - nf_1 \\
 \text{(弱)} \quad \bar{\nu} = 3d_2 - nf_2
 \end{array} \right. \quad n = 4, 5, 6, \dots \dots
 \end{array} \right\} \quad (3.15)$$

上列各式皆為 s, p, d, f 所組合而成，但在第一副系中 $2p_2 - nd_1$ 之組合欠缺，其欠缺之理由，容待於第八章中敘述。

(3) 三重系

圖 (3.5) 表示鋇 (Ba) 之光譜，各線以三條為一組，此等線若假定係下列諸項所組合而成，則極易說明。

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{一個 } s \text{ 項} \quad ns \quad n = 1, 2, 3, \dots \dots \\
 \text{三個 } p \text{ 項} \quad np_1 np_2 np_3 \quad n = 2, 3, 4, \dots \dots \\
 \text{三個 } d \text{ 項} \quad nd_1 nd_2 nd_3 \quad n = 3, 4, 5, \dots \dots \\
 \text{三個 } f \text{ 項} \quad nf_1 nf_2 nf_3 \quad n = 4, 5, 6, \dots \dots
 \end{array} \right\} \quad (3.16)$$

但 $p_3 > p_2 > p_1, d_3 > d_2 > d_1, f_3 > f_2 > f_1$

一重線中，其光譜之 s, p, d, f 四項各有唯一值，二重線中僅 s 項有唯一值， p, d, f 三項各有二相差極微之值， $p_1, p_2, d_1, d_2, f_1, f_2$ ，三重線中， s 項亦祇有唯一值， p, d, f 三項則各有三相差極微之值，如 p_1, p_2, p_3 等，由此事實，吾人論及光譜線時，與其謂照相乾板上所現者為二重線或三重線，毋寧謂 s, p, d, f 四項，所有之值，各有若干個，即以項之若干個值表示光譜之特徵，似較自然，故在今日多用光譜線之一重項或二重項以代一重線或二重線。即

在一重線時 s, p, d, f 皆為一重項

在二重線時 s 爲一重項 p, d, f , 爲二重項
 在三重線時 s 爲一重項 p, d, f , 爲三重項

(4) 多重項

由上述之一重線, 二重線, 三重線能說明多數光譜線系於是一切元素光譜線系皆可用同樣方法解釋, 1919 年巴現發見氦之光譜中, 有 4 個 s 項, 10 個 p 項, 12 個 d 項, 嗣後 1922 年, 卡塔蘭 (Catalan) 蓋斯勒等在實驗方面, 及索麥費特, 蘭德 (Landé) 等在理論方面之努力, 遂得完成關於多重項之理論。

在多重項之研究, 未開始以前, 光譜項專用巴現記號法及福勒記號法以表示之, 自多重項發見後, 此等記號不便之處甚多, 故又有蘭德記號法及羅素·桑得 (Russel-Saunders) 記號法之提出, 現今採用者多爲羅素·桑得記號法。

表 3.4 爲彙集四種記號法之結果

	Paschen	Fowler	Landé	Russel-Saunders
一重項	nS nP nD nF	nS nP nD nF	n^1_{10} n^1_{21} n^1_{32} n^1_{43}	n^1S_0 n^1P_1 n^1D_2 n^1F_3
二重項	ns $n p_1 \quad n p_2$ $nd_1 \quad nd_2$ $nf_1 \quad nf_2$	$n\sigma$ $n\pi_1 \quad n\pi_2$ $n\delta_1 \quad n\delta_2$ $n\varphi_1 \quad n\varphi^2$	n^2_{11} $n^2_{22} \quad n^2_{21}$ $n^2_{33} \quad n^2_{32}$ $n^2_{44} \quad n^2_{43}$	$n^2S_{1/2}$ $n^2P_{3/2} \quad n^2P_{1/2}$ $n^2D_{5/2} \quad n^2D_{3/2}$ $n^2F_{7/2} \quad n^2F_{5/2}$
三重項	ns $np_1 \quad np_2 \quad np_3$ $nd_1 \quad nd_2 \quad nd_3$ $nf_1 \quad nf_2 \quad nf_3$	ns $n p_1 \quad n p_2 \quad n p_3$ $nd_1 \quad nd_2 \quad nd_3$ $nf_1 \quad nf_2 \quad nf_3$	n^3_{11} $n^3_{22} \quad n^3_{21} \quad n^3_{20}$ $n^3_{33} \quad n^3_{32} \quad n^3_{31}$ $n^3_{44} \quad n^3_{43} \quad n^3_{42}$	n^3S_1 $n^3P_2 \quad n^3P_1 \quad n^3P_0$ $n^3D_3 \quad n^3D_2 \quad n^3D_1$ $n^3F_4 \quad n^3F_3 \quad n^3F_2$

第 3.4 表

如上表所示巴現及福勒用 S, P, D, F 表示一重項, 巴現用 s, p_1, p_2, \dots 表示二重項, 但福勒用, $\sigma_1, \pi_1, \pi_2, \dots$ 以表示之, 至表示三重線

之記號，則二者相同，蘭德之記號中 n 之右上之指數表示其多重性，右下之第一指數依其 1, 2, 3, 4, 之次序，而表示 s, p, d, f 四項，右下之第二指數，表示所謂內量子數(參照第八章)之值，故 n^3_{43} 之意義為內量子數為 3 之三重性之 f 項。

羅素·桑得之記號，仍用 S, P, D, F 表示光譜之四項，但其左上之指數表示項之多重性，其右下之指數表示內量子數之值，例如 n^3D_2 表示內量子數為 2 之三重性之 D 項。

在二重項中蘭德之內量子數較羅素·桑得之內量子數大 $\frac{1}{2}$ ，因蘭德之內量子數為舊值，現今對二重項四重項等偶數多重項皆採用較蘭德之內量子數小 $\frac{1}{2}$ 之值，羅素·桑得之記號乃為採用此種新值之結果。

試以鈉之光譜為例，而用羅素·桑得之記號表示如次，鈉之光譜為二重線，其二主線系中之第一線(即 $n=2$ 時)用巴現記號表示，則為 $\nu = 1s - np^*$ ，用羅素·桑得之記號，則為 $\nu = 1^2S_{\frac{1}{2}} - 2^2P_{\frac{1}{2}}$ ，但因 $1^2S_{\frac{1}{2}} = 41,499$ ， $2^2P_{\frac{1}{2}} = 24,493$ ，故 $\nu = 1^2S_{\frac{1}{2}} - 2^2P_{\frac{1}{2}}$ 所表示線之波數為 $41,499 - 24,493 = 16,956$ ，若用波長表示，則為 $\lambda = 5896 \text{ \AA}$ 。

§ 6 帶光譜

前述用鑑別能力小之分光計，則見如帶狀，用鑑別能力大之分光計則見為多數線之集合，此種光譜，名曰帶光譜。

圖 3.6 之 a, b 為 NO 之明帶光譜 (a) 為用鑑別能力小之分光計



NO 之明帶光譜

a 圖中箭道部分之精細構造

圖 3.6

* 此線稱為 D_1 線。

所攝之相片，(b)爲用鑑別能力大之分光計，將(a)之箭道部分攝出之照片*。

自理論及實驗之立場而言，帶光譜可分爲三種，(1)出現於赤外線領域者，(2)出現於近赤外線領域者，(3)出現於可視光線與紫外線間之領域者。

(1) 遠赤外線領域 ($20\mu - 150\mu$)

關於遠赤外線領域之帶光譜，1925年，捷尼(Czerny)曾就鹵化(Halogen's)氫之吸收光譜，加以研究之結果，其波數可用下列之簡單式表示之。

$$\text{HF} \quad \tilde{\nu} = 41.086m - 0.011879m^3$$

$$m = 2, 4, 5.$$

$$\text{HCl} \quad \tilde{\nu} = 20.8411m - 0.001814m^3$$

$$m = 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11.$$

$$\text{HBr} \quad \tilde{\nu} = 16.7092m - 0.001457m^3$$

$$m = 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14.$$

$$\text{HI} \quad \tilde{\nu} = 12.840m - 0.000820m^3$$

$$m = 6, 7, 8, 9.$$

上式中 m^3 之係數皆爲極小，可以略去，故用波數表示時，以說明光譜線間之距離相等之分佈狀態。

3.7 之 (a) 表示 HCl 之帶光譜，實驗所已發現者用實線表示之。

在 HCl 中， $m = 1$ 時，其波長極長，約爲 480μ ，亦即 0.48 毫米。

(2) 近赤外線領域

HCl 之蒸氣在 34μ 附近，亦有吸收光譜。

* 圖 3.6 之 (b) 之光譜冠以帶光譜之名，似不適當，故現今多視其發生之方法，而分爲原子光譜與分子光譜之二類，以代由外表上分爲線光譜及帶光譜之分類，關於原子光譜及分子光譜之性質，由波爾之原子構造出發較易了解，故暫時仍用帶光譜之名。

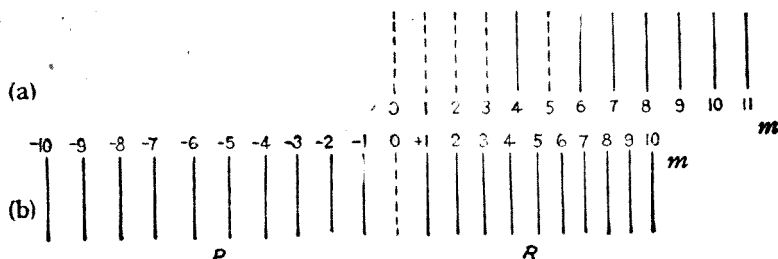


圖 3. 7

由伊麥斯(Imes 1919年)及科爾俾(Colby 1923年)等研究之結果,此帶光譜有如圖 3. 8 之構造,所有光譜線皆自中心向右左作正規之分佈,其波數之表示如次。

$$\bar{\nu} = 28.8620 + 20.5379m - 0.30318m^2 - 0.01814m^3$$

若令 $m = 1, 2, 3, \dots$ 則得自中心主波數大之方向之線羣, 令 $m = -1, -2, -3, \dots$ 則得相反方向之線羣, m 為正整數之方向線羣名曰 R 支部, m 為負整數之方向線羣名曰 P 支部, 圖 3. 7 之 (b) 表示 HCl 之近赤外線領域。

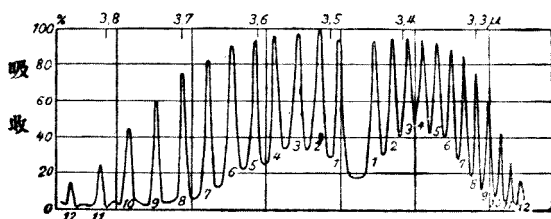


圖 3. 8

(3) 可視光線・紫外線領域

圖 3. 6 為此種領域之帶光譜之照片,由 (a) 可知帶光譜多以密集線羣之姿態而出現,此種帶光譜之集合名曰帶系,在一帶光譜中,線常積集於一方之邊緣,此種端名曰帶頭(Bandhead)或曰帶端(Band edge),帶光譜之帶頭,有在赤方,亦有在紫方者。

在此領域之帶光譜，由德倫却爾斯 (Deslandres) (1889) 及華林蓋 (Heurlinger 1918) 等之研究，發見多數乃由下列三種而成。

$$\tilde{\nu} = A + 2Bm + Cm^2 \quad (R \text{ 支部或正支部})$$

$$\tilde{\nu} = A - 2Bm + Cm^2 \quad (P \text{ 支部或負支部})$$

$$\tilde{\nu} = A + Cm^2 \quad (Q \text{ 支部或零支部})$$

(A, B, C , 為隨物質或帶光譜之種類而變之常數)

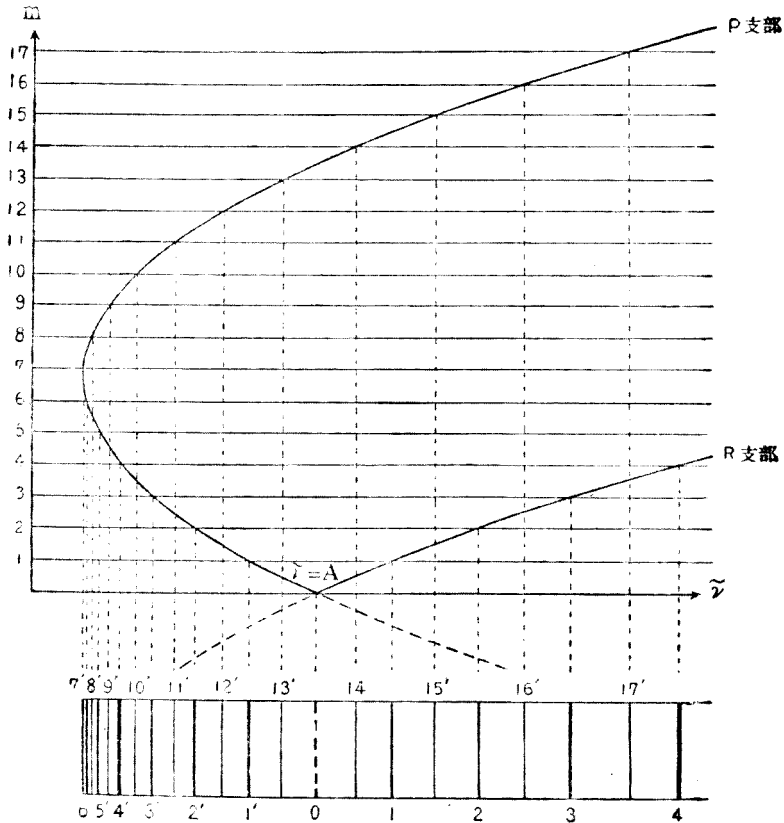


圖 3. 9

今取 ν 爲橫軸， m 爲縱軸時，則上之三式皆爲拋物線，此拋物線與 m 之相交點爲整數時，則其值爲帶光譜之波數 ν ，此帶光譜之三種各名曰 R 支部， P 支部， Q 支部，或曰正支部，負支部，零支部。

圖 3.9 表示 R 支部及 P 支部之拋物線，以及此等曲線實際呈現於照相乾板上之關係，右側之圖爲呈現於照相乾板上之帶光譜。

§ 7 塞曼 (Zeeman) 效應

將發光體置於強磁場內時，則磁場作用於發光體，使其光譜發生變化，此種現象乃於 1896 年，由塞曼所發見，故名曰塞曼效應。

塞曼效應如圖 3.10 所示，分爲與磁場方向垂直觀測者，及與磁場方向平行觀測者之二類（在圖中 OE 爲磁場之方向），前者名曰橫塞曼效應，後者名曰縱塞曼效應（以後單稱橫效應及縱效應）。

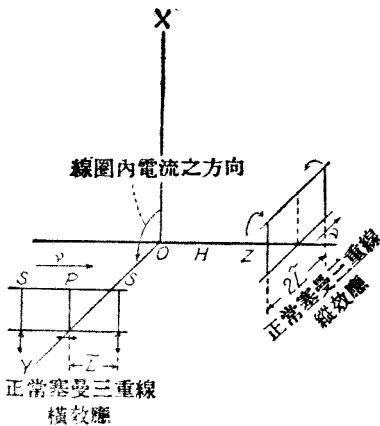


圖 3.10

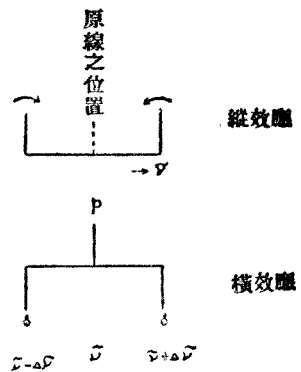


圖 3.11

塞曼效应在有最簡單構造之氫光譜線中，其巴路麥系之 H, H, \dots 由橫效應將原有波數 ν 之線，分爲 $\nu + \Delta\nu$ ， ν ， $\nu - \Delta\nu$ ，此三條線，皆爲平面偏極化光，其偏極面，在 ν 線爲與磁場之磁力線垂

直。在 $\nu + \Delta\nu$, $\nu - \Delta\nu$ 二線則與磁場之磁力線*平行。故 ν 線名曰 P 線，而 $\nu + \Delta\nu$ 及 $\nu - \Delta\nu$ 二線名曰 S 線。

在縱效應之場合，則成爲與原線之左右對稱之 $\nu + \Delta\nu$, $\nu - \Delta\nu$ ，此二線皆爲圓偏極化光，其迴轉之方向乃如圖 3. 11 所示**。

在橫效應及縱效應中分線之位移 $\Delta\nu$ 皆互相等，其值爲

$$\Delta\nu = 4.7 \times 10^{-5} H$$

H 爲磁場之強度，用 C. G. S. 單位即高斯 (Gauss) 以表其值，光譜線之橫效應有三條，分線在縱效應有二條分線，且其分線之位移皆爲

$10^{-5} H$ ，如上所述之偏極化光所成立之塞曼效應，名曰正常塞曼

效應。

此種正常塞曼效應，因羅倫茲之電子論而得有完全的理論的闡明，由彼之理論，分線之位移 $\Delta\nu$ 可用下式表示。

$$\Delta\nu = \frac{e}{m_0} \frac{H}{4\pi c}$$

但 e 爲電子之電荷， m_0 爲電子靜止時之質量， H 爲磁場之強度， c 爲光在真空中之速度，由此式之 $\frac{e}{m_0} H$ ， c 之值所計算之 $\Delta\nu$ 與實驗之結果完全一致。

迄今所述者乃爲氫光譜之塞曼效應，其次，試述二重線及三重線之塞曼效應，圖 3. 12 之 b 爲鈉之二重線，而 c, d, e, 爲鋅之三重線之塞曼效應之照片，皆爲橫效應，由此觀之，原有一條線在 b 圖則分成四條或六條，在 c, d, e 則分成三條六條，或九條，此與正常塞曼效應，大不相同，故名此種效應曰異常塞曼效應。

* 將光當作電磁波時，則平面偏極之偏極化光面與光之電氣向量之振動面，互相垂直，故若以光之電氣向量之振動面表示上述事實，則電氣向量於 p 線爲與磁力線平行振動，而於 s 線爲與磁力線垂直振動。

** 二條分線之中，波長小者即波數多者之光譜線，其圓偏極化光之迴轉方向，與使電流入電磁石之感應圈而作成磁場之正方向相同。

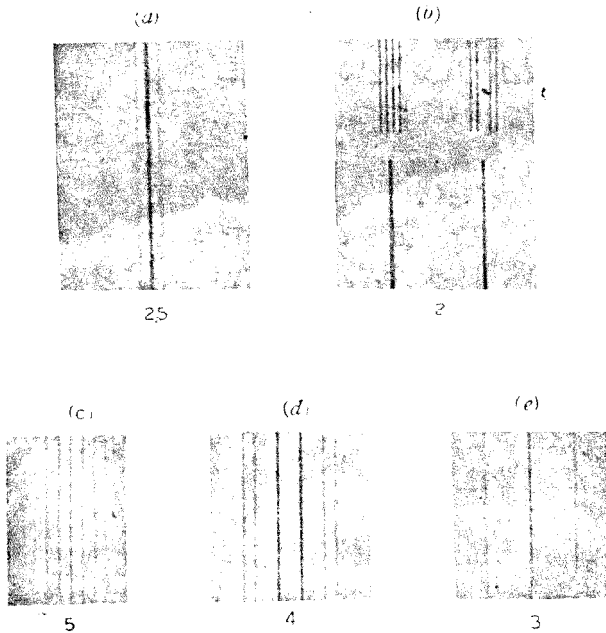


圖 3. 12

(a) 磁場強度為 3900 高斯時對於氫之 $H\alpha$ 線之橫效應

(b) 鈉之二重線

D_2 (波長 5890.19 Å $2^2P_{3/2} - 1^2S_{1/2}$ 之線) 左

D_1 (波長 5895.16 Å $2^2P_{1/2} - 1^2S_{1/2}$ 之線) 右

下圖為磁場未作用場合之 D_2 線及 D_1 線

上圖為由磁場所得之橫效應

(c) (d) (e) 鋅之三重線 4080.38 Å ($2^3P_0 - 2^3P_1$),

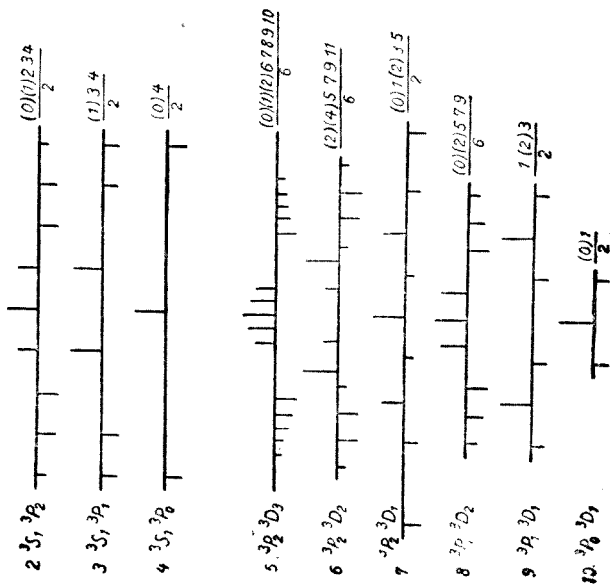
4727.31 Å ($2^3P_1 - 2^3S_1$), 4810.71 ($2^3P_2 - 2^3S_1$) 之橫效應。

關於異常塞曼效應之普累斯吞 (Preston) 及盧革之二種定則，述之如次：

(1) 普累斯吞定則 光譜線之塞曼效應之型，依其所結合光譜項三種類 (即 S, P, D, F) 而定，與項序數 (即 $1S, 3S, \dots, nS$) 之 n 無關。



三重線



二重線

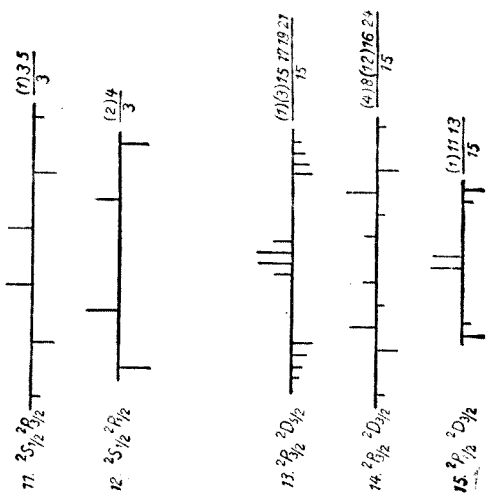


圖 3. 13

(2) 盧革定則 若用波數表示自原線至各分線之變位，則其值等於在正常塞曼效應場合者之有理數倍。

圖 3. 3 乃由普累斯吞定則及盧革定則表示二重線及三重線之異常塞曼效應，一重線為正常塞曼效應，圖中 ${}^2S_{1/2}$, ${}^2P_{1/2}$, ${}^2S_{3/2}$, ${}^2P_{3/2}$ 表示為主線系之二重線， 3S_1 , 3P_0 , 3S_1 , 3P_1 , 3S_1 , 3P_2 表示主線系之三重線，試與圖 3. 12 之 b, c, d, e 比較觀之，則其意義更易明瞭，圖中右側之 $\frac{(2).4}{3}$, $\frac{(1).3.5}{3}$ 等記號為以正常塞曼效應之位移為單位，而表示各異常塞曼效應之分線至原線之位移，屬於 p 線者用記號 () 以示與屬於 s 線者之區別。

例如就圖 3. 13 之 (1) 而說明，左側之 ${}^2S_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$ 為主線系之二重線，圖中有 p 線二條， s 線四條，左側之 $\frac{(1).3.5}{3}$ 為以原線為中心，於 $-\frac{5}{3}\Delta\nu$, $-\frac{3}{3}\Delta\nu$, $-\frac{1}{3}\Delta\nu$, $+\frac{1}{3}\Delta\nu$, $+\frac{3}{3}\Delta\nu$, $+\frac{5}{3}\Delta\nu$ ($\Delta\nu = 4.7 \times 10^{-5}H$) 等處，各有由異常塞曼效應所生之分線，且 $-\frac{1}{3}\Delta\nu$ 及 $+\frac{1}{3}\Delta\nu$ 為 p 線，其餘四線為 s 線，再舉一個例，試就圖 3. 13 之 (2) 而言，左側之 3S_1 , 3P_2 為主線系之三重線，圖中有三條 p 線，六條 s 線，右側之 $\frac{(0), (1), 2, 3, 4}{2}$ 為以原線為中心於 $-\frac{4}{2}\Delta\nu$, $-\frac{3}{2}\Delta\nu$, $-\frac{2}{2}\Delta\nu$, $-\frac{1}{2}\Delta\nu$, 0 , $+\frac{1}{2}\Delta\nu$, $+\frac{2}{2}\Delta\nu$, $+\frac{3}{2}\Delta\nu$, $+\frac{4}{2}\Delta\nu$ 等九處，有由異常塞曼效應所生之分線，且 $-\frac{1}{2}\Delta\nu$, 0 , $+\frac{1}{2}\Delta\nu$ 之三條為 p 線，其餘六線皆為 s 線。

在圖 3. 13 之 (1) 及 (2) 中，僅以 ${}^2S_{1/2}$, ${}^2P_{1/2}$, ${}^2S_{3/2}$, ${}^2P_{3/2}$ 表示主線系之二重線，對此二重線之變項，則毫未觸及，此種事實，乃基於普累斯吞規則所得之結果，故利用塞曼效應，又可以發見未知之光譜系*。

* 若有不能判別線系之光譜線時，即由塞曼效應所產生之結果，可以決定其屬於何線系。

正常塞曼效應既由羅倫茲電子論，予以簡易之說明，但異常塞曼效應與羅倫茲理論矛盾之處甚多，量子論發見以後，始得有圓滿之解釋。(參看第八章)

§ 8 斯塔克 (Stark) 效應

塞曼發見光譜線受磁場之影響而分解成數線後，吾人可以類推光譜線亦將受電場之影響而分解成數線，但強電場不如強磁場之易作，故在實驗上，頗有困難，遂於 1913 年經斯塔克之努力，始得有與塞曼效應相似之結果，即將發光體置於強電場內，則所發之光譜線受電場之影響分解成數線，此種現象名曰斯塔克效應。

斯塔克效應亦與塞曼效應同樣，分為橫效應(即與電場垂直方向之效應)及縱效應(即與電場平行方向之效應)之二類。

斯塔克用圖 3. 14 之裝置，以測定橫效應。

管之全體為一真空放電管，設 A 為陽極，C 為陰極，兩極之間有真空放電發生，陰極 C 有多數小孔，另設一補助極 F 使於 AF 之間，保持適當之電位差。

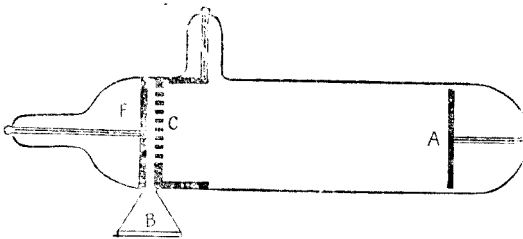


圖 3. 14

由 AC 間之放電，使自 A 向 C 方進行之陽極線，通過 C 之小孔而達於 CF 之間，當陽極線在 FC 電場發光時，則此發光體乃受電場之影響，再將此光通過螢光石或水晶製成之窗 B(能測定紫外線者)，可由攝譜儀以分析之。

圖 3.15 爲測定斯塔克縱效應之裝置，在此場合，於陰極 C 之中央，開一小孔，通過此孔之陽極線入於 FK 之電場，F 爲補助電極，在電場 FK 內陽極線所發之光，通過螢石或水晶製成之窗 B，而用攝譜儀以觀測之，圖 3.16 爲用此種裝置所攝關於氫之照片。

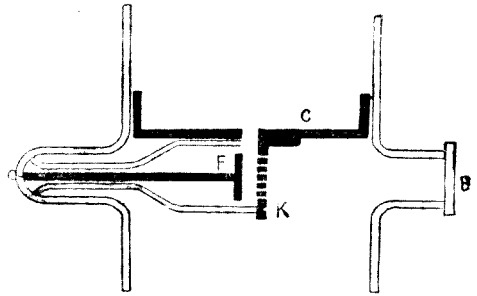
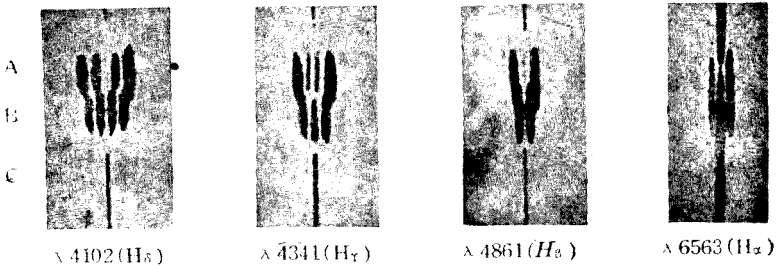


圖 3.15

同時羅蘇多 (Lo Surdo) 亦於 1913 年由彼獨特之方法，不用補助極，而發現斯塔克效應，在真空放電管中，陰極面與陰光之間較其

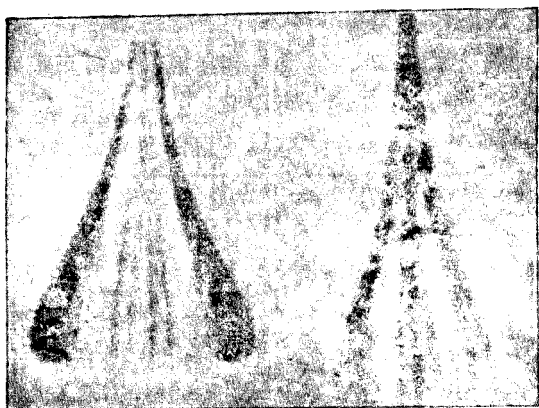


氫之巴路李線之斯塔克效應

- A 平行偏極於電場之光譜線
- B 垂直偏極於電場之光譜線
- C 無電場時之光譜線

圖 3.16

他部分有非常大之電位差，此部份名曰陰極層，陽極線在此陰極層發光時，則可謂在強電場內發光，而出現斯塔克效應，故自此部分所發之極淡光，可用攝譜儀以測定斯塔克效應，圖 3.17 爲用羅蘇多方法所攝之照片。



用羅蘇多方法所得 H_γ 線之斯塔克效應

a 平行偏極於電場之光譜線

b 垂直偏極於電場之光譜線

圖 3. 17

因斯塔克效應之實驗裝置，比較困難，故未能如塞曼效應之對各種元素加以研究，茲就容易實驗之氫之巴路麥線所得之結果列舉如下：

(1) 屬於巴路麥系之各線皆分成數條線，此分線之條數與項序數成正比例，即自 H_α 至 H_β ，自 H_β 至 H_γ 時分線隨項序數之增加而增加。

(2) 在橫效應場合，分線則成平面偏極化光，其一部分垂直偏極於電力線之方向(p 線)，他部分平行偏極於電力線之方向(s 線)。

(3) 分線之位置及其偏極化光之狀態，乃以原線為中心而向左右對稱。

(4) 自原線至各分線之位移皆為最小位移之整數倍，此種位移用波數表示時，則最小位移在任何線中皆為同值。

(5) 最小位移與電場之強度成比例*。

表 3.5 爲斯塔克在 104000 伏特/厘米之電場所得之結果，復由斐斯脫 (Förster) 及木內二氏之實驗，將諸值重加訂正補充，由此表可知最小位移之波數爲 7 釐米⁻¹。

10400 伏特/厘米之電場中巴路麥線之分散

種 類	倍 數	由 原 線 之 位 移		強 度 (觀 測 值)		
		波 長	波 數			
H _α	p 線 {	± 8	23.5 Å	54.4 × 10 ¹⁰	微小	
		± 4	11.5	26.6	1.2	
		± 3	8.8	20.4	1.1	
		± 2	6.2	14.4	1	
	s 線 {	± 6	16.6	39.8	微小	
		± 5	13.5	33.6	微小	
		± 1	2.6	6.0	1	
		0	0	0	2.6	
	H _β	p 線 {	± 12	19.4		1
			± 10	16.4	69.3	11.5
± 8			13.2	55.7	9.1	
± 6			10.0	42.3	4.8	
± 4			6.7		1	
± 2			3.3	69.3	1.2	
0			0	0	1.4	
s 線 {		± 12	19.3	81.7	1	
		± 10	16.4	69.3	1.1	
		± 8	13.2		1.3	
		± 6	9.7	41.0	9.7	
		± 4	6.6	27.9	12.6	
		± 2	3.4	14.4	3.3	
		0	0		1.4	

* 若電場甚強則最小變位與電場強度之平方成比例在此場合(4)不能成立。

種類	倍數	由原線之位移		強度 (觀測值)			
		波長	波數				
H γ	p線	±22	29.4 Å	156 × 10 ¹⁰	1		
		±18	23.9	127	10.8		
		±15	10.9	105	7.2		
		±12	15.9	84.3	2.0		
		±8	10.6	56.3	1		
		±5	6.6	35.0	1.5		
		±2	2.7	14.3	1.6		
	s線	±20	26.3	139	1.1		
		±17	22.8	121	1		
		±13	17.37	91.0	6.1		
		±10	13.3	70.7	4.3		
		±7	9.7	51.3	1.2		
		±2	3.9	20.3	3.6		
		±0	0	0	7.2		
		H δ	p線	±32	37.5	223	1
				±28	33.4	198	7.2
±24	28.6			170	2.8		
±20	24.2			144	1.1		
±16	19.6			116	1.2		
±12	14.4			85.7	1.5		
±8	9.6			57	1.2		
±4	5.2			31	1		
s線	±30		34.8	207	1.1		
	±6		30.4	147	1.3		
	±22		25.8	153	2.4		
	±18		21.2	126	2.0		
	±14		17.2	102	1		
	±10		11.9	70.1	2.1		
	±6		7.4	44	3.2		
	±2		2.4	14.7	1.3		

第 3.5 表

備註 第二所示爲由原線之位移之波數所相當於最小位移之倍數。

將表 3.5 之結果用圖解表示,得如圖 3.18,取橫軸之單位為最小位移之單位,縱軸表示分線之強度,但表示強度之單位為任意,且其

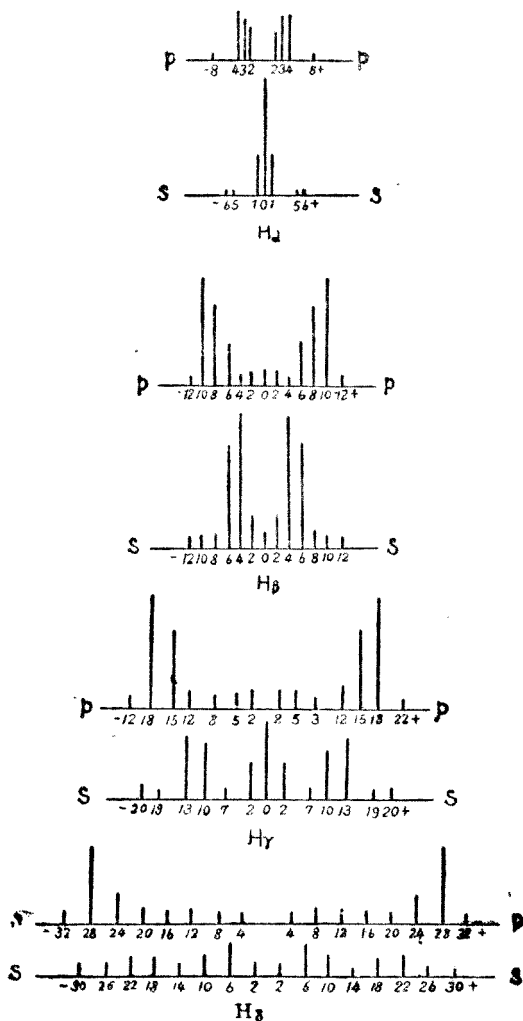


圖 3. 18

在 H_1, H_2, \dots 之單位各不相同，斯塔克效應亦不能用羅倫茲之電子論解釋，其後始由量子論加以滿意之說明。

§ 9 拉曼效應

印度物理學家拉曼(Raman)於1928年就光之散射發表如次之實驗報告。

圖 3.19 表示拉曼之實驗裝置，S 為光源，L 為透鏡，Sp 為攝譜儀，D 為使光散射之物質，在散射物質為液體之場合，則盛於玻璃瓶中，置於 D 處，拉曼乃就自 D 處所散射之光譜線，而加以研究，其結果在散射光譜之中，除原有之光譜外，尚發現含有多數他種光譜。

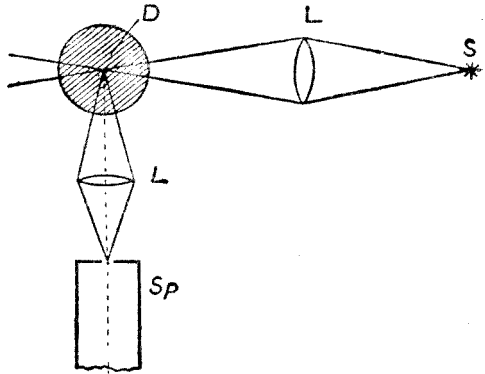


圖 3. 19

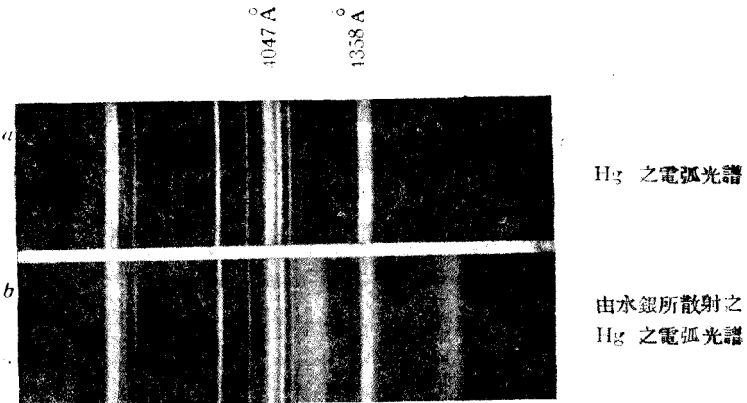


圖 3. 20

圖 3. 20 表示, 以水銀弧燈之光為光源, 以苯 (benzene) 為散射物質時之光譜狀態, a 為未散射時之光譜, b 為散射後之光譜, 在 b 圖之下方用縱線表示者, 為散射後新生之光譜位置。

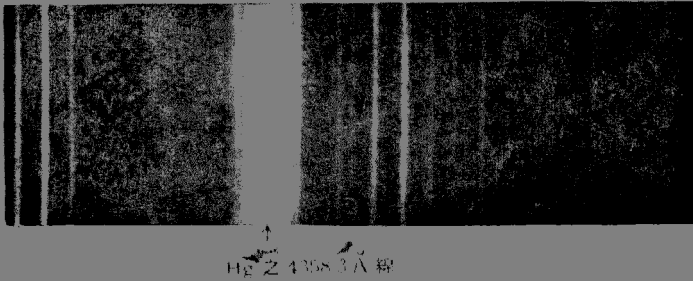


圖 3. 21

圖 3. 21 及表 3. 6 為以一條強有力之水銀光譜線 (4358.3 \AA), 用甲苯 (Toluene) 散射場合所得光譜系之結果, 表中之第一行為新生之光譜線, 第二行為其強度, 第三行為其波數, 第四行為其光譜線為 4358.3 \AA 時之波數, 第五行為新生光譜線與 4358.3 \AA 光譜線之波數差。

此種由散射而得新生光譜線之現象, 名曰拉曼效應, 而此新發生之光譜線, 名曰拉曼線。

就多種液體實驗之結果, 拉曼提出如次之實驗定律:拉曼線及發生拉曼線之光譜線之波數差僅與散射物質之性質有關而與發生拉曼線之光譜線無關。

拉曼最初實驗時, 用苯以作散射物質, 但蘭德斯堡 (Landsberg) 及曼得斯坦姆 (Mandelstam) 用水晶及方解石, 作為散射物質, 亦得同樣之結果, 且此種拉曼現象既於 1923 年, 斯麥加路 (Smekal) 自量子論之立場預言其存在, 多數物理學家皆欲發見此種現象, 最後此無上之榮冠乃落於印度人拉曼之手, 因此理由, 拉曼效應又名曰斯麥加路·拉曼效應。

λ (Å)	強 度 (任意之單位)	$\tilde{\nu}$ (厘米 ⁻¹)	$\tilde{\nu}_0$ (厘米 ⁻¹)	$\Delta\tilde{\nu}$ (厘米 ⁻¹)
4176.1	0	23939	22938	-1001
4213.7	0	23723	22938	- 787
4262.3	0	23455	22938	- 517
4315.6	1	23165	22938	- 227
← { 4339.2	15	23039	—	—
← { 4347.4	30	21935	—	—
← { 4358.3	100	22938	—	—
4399.5	2	22723	22938	215
4424.9	1	22593	21938	345
4448.4	0	22474	22995	521
4459.3	2	22419	21938	519
4479.8	1	22316	22938	622
4501.7	0	22208	22995	787
4512.8	4	22153	22938	785
4547.1	0	21986	22995	1009
4558.0	7	21933	22938	1005
4563.0	1	21909	22938	1029
4591.0	1	21776	22938	1162
4630.8	2	21729	22938	1209
4638.0	1	21555	22938	1383
4648.3	0	21507	22938	1431
4664.0	0	21435	22938	1503
4685.5	2	21336	22938	1602
4994.3	0	20017	22938	2921
5027.3	1	19886	22938	3052

第 3. 6 表

§ 10 光電效應

物質為輻射線(可視光線, X線, γ線等)所撞擊時, 因此作用使電子自物質表面脫出之現象, 名曰光電效應。

此種現象發軔於 1887 年赫茲* (Hertz) 之注意, 奠基於哈爾發

* 實驗的發見電磁波之赫茲。

克斯 (Hallwachs 1888 年) 及雷那德 (Lenard 1889 年) 之研究,迄至 1905 年,復經愛因斯坦加以理論的闡明,始有長足之進展。

從實驗方面可分光電效應之現象為次之四部:

(1) 關於固體及液體外部之光電效應。

輻射線作用於物質時,研究此固體或液體外部(即包圍固體或液體之氣體或真空)所脫出之電子狀態。

(2) 關於固體或液體內部之光電效應。

研究由輻射線而得之自由電子,在固體或液體內之狀態。

(3) 氣體內部之光電效應。

在氣體場合外部不能有光電效應,而其內部光電效應與(2)之意義同樣。

(4) 由頻率較大之輻射線所得之光電效應。

光電效應之狀態,因頻率之不同而互異,若頻率較大,則無區別外部與內部之必要,因此(1)(2)(3)之場合僅為頻率較小時所能發生。

本節僅就其最簡單之場合,即可視光線及紫外線撞擊於固體金屬之場合,而略述其光電效應。

圖 2. 22 表示雷那德之實驗裝置,A 為鉛製之平滑板,且為光所撞擊之電極,B 為與 A 同形之鉛板,且為常與地下聯絡之電極, α, β 為補助電極,點線表示之圓 M 為電磁石,用唧筒將管內成為真空後,因 A 為帶電體,光線通過水晶窗 E 而撞擊於 A,再用連接於 A 之靜電計,以

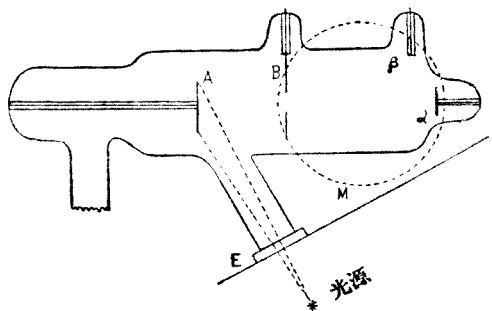


圖 3. 22

測定A之所失電氣量。

雷那德由此實驗之結果，發見若A帶負電時，而光線撞擊於其表面，則有負電自A脫出，若A帶正電時，則雖經光線撞擊，仍毫無損失，且雷那德就A帶負電時，為驗證所脫出之負電，是否即為電子，乃於圖2.22之右側，另設特殊裝置，若自A脫出之質點與陰極線之性質相同，則通過B之中央小孔，必達於其後壁 α 上，將 α 與靜電計聯結，即可知其帶有負電，且因電磁石M作用時，由磁場所生之偏轉角，亦可由補助電極 β 觀測之，由此實驗乃得證明自A脫出之帶電質點，確為陰極射線，亦即電子。

綜合多數學者研究關於金屬外部之光電效應之結果，有如次之性質：

(1) 自金屬表面脫出之電子數，與所撞擊之光強度成比例。

(2) 自金屬表面脫出之電子之最大速度，與所撞擊之光波長有關，而與其強度無關。

(3) 若用比某一定值較長之波長，則電子不能脫出，其一定值又視金屬之種類而異，表3.7為實驗所得之一定值，但因測定方法之不同，而數值稍有出入，故用 \sim 記號，以表示其範圍。

(4) 光撞擊金屬表面時，至遲祇需 3×10^{-9} 秒，即有電子自表面脫出，故自光撞擊表面至電子脫出表面止所需之時間甚為短促。

物質	λ
Li	5.200~5.260°
Na	5.830~5.850
K	6.120~6.000
Fe	2.870~3.150
Ni	2.700~2.930
Zn	3.020~4.010
W	2.300~2.735
Pt	1.850~3.020

第 3.7 表

第四章 放射 性

§ 1 放射性物質

自倫琴發見X射線後，培克累爾 (Becquerel 1896) 假定自螢光體及磷光體或許亦能發生與X射線類似之放射線，而加以各種研究之結果，乃發見鈾化合物不斷發生一種放射線，此種放射線呈現螢光作用及照相作用，且有能使氣體遊離之性質，發見後不久，即名曰培克累爾線，現今多簡稱為放射線。如此物質自身不斷發生放射線，實為物質之新性質，培克累爾之新發見，遂與倫琴之發見，共同釐成物理學上之一大革命。

此種發生放射線之性質，名曰放射性。而發生放射線之物質，名曰放射性物質。

其次，此種鈾化合物之放射性，乃為鈾元素之特殊性質，即放射線由鈾元素自身所發生，並非因受外界物理的及化學的作用之影響而發生。

鈾元素之放射性發見不久，斯密特 (Schmidt 1898) 及居禮夫人 (Mme Curie 1898) 各自獨立發見釷元素，亦與鈾元素同樣有放射性，且居禮夫婦復自含有鈾元素之瀝青礦石 (pitchblende) 中，經精密的化學分析後，見其放射性較純粹之鈾與釷為強，故推知瀝青內必含有其他放射物質，其放射性較鈾或釷更強，經長時間之研究始由數噸瀝青內，提鍊微量之鐳及鐳。得俾勒 (Debierne 1899) 又發見新放射性元素錒 (Ac)，繼此以後，尚有數種放射性元素之發見。

表 4.1 之第一行為現今所已發見之各種放射性元素，第二行為其原子量，第三行為其原子序數。

元	素	原子量	原子序數	放射線	T (半減期)	λ 秒 ⁻¹
鈾	I UI	238.18	92	α	4.5 × 10 ⁹ 年	4.9 × 10 ⁻¹⁸
鈾	X ₁ UX ₁	(234)	90	β	24.5 日	3.275 × 10 ⁻⁷

元	素	原子量	原子序數	放射線	T(半減期)	λ 秒 ⁻¹
鈾	X ₂ UX ₂	(234)	91	β	1.14 分	1.013×10^{-2}
鈾	Z UZ	(234)	91	β	6.7 時	2.87×10^{-5}
鈾	II U _{II}	(234)	92	α	約 10 ⁶ 年 ?	約 2×10^{-14}
鈾	Y UY	(?)	90	β	24.6 時	7.38×10^{-6}
鐳	Io	(230)	90	α	7.6×10^4 年	2.9×10^{-13}
鐳	Ra	225.97	88	α	1600 年	1.373×10^{-11}
釷	Rn	(222)	86	α	3.825 月	2.097×10^{-6}
鐳	A RaA	(218)	84	α	3.05 分	3.79×10^{-3}
鐳	B RaB	(214)	82	β	26.8 分	4.31×10^{-4}
鐳	C RaC	(214)	83	$\alpha\beta$	19.7 分	5.86×10^{-4}
鐳	C' RaC'	(214)	84	α	約 10 ⁻⁶ 秒	約 10 ⁶
鐳	C'' RaC''	(210)	81	β	1.32 分	8.75×10^{-3}
鐳	D RaD	(210)	82	β	約 25 年	1.37×10^{-9}
鐳	E RaE	(210)	83	β	5.6 日	1.60×10^{-6}
鐳	F RaF	(210)	84	α	136.3 日	5.886×10^{-8}
鐳	G RaG	206.05	82	安定	—	—
錒	Pa	(231)	91	α	1.25×10^4 年	1.80×10^{-12}
錒	Ac	(227)	89	β	13.4 年	1.64×10^{-9}
錒	RaAc	(227)	90	α	18.9 日	4.24×10^{-7}
錒	X AcX	(223)	88	α	11.2 日	7.16×10^{-7}
新錒	An	(219)	86	α	3.92 秒	0.177
錒	A AcA	(215)	84	α	2.0×10^{-3} 秒	3.5×10^2
錒	B AcB	(211)	82	β	36.0 分	3.21×10^{-4}
錒	C AcC	(211)	83	$\alpha\beta$	2.16 分	5.35×10^{-3}
錒	C' AcC'	(211)	84	α	約 5×10^{-3} 秒?	約 1.4×10^2
錒	C'' AcC''	(207)	81	β	4.76 分	2.43×10^{-3}
錒	D AcD	(207)	82	安定	—	—
釷	Th	232.12	90	α	1.65×10^{10} 年	1.53×10^{-18}
新釷 1	MsTh1	(228)	88	β	6.7 年	3.28×10^{-9}
新釷 2	MsTh2	(228)	89	β	6.13 時	3.11×10^{-5}
射釷	RaTh	(228)	90	α	1.90 年	1.16×10^{-6}
釷	X ThX	(224)	88	α	3.64 日	2.20×10^{-6}

元 素	原子量	原子序數	放射線	T 半 減 期)	λ 秒 ⁻¹
釷射氣 Th	(220)	86	α	54.5 秒	1.27×10^{-2}
釷 A ThA	(216)	84	α	0.145 秒	4.78
釷 B ThB	(212)	82	β	10.6 時	1.82×10^{-4}
釷 C ThC	(212)	83	$\alpha\beta$	60.5 分	1.91×10^{-4}
釷 C' ThC'	(212)	84	α	約 10^{-11} 秒 ?	10^{11}
釷 C'' ThC''	(208)	81	β	3.20 分	3.61×10^{-3}
釷 D ThD	207.77	82	安定	—	—

第 4.1 表

§ 2 放射線

自放射性物質所發生之放射線，用次述二種方法：(1)由固體或氣體所生放射線之吸收之比較，(2)由強電場或強磁場所生放射線偏轉度之觀測，可分為三種，依次名曰 α 射線 β 射線及 γ 射線。

圖 4.1 表示在磁場作用之下，此三種放射線之狀態，將鐳置於 A 處而使均勻磁場之強度 H 作用時，則如圖所示，此放射線分成 α 射線 β 射線 γ 射線之三羣，茲先述其大概之性質如次：

α 射線 為帶正電之氦原子之軌跡，易為薄金屬箔或數釐米之空氣層所吸收，在放射性物質放射後之一瞬間， α 射線所帶之電荷二倍於電子之電荷。

β 射線 有比 α 射線更能透過物質之性質，其速度平均

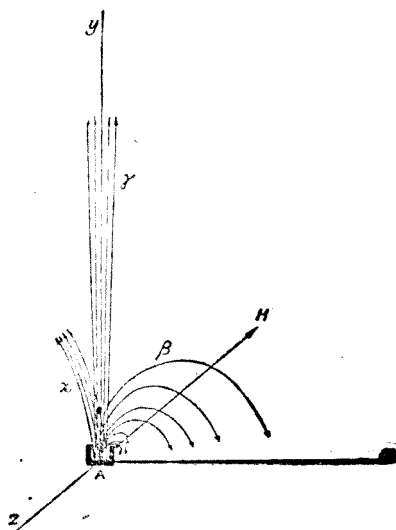


圖 4.1

較 α 射線爲高，且有時近於光速度，現今認爲與高速度之電子相同。

γ 射線 三射線之中，最能透過物質者，亦不受磁場或電場之作用而偏轉，現今認爲與 X 射線同樣之電磁波，但其波長較 X 射線之波長更短。

α 射線之遊離作用最強， β 射線次之， γ 射線最弱，因 α 射線 β 射線爲帶電之質點，故特別指各質點而言之場合，名曰 α 質點 β 質點。

§ 3 放射性物質之蛻變

盧特福德(Rutherford)及索提(Soddy)研究鈾元素放射線之結果，發見自鈾元素所不斷發生之新放射性物質，乃爲物理的及化學的性質與鈾全異之物質，因此乃倡導放射性元素之蛻變理論。

由此理論乃知當放射性元素發生放射線時，其自身已變成新元素，此種性質名曰放射性元素之蛻變。

放射性物質蛻變時所發生之放射線爲 α 射線或 β 射線，並無 α ， β 兩射線同時發生之場合， γ 射線僅隨 α 射線或 β 射線而發生，但有時 α 射線或 β 射線發生之場合，而 γ 射線並不發生(關於此點容待第九章詳述)發生 α 射線而蛻變之場合名曰 α 蛻變，發生 β 射線而蛻變之場合名曰 β 蛻變。

茲將現今所已知放射性元素之蛻變示之如次：

如圖 4.2 所示放射性元素分鈾系錒系及釷系之三大系，統由 α 蛻變 β 蛻變而順次蛻變，最後所得之 RaG, AcD, ThD 皆爲安定之元素，亦即再不能蛻變之元素。

§ 4 放射性物質之生命

如上所述放射性元素蛻變成爲他元素，故其放射性亦與蛻變而異，今設有一種放射性元素，由此蛻變所生之新元素爲無放射性者(例如在圖 4.2 中 $\text{RaF} \rightarrow \text{RaG}$ 之場合)，其放射性之變化，可由次

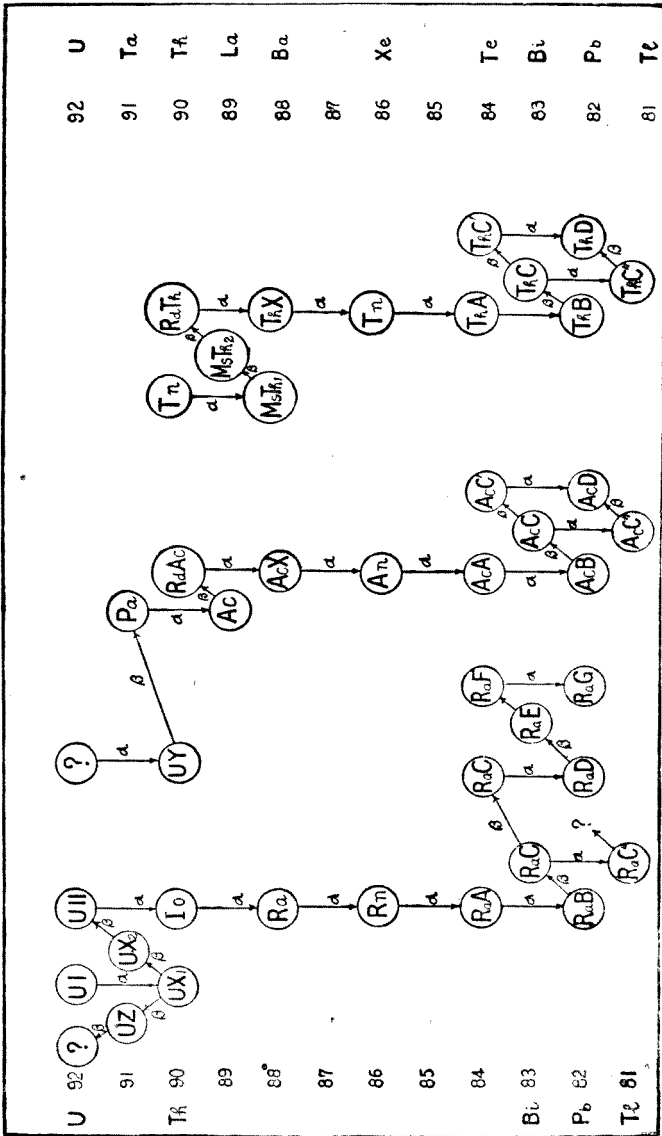


圖 4. 2

之簡單法則以測之，即令在 t 時之放射性為 I ， $t=0$ 時之放射性為 I_0 ，則由實驗得次之方程式：

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\lambda t} \quad \text{即} \quad I = I_0 e^{-\lambda t} \quad (4.1)$$

(λ 為依物質之性質而定之常數) 若將此式以 t 為變數而微分之，則得

$$\frac{dI}{dt} = -\lambda I_0 e^{-\lambda t} = -\lambda I \quad (4.2)$$

即放射性之衰變(decay) 速度與在同時刻之放射性成比例，今設在 t 時放射能元素之原子數為 N ，在 dt 時則有 dN 個原子蛻變成爲他元素，且由盧特福德及索提之理論，知放射性與放射性元素之原子之數成比例，故得下式以代 (4.2)：

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (4.3)$$

將此式積分之，且令 $t=0$ 時原子之數為 N_0 ，則得與 (4.1) 同型之下式，

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (4.4)$$

由 (4.3) 可知 λ 愈大，則在一定時間內蛻變之原子數亦愈多，此 λ 名曰衰變係數或曰放射性係數。

放射性元素蛻變時，設 T 爲其原子數達至最初之半數所需之時間，則於 (4.4) 中 $N = \frac{1}{2} N_0$ ，故得

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} N_0 &= N_0 e^{-\lambda T} \\ -\lambda T &= \log \frac{1}{2} = -\log 2 \end{aligned}$$

$$\therefore T = \frac{0.693}{\lambda}$$

此種 T 名曰放射性元素之半化期 (half-value period)

其次令滿足 $\lambda t = 1$ 之 t 爲 τ ，則由 (4.4) 得

$$\frac{\Lambda}{N_0} = e^{-1} = 0.37$$

此處 τ 表示 N 減至最初原子數 N_0 之 $\frac{1}{e}$ 時所需之時間，名曰放射性物質之平均生命 (參照附錄 § 15)

表 4.1 之第五行及第六行各表示放射性元素之半化期及衰變係數，第四行表示放射性物質之蛻變爲 α 型抑爲 β 型。

§ 5 放射性元素與週期表

在放射性元素之中，其放射性質如蛻變型及波長等雖各不相同，但亦有此種混合物不能用化學的方法判別者，換言之即有化學的性質完全同一之多數放射性物質，由研究之結果，乃知此等元素在週期表中佔同一之位置，因此索提名此種元素曰同位元素。

其次索提 (1910-13)，法蔣斯 (Fajans, 1913) 及羅素 (Russell 1913) 等各自獨立發見關於蛻變之重要定律名曰位移定律。

位移定律

由 α 蛻變所得新生元素在週期表之位置爲自母體元素之位置向質量漸減方面移動二格，由 β 蛻變所新生元素在週期表之位置爲自母體元素之位置向相反方面移動一格。

此法則用原子序數表示之如次：

由 α 蛻變所得新生元素之原子序數較母體元素之原子序數小 2，而由 β 蛻變所得新生元素之原子序數較母體元素之原子序數大 1。

此種情形用圖解表之有如圖 4.3

試舉例以說明之， U 由 α 蛻變成爲 UX_1 而其原子序數自 92 減至 90，因此，在週期表中向左移動二格，其次 UX_1 由 β 蛻變成爲 UX_2 而其原子序數爲 91，即在週期表中向右移動一格，故由此圖易知蛻變之狀態。

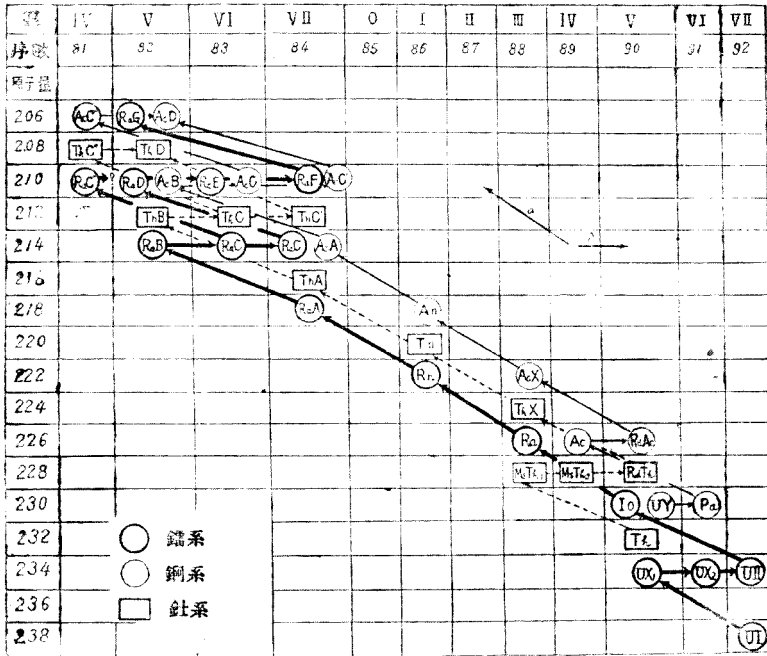
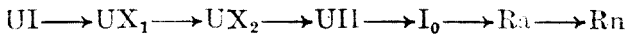


圖 4. 3

次就由蛻變所生放射性元素之原子量之變化為如何，而加以考察，既如前述 α 質點為帶有兩單位，之（即電子之電荷單位）正電荷之氦原子，故由 α 蛻變所得之新生元素較母體元素約小 4 個原子量，因 β 粒子為高速度之電子，吾人可以推想由 β 蛻變所生新元素與母體元素之原子量相差極微，可以略去不計。

放射性元素中能直接測定其原子量者，僅為釷 (Th 232) 鈾 (U 238) 鐳 (Ra 226) 釷 (Rn 222)，且由此測定值得知上述之推想並未錯誤。試觀下式



自 UI 移至 Ra 中經過 α 蛻變三次，及 β 蛻變兩次，若上述之推想為

正確，則 $238 - 4 \times 3 = 226$ 應為鐳之原子量，又 $Ra \rightarrow Rn$ 祇有一次 α 蛻變，故 $226 - 4 = 222$ 應為氡之原子量，此等值恰與實測值符合，故上述之推想實為正確。

考慮以上之事實而重覽圖 4.3，則其原子量，及原子序數與 α 蛻變 β 蛻變之關係，更加明瞭，在同一縱線之 AcX, ThX, Ra, Ms, Th 等元素皆為同位元素，自不待言。

此種位移定律不僅能闡明放射性元素之系統，且對原子核構造之新見解，亦與以有力之論據。

§ 6 α 射線

(1) α 射線之 $\frac{E}{M}$ 及速度 v 之測定

α 射線之電荷與質量之比 $\frac{E}{M}$ 及速度 v ，亦可用與第一章所述陰極線之 $\frac{e}{m}$ 及速度 v 同樣方法測定之，即由測定在磁場或電場中 α 射線之偏轉度以求之，自盧特福德至其他諸學者所得之結果乃知 α 射線之速度因其母體元素而異，但 $\frac{E}{M}$ 則不論母體元素如何皆為一定。

表 4.2 為就 RaC, RaA, Ru 所得之實驗結果。

母體元素	實驗	Mv/E	Mv^2/E	EM	
鐳 C	{	1	3.555×10^5	6.803×10^{11}	4813
		2	3.555×10^5	6.110×10^{11}	4826
鐳 A	{	1	2.941×10^5	4.174×10^{11}	4824
		2	2.941×10^5	4.185×10^{11}	4837
氡	{	1	2.717×10^5	3.560×10^{11}	4822
		2	2.717×10^5	3.563×10^{11}	4826

第 4.2 表

經多數學者實驗結果認 $\frac{E}{M} = 4823$ 電磁單位克⁻¹ 為最精確之值。

(2) 計算 α 質點數之方法

自放射性物質射出之 α 質點有非常大之速度，例如自 RaC 射出之 α 質點，其速度為 1922×10^9 厘米/秒，故每個 α 質點所有之動能甚大， α 質點雖為帶正電之氦原子，然自其含有甚大之動能而論，則與普通之原子大異其趣，因此 α 質點既有異常之能，故發見每個 α 質點之實驗方法，共有四種(A)電氣方法(B)光學方法(C)照相方法(D)威爾遜之雲霧方法，茲特分別略述其梗概如下：

(A)電氣方法 α 質點既有非常大之動能，故通過氣體時能使中途之氣體分子及原子遊離，例如自 RaC 射出之 α 質點能生各帶有 4.77×10^{-10} 靜電單位之 2.2×10^5 對遊子，當此多數遊子生成時，可用適當方法測知 α 質點之存在，盧特福德及該革(Geiger 1908)用圖 4.4 之方法，最初完成計算 α 質點數之測定，圖中 E 為真空管且滿置發生 α 質點之放射性物質，A 為觀測 α 質點之金屬管，其中置一長針

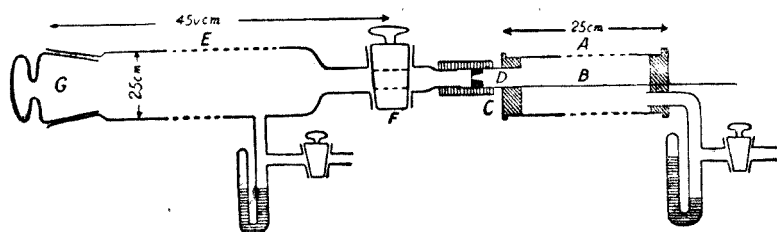


圖 4.4

B, B 之一端與 D 連結，他端與電靜計連結，因在此實驗中所需之靜電場甚強，故可用多數電池聯結，電池之負極與 A 管聯結，正極則與地下聯結，先導入低壓氣體於 A 管中，次將活栓 F 開動使 α 質點射入 A 管內，則由 α 質點所遊離之遊子，及由此等遊子因 A 管內之電場而增加速度使與其他原子或分子撞擊而生之第二次遊子，急成能使靜電計感應之電流，由長針 B 傳導於靜電計，此靜電計所感受之狀態乃如圖 4.5 所示，圖中每一山峯表示一個 α 質點（此處所用之靜電計為象限靜電計），A 圖為每分鐘約有 600 個，B 圖為每分鐘約有 900

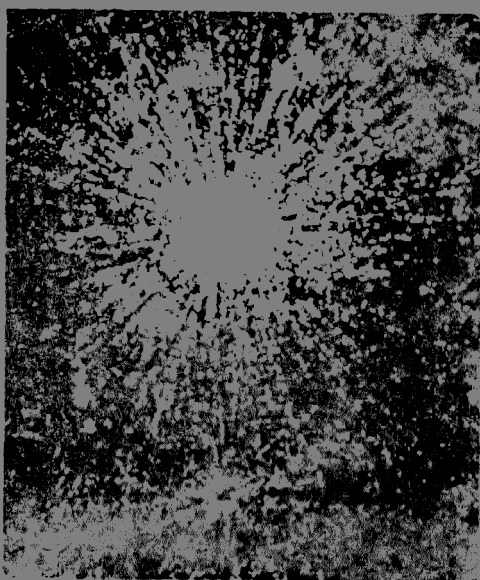


圖 4. 5

個 α 質點射入 A 管中之記錄。

嗣後該革復設計一種尖端計數器 (point-counter), 使此種電氣方法更趨精密完善。(參照附錄 § 17)

(B) 光學方法(閃光方法) 克魯克斯, 挨勒斯忒 (Elster) 及該特 (Gäitel) 於 1903 年將 α 質點撞擊滿佈硫化鋅之小結晶之玻璃板上時, 則見無數閃光, 其燦爛有如夏夜之繁星, 每一閃光乃為每個 α 質點撞擊硫化鋅時所生, 故利用此種閃光方法以計算 α 質點之個數, 較前述之電氣方法尤為簡便, 盧特福德曾用此法觀測原子之人工破壞, 容待第九章中敘述。



(C) 照相方法 α , β , γ 三射線, 皆有照相作用之呈現, 但 α 射線通過照相乾板之薄膜時, 且能展示其所通過之痕跡者, 乃為 1910 年木下博士之發現, 此種方法亦能計算 α 質點之個數, 且如使 α 質點與

■ 4. 6

乾板表面相切進行時，則可於乾板上顯現所通過之痕跡，圖 4.6 爲如此攝成之相片，且在此乾板上可見有兩個光源。

(D) 威爾遜之雲霧方法

此種方法乃如第一章所述於絕熱膨脹時，以遊子爲核，且使水蒸氣凝結，而得知遊子之存在，既如本節 (A) 所述， α 質點能使在通過中途之氣體分子及原子遊離化，故用此威爾遜方法能將 α 質點所通過之痕跡，逐一顯示，圖 4.7 爲用此方法所攝之照片。

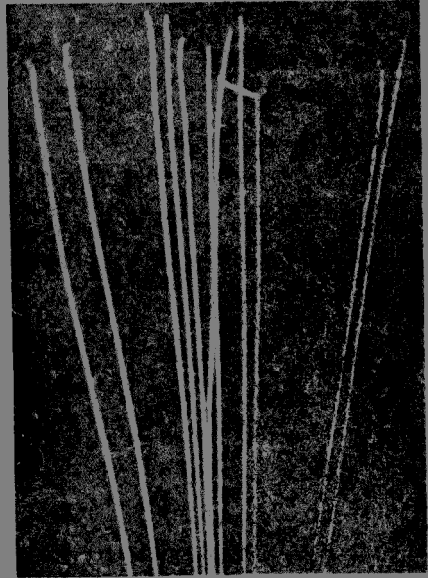


圖 4.7

此種方法乃爲研究原子核構造之最重要之工具。

由以上所述直接計算 α 質點數之方法及其他種種間接方法，可求自放射性物質所放出之 α 質點數，表 4.3 爲自一克鐳

方 法	研 究 者	年	數
電 的 方 法	Rutherford 與 Geiger	1907	3.57×10^{10}
	Hess 與 Law-on	1918	3.72×10^{10}
	Geiger 與 Werner	1924	3.5×10^{10}
	Ward, Williams, Cave	1929	3.68×10^{10}
閃 光 方 法	Geiger 與 Werner	1924	3.40×10^{10}
	Jedrzejewski	1927	3.50×10^{10}
	Bradick 與 Cave	1928	3.68×10^{10}
氣 之 生 成	Boltwood 與 Rutherford	1911	3.50×10^{10}
	Dewar	1910	3.69×10^{10}
鐳 之 壽 命	Gleditsch	1919	3.55×10^{10}
	Rutherford 與 Robinson	1912	3.72×10^{10}
	Watson 與 Henderson	1928	3.70×10^{10}
氣 之 容 積	Wertenstein	1928	2.7×10^{10}

表 4.3

中於一秒間所放出之 α 質點，綜合此種結果，其數大約為 3.70×10^{10} 。

(3) α 質點之電荷

如(2)所述 α 質點數既能計算，若於一秒間所放出 α 質點之電荷總量為已知時，則可求每個 α 質點之電荷，由盧特福德及該革之測定，自與一克鐳為平衡狀態*之 RaC 中，於一秒間所放出 α 質點之電荷總量為 33.2 靜電單位，此時因自 RaC 所放出 α 質點之總數與自一克鐳所放出 α 質點之總數相等，其值在當時所公認者每秒約為 3.57×10^{10} ，故由此二者得知 α 質點之電荷為

$$E = \frac{33.2}{3.57 \times 10^{10}} = 9.3 \times 10^{-10} \text{ 靜電單位}$$

此值約為電子之電荷

$$e = 4.774 \times 10^{-10}$$

之二倍。

(4) α 質點與氦原子

吾人於(1)已知 α 質點之電荷及質量之比為

$$\frac{E}{M} = 4823 \text{ 電磁單位克}^{-1} = 1.447 \times 10^{14} \text{ 靜電單位克}^{-1}$$

又於(3)亦知 α 質點之電荷二倍於電子之電荷，今以電子之電荷為 4.774×10^{-10} 靜電單位，則 α 質點之電荷為 9.55×10^{-10} 靜電單位，故由此值可求 α 質點之質量 M ，即得

$$M = 6.60 \times 10^{-24} \text{ 克}$$

若取此值與氦原子之質量 M_H 之比，則得

$$\frac{M}{M_H} = 4.00$$

此比值恰與氦原子及氫原子之質量比相等，故由此事實可以假定 α 質點為帶有兩個正電荷之氦原子。

盧特福德及拉德 (Royds 1909) 用圖 4.8 之裝置將此假定直接

* 參照附錄 § 16。

與以證明，此裝置中之 A 爲能使 α 射線充分通過之薄層玻璃管，先置以氡 (Rn) 於管中，將 T 管用唧筒抽成真空，V 爲與 T 連絡之放電管，氡置入管中二日後，用如圖所示之水銀管壓縮 T，使於 V 內發生真空放電，若檢查此種光譜，則可見氦之黃色線條，殆至六日後，則氦之一切光譜線皆得呈現，此種結果據盧特福德之解釋爲 α 質點通過玻璃管 A 時，即已失其電荷成爲中性之原子，而集中於 T，其後，復經多數學者之證明，確知此種解釋實無謬誤。

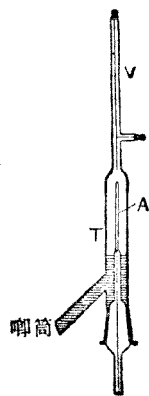


圖 4. 8

(5) α 射線之吸收

α 射線易爲物質所吸收，此乃吾人所已述過，茲僅就其吸收之狀態，略加說明， α 射線之吸收狀態爲檢驗 α 射線通過物質後所生作用之研究，故因其使用實驗方法（如光學方法或電氣方法）之不同，而所調查之結果亦有差異，但電氣方法應用最廣，故述之如次。

檢驗 α 射線之吸收之基本方法爲圖 4. 9 所示，S 爲 α 射線之源，由此處出發之 α 射線通過細隙，如圖樣進行，AB 爲互相平行之金屬網孔，於此二者之間通以低電壓，將此裝置全部置於空氣中（標準壓力 760 毫米），則由 S 出發之 α 射線，使空氣遊離化，此種遊離狀態可由通過 AB 間之飽和電流而測定之，以 AB 網孔爲一組，使

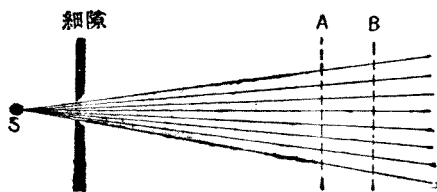


圖 4. 9

與 S 成各種距離所測定之結果，乃如圖 4. 10，圖中橫軸表示自 AB 至 S 之距離，縱軸表示遊離度，圖之左方爲就 PO 所生 α 射線之實驗結果，右方爲就 RaC' 所得之實驗結果。

由此觀之，最初 α 射線之遊離作用漸次增加，但忽又急驟減少，

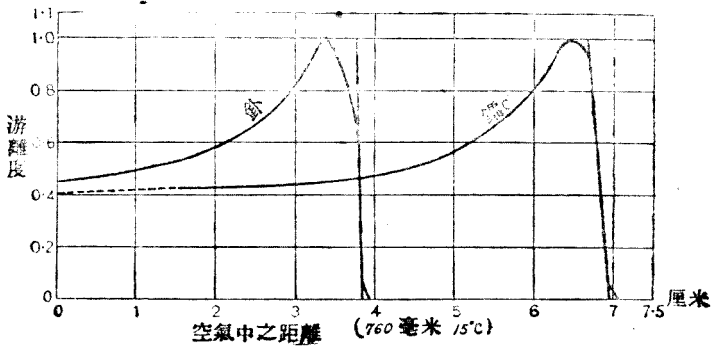


圖 4. 10

自 α 射線之源 S 至急驟減少點之距離，名曰 α 射線之到達距離 (於圖 4. 10 中 PO 之場合約為 4 厘米，RaC 之場合約為 7 厘米) α 射線之到達距離因其源而異，故可認為 α 射線之特性。

於圖 4. 9 之細隙處，置以各種物質之薄片，而施行上述之實驗時，則可研究此等 α 射線之到達距離之變化，此種到達距離之變化，名曰 對物質所生 α 射線之停止能，今設原有之到達距離為 d 厘米，置有某物質後則減為 d' 厘米，故 α 射線之到達距離，因某物質故，減去 $d-d'$ 厘米，此時則謂某物質有 $(d-d')$ 厘米之停止能。

表 4. 4 示在溫度 0° 及 15° 時 α 射線之到達距離。(在空氣層中)

放 射 能 元 素	原子序數	到 達 距 離 (厘米)	
		0°	15°
鈾 I	92	2.53	2.67
鈾 II	92	2.91	3.07
釷	90	3.03	3.19
鐳	88	3.21	3.39
釷	86	3.91	4.12
鐳 A	84	4.48	4.72
鐳 C	83	(3.6)	(3.8)
鐳 C'	84	6.60	6.97
鐳 F	84	3.72	3.93

放 射 能 元 素	原子序數	到 達 距 離 (厘米)	
		0°	15°
釷	90	2.75	2.90
射釷	90	3.81	4.02
釷 X	88	4.13	4.35
釷射氣	86	4.79	5.06
釷 A	84	5.39	5.68
釷 C	83	4.53	4.78
釷 C'	84	8.17	8.62
錒	91	3.48	3.67
射錒	90	4.43	4.68
錒 X	88	4.41	4.37
錒射氣	86	5.49	5.79
錒 A	84	6.24	6.58
錒 C	83	5.22	5.51
錒 C'	84	(6.2)	(6.5)

第 4. 4 表

且 α 質點之到達距離 R 及其速度 v 之間，由實驗得知有如次之關係：

$$v \propto \sqrt[3]{R}$$

表 4. 5 示此種關係之精確性，表中第二行為該革所測定在溫度 15° C 壓力 760 毫米之空氣中 α 射線之到達距離，第三行為由上關係式

元 素	到達距離 (15°C)	$v \propto \sqrt[3]{R}$	由 RaC' 放出之值
鈾 I	2.73 厘米	1.401×10^9 厘米/秒	1.391×10^9 厘米/秒
鈾 II	3.28	1.495	1.492
錒	3.194	1.482	1.479
鐳	3.389	1.511	1.511
釷	4.122	1.613	1.618
錒 A	4.722	1.688	1.695
錒 C'	6.971	1.922	1.922
錒	3.925	1.587	1.590

元 素	到達距離 (15°C)	$v \propto \sqrt[3]{R}$	由 RaC' 放出之值
鏷	3.673	1.552	1.553
射鏷	4.676	1.683	1.688
鏷 X	4.369	1.645	1.650
鏷射氣	5.789	1.807	1.810
鏷 A	6.584	1.886	1.887
鏷 C	5.511	1.777	1.783
釷	2.90	1.435	1.437
射釷	4.019	1.600	1.604
釷 X	4.354	1.643	1.648
釷射氣	5.063	1.728	1.738
釷 A	5.683	1.796	1.800
釷 C	4.787	1.696	1.701
釷 C'	8.617	2.063	2.052

第 4.5 表

計算所得之速度，第四行為基於布利格斯(Briggs)自 RaC' 所放出之 α 質點速度而直接測定之速度，由此表視之，可知 $v \propto \sqrt[3]{R}$ 之關係大體可以成立。

α 質點之到達距離依在氣體中 α 質點撞擊原子之數而異，撞擊次數愈多則愈短，愈少則愈長，因此氣體之壓力愈大，則到達距離愈短，愈小則愈長，故論到達距離時非註明氣體之壓力及溫度不可，普通所取之溫度為 15°C 壓力為 760 毫米。

該革及拿塔爾(Nuttall 1910) 曾就 α 射線之到達距離作系統的研究，完全實驗的發見次之規則：

該革·拿塔爾之規則 屬於一系之放射性元素之衰變係數 λ 與由此發出 α 射線之到達距離 R 之間有如次之簡單關係式

$$\log \lambda = A + B \log R$$

但 A, B 為常數，由該革及拿塔爾實驗結果，則得

$$\text{鈾} \rightarrow \text{鐳系} \quad \log \lambda = -42.3 + 58.8 \log R_{15}$$

$$\text{釷系} \quad \log \lambda = -43.8 + 58.8 \log R_{15}$$

錒系 $\log \lambda = -45.8 + 58.8 \log R_{15}$

後經多數學者精密測定之結果，稍加修正如次

銻→錒系 $\log \lambda = -41.6 + 60.4 \log R_0$

錒系 $\log \lambda = -41.6 + 55.3 \log R_0$

釷系 a) $\log \lambda = -41.0 + 57.2 \log R_0$

b) $\log \lambda = -45.5 + 63.8 \log R_0$

此處於釷系中分 (a) (b) 二項，前者為不含釷元素所得之結果，後者為含釷元素所得之結果。

由此等數值所得之關係式，用圖表示之，得如圖 4.11，但釷系中僅取 (a) 項。

此圖中之三直線相交於 $\log R_0 = 0$ 之附近。

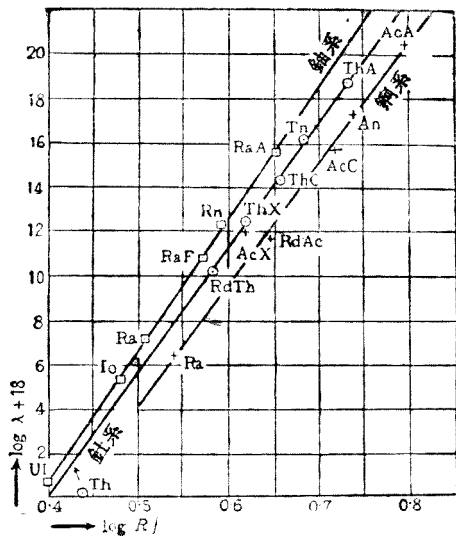


圖 4. 11

§ 7 β 射線

(1) β 射線之 $\frac{e}{m}$ 之測定

β 射線之電荷與質量之

比 $\frac{e}{m}$ 可用第一章所述陰極

射線之 $\frac{e}{m}$ 之測定方法同樣測定之，由考富曼(Kaufmann)，柏斯特邁爾(Bestelmeyer)，布黑雷(Bucherer)，佛爾茲(Wolz)，訥伊曼(Neumann)及舍伊弗(Schaeffer)等精密測定之結果，得知β射線之 $\frac{e}{m}$ ，因速度而異，此點與第一章所述之陰極射線大異其趣。

自陰極射線中發見電子而從事精確測定電子之 $\frac{e}{m}$ 時，羅倫茲即

以電子為基礎建設電子論，在羅倫茲之電子論中，電子之質量 m 非為常數，乃如次式所示為速度之函數

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (4.5)$$

此處 m_0 為靜止時之質量

v 為電子之速度

c 為光之速度

其後，愛因斯坦(1905)又自特殊相對論之立場，導出(4.5)式故名曰羅倫茲·愛因斯坦之關係式。

表 4.6 為柏斯特邁爾所測定之值，若應用羅倫茲·愛因斯坦之關係式，以

$\frac{v}{c}$	0.322	0.2469	0.1951
$\frac{e}{m}$	1.673	1.678	1.697

第 4.6 表

求速度為零時之 $\frac{e}{m_0}$ ，則得

$$\frac{e}{m_0} = 1.733 \times 10^7 \text{ 電磁單位, 克}^{-1}$$

將前述諸氏之實驗結果應用羅倫茲·愛因斯坦之關係式，則得所求 $\frac{e}{m_0}$ 之值如次

布黑雷(1909) 1.766×10^7 電磁單位, 克⁻¹

佛爾茲 1.790×10^7 電子單位, 克⁻¹

訥伊曼·舍伊弗(1914—1916) 1.765×10^7 電磁單位, 克⁻¹

此等之平均值為

$$\frac{e}{m_0} = 1.767 \times 10^7 \text{ 電磁單位, 克}^{-1}$$

此與陰極射線之 $\frac{e}{m}$ 完全相等，故自 β 質點之電荷為負，且其量亦與電子之電荷相等而言，可得一結論，即 β 射線亦與陰極射線同樣為電子之急流，但其速度較陰極射線甚大也。

在陰極射線之場合，其速度 v 遠較光速 c 為小，故其比值 $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ ，可以略去不計，即 $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \approx m_0$ 。故羅倫茲·愛因斯坦之補正似不必要。

(2) β 射線光譜

最近研究之結果，自放射性元素放出之 β 射線速度，得有非常精密之測定，且由此測定，對於放射性物質之蛻變，亦得有明確之認識，（參照第九章） β 射線之速度，可由如圖 4.12 所示，將均勻磁場作用於垂直 β 射線之方向而測定之。

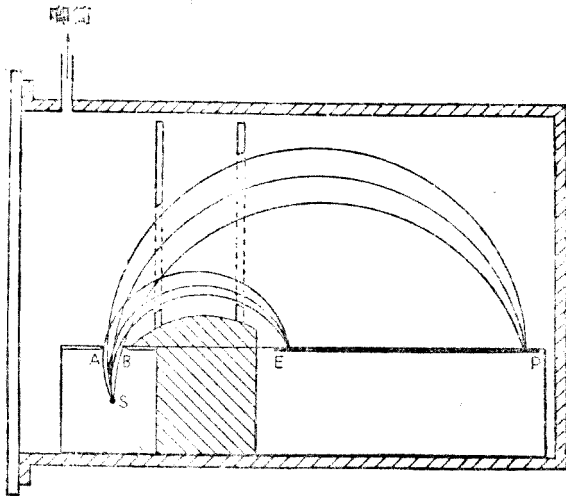


圖 4.12

圖中之 S 為發生 β 射線之源，此為有 5 至 10 厘米長及 $\frac{3}{10}$ 厘米直徑之金屬針，其上附着放射性物質，且與紙面垂直， AB 為比 S 較大之細隙， EP 為照相乾板，將此全部裝置用唧筒抽成真空，而入於均勻磁場中，則由 S 發出之 β 質點因磁場而偏轉使達於乾板上。

如附錄 § 2 之 (2) 所述，在帶電體垂直於均勻磁場而運動之場合，其軌跡為圓，今設 β 質點之質量為 m ，速度為 v ，電荷為 e 磁場之強度為 H ， β 質點運動軌跡之圓半徑為 ρ ，則得

$$H\rho = \frac{mv}{e}$$

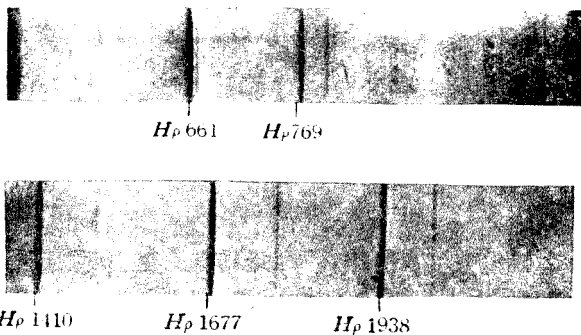
但 β 質點有非常大之速度，故其質量應為 $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$ 將此代入上式，則得

$$H\rho = \frac{m_0}{e} \frac{v}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (4.6)$$

故自 S 出發之 β 質點中，有同等速度者，畫一等半徑之圓，以達於 EP，此等軌跡雖同以 $\angle ASB$ 之射出角而出發，然大多集注於乾板中而與 S 平行之直線上。

速度互異，則 ρ 亦互異，故 PE 乾板上有相異之平行線，因此即得由速度而分別之光譜線。

圖 4.13 為依上述方法攝於 PE 上之 β 射線之光譜，用 RaB 附着於 S 上。



RaB 之 β 射線譜

圖 4.13

自 (4.6) 得

$$v = \frac{c}{\sqrt{1 + \left(\frac{cm_0}{eH\rho}\right)^2}} \quad (4.7)$$

故可由圖 4.13 中光譜線之位置以求 ρ 之值，若 H 為已知，則由此式，可得 α 射線之速度。

圖 4.14 為各種放射性物質所生 β 射線之光譜圖形，由此可得 β 射線譜大概狀態。

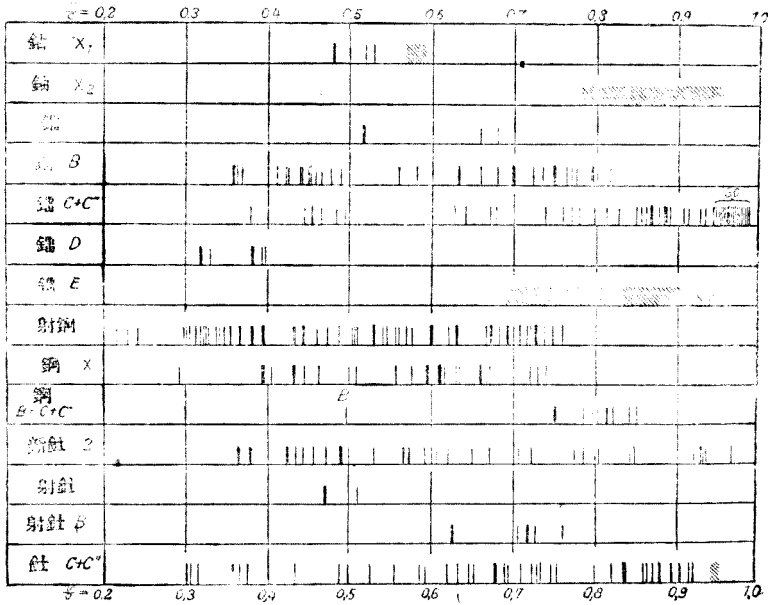


圖 4.14

(3) β 質點之痕跡(威爾遜之雲霧方法)

β 質點亦與 α 質點同樣，可由威爾遜之雲霧方法，將每個 β 質點之痕跡，用照相攝出，但因其遊離化之能力，不及 α 質點之大，且其質量亦小，故其痕跡乃如圖 4.15 所示，甚為朦朧而不規則。

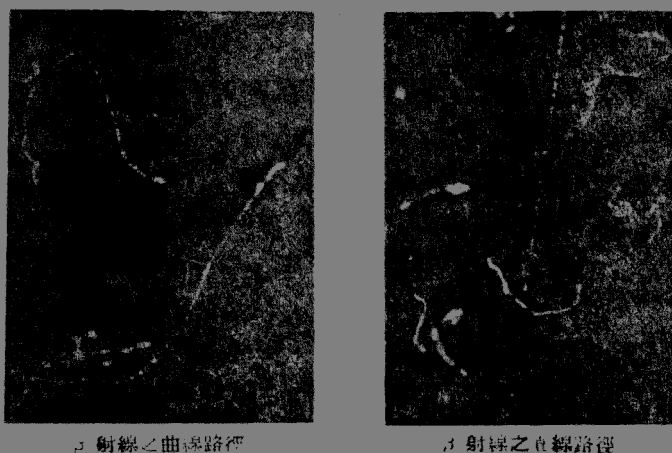
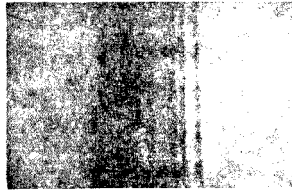


圖 4.1

§ 8 γ 射線

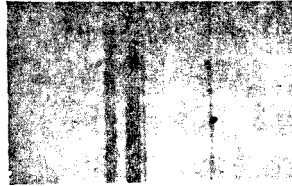
如前述圖 4.1 所示， γ 射線不因磁場而偏轉，由此可知 γ 射線並不帶有電氣，但是否為與 X 射線同樣之電磁波，且是否與 X 射線同樣有波動的性質，對此等問題吾人祇需檢驗所謂能證實 X 射線波動性質之干涉現象，是否亦出現於 γ 射線中即可，直接實驗 γ 射線之波動性質者，最初為蕭 (Shaw 1913) 其次盧特福德及安德拉得 (Andrade 1914) 復測定 γ 射線之波長，彼等用第三章所述之布拉格方法，使 γ 射線撞擊結晶體 (例如岩鹽) 而攝得此種光譜之相片，嗣後科拉利克 (Kovarik)，提培 (Thibault)，夫利里 (Frilly) 等對波長最短之 γ 射線，亦得加以測定，圖 4.16 為夫利里所攝之照片，表 4.7 為用結晶法測定自 RaB 及 RaC 所發出 γ 射線波長之值，表中第一行為 γ 射線之次序 (任意排列者)，第二行為用 X 單位表示之波長，第三行為用伏特表示之能，由此等測定之結果乃知 γ 射線與 X 射線同樣為電磁波，但其波長遠較 X 射線者為短，最後，由 γ 射線之光電效應及 § 7 所述之 β 射線譜，可以測定 γ 射線之波長，此二種方法因與原子及原子核

之構造理論有密切之關係，故容待第九章再詳為敘述。



- 1 λ -16X單位
2 20
6 35
7 42
8 51.5

12678



- 12 λ -140X單位
13 144
16 155
17 161
18 170
22 232

12 13 16 17 18 19 22

γ 射線譜

圖 4. 16

號數	波長 (X單位)	勢 (電力單位)	號數	波長 (X單位)	勢 (電力單位)
1	16	7.70	12	140	0.884
2	20	6.17	13	144	0.858
3	24	5.15	14	147	0.840
4	26	4.75	15	149	0.828
5	29.5	4.20	16	155	0.798
6	35	3.33	17	161	0.767
7	42	2.94	18	166	0.744
8	51.5	2.40	19	170	0.725
9	65	1.90	20	190	0.650
10	119	1.04	21	210	0.588
11	135	0.914	22	232	0.533

第 4. 7 表

§ 9 宇宙射線 (Cosmics rays)

宇宙射線又名曰赫斯 (Hess) 射線或超透過線乃爲現今物理學界之一研究焦點，其本體不明，尙有待今後之研究。

埃斯特 (Erstel)，該革及威爾遜 (C. T. R. Wilson) 於 1900 年發見在靜電計中，常殘留少數遊子之事實，乃探究其原因而引起研究宇宙射線之動機。由彼等研究之結果，雖於極力加以注意而作成之絕緣體中，仍能發見每一秒間在一立方厘米中生成 20 對之遊子。

若用厚層物質包圍靜電計，則此種殘留遊子之數銳減，因此推想，或係地下放射性物質之透過線所致，且認爲研究之價值甚少。

若認此種效應爲地下放射性物質所致，則離地面愈遠時，其效應逐漸減少，赫斯實驗所得之結果，自地面至 1 仟米止，殘留遊子之數漸次減少，但至 2 仟米以上，反而漸次增加，至 5 仟米處，則其值約爲地面所得之二倍或三倍，由此事實，始知此種透射線，並非爲地下放射性物質所致，或係瀰漫存在於宇宙間。

由此實驗之結果，使久被遺忘之問題，重新提出，現今大約分三方面進行研究：第一爲密爾根及累革勒 (Regener) 之方法，自此超透過線爲物質所吸收之研究出發，以探究此放射線之性質，其實際方法爲將靜電計置於各種高度之山頂，或沈於各種深度之海底，以測定遊子數之變化，以及此超透過射線對於水之吸收率；第二爲波特 (Bothe) 及科哈斯特 (Kohhörster) 之方法名曰兩個該革尖端計數器之一致方法；第三爲賀弗曼 (Hoffmann)，斯泰恩克 (Steinke)，邁爾斯基 (Mysowsky) 等之方法，此爲研究超透過射線自一物質移至他物時之異常吸收之方法。

此三種實驗方法所得之結果，皆不相同，由第一法知此超透過射線爲似 γ 射線之電磁波，其波長由克蘭因 (Klein) · 仁科* 之公式所計

* 就軟射線之場合而論，自新量子力學之立場，由克蘭因及仁科兩氏之共同研究所導出之公式。

算之結果，略為 $\frac{1}{10}$ X單位，即其結論為超 γ 射線。

由第二法，知此超透過射線為高速度之電子，其所有之能約為 10^9 伏特，即其結論為超 β 射線，第三法所得之結論，知此超透過射線為有如 α 質點之高速度之物質，此三種方法所得之三種結論，何者為真，在現階段之研究中，尚無法判斷（因非常高速度之電子及 α 質點在吾人現所能作之電場及磁場中，不能使之偏轉，故由電場及磁場以與似 γ 射線之電磁波之區別，殆不可能）。

此放射線稱為宇宙射線者，因其來源為在地球之外部也，密爾根及瓊斯 (Jeans) 認為此超透過線在宇宙中當物質變成輻射線時所生，但威爾遜 (C. T. R.) 等則認為此超透過線乃生於雷雨大作異常放電之時。至今猶無定說*。

* 關於宇宙線請參照 Discussion on Ultra Penetrating Rays Proceedings of Royal Society. July. 2. 1931.

第五章 量子說

§ 1 量子說略史

量子說於 1900 年蒲郎克將能量子之假設導入熱輻射之理論，以說明黑體輻射能之光譜分佈，始開其端，愛因斯坦復於 1905 年將能量子之假設應用於光電效應之現象，又於 1907 年應用於低溫中固體之比熱理論，乃於物理學中佔有堅強之地位。次於 1913 年波爾將此說應用於光譜理論，完成所謂波爾之原子模型，盧特福德等輩復以此說探究放射性物質之性質及原子之人工破壞，自此以後，量子說急激發展遂得完成今日之所謂原子物理學。

§ 2 熱輻射與熱力學之平衡狀態

物體在任何溫度（絕對零度時爲例外）之下，皆得發出輻射線，同時，又能吸收投射於此物體之輻射線之一部，此種輻射線名曰熱輻射線（Heat rays of radiation）由物體表面之單位面積在單位時間所有輻射之能量，以表示此輻射之強度，名曰輻射能。又當輻射線投射物體時，物體吸收能量與投射能量之比，名曰吸收能。*此吸收能之值爲 0 與 1 之間之數，自不待言，此種輻射能及吸收能乃依其所形成物體之物質，表面之狀態以及物體之溫度等而異其值。

吸收全部投射輻射能之物體，亦即吸收能爲 1 之物體，名曰完全黑體，又簡稱曰黑體，例如煤炭雖有近於黑體之性質，但非爲完全黑體，完全黑體實際並不存在，但自完全黑體所發出之熱輻射線，可由空洞輻射得以實現，此乃基倫夫（Kirchhoff）應用熱力學原理所得之結論，在說明此種理論以前，先就熱力學之平衡狀態略加解釋。

今用完全遮斷熱之出入之牆壁所圍之空間，而考察其中之靜止

* 對於單色輻射線之輻射能及吸收能各名曰單色輻射能及單色吸收能。

物體系，且此物體系之性質形狀及其在所限制之空間內之位置皆爲任意，此空間內之物體系分別輻射並吸收與各種溫度相當之熱輻射線，其結果此等物體系之溫度雖各有不同，但經過長久時間之放置後，則皆成爲同一溫度，此因高度之物體其輻射能較吸收能爲多，而低溫之物體其吸收能較輻射能爲多所致，故在此空間內一切能之移動皆由熱輻射之形狀而定，此空間內一切物體系之溫度皆爲同一，且其後溫度不生變化時，並非各物體系停止熱輻射線之吸收及輻射，乃爲輻射能與吸收能已達平衡狀態，在此狀態之下相當於此物體系溫度之熱輻射線充滿於此空間，時而射入此物體系內，時而自此物體系內射出，當物體系與熱輻射線達到此種狀態時，稱此二者在熱力學之平衡狀態且以此物體系之溫度視爲在此空間內熱輻射線之溫度。

其次，就空洞輻射而論，如圖 5.1 所示於所限制之空間內(其形狀爲任意)置有少量物質，其牆壁爲斷熱，或爲透熱，均可，但透熱之場合，須有使壁內外之溫度各爲一定之裝置，今設牆壁及其中之物質皆在某一定溫度，且不再變化之狀態，亦即達到熱

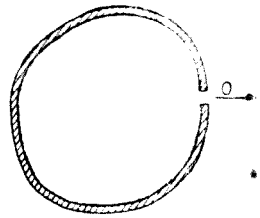


圖 5.1

力學之平衡狀態時，而加以考察，此時可由熱力學原理證明器內之熱輻射線與在平衡狀態中黑體之熱輻射線相同。亦即與完全黑體所發之熱輻射線無異，故當達到此種狀態時試於壁上開一小孔在不擾亂其平衡狀態之條件下，若能自此孔內取出熱輻射線時，則此熱輻射線可視爲自完全黑體所發出之熱輻射線，故圖 5.1 所示之裝置爲人工製成之完全黑體，此種自 O 所發之熱輻射，名曰空洞輻射 (Cavity Radiation)。

§ 3 基爾夫之定律

次就任意物體系及完全黑體各與輻射線皆在熱力學之平衡狀態之場合，考察其輻射能與吸收能之關係，設於物體系表面單位面積及單位

時間內所投射之輻射能中，其波長在 λ 與 $\lambda + \delta\lambda$ 之間之能為 δQ_λ ，且此物體之輻射線對於 λ 所有之吸收能為 a_λ ，則 $a_\lambda \delta Q_\lambda$ 為物質所吸收，剩餘之 $\delta Q_\lambda - a_\lambda \delta Q_\lambda = (1 - a_\lambda) \delta Q_\lambda$ 則向外反射，或透過物質，其次此物體所投射之輻射線中，其波長在 λ 與 $\lambda + \delta\lambda$ 之間之輻射能為 e_λ ，則自物體表面單位面積，在單位時間所輻射之能為 $e_\lambda \delta\lambda$ ，故自物體表面單位面積，在單位時間內所發出之總能量為 $(1 - a_\lambda) \delta Q_\lambda + e_\lambda \delta\lambda$ 。然由假定知物體與輻射線為熱力學之平衡，故自物體出發之能量應與射入於物體中之能量相等即得

$$(1 - a_\lambda) \delta Q_\lambda + e_\lambda \delta\lambda = \delta Q_\lambda \quad (5.1)$$

在完全黑體之場合，則 $a_\lambda = 1$ 若以 E_λ 表示完全黑體之輻射能，由 (5.1) 得

$$E_\lambda \delta\lambda = \delta Q_\lambda \quad (5.2)$$

但此處之 δQ_λ 為於完全黑體之表面單位面積在單位時間內投射之輻射能中，其波長在 λ 與 $\lambda + \delta\lambda$ 之間者，將 (5.2) 式代入 (5.1) 式得

$$(1 - a_\lambda) E_\lambda + e_\lambda = E_\lambda \quad (5.3)$$

即
$$\frac{e_\lambda}{a_\lambda} = E_\lambda$$

用語言表示之如次：

基爾夫之定律 在一定溫度相同波長之輻射線，其輻射能與吸收能之比，對於一切物質皆為一定，且等於在同溫度之完全黑體之輻射能。

§ 4 斯泰方·波爾茲曼之定律

1879 年 斯泰方 (Stefan) 就黑體之輻射能與溫度之關係，純自實驗結果，得有次之定律，即設黑體之輻射能為 E ，其絕對溫度為 T ，則得

$$E = \sigma T^4 \quad (5.4)$$

但周圍之溫度為絕對零度，其後 1884 年 波爾茲曼 (Boltzmann) 由

純理論的熱力學的考察導出(5.4)。故此定律名曰斯泰方·波爾茲曼之定律，用語言表示之如次：

在周圍之溫度為絕對零度時，完全黑體之輻射能與其絕對溫度之四次冪成比例。

其後復經多數學者將此定律，加以實驗的確認，今日最精確之 σ 之值為

$$\sigma = 5.74 \times 10^{-5} \frac{\text{爾格}}{\text{厘米}^2, \text{秒}, \text{度}^4}$$

§ 5 黑體輻射能之光譜分佈

羅麥 (Lummer)及普林克斯海姆 (Pringsheim)曾於 1897—1899 年精密測定如 § 2 所述空洞輻射能之光譜分佈狀態，圖 5. 2 為羅普二氏之實驗結果，有 \times 記號者表示實測值，有 \circ 值為由後述理論所得之值。

由此圖易知相當於最大輻射能之波長 λ_m 因溫度上昇而漸次縮短，表 5. 1 為示 λ_m 與絕對溫度之關係，其值乃羅普二氏實驗所測定，但最大能之波長 λ_m 之單位為 $1\mu = \frac{1}{1000}$ 厘米，由此結果得有次之純實驗的關係式。

絕對溫度	λ_m	$\lambda_m T$	絕對溫度	λ_m	$\lambda_m T$
1546	1.78 μ	2928	908.5	2.95 μ	2956
1460.4	2.04 μ	2979	908.5	3.28 μ	2980
1259.0	2.35 μ	2959	723.0	4.08 μ	2950
1994.5	2.71 μ	2966	621.2	4.53 μ	2814
					2940

第 5. 1 表

$$\lambda_m T = \text{一定}$$

此關係式最初為維恩 (Wien)自理論的立場加以確證，故名曰維恩之位移定律 (Displacement law)。

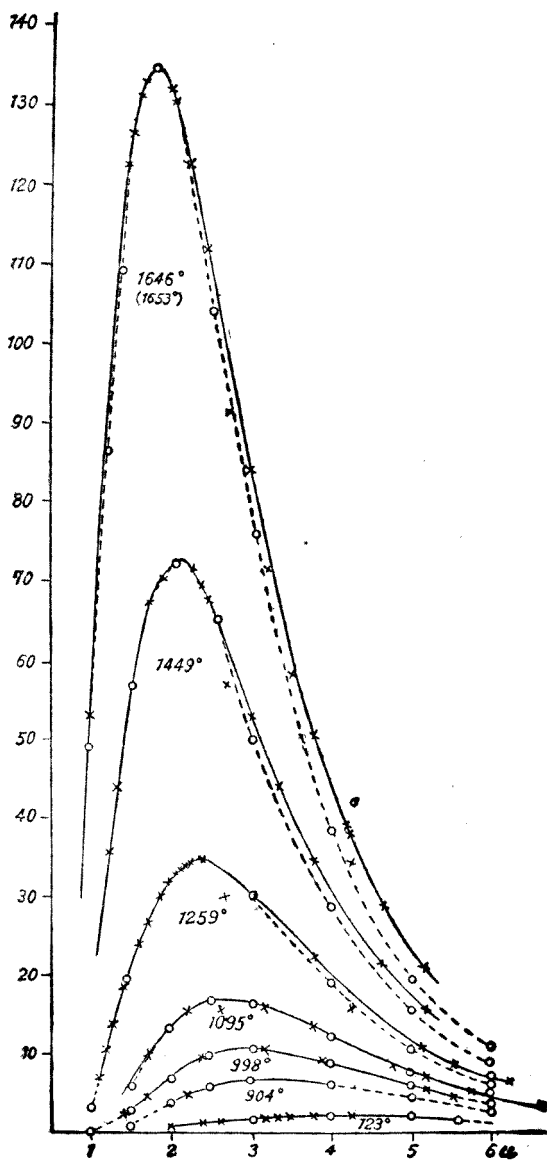


圖 5. 2

§ 6 蒲郎克之黑體輻射公式

維恩曾由熱力學的立場，累利 (Rayleigh) 及瓊斯 (Jeans) 自電磁波的理论，以及蒲郎克導入能量子之新概念，皆欲說明前節所述黑體輻射能之光譜分佈狀態，但維恩及累利·瓊斯之理論結果皆不能與羅麥·普林克斯海姆之實驗結果一致，僅有蒲郎克之理論所導出輻射能之分佈公式，恰與實驗結果相符，茲述蒲郎克理論之大略如次。

爲使此理論簡單計，蒲郎克僅考察在熱力學之平衡狀態下之空洞，並於此空洞內，設有自 0 至 ∞ 止之各種頻率之多數諧振動體以代輻射或吸收輻射能之各種物質，且假定各諧振動體各別輻射或吸收定單位能之整數倍，而此單位能又與諧振動體之頻率成比例，今設某諧振動體之頻率爲 ν ，則單位能爲 $\epsilon = h\nu$ ，而諧振動體輻射或吸收其整數倍亦即 $n h \nu$ ($n = 1, 2, \dots$)，此種 $\epsilon = h\nu$ 名曰能量子，常數 h 稱爲作用量子，又名曰蒲郎克常數，今日最精確之值爲

$$h = 6.55 \times 10^{-27} \text{ 爾格, 秒}$$

(此值因量子論之發達而由種種方法所測定之結果皆與此相符)

由此大膽的假定之導入，蒲郎克於黑體輻射之場合中令有頻率 ν 之偏極面之輻射線強度爲 E 則得

$$E = \frac{h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{kT} - 1} \quad (5.5)$$

此處 c 爲光之速度， h 爲蒲郎克常數， T 爲輻射線之絕對溫度， k 爲氣體運動論中波爾茲曼所導入之常數，名曰波爾茲曼常數其值爲，

$$k = 1.37 \times 10^{-16} \text{ 爾格/度}$$

(5.5) 式爲就頻率而論之值，若就波長而論其分佈之狀態，則令波長 λ 之輻射線之能爲 E_λ ，因次之關係式成立

$$E_\lambda d\lambda = E_\nu (-d\nu)^* \quad (5.6)$$

* 因波長增加則頻率減少，故用負號。

又因 $v = \frac{c}{\lambda}$, 故 $-dv = \frac{c}{\lambda^2} d\lambda$, 將此代入 (5.6)

$$E \cdot d\lambda = E_r \frac{c}{\lambda^2} d\lambda$$

即
$$E_\lambda = \frac{c}{\lambda^2} E_r$$

將此代入 (5.5), 且以 $\frac{c}{\lambda}$ 代 v 則得

$$E = \frac{c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda T}} - 1} \quad (5.7)$$

由此式所得之值, 乃為圖 5.2 中有○記號者, 可知與實驗所得之值, 甚為符合。

由上述蒲郎克之輻射公式, 極易求得斯泰方·波爾茲曼之定律以及維恩之定律。

斯泰方·波爾茲曼之定律 設在單位時間內自單位面積所輻射之總能量為 E 則得

$$E = 2 \int_0^\infty E_r \cdot dv = 2 \frac{h}{c^2} \int_0^\infty \frac{v^3}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} dv = \frac{2\pi^4 k^4 T^4}{15c^2 h^3} \quad (5.8)$$

(因 E_r 與偏極於平面之輻射線有關, 故在未偏極場合取其二倍即可) 於上式之 E_r 已取其二倍, 故為對未偏極之輻射線所得之結果今設

$$\sigma = \frac{2\pi^4 k^4}{15c^2 h^3} T^4 \quad (5.9)$$

則 (5.8) 成爲

$$E = \sigma T^4$$

即得斯泰方·波爾茲曼之關係式 (5.4) 又於 (5.9) 中將 c, h, k 之值代入, 則得 $\sigma = 5.714 \times 10^{-5}$ 。此與 § 4 末段所揭之實測值甚為符合。

* 關於此積分請參照附錄 § 18。

維恩之位移定律 今設輻射線中強度極大之波長爲 λ_m ，則 λ_m 非滿足下式不可

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

故由(5.7)得

$$e^{-\frac{ch}{k\lambda T}} + \frac{ch}{5k\lambda T} - 1 = 0$$

故 λ_m 可爲此式之根而求其值，令 $x = \frac{ch}{k\lambda T}$ 則得

$$e^{-x} + \frac{x}{5} - 1 = 0$$

此超越方程式之根若爲 x_0 ，則得 $x_0 = 4.965$ 故所求之 λ_m 由下式可得

$$\frac{ch}{k\lambda_m T} = x_0$$

即

$$\lambda_m T = \frac{ch}{kx_0}$$

右邊之值皆爲常數，若將 c, h, k, x_0 之值代入，則得 $\lambda_m T = 0.288$ 厘米，此與§5所述羅麥·普林克斯海姆實驗結果之 $\lambda_m T = 0.2940$ 厘米度相差極微，故由蒲郎克之輻射公式可以導出維恩之位移定律。

且於蒲郎克之輻射公式中可依 (λT) 之大小而求(5.7)之近似值：

(i) λT 之值爲小時則 $e^{\frac{ch}{k\lambda T}}$ 與1之差甚大故(5.7)中分母之1可以略去即得

$$E = \frac{c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda T}} - 1} = \frac{c^2 h}{\lambda^5} e^{-\frac{ch}{k\lambda T}} \quad (5.10)$$

此輻射公式爲維恩應用熱力學中馬克思威爾氣體論之速度分配定律所導出者，故在 λT 爲小之範圍內亦即對於輻射線之波長甚短而言，

此式所得之值恰與實驗之結果符合。

(ii) λT 之值為大時，則 $\frac{ch}{k\lambda T}$ 為極小，故其平方以上之值，可以略去，將 (5.7) 之分母展開，則成下式

$$E_{\lambda} = \frac{c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{\left\{ 1 + \frac{ch}{k\lambda T} + \frac{1}{2!} \left(\frac{ch}{k\lambda T} \right)^2 + \dots \right\} - 1}$$

若將 $\frac{ch}{k\lambda T}$ 之平方以上項略去則得

$$E_{\lambda} = \frac{c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{\frac{hc}{k\lambda T}} = \frac{c}{\lambda^4} kT \quad (5.11)$$

上式為累利·瓊斯應用輻射線之電磁波理論，與氣體論中能之平均分配定律(the law of the equipartition of energy) 所導出之公式，僅對長波長輻射線所得之實驗結果相合。

總之，蒲郎克之輻射公式，可以包括僅在長波長場合能適用之累利·瓊斯公式，及僅在短波長場合能適用之維恩公式，而為其特別場合，故對一切波長而論，此式皆能與實驗所得之值符合。

此蒲郎克之輻射公式乃建立於下列二個大膽之假定上 (1) 將諧振動體代替輻射並吸收輻射能之物體 (2) 諧振動體吸收並輻射與頻率成比例之能量子 $\epsilon = h\nu$ 之整數倍。

若用被束縛於原子中之電子以為諧振動體，亦可得到同樣之結果，且愛因斯坦於 1917 根據波爾之原子模型，自確率論之立場導出蒲郎克之公式，又波斯(Bose 1924) 將新統計方法應用於次章所述之光量子，亦能導出蒲郎克之公式，最後試將為蒲郎克量子說基礎之固體比熱之理論，稍加敘述，以作本章之結束。

§ 7 固體之比熱

1819 年丟隆格(Dulong) 及柏提(Petit) 考察在普通溫度 (0° —

100° 間之溫度)之固體比熱 C_p^* 得有如次之定理:

丟隆格·柏提之定理 一切固體元素之比熱與原子量之積 (名曰原子熱)為一定值。

表 5.2 為最近所實測原子熱之值此一定值約為 6.2

金 屬	原 子 量	最近之實測值		丟隆格·柏提所得之值	
		比 熱	原 子 熱	比 熱	原 子 熱
鋁	21.1	0.2175	5.83	—	—
錫	121.8	0.0502	6.10	—	—
鉛	207.2	0.03100	6.43	0.0293	6.07
鎘	112.4	0.0557	6.26	—	—
鐵	55.84	0.110	6.14	0.1100	5.97
金	197.2	0.0309	6.10	0.0298	5.93
銅	63.57	0.0930	5.92	0.0949	6.01
鎂	24.32	0.247	6.00	—	—
鈉	23.00	0.307	7.06	—	—
鐳	58.68	0.1092	6.41	0.1035	6.11
白 金	195.2	0.0318	6.21	0.0314	5.98
銀	107.9	0.0559	6.03	0.0557	6.02
砒 鉛	209.0	0.0299	6.22	—	—
亞 鉛	65.37	0.0939	6.14	0.0927	5.98
錫	118.7	0.0556	6.60	0.0514	6.05

平均 6.24

第 5.2 表

表 5.2 之最後二行為丟隆格及柏提發見此定律時所測之值，此表僅有金屬固體元素，關於非金屬方面則如表 5.3 所示不能適合此定律者甚多。

次就在低溫度之狀態而論，其實驗之結果有如圖 5.3 及圖 5.4 所示，溫度愈低則原子熱之值愈小，鉛自絕對溫度 50° 起，銅自絕對溫度

* 固體比熱中測定定壓比熱較易，而測定定積比熱較難，後者多由前者而計算以求之，參照附錄 § 19。

元 素	原 子 量	比 熱	原 子 熱
硼	11.0	0.26	2.86
碘	126.9	0.0536	6.80
碳	12.00	0.216	2.60
磷	31.04	0.205	6.37
硫	32.07	0.18	5.78
矽	28.3	0.177	5.02

第 5. 3 表

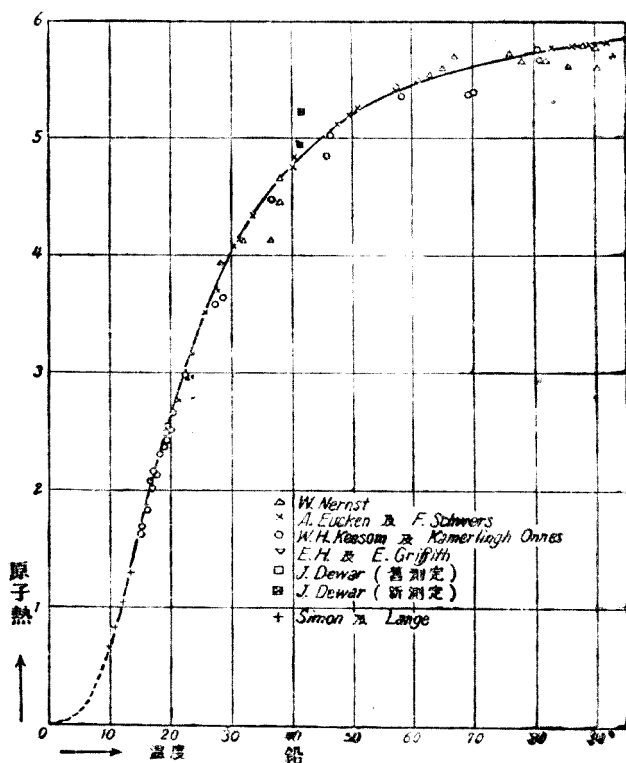


圖 5. 3

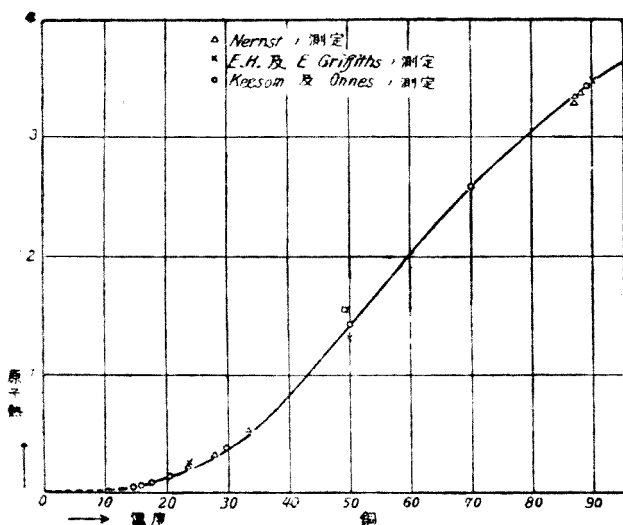


圖 5. 4

100° 起急驟減少即在低溫度中此定律不能適用於金屬元素。

其次，試考察在高溫中之狀態為如何？表 5.3 所示之硼碳等在普通溫度下所有之值，不甚適合丟隆格·柏提之定律，但溫度漸高則其原子熱漸增，殆至充分高溫時，則此定律可以成立，但欲以此類推對一切固體元素皆得成立，則與事實不符，因在普通溫度下將銅加熱時，則如表 5.4 所示其原子熱之值漸次增大至相當高溫時，則與丟隆格·柏提之定律相差甚巨（表 5.4 為克林哈德 (Klinkhardts)，所測之值與表 5.2 所示之值稍有差異）。

絕對溫度	銅之原子熱
293	5.81
373	6.03
773	6.68
1073	7.13
1273	7.50

第 5. 4 表

§ 8 固體之比熱理論

在氣體運動論佔有極重要位置，所謂能之平均分配定律，述之如次：構成物體體系之原子或分子在每一自由度平均分配 $\frac{1}{2}kT$ 之動能，

但 k 爲波爾茲曼常數， T 爲物體系之絕對溫度，利用此種能之平均分配定律，極易求得丟隆格·柏提之定律。如次。

於構成固體之原子或分子視爲質點之場合，因此等質點皆有三個自由度，（即坐標系之每個方向爲一自由度）今設固體爲 N 個原子所構成，則全體共有 $3N$ 個自由度，因此亦有 $\frac{3}{2} NkT$ 之動能。

然構成固體之各原子*不能自由移動，僅能振動於平衡位置之周圍，故於動能外，尙有位能，今設原子自其平衡之位置移動 x 距離，且令此原子復歸原位之力 F ，與 x 之 n 次冪成比例時，即已知 $F = ax^n$ 時，則原子之動能平均值 \bar{E}_K 與位能平均值 \bar{E}_P 之間，有次之關係。

$$\bar{E}_K = \frac{n+1}{2} \bar{E}_P^{**}$$

今姑論其最簡單之場合，設使原子復歸原位之力 F 服從虎克 (Hooke) 定律與距離成正例時，則 $n=1$ ，故 $\bar{E}_K = \bar{E}_P$ 。因此 N 個原子之動能與位能之總和爲 $E = 3NkT$ ，但因丟隆格·柏提之定律爲對一克原子之固體而言，故論及此定律時，須用一克原子中之原子數即羅敘米特之數 $N_L = 6.601 \times 10^{23}$ 以代 N 之值，即一克原子之固體之總能量 E 爲

$$E = 3N_L kT \quad (5.12)$$

因此若以一克原子之定容比熱爲 C_v 則

$$C_v = \frac{dE}{dT} = 3N_L k = 3R \quad (5.13)$$

此處 R 爲氣體常數，其值爲 $R = 8,313 \times 10^7 \frac{\text{爾格}}{\text{度, 克原子}} = 1.985 \frac{\text{卡}}{\text{度, 克原子}}$ ，故 $C_v = 3 \times 1.985 = 5.955 \frac{\text{卡}}{\text{度, 克原子}}$ ，此與前節所述 C_p 之實測值略等。***

* 以後暫假定固體爲原子所構成之說明。

** 參照 A. Sommerfeld *Atombau und Spektrallinien* 772 頁。

*** 參照附錄 § 19。

若注意(5.13)可知固體之原子熱與溫度無關，但由實驗之結果，乃如前節所述，在低溫中原子熱與溫度同有顯著之變化，故知由氣體運動論中能之平均分配定律，不能說明固體之比熱，愛因斯坦乃應用量子說，使固體之比熱理論，面目為之一新。

愛因斯坦將構成固體之分子或原子視為各有三個自由度之諧振動體，且假定一切振動體各有同一之頻率 ν ，而對此施行量子論之計算。由量子論知在絕對溫度 T 頻率為 ν 之諧振動體，對每一自由度而言，皆有平均能 $\frac{h\nu}{e^{kT}-1}$ *。又因一克原子所得有獨立的自由度之總數為 $3N_L$ ，故其所有之能為

$$E = 3N_L \frac{h\nu}{e^{kT}-1} = 3RT \frac{\frac{h\nu}{kT}}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1} \quad (5.14)$$

今設 $\Theta = \frac{h\nu}{k}$ 則得

$$E = 3RT \frac{\frac{\Theta}{T}}{e^{\frac{\Theta}{T}}-1} \quad (5.15)$$

故定容比熱 C_v 可由次式表示之

$$C_v = \frac{dE}{dT} = \frac{3R \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left\{ e^{\frac{\Theta}{T}} - 1 \right\}^2} \quad (5.16)$$

此(5.16)為愛因斯坦所導出，在低溫狀態中其定性的性質雖得有非常圓滿之解釋，但其定量的性質則尚不能充分說明。

此理論與實驗結果之微小誤差，乃為得拜(Dehye 1912)所消除，得拜理論可視為愛因斯坦理論之推廣，將構成固體之原子視為諧振動體，且設所討論之能量子對每一自由度而言，其平均能為 $\frac{h\nu}{e^{kT}-1}$ ，至

* 參照附錄 § 20。

此為止皆爲愛因斯坦之思想，但愛因斯坦假定一切諧振動體之頻率 ν 皆爲同樣，與此相反，得拜假定其頻率得取自 0 至某一定最大極限值 ν_m 間之一切值。

在此假定之下，得拜進行考察，且設一克原子之固體中頻率在 ν 與 $\nu + d\nu$ 間諧振動體之獨立自由度數爲 dz ，則由計算之結果得

$$dz = \frac{9N_L \nu^2 d\nu}{\nu_m^3}$$

故總能量 E 爲

$$E = \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} dz = \frac{9N_L}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{kT} - 1} \quad (5.17)$$

而定容比熱 C_v 爲

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{dE}{dT} = \frac{9N_L}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{d}{dT} \left\{ \frac{h\nu^3}{e^{kT} - 1} \right\} d\nu \\ &= \frac{9N_L}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu^3 e^{kT}}{(e^{kT} - 1)^2} \frac{h\nu}{kT^2} d\nu \end{aligned} \quad (5.18)$$

將此實行部分積分，則得

$$C_v = \frac{9N_L h}{\nu_m^3 T} \left[\int_0^{\nu_m} \frac{4\nu^3}{e^{kT} - 1} d\nu - \frac{\nu_m^4}{e^{kT} - 1} \right]$$

此處若令 $\frac{h\nu}{kT} = x$ ，及 $\frac{h\nu_m}{k} = \Theta_D^*$ 且由 (5.14) 知 $R = N_L k$ 故得

* Θ_D 名曰標識溫度其值由得拜所計算之結果爲，

$$\Theta_D = \frac{2.5 \times 10^{-3} w}{\sqrt[3]{V}}$$

V 爲一克原子之容積 w 爲次式所表示，

$$\frac{1}{w^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{z}{w_l^3} + \frac{1}{w_t^3} \right)$$

此處 w 爲固體中縱波之傳播速度 w_l 爲固體中橫波之傳播速度。

$$C_v = 9R \left[4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{\Theta_D}{T} \frac{1}{e^{\frac{\Theta_D}{T}} - 1} \right] \quad (5.19)$$

將此式之被積分分母項展成級數，再逐項積分之，則得*

$$C_v = 3R \left\{ \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 - \frac{\Theta_D}{T} \frac{1}{e^{\frac{\Theta_D}{T}} - 1} - 12 \frac{\Theta_D}{T} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n \frac{\Theta_D}{T}} \left(\frac{1}{n \frac{\Theta_D}{T}} + \frac{3}{n^2 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2} + \frac{6}{n^3 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3} + \frac{6}{n^4 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^4} \right) \right\} \quad (5.20)$$

此 (5.20) 式乃爲得拜所求得。

在能滿足 $T > \frac{\Theta_D}{2}$ 關係之相當高溫(絕對溫度)中，則施行(5.19)之積分時，可將 $\frac{1}{e^x - 1}$ 依 x 之幕而展開，其結果爲**

$$C_v = 3R \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2 + \frac{1}{560} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^4 - \frac{1}{18144} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^6 + \dots \right] \quad (5.21)$$

此處若省略第二項以下之各項，則可得豫期之結果即丟隆格·柏提之定律所示之 $C_v = 3R$ 。

當低絕對溫度時，亦即 $\frac{\Theta_D}{T}$ 爲極大值時，則於 (5.20) 中第二項以下之諸項，皆可略去不計，故得

$$C_v = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (5.22)$$

* 參照附錄 § 21。

** 關於此積分可參照得拜之論文(Annalen der Physik 39 Band 789 seit 1912)。

即和在低溫度中原子熱 C_v 與 T^3 成比例，此種事實名曰得拜之 T^3 之定律，得拜導出此定律時為 1912 年當時尚未發見能充分確證此定律之實驗值嗣後由倭鏗 (Eucken)，許威士 (Schwers 1913)，西門 (Simon 1922, 1926) 等精心實驗之結果始知此定律所示之值確與實驗所得者一致，表 5.5 為由 (5.22) 所得之計算值與實測值之比較。

Cu ($V=7.1$ $w=2.490 \times 10^5$)			Si ($V=12.1$ $w=4.51 \times 10^5$)		
絕對溫度 T	C_v (實測值)	C_v (計算值)	絕對溫度 T	C_v (實測值)	C_v (計算值)
14.5	0.040	0.041	20.1	0.031	0.031
15.6	0.051	0.051	24.0	0.053	0.053
17.2	0.069	0.069	28.2	0.086	0.086
20.2	0.115	0.112	33.7	0.152	0.148
20.75	0.122	0.120	39.7	0.248	0.236
25.4	0.234	0.222	44.6	0.352	0.343
27.4	0.32	0.287	53.1	0.548	0.580

第 5.5 表

以上所述得拜之固體之比熱理論，乃基於視固體為連續的及均勻的立方體所構成之假定而發展，此外尚有自結晶之立場討論此種理論者，關於此方面則有波恩 (Born)，卡爾馬 (Kármán) 等深刻之研究，因篇幅所限姑從略，讀者欲窺全豹，請參閱波恩所著之原子力學或 Reiche The Quantum Theory chap IV § 7, § 8, § 9, § 10。

由上述量子論導出固體之比熱理論，其計算值與實測值一致，故知量子論之假定，確無訛誤，然以在高溫度中之原子熱不能適合丟隆格·柏提之定律而論，則此種理論尙未能盡臻完善。

第六章 光量子說

§ 1 光量子

在第五章所述蒲郎克之量子說中，假定頻率 ν 之諧振動體輻射並吸收僅以一定量之能 $\epsilon = h\nu$ 之整數倍所成之輻射線，愛因斯坦將此種思想應用於固體之比熱理論，乃為前章所述，嗣後復將此量子說應用於光電效應，對馬克思威爾之光電磁學說所不能說明之現象，亦得有明晰而簡捷之解釋。

愛因斯坦推廣蒲郎克之思想，使量子之關係不僅於物體與輻射線之間相互作用時成立，且抑於輻射線自身間亦得成立，即據愛因斯坦之說法，頻率為 ν 之單色光線可視為有能 $h\nu$ 之質點，且在真空中以 $c = 3 \times 10^{10}$ 厘米/秒 之速度，而向外傳播，此種光質點名曰光量子*。愛因斯坦更假定此光量子於其所進行方向亦有 $\frac{h\nu}{c}$ 之動量。

此光量子之動量 $\frac{h\nu}{c}$ 可由特殊相對性理論導出如次，在特殊相對性理論中，質量 m 與能 E 之內容相同，但名稱稍異，二者之間，有如下之關係：

$$m = \frac{E}{c^2}$$

但 c 為真空中之光速度，若此關係對輻射能亦得成立，則有 $h\nu$ 能之光量子，亦得有如下式所示之質量，

$$m = \frac{h\nu}{c^2}$$

然因其速度為 c ，故光量子之動量為**

* 光量子最初名曰 light-quantum 近世多稱之 Photon 中譯為光子。

** 光量子動量為 $\frac{h\nu}{c}$ ，此理雖不由特殊相對性理論，亦可自光電磁學之立基導出。

$$mc = \frac{h\nu}{c^2} \cdot c = \frac{h\nu}{c}$$

爲要說明光之諸現象，對光之本性牛頓曾倡質點說，*但惠更斯 (Huygens) 則倡波動說，且因波動說能圓滿解釋光之干涉繞射等現象，故惠更斯之波動說流行甚久，尤其自馬克思威爾發表光電磁學說後，波動說披上現代新裝，風靡一時，然此光電磁學說，亦不能解釋之現象，遂於前世紀之末葉，接踵發見，光電效應及康蒲頓效應乃爲此等現象之犖犖大者。

愛因斯坦之光量子說，雖將牛頓之質點說添上量子論之近代色彩，以說明光電效應，康蒲頓效應等現象，但對牛頓質點說原有之困難，如對光之干涉及繞射等現象，仍無法消除，亦即不能與以圓滿之說明。

在現階段之物理學，關於空間之傳播現象，雖由馬克思威爾之光電磁學說，加以解釋，又關於光與物質之相互作用之現象，亦由光量子說得以闡明，但對光學（包含使用於無線電報電話之長波，長電磁波，熱波，可視光線 X 射線， γ 射線等之廣義的光學）之一切現象，則尙無能使人滿意之解答，故現今多認光含有二元的性質**，其次，試就光量子說所能解釋之二三現象，略加敘述。

§ 2 光電效應

如第三章 § 10 所述之光電效應現象，則不能用馬克思威爾之光電磁學說，加以說明，即根據馬克思威爾之說法，因光能既向空間連續的擴張，則應得下二種現象：(1) 光之強度充分微弱時，則在單位時

* 愛因斯坦之光量子說與牛頓之質點說不同之處，爲有 $h\nu$ 能之光量子，含有頻率 ν 亦即含有波長 $\lambda = c\nu$ 。

** 光既有質點的性質，復有波動的性質，故不能歸納於唯一種學說，此種事實乃爲不能建立圓滿完全學說之癥結，但與最近所發達之波動力學及量子力學相連繫，波爾 (Bohr) 赫孫保 (Heisenberg) 等曾下一判斷，認此二元的性質正爲光之本質，且彼此不但互不矛盾，而且互相補足。

間內電子所吸收之能甚小，故若有充分之能使電子自金屬表面脫出必需相當長之時間，(2)若光之強度愈增，則電子所吸收之能愈多，故電子應以愈大之速度向外脫出。

然實驗之結果乃如第三章 §10 所述雖用非常微弱之光撞擊金屬面，瞬刻即有電子脫出，光之強度愈增則僅有脫出電子數之增加，電子之速度僅與光之頻率有關，而與光之強度無涉，即光電效應所有之顯著事實，悉與馬克思威爾之光電磁學說所得之結果，完全相反。

此種矛盾可由光量子說，得以非常簡單之消除，因光量子說認為光能乃以質點之形態而存在，並非向空間連續的擴張，故光撞擊金屬表面而脫出電子之過程，可解釋如次：即因頻率 ν 之光量子有 $h\nu$ 之能，為在金屬內自由運動之電子（名曰自由電子），*所吸收而脫出於金屬表面外，通常電子自金屬表面脫出達至外部時，必須作某種功 P ，此 P 之值依金屬而異，對此二金屬之 P 值之差等於此二金屬之接觸電位差，若將此功 P 之概念導入，則由光電效應所脫出電子之動能，入射光量子之能及其功 P 三者間（金屬內電子之動能甚小可以略去）之關係如次：

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - P \quad (6.1)$$

此處 m 及 v 各為電子之質量及速度，即電子以 (6.1) 所與之速度 v 脫出金屬表面，且其速度隨入射光線之頻率而俱增，又入射光線甚強之謂為光量子數甚多，因此所脫出電子數隨之俱增，入射光線微弱之謂為光量子數甚少，但因每個光量子皆有 $h\nu$ 之能，故不論光線撞擊金屬表面與否，電子立即以 (6.1) 所與之速度 v 脫出金屬表面，故第三章 §10 所述光電效應之實驗事實，可由光量子說得以圓滿之說明。

當金屬內電子為束縛電子時，若使之變成自由電子，則尚需添加

* 金屬內自由運動之電子名曰自由電子，反之與金屬之分子或原子結合者，名曰束縛電子。

少量之功，在此場合 (6.1) 之 P 值亦稍為增大。

(6.1) 為愛因斯坦於 1905 年所提出，故名曰愛因斯坦公式。此與當時所實驗之結果大體一致，其後密爾根 (1916) 用鋰鈉等為金屬，用水銀線為入射光線，精密測定光電效應之結果，乃知 (6.1) 完全精確，更由此實驗結果計算 h 之值，在鋰之場合為 $h = 6.58 \times 10^{-27}$ 爾格/秒，在鈉之場合為 $h = 6.57 \times 10^{-27}$ 爾格/秒，此與前述由空洞輻射所得之值亦相符合。

當 $h\nu$ 非常大時，則 P 可略去不計，故 (6.1) 成為*。

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu \quad (6.2)$$

此近似式在 X 射線程度及較此更大之頻率場合中，完全適合，此式乃為第二章論及 X 射線之發生時所常用之公式，

§ 3 康蒲頓效應

茲由光量子說解釋，第二章 § 15 所述之康蒲頓效應如次，下述之理論，乃由康蒲頓及得拜各自獨立提出者。

頻率 ν_0 即波長 $\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0}$ 之光量子，以能 $h\nu_0$ 及速度 c 進行，且在其進行之方向，含有 $\frac{h\nu_0}{c}$ 亦即 $\frac{h}{\lambda_0}$ 之動量，此等事實皆為吾人所已述及，現就此量子撞擊靜止中電子之場合，加以研究。

* P 普通大約為數伏特，在波長為 3000 \AA 之光線，其頻率 $\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10}}{4000 \times 10^{-9}} = \frac{3}{4} \times 10^{15} \text{ 秒}^{-1}$ ，其光量子之能 $h\nu = 6.55 \times 10^{-27} \times \frac{3}{4} \times 10^{15} = 5 \times 10^{-12}$ 爾格，故於 $h\nu = eV$ 之式中，若用電位差表示此能時，則因 $e = 1.6 \times 10^{-20}$ 電磁單位，故

$$V = \frac{h\nu}{e} = \frac{5 \times 10^{-12}}{1.6 \times 10^{-20}} \approx 3 \times 10^8 \text{ C. G. S. 電磁單位}$$

然每伏特約為 10^8 C. G. S. 電磁單位，故 3000 \AA 之光線之能約為 3 伏特故在波長為 3000 \AA 時 P 與 $h\nu$ 之程度略同，但 X 射線之波長既為 1 \AA ，則 P 與 $h\nu$ 比較，相差甚巨，雖將 P 略去，亦不生影響。

圖 6.1 爲有動量 $\frac{h\nu_0}{c}$ 之光量子，撞擊靜止於 O 點而質量爲 m 之電子，其結果，電子以速度 v 向 ϕ 角之方向進行，而光量子則以動量 $\frac{h\nu}{c}$ 向 θ 角之方向偏轉，其狀態如圖示。

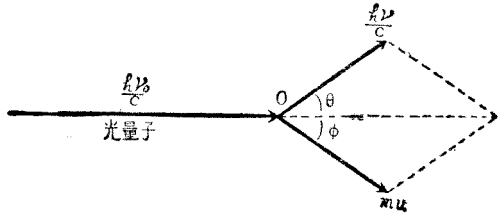


圖 6. 1

當撞擊時，假定能量不滅定律及動量不滅定律皆得成立。
由能量不滅定律，得次之關係

$$h\nu_0 = \frac{1}{2}mv^2 + h\nu \quad (6.3)$$

先設此三動量 $\frac{h\nu_0}{c}$ ， $\frac{h\nu}{c}$ 及 mv 同在一平面上，次令此等動量可分成與 $\frac{h\nu_0}{c}$ 平行及垂直之二部分，則由動量不滅定律知非滿足下二關係式不可，

$$\left. \begin{aligned} \frac{h\nu_0}{c} &= \frac{h\nu}{c} \cos \theta + mv \cos \phi \\ 0 &= \frac{h\nu}{c} \sin \theta - mv \sin \phi \end{aligned} \right\} \quad (6.4)$$

由 (6.4) 消去 ϕ 則得

$$\left(\frac{h\nu_0}{c}\right)^2 - 2\frac{h\nu_0}{c} \frac{h\nu}{c} \cos \theta + \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 = (mv)^2 \quad (6.5)$$

若假定 $h\nu_0$ 遠較 mc^2 爲小，亦即 $h\nu_0 < mc^2$ ，則由 (6.3) 及 (6.5) 可得 ν 及 ν 之近似值如次：

$$\nu = \nu_0 - \frac{h}{mc^2} \nu_0 (1 - \cos \theta) \quad (6.6)$$

$$\eta^2 = 2 \left(\frac{h}{mc} \right)^2 v_0 (1 - \cos \theta) \quad (6.7)$$

於 (6.6) 中若用波長表示之，則因 $\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0}$ ， $\lambda = \frac{c}{\nu}$ 故得

$$\lambda - \lambda_0 \cdot \frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0^2} c = \frac{h}{mc} (1 - \cos \theta) = 2 \frac{h}{mc} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

今設 $\Lambda = \frac{h}{mc}$ 則

$$\lambda - \lambda_0 = 2 \Lambda \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (6.8)$$

若各以 h ， m ，及 c 之數值代入，而計算 Λ 之值，則得

$$\Lambda = \frac{h}{mc} = 0.02426 \text{ \AA} \quad (6.9)$$

而 (6.8) 式成爲

$$\Delta \lambda = 0.0484 s^{-1} \sin^2 \frac{\theta}{2} \text{ \AA} \quad (6.10)$$

此與第二章 § 15 所列舉之實測值，甚爲符合。

此 Λ 與其能爲 $\frac{hc}{\Lambda} = mc^2$ 之光量子之波長相當，亦即 Λ 可視其質量爲與電子相等之光量子之波長。

吾人導出 (6.10) 時乃假定 $h\nu_0 \ll mc^2$ ，亦即 $\frac{c}{\nu_0} \lambda_0 \gg \Lambda$ ，此種關係在 X 射線場合方能成立，但對如 γ 射線之波長爲 $0.1 \text{ \AA} - 0.01 \text{ \AA}$ 者則不能成立，故如 γ 射線之短波長之光量子乃有非常大之能，因此撞擊電子後，則電子所有之速度亦爲極大，故此電子之質量，亦須由特殊相對性理論加以修正，即如第四章 § 7 所示，若以靜止之質量爲 m_0 ，則以速度 v 運動之電子質量爲 m ，且滿足 $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ ，

而其動量 M 及動能 T ，各有如次之表示，即 $M = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ 及

$$T = m_0 c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right]^*$$

由特殊相對性理論加以修正後，再代入能量不滅及動量不滅二定律所得之 (6.3) 及 (6.4)，則得

$$h\nu_0 = h\nu + m_0 c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right] \quad (6.11)$$

及

$$\left. \begin{aligned} \frac{h\nu_0}{c} &= \frac{h\nu}{c} \cos \theta + \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \cos \phi \\ 0 &= \frac{h\nu}{c} \sin \theta + \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \sin \phi \end{aligned} \right\} \quad (6.12)$$

由 (6.11) 及 (6.12) 以求 v 之值**則得

$$v = \frac{v_0}{1 + \frac{\Lambda}{\lambda_0} (1 - \cos \theta)}$$

再由上式以求 $\delta\lambda$ 之值則得

$$\delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = c \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} \right) = \Lambda (1 - \cos \theta) = 2\Lambda \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (6.13)$$

此種結果，與視電子質量為不變所得之近似式 (6.10)，完全一致，即 (6.10) 對於 γ 射線亦得成立。

* 由 $E = mc^2$ 之關係得知靜止質量 m_0 之物體在靜止時之總能量為 $m_0 c^2$ ，以速度 v 運動時之總能量為 $\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ 故由相對性理論所得動能之差為

$$m_0 c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right]$$

** 關於此計算請參照 Phys. Zeitschr. 24 卷 16 頁 (1923) Debye 之論文。

以上之理論，在以 $h\nu_0$ 能之光量子撞擊靜止之電子場合，得知此時波長之變化，與在康蒲頓效應場合波長之變化一致，由此觀之，康蒲頓效應即可解釋如次，以X射線或 γ 射線為光量子撞擊於使X射線或 γ 射線散射之物質中之靜止電子時，所起之現象，故康蒲頓效應為支持光量子說之最有力之事實，自康蒲頓效應在光量子說之假定之下，由康蒲頓及得拜各自獨立說明後，此久為學界所擯棄之愛因斯坦光量子說，乃得復興。

此外在物質內，對於光量子撞擊運動速度極大之自由電子場合，亦有考慮之必要，此處因篇幅關係，從略（請參照 G. Wentzel 所著關於康蒲頓效應之綜合報告，載 Phys Zeitschr. 26 卷 436 頁 1925 年）。

§ 4 拉馬效應

第三章 § 9 所述之拉馬效應，亦與康蒲頓效應同樣能由光量子說解釋之，在此場合，光量子並非與電子撞擊，而可視為與分子撞擊時所起之現象，但因拉馬效應使用可視光線，故其能遠較康蒲頓場合為小，反之分子之質量則較電子之質量為大，故在撞擊前後之分子運動，殆無變化，又在康蒲頓效應中所見入射光線波長之變化，在此場合亦極為微小，幾至不能觀測，故在拉馬效應中分子與光量子撞擊之現象，不能與康蒲頓效應相提並論，須考慮當撞擊時，分子吸收光量子之能而使其內部狀態變化，始能說明，此種理論因與明帶光譜之理論有關，故從略。

第七章 波爾之原子模型

§ 1 原子之模型

分子或原子雖不能用顯微鏡直接窺測其內容，但由諸種實驗結果，可以判斷現今已無人再對其實在性，抱有疑問，同樣，就分子之構造及原子之構造而言，亦由諸種實驗之結果，可以超過推想之階段，而達到肯定之判斷，最近世界學者皆認為此種構造以及其精細構造，皆可由照相法攝出，以供吾人之研究。

然自新量子力學之急速發展，尤其是 1927 年赫孫保 (Heisenberg) 之測不準原理提出以後，吾人對於原子或分子之構造概念根本須加以變革，即迄今吾人所信奉之原子構造，僅不過為分子或原子之模型之一種，並無其他特殊之價值。

本章所述為波爾所提出之原子模型，且採用此種模型，亦祇能簡單說明光譜以及 X 射線，放射性等現象*。

1913 年波爾所提出之原子模型，乃以 1904 年日本長岡半太郎所提出之原子模型為根據，長岡之原子模型乃以帶陽電體為極小之核（名曰原子核），其周圍有多數電子迴轉運動，恰如遊星之拱衛太陽，此種卓識遠見，法國學者潘卡累 (H. Poincaré) 於其所著科學之價值一書中，極加稱讚。

1909 年盧特福德由 α 射線之散射實驗結果，將長岡之原子模型中之原子核與通常所推測原子之大小比較，只不過其一萬分之一乃至十萬分之一，自此實驗以後，吾人名此模型曰長岡·盧特福德之原子模型。

依據電磁學理論，帶電體以加速度進行時，則應發射輻射線，然

* 在量子力學發達以前，波爾之原子模型，不僅為一種模型，且眾認為原子真有如波爾所提倡之構造，故數年前出版之書籍，皆作如斯之敘述。

在長岡·盧特福德之原子模型中，電子既繞原子核之周圍轉動，故有加速度，且發射輻射線，因此原子所有之能漸次減少，而電子之轉動軌道亦漸次縮小，最後原子核與電子將合而為一，達到此情形後，原子方能保持安定之狀態，但綜合各種實驗報告之結果，得知原子能有數個安定狀態，關於此點，長岡·盧特福德之原子模型無法解決，又如上述，當發射輻射線時，由電磁學知其波長乃隨電子之運動狀態而變化，因此應發射連續光譜但實際乃如第三章所述原子所發射之輻射線為正規之明線光譜，故將長岡·盧特福德之原子模型應用於電磁學所得之結果，適與實驗互相矛盾。

此二難點，經波爾於1913年將量子說導入原子模型，始得完全解決，之後，長岡所倡導之原子模型，乃改稱為波爾之原子模型，本章以下利用波爾之原子模型，試將至第四章止所述之各種實驗結果，加以解釋。

§ 2 波爾之基本假定

波爾將蒲郎克之量子說應用於前節所述之長岡·盧特福德之原子模型，得以定量的說明氫之線光譜，波爾對於氫原子之理論，得與實驗一致之結果，不但驚動全世界學者之注意，且亦促成理論與實驗更進一步之合作，波爾之原子模型亦與長岡·盧特福德之原子模型同樣，其中心為帶陽電之原子核，而電子轉動於其周圍，但對後者之二難點，即原子之安定性及其發光之機構，則於次述之大膽假定之下，進行討論。

波爾之兩個基本假定

(I) 在原子核與電子所成之原子模型中，僅有一羣量子化狀態之存在。(此狀態又名曰安定之正常狀態)並且在此狀態中，原子不得發射輻射線，換言之，電子運動乃由某種定常狀態移至其他定常狀態，任何其他作用，皆不得使之位於二者之間。

此假定乃為普通力學及電磁學所不能理解，但波爾竟大膽假定

此說，且於決定定常狀態之條件時復將量子說導入(關於此點在 § 3, § 6 敘述)由此觀之，原子僅能在一羣量子化狀態之下，方得安定。

(II) 原子自有能 W_a 之定常狀態轉移至有能 W_b ($W_b < W_a$) 之定常狀態時，則發射輻射線，反之，自有能 W_b 之定常狀態轉移至有能 W_a 之定常狀態時，則吸收輻射線，且吸收或發射輻射線之頻率 ν 與原子之能 W_a, W_b 三者間，有如次之關係：

$$\nu = \frac{W_a - W_b}{h} \quad (7.1)$$

此第二基本假定為決定原子之能變化與輻射線之關係，但對原子之能變化究因電子與原子核間相對的位置之變化而起抑係因其移動之情況而起尚不得而知*。

將此第二基本假定中之 (7.1)，換書之，則得 $\nu = \frac{W_a}{h} - \frac{W_b}{h}$ ，此與第三章 § 4 所述勒德堡·里茲之結合定律比較，則可使 $T_1 = -\frac{W_a}{h}$ ， $T_2 = -\frac{W_b}{h}$ **。

故如 $-W_a = hT_1$ ， $-W_b = hT_2$ 所示，若能將勒德堡·里茲之結合法則之各項乘以蒲郎克常數 h ，以確定原子之能，則由實驗所得之線光譜亦得加以理論的說明，此種概念乃為波爾之炯識睿智所致，遂得蔚成今日之壯觀。

§ 3 氫原子之模型

吾人試由波爾之基本假定，就如氫原子之最簡單場合加以討論。如圖 (7.1) 所示，設固定之原子核有質量 M 及電荷 $+E$ 而其周

* 波爾之量子模型對於光譜及 X 射線譜之實驗結果非常一致，故多數學者皆欲詳細窺測射時波爾原子模型之變化狀態，但此種嘗試皆告失敗。

** 由 § 3 以下得知若令原子之能之最大值为 0，則 W_a, W_b 可取負值，又因 T_1, T_2 為正值之光譜項，故得如本文所示可設 $T_1 = -\frac{W_a}{h}$ ， $T_2 = -\frac{W_b}{h}$ 。

圍之電子各有質量 m 及電荷 $-e$ ，試就電子以半徑 a 之圓為軌道作圓運動之場合，進行計算。

在此場合，使電子作圓運動之向心力 (centripetal force) 為作用於原子核與電子間之靜電力 $\frac{eE}{a^2}$ ，設電子之速度為 v ，因其向心力為 $\frac{mv^2}{a}$ ，故得次之關係：

$$\frac{mv^2}{a} = \frac{eE}{a^2} \quad (7.2)$$

今設電子對原子核之角速度為 ω ，則由 (7.2) 得

$$ma^3\omega^2 = eE \quad (7.2')$$

次以電子自原子核至無限遠距離時之位能為零，則自原子核至距離 a 時之位能為 $-\frac{eE}{a}$ ，又電子之動能為 $\frac{1}{2}mv^2$ ，原子核之動能為零，故若令原子所有之總能量為 W ，則得

$$W = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{eE}{a} \quad (7.3)$$

又設原子核周圍之電子角動量之大小為 p ，則因

$$p = mcv = ma^2\omega \quad (7.4)$$

由 (7.2) (7.3) 及 (7.4) 消去 v 及 a 則得

$$W = -\frac{me^2E}{2p^2} \quad (7.5)$$

以上所施行之計算，乃假定電子於其固定原子核之周圍作圓運動，再由力學及電磁學之理論而得，對此簡單模型，波爾為要決定由第一基本假定所述之量子化狀態，乃假定於原子核周圍之一切角動量中祇有能滿足。

$$p = n \frac{h}{2\pi} \quad (n = 1, 2, 3, 4, \dots) \quad (7.6)$$

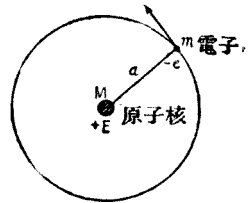


圖 7. 1

之圓形軌道之狀態方得安定，且能實現此處之 h 為蒲郎克常數，(7.6) 之關係表示量子化之安定狀態，名曰量子條件，而此量子條件純為一種假定，讀者務須注意。

滿足此量子條件之軌道半徑 a ，可由 (7.2) (7.4) (7.6) 得如次之表示，

$$a_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m E e} \quad (7.7)$$

將 $n=1, 2, 3, \dots$ 代入上式所得之 a_1, a_2, a_3, \dots 乃為由波爾假定所容許之安定圓形軌道之半徑，尙須注意者，此種半徑乃與 n^2 成比例，圖 7.2 表示半徑 a_1, a_2, a_3, \dots 之圓形軌道。

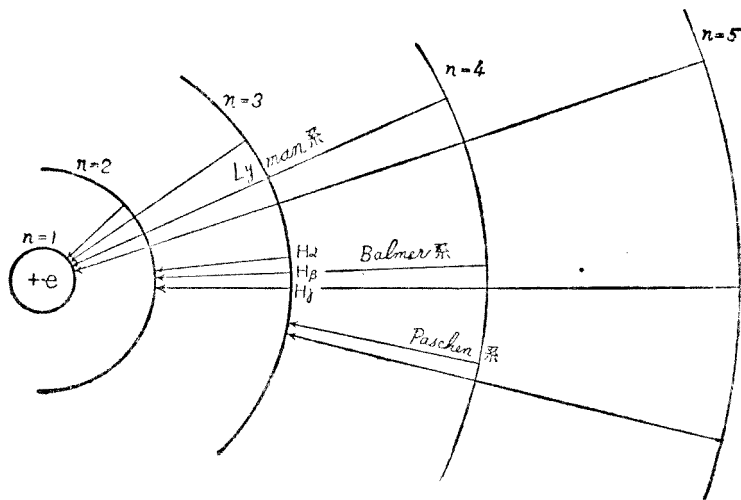


圖 7.2

若以電子轉動於由 (7.7) 所示之軌道時原子之總能量為 W_n 則將 (7.6) 代入 (7.5)，即得

$$W_n = -\frac{2\pi^2 m e^2 E}{n^2 h^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (7.8)$$

波爾之第二基本假定為當原子自某定常狀態移動至他定常狀態

時，則輻射或吸收相當於此兩狀態能之差之輻射線，故今於電子自 $a_{n''}$ 之圓形軌道移動至 $a_{n'}$ 之圓形軌道之場合中（假定 $n'' > n'$ ）由 (7.1) 得如下式所示頻率之輻射線：

$$\nu = \frac{W_{n''} - W_{n'}}{h} = \frac{2\pi^2 m e^4 E^2}{h^3} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right) \quad (7.9)$$

若就一般之元素而言，命其原子序數為 Z ，則原子核之電荷為 $E = Ze$ （參照次章），故當唯一個電子轉動於帶有陽電荷 Ze 之原子核周圍之場合，對於其輻射線，得如次之關係：

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^3} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right) \quad (7.10)$$

今設

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3} \quad (7.11)$$

且以波數 $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$ 代替頻率 ν ，則 (7.10) 有如次之簡單式：

$$\tilde{\nu} = RZ^2 \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right) \quad (7.12)$$

在氫之場合因 $Z=1$ ，故 (7.12) 成爲

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right) \quad (7.13)$$

將各常數之值，即 $e = 4.77 \times 10^{-10}$ 靜電單位， $\frac{e}{m} = 5.87 \times 10^{17}$ 靜電單位， $h = 6.55 \times 10^{-27}$ 爾格/秒，代入 (7.11)，則得

$$R = 1.09 \times 10^5 \text{ 厘米}^{-1}$$

如此所得 R 之理論數值與第三章所示由氫之光譜系所得勒德堡常數之實測數值 $R = 109677.691 \text{ 厘米}^{-1}$ 相較，非常一致，故實驗所得之 (3.5) 與理論所得之 (7.13) 亦完全符合，且對氫之線光譜之各系亦有如次之解釋：即 $n' = 1, n'' = 2, 3, 4, \dots$ 時爲來曼系， $n' = 2, n'' = 3, 4, 5, \dots$ 時爲巴路麥系， $n' = 3, n'' = 4, 5, 6, \dots$ 時爲巴現系，圖 7.2 之箭道表示當此等系出現時電子之移動情形。

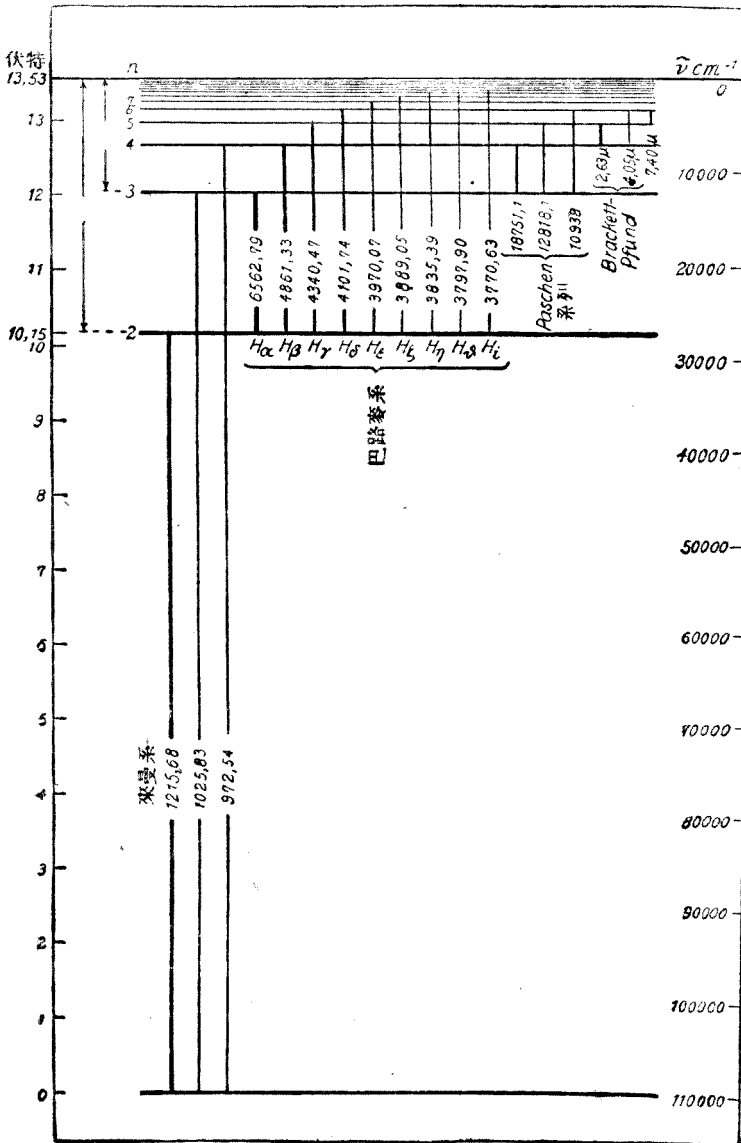


圖 7. 2

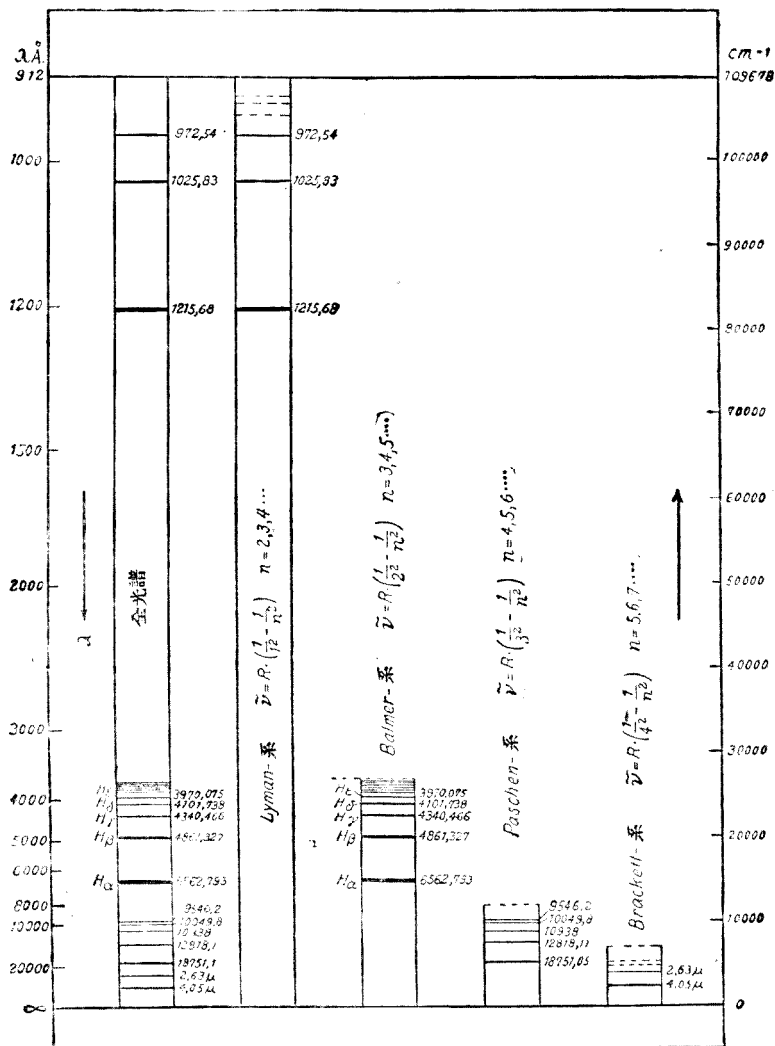


圖 7.4

在原子模型之定常狀態中，因其總能量為一定，故用軌道表示之定常狀態，亦可用總能量表示以代之，因此定常狀態亦名曰能階級 (level of energy)，圖 7.2 之各軌道乃由能總量表示，圖 7.3 用伏特表示能之單位，圖 7.4 為氫之線光譜圖解，若將圖 7.3 及圖 7.4 對照，則原子模型中能階級及輻射線之關係，定能明瞭*。

§ 4 遊子化氫原子之模型

氫之原子序數為 1，故原子核之電荷為 $+2e$ ，即有兩個電子轉動於此原子核之周圍，此即波爾之氫原子模型，若自此氫原子取出一個電子時，則成為 $+1$ 原子價之遊子化氫，故若假定一個電子，在有 $2e$ 電荷之靜止原子核之周圍，作等速圓運動，以為遊子化氫原子之模型，則由前節所述之理論，此遊子化氫原子所發出光譜之波數 $\tilde{\nu}$ ，可於 § 3 之 (7.12)，將 $Z=2$ 代入，即得

$$\tilde{\nu} = 4R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right) \quad (7.14)$$

於上式中，代入 $(n'=2, n''=3, 4, \dots)$ ， $(n'=3, n''=4, 5, \dots)$ ， $(n'=4, n''=5, 6, \dots)$ 則得如第三章 § 3 所述氫之電光光譜系，故關於遊子化氫光譜之實驗事實，亦可由波爾之原子模型，得以完全說明。

§ 5 考慮原子核運動之場合

在 § 3 及 § 4 假定原子核為靜止時，亦即原子核之質量，若與電子之質量比較，則可視為無限大之場合，而施行計算，實際此種假定並不能精密適合，故一般電子及原子核皆須視為繞其質量中心之周圍而轉動。

今設原子核及電子之質量及電荷各為 M, m 及 $+E, +e$ ，且假定二者各繞其質量中心 G 作半徑 A 及 a 之圓形運動，而實行計算 (參照圖 7.5)。

* 圖中線之粗細表示輻射線之強弱。

在此場合，由重心之定義，可知原子核及電子，應以同一之角動量 ω ，繞其重心 G 之周圍，而運動，並且次式須得成立，即 $AM = am$ ，此式又可書之如次：

$$\left. \begin{aligned} a &= (a+A) \frac{M}{M+m} \\ A &= (a+A) \frac{m}{M+m} \end{aligned} \right\} \quad (7.15)$$

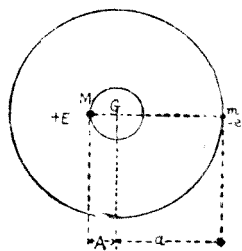


圖 7. 5

然使成此圓形運動之向心力由庫倫 (Coulomb) 定律得知可由原子核及電子之引力表示，故得次之關係式：

$$ma\omega^2 = MA\omega^2 = \frac{eE}{(a-A)^2} \quad (7.16)$$

今設 $\mu = \frac{Mm}{M+m}$ 亦即

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \quad (7.17)$$

由 (7.15) 及 (7.16) 得

$$\mu(a+A)^3\omega^2 = eE \quad (7.18)$$

在此場合對於波爾第一基本假定之總角動量 p ，須滿足下式：

$$p = ma^2\omega + MA^2\omega = n \frac{h}{2\pi} \quad n = 1, 2, \dots$$

在此式中應用 (7.15) (7.17) 式則如下

$$p = \mu(a+A)^2\omega = n \frac{h}{2\pi} \quad n = 1, 2, \dots \quad (7.19)$$

此 (7.18) 及 (7.19) 兩式與 (7.2') 及 (7.6) 比較，若將 μ 及 $(A+a)$ 分別以 m 及 a 置換，則此等式完全同形，故前節所計算之結果，可以完全利用，即

$$a + A = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 \mu e E} \quad (7.20)$$

及

$$W_n = - \frac{2\pi^2 \mu^2 E^2}{n^2 h^2} \quad (7.21)$$

故能階中，自 $W_{n'}$ 移至 W_n 時所發生輻射線之頻率 ν (設 $n' > n$) 得由次式表示，

$$\nu = \frac{W_{n'} - W_n}{h} = \frac{2\pi^2\mu e^2 E^2}{h^3} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

令 $E = Ze$ ，且將上式另用波數表示，則得

$$\bar{\nu} = RZ^2 \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (7.22)$$

此處之勒德堡常數為

$$R = \frac{2\pi^2\mu e^4}{ch^3} \quad (7.23)$$

此式與 (7.11) 比較，僅有以 μ 代 m 之差別而已，吾人既於 § 3 中若 M 與 m 比較，則 M 可視為 ∞ 之場合，故若令 (7.11) 之 R 為 R_∞ ，則得次之關係

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3 \left(1 + \frac{m}{M}\right)} = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{M}} \quad (7.24)$$

於 (7.24) 之關係中，就氫之場合與遊子化氫之場合而論，各得

$$R_H = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{M_H}} \quad (7.25)$$

$$R_{He} = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{M_{He}}} = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{4M_H}} \quad (7.26)$$

更由 (7.25) 及 (7.26) 得

$$\frac{m}{M_H} = \frac{R_{He} - R_H}{R_H - \frac{1}{4} R_{He}} \quad (7.27)$$

故將光譜系之實測所得之值 (參照第二章) $R_H = 109677.691$ 及 $R_{He} = 109722.144$ 代入 (7.27)，則得電子與氫之原子核之質量比為 $\frac{m}{M_H} = \frac{1}{1847}$ ，又因

$$\frac{m}{M_H} = \frac{\frac{e}{M_H}}{\frac{e}{m}}$$

將 $\frac{m}{M_H}$ 之值及由電解實驗所得之 $\frac{e}{M_H} = 9649.4$ 靜電單位/克，代入上式，則得電子之電荷與質量之比為 $\frac{e}{m} = 1.769 \times 10^7$ C. G. S. 靜電單位，此與第一章所述由其他電學方法所得之值一致。

§ 6 量子條件

波爾之原子模型，乃如 § 2 所述，建立於兩個基本假定上，其中之第一假定為決定定常軌道之條件，即如 § 4 所述之圓形軌道之場合，其角動量 p 為 $p = n \frac{h}{2\pi}$ ， $n = 1, 2, \dots$ 威爾遜與索麥費得各自獨立將此波爾假定，加以推廣，作成如次述之所謂量子條件。

在討論有 f 個自由度之系時，威爾遜·索麥費得之量子條件可表示如次。

量子條件 〔設對應於廣義坐標* (Generalized coordinates) q_1, q_2, \dots, q_f 之廣義運動量為 p_1, p_2, \dots, p_f 時，在任意之 p_k 能用 $p_k = f(q_k)$ **表示之坐標系中波爾原子模型之定常軌道可由次式決定之：

$$\oint p_k dq_k = n_k h \quad (k = 1, 2, \dots, f) \quad (7.29)$$

此處 h 為蒲郎克常數， n_k 為整數， \oint 表示對 q_k 之一週期運動所行之積分。

§ 7 量子條件應用於諧振動體及轉動體

* 關於廣義坐標及廣義運動量，請參考 Planck 理論力學第一卷。

** $p_k = f(q_k)$ 所表示之運動，為對 q_k 所作之週期運動，此種運動，名曰擬週期運動。在聲學中顯然知質點，描成里沙露 (Lissajou) 圖形之運動，即為在平面內擬週期運動之一種。

(i) 試將量子條件應用於諧振動體，設自原點起至此諧振動體之距離為 x ，振幅為 x_0 ，則此諧振動體之運動表示如次：

$$x = x_0 \sin 2\pi\nu t \quad (7.30)$$

此處 t 為時間， ν 為諧振動體之頻率，其速度由 (7.30) 得

$$\frac{dx}{dt} = \dot{x} = 2\pi\nu x_0 \cos 2\pi\nu t$$

因動能 $T = \frac{1}{2} m \dot{x}^2$ ，故與 x 對應之動量 p_x 可表示為 $p_x = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}}$ ，設 τ 為此振動體之週期，則 (7.29) 之積分為

$$\begin{aligned} \oint p_x dx &= \oint m \dot{x} dx = \int_0^\tau m \dot{x} \frac{dx}{dt} dt = \int_0^\tau m \dot{x}^2 dt \\ &= 4\pi^2 \nu^2 x_0^2 m \int_0^\tau \cos^2(2\pi\nu t) dt = 2\pi^2 \nu^2 x_0^2 m \tau \end{aligned}$$

但因 $\nu\tau = 1$ 故

$$\oint p_x dx = 2\pi^2 x_0^2 m \nu$$

即量子條件 $\oint p_x dx = nh$ 成爲

$$2\pi^2 x_0^2 m \nu = nh \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (7.31)$$

若命此諧振動體之總能量為 W ，則因此值等於動能之極大值，故得

$$W = \left(\frac{m \dot{x}^2}{2} \right)_{\text{極大}} = 2\pi^2 \nu^2 x_0^2 m$$

將此代入 (7.31) 則得

$$W = nh\nu \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (7.32)$$

即諧振動體之總能量 W 為 $h\nu$ 之整數倍，此結果表示量子條件並不與蒲郎克之量子說互相矛盾。

(ii) 轉動體 次將量子條件適用於以一定之角速度轉動於一定軸之周圍之物體，如圖 7.6 所示，物體 P 以一定之角速度 ω 沿箭頭所

示之方向，繞通過 O 點而與紙面垂直之軸而轉動，當 $t=0$ 時 \overline{OP} 在 \overline{OA} 之位置，取此位置為標準，設 $t=t$ 時所轉動之角為 θ ，則 $\theta = \omega t$ ，更設此物體轉動軸之轉動慣量為 I ，特就 I 為不變之場合，加以考察。

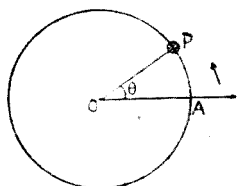


圖 7. 6

在此場合，轉動體之動能 T 為 $T = \frac{I\dot{\theta}^2}{2}$ ，故與 θ 對應之廣義動量 p ，為 $p = \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}} = I\dot{\theta} = I\omega$ ，故 (7. 29) 之積分為

$$\oint p \, d\theta = \int_0^{2\pi} I\omega d\theta = 2\pi I\omega$$

量子條件為

$$2\pi I\omega = n\hbar \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (7. 33)$$

即轉動體之 O 軸周圍之角動量為 $L = I\omega = n \frac{\hbar}{2\pi}$ 即常為 $\frac{\hbar}{2\pi}$ 之整數倍，此與假定圓形軌道之氫原子角動量之量子條件一致。

其次，此轉動體之總能量僅有動能，故

$$W_n = T = \frac{I\dot{\theta}^2}{2} = \frac{I\omega^2}{2} = n^2 \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} \quad (7. 34)$$

此結果常引用於解釋帶光譜之場合。

§ 8 量子條件應用於橢圓軌道

吾人於 § 3 論及氫原子場合，為簡單計，曾假定僅有一個電子繞固定原子核之周，作成圓形運動，但由牛頓萬有引力而運動之遊星，乃繞太陽之周，作成以太陽為焦點之橢圓軌道，故由庫倫引力而運動之電子，亦應作成以原子核為焦點之橢圓軌道，本節假定電子作成橢圓運動，而引用 § 6 之量子條件以討論之。

如圖 7. 7 於焦點 O 處有電荷為 E 之原子核，電子繞其周圍作一橢圓軌跡，若用以 O 為原點之極坐標則電子之位置 P，可用 (r, ϕ) 表

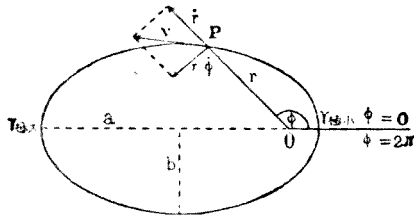


圖 7. 7

示之，因此電子之動能 T 為（設電子之質量為 m ）

$$T = \frac{m}{2} \left[\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + r^2 \left(\frac{d\phi}{dt} \right)^2 \right] = \frac{m}{2} \left(\dot{r} + r^2 \dot{\phi}^2 \right) \quad (7.35)$$

位能 U 為

$$U = -\frac{eE}{r} \quad (7.36)$$

今以 $q_1 = r$, $q_2 = \phi$ 為廣義坐標，則與之對應之廣義動量 p_r, p_ϕ 可由 (7.35) 得

$$p_r = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = m\dot{r} \quad (7.37)$$

$$p_\phi = \frac{\partial T}{\partial \dot{\phi}} = m r^2 \dot{\phi} \quad (7.38)$$

如圖 7.7 所示，電子所有之速度 v ，沿軌道之切線方向進行，若將此分成 OP 之方向及與 OP 垂直之方向，則為 \dot{r} 及 $r\dot{\phi}$ ，故 (7.37) 所示之 $p_r = m\dot{r}$ 為 r 方向之動量，(7.38) 所示之 $p_\phi = m r^2 \dot{\phi}$ 為以 r 為腕之方向之動量 $m r \dot{\phi}$ 之角動量。

電子若干 dt 時間內繞 O 之周圍轉動 $d\phi$ 角，則在此時間內向徑 (Rad. us Vector) \overline{OP} 所成之面積為 $\frac{1}{2} r^2 d\phi$ ，故於單位時間內所成面積之比，亦即面積速度為 $\frac{1}{2} r^2 \frac{d\phi}{dt} = \frac{1}{2} r^2 \dot{\phi}$ ，然由力學中之面積定律為 $\frac{1}{2} r^2 \dot{\phi} = \text{一定}$ ，故 (7.38) 之 $p_\phi = m r^2 \dot{\phi}$ 亦為一定。

如此準備後，再就 p_r p_ϕ 作成如次之量子條件：

$$\oint p_r dr = n_r h \quad \text{即} \quad \int_{r \text{ 極小} \rightarrow r \text{ 極大}}^{r \text{ 極大} \rightarrow r \text{ 極小}} p_r dr = n_r h \quad (7.39)$$

$$\oint p_\phi d\phi = k h \quad \text{即} \quad \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} p_\phi d\phi = k h \quad (7.40)$$

此處之 n_r 及 k 皆為整數， n_r 名曰向徑量子數， k 名曰方向量子數，然由上述之面積速度之定理，知 p_ϕ 為一定，故 (7.40) 之積分極易求得

$$p_\phi \int_0^{2\pi} d\phi = k h \quad \text{即} \quad 2\pi p_\phi = k h$$

$$p_\phi = k \frac{h}{2\pi} \quad (7.41)$$

此與轉動體之場合同樣。

其次，為要積分 (7.39)，先將橢圓用極坐標表示如次，

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{a} \frac{1 + \varepsilon \cos \phi}{1 - \varepsilon^2} \quad (7.42)$$

(此處 a 為橢圓之長軸， ε 為離心率) 更取其對數而微分之，則得

$$\frac{1}{r} \frac{dr}{d\phi} = \frac{\varepsilon \sin \phi}{1 + \varepsilon \cos \phi} \quad (7.43)$$

且若利用 (7.38)，則得

$$p_r = m \dot{r} = m \frac{dr}{dt} = m \frac{dr}{d\phi} \frac{d\phi}{dt} = \frac{m r^2 \dot{\phi}}{r^2} \frac{dr}{d\phi} = \frac{p_\phi}{r^2} \frac{dr}{d\phi} \quad (7.44)$$

又因 $dr = \frac{dr}{d\phi} d\phi$ 故

$$p_r dr = \left(\frac{p_\phi}{r^2} \frac{dr}{d\phi} \right) \left(\frac{dr}{d\phi} d\phi \right) = p_\phi \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{d\phi} \right)^2 d\phi$$

將此代入 (7.41) 及 (7.42)，則得

$$p_r dr = k \frac{h}{2\pi} \left(\frac{\varepsilon \sin \phi}{1 + \varepsilon \cos \phi} \right)^2 d\phi$$

在 (7.39) 之積分中, r 之變化爲 r 極小 $\rightarrow r$ 極大 $\rightarrow r$ 極小, ϕ 之變化爲自 0 至 2π , 故 (7.31) 成爲

$$\frac{\varepsilon^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2\phi}{(1+\varepsilon\cos\phi)^2} d\phi = \frac{n_r}{k}$$

積分此式*, 則得

$$\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 = \frac{n_r}{k} \quad \text{即} \quad 1-\varepsilon^2 = \frac{k^2}{(k+n_r)^2}$$

今設 $k+n_r=n$, 則上式成爲

$$1-\varepsilon^2 = \frac{k^2}{n^2} \quad (7.45)$$

此處之 n 名曰主量子數, 主量子數爲方向量子數及向徑量子數之和。

其次, 試計算能之值由 (7.35) (7.37) (7.38) 及 (7.44), 知動能 T 爲

$$T = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2) = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\phi^2}{r^2} \right) = \frac{p_\phi^2}{2mr^2} \left[\left(\frac{dr}{rd\phi} \right)^2 + 1 \right]$$

將 (7.42) 及 (7.43) 代入此式, 則得

$$\begin{aligned} T &= \frac{p_\phi^2}{2ma^2(1-\varepsilon^2)^2} \left[\varepsilon^2 \sin^2\phi + (1+\varepsilon\cos\phi)^2 \right] \\ &= \frac{p_\phi^2}{ma^2(1-\varepsilon^2)^2} \left[\frac{1+\varepsilon^2}{2} + \varepsilon\cos\phi \right] \end{aligned}$$

位能 U 可由 (7.36) 及 (7.42) 得

$$U = -\frac{eE}{r} = -\frac{eE}{a} \frac{1+\varepsilon\cos\phi}{1-\varepsilon^2}$$

故總能量 W , 可得如次之表示,

$$W = T + U$$

* 此積分須用複變數積分方能求得, 其實際之計算, 參照 Sommerfeld; *Atombau und Spektrallinien* 第四版 773 頁。

$$= \frac{p_{\phi}^2(1+\varepsilon^2)}{2ma^2(1-\varepsilon^2)^2} - \frac{eE}{a(1-\varepsilon^2)} + \left(\frac{p_{\phi}^2\varepsilon}{ma^2(1-\varepsilon^2)} - \frac{eE\varepsilon}{a(1-\varepsilon^2)} \right) \cos\phi \quad (7.46)$$

然電子在定常軌道運動時（即輻射線發生輻射或吸收作用時），則無論 ϕ 爲如何，總能量 W 皆爲一定，故 (7.46) 之 $\cos\phi$ 之係數非爲零不可，由此可得

$$\frac{p_{\phi}^2\varepsilon}{ma^2(1-\varepsilon^2)^2} = \frac{eE\varepsilon}{a(1-\varepsilon^2)}$$

即得次之關係

$$a = \frac{p_{\phi}^2}{meE(1-\varepsilon^2)} \quad (7.47)$$

在橢圓中，因短軸 $b = a\sqrt{1-\varepsilon^2}$ ，故由 (7.47) 得

$$b = \frac{p_{\phi}^2}{meE\sqrt{1-\varepsilon^2}} \quad (7.48)$$

將 (7.41) 及 (7.45) 代入上二式中，則各爲

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2meE} n^2 = a_1 n^2 \frac{e}{E} \quad (7.49)$$

$$b = \frac{h^2}{4\pi^2meE} kn = a_1 kn \frac{e}{E} \quad (7.50)$$

但 $a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2me^2}$ 且爲 § 3 氫原子中最內部圓形軌道之半徑，即於 (7.7)

以 $E=e$, $n=1$ 而得之值。

次以 (7.46) 之關係代入 (7.47) 則得

$$W = T + U = \frac{eE}{a(1-\varepsilon^2)} \left(\frac{1+\varepsilon^2}{2} - 1 \right) = -\frac{eE}{2a}$$

復將 (7.49) 中之 a 值代入，則成爲

$$W = -\frac{2\pi^2me^2E^2}{h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Rhc}{n^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2 = -\frac{Rhc}{(h+n_r)^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2 \quad (7.51)$$

此處之 R 爲 (7.11) 所定義之勒德堡常數，即 $R = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3}$ 。

若主量子數 n 及方向量子數 k 爲已知，則由 (7.49) 及 (7.50) 可以決定橢圓之長軸及短軸，然主量子數乃爲方向量子數及向徑量子數之和，故 a, b 可由 h 及 n_r 而決定，即 (7.39) 及 (7.40) 所表示之量子條件可以決定量子論所容許之橢圓面積及形狀，更由 (7.49) 及 (7.51) 得知橢圓之長軸 a 及總能量 W 僅與 n 有關，故若 n 相同則 a 及 W 皆有等值，但短軸 b 則如 (7.50) 所示因與 k 及 n 有關故雖 n ($=k+n_r$) 相同，亦將因 k 及 n_r 之值而異，即對每一 n 值而言， b 得有由 n_r 及 k 之組合方法互異之多數值，但 $k=0$ 之場合，由 (7.50) 得 $b=0$ ，則此橢圓爲直線，在此場合電子須貫穿原子核而作往復運動，在物理學上爲不可能，故略去不論，因此於 $n=k+n_r$ 之中除 $k=0$ 之場合外，其餘皆爲量子論能容許之橢圓。

今就 $n=3$ 之場合中 n_r 及 k 之可能組合而論則得次之三組：

$$k + n_r = n$$

$$3 + 0 = 3$$

$$2 + 1 = 3$$

$$1 + 2 = 3$$

其中 $n_r=0$ 之場合，由 (7.49) 及 (7.50) 得知爲圓形軌道。

以上所論乃爲一個電子繞有 $+E$ 之電荷之原子核周圍而作成橢圓軌道之場合，其特別之場合，即爲在氫原子中因 $E=e$ 故其橢圓軌道之長軸及短軸由 (7.49) 及 (7.50) 各爲

$$\left. \begin{aligned} a &= a_1 n^2 \\ b &= a_1 n k \end{aligned} \right\} \quad (7.52)$$

表 7.1 爲氫原子中 $n=1, 2, 3, 4$ 等場合之可能軌道之數及其形狀，若用圓形表示，則如圖 7.8。

因橢圓之長軸與主量子數 n 之平方成比例故於圖 7.8 中之一切長軸皆等。

$n=1$ 之 場 合	$k=1 \quad n_r = 0$	$a = a_1$	$b = a_1 = a$	$e=0$ 圓
$n=2$ 之 場 合	$k=2 \quad n_r = 0$	$a = 2^2 a_1$	$b = 1^2 a_1 = a$	$e=0$ 圓
	$k=1 \quad n_r = 1$	$a = 2^2 a_1$	$b = 2 a_1 = \frac{a}{2}$	$e = \frac{\sqrt{5}}{2}$ 橢圓
$n=3$ 之 場 合	$k=3 \quad n_r = 0$	$a = 3^2 a_1$	$b = 3^2 a_1 = a$	$e=0$ 圓
	$k=2 \quad n_r = 1$	$a = 3^2 a_1$	$b = 6 a_1 = \frac{2}{3} a$	$e = \frac{\sqrt{5}}{3}$ 橢圓
	$k=1 \quad n_r = 2$	$a = 3^2 a_1$	$b = 3 a_1 = \frac{1}{3} a$	$e = \frac{\sqrt{8}}{3}$ 橢圓
$n=4$ 之 場 合	$k=4 \quad n_r = 0$	$a = 4^2 a_1$	$b = 4^2 a_1 = a$	$e=0$ 圓
	$k=3 \quad n_r = 1$	$a = 4^2 a_1$	$b = 12 a_1 = \frac{3}{4} a$	$e = \frac{\sqrt{7}}{4}$ 橢圓
	$k=2 \quad n_r = 2$	$a = 4^2 a_1$	$b = 8 a_1 = \frac{1}{2} a$	$e = \frac{\sqrt{3}}{2}$ 橢圓
	$k=1 \quad n_r = 3$	$a = 4^2 a_1$	$b = 4 a_1 = \frac{1}{4} a$	$e = \frac{\sqrt{15}}{4}$ 橢圓

第 7. 1 表

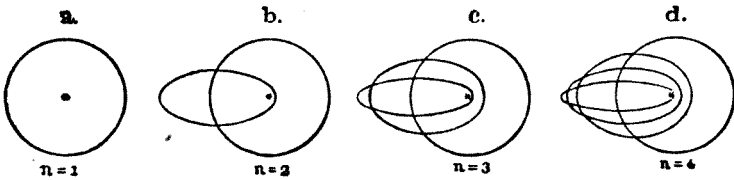


圖 7. 8

波爾用 n_k 之記號表示此橢圓軌道，故名曰 n_k 軌道，圖 7. 8 中 a, b, c, d 之各軌道若用 n_k 表示，則成爲

a	b	c	d
1_1	2_2	3_3	4_4
	2_1	3_2	4_3
		3_1	4_2
			4_1

次當電子移動於此種軌道之間時，試考察由波爾之第二基本假定所發生之光譜，既如上述一羣同值 n 之橢圓軌道皆有相等之總能量，故自 n'' 之橢圓軌道羣移至 n' 之橢圓軌道羣場合 ($n'' > n'$) 所輻射之頻率，亦與圓形軌道之場合同樣，由 (7.5) 得

$$\nu = \frac{W_{n''} - W_{n'}}{h} = Rc \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right)$$

故若用波數 $\tilde{\nu}$ 表示則得

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right) \quad (7.53)$$

此與圓形軌道場合之 (7.13) 相同，圖 7.9 表示電子之移動狀態。

在主量子數為 n 之軌道羣中，因有 n 個軌道，故自主量子數 n'' 之軌道羣移至 n' 之軌道羣之方法共有 $n' \times n''$ 個，例如自 $n'' = 3$ 至 $n' = 2$ 之移動方法共有六種，然僅由主量子數所決定之能為已知時，則無論用何種移動方法，皆得輻射同一頻率之輻射線，故由本節所導入之橢圓軌道，雖經非常複雜之計算，但其結果，亦未能導出其他之新事實。

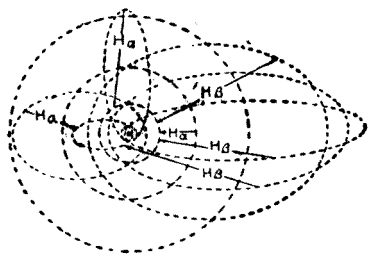
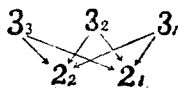


圖 7.9



§ 9 由特殊相對性理論之修正

前節之計算中乃假定電子之質量為不變而得，但速度愈大時，則由特殊相對性理論所示，知此電子之質量隨下式而變化，即

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

此處之 m_0 爲靜止時之質量，又由特殊相對性理論知動能 T 爲

$$T = c^2(m - m_0) = c^2 m_0 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right)$$

若考慮此二關係而實行計算* 則所得之橢圓軌道非爲固定於空間，乃如圖 7.10 所示繞原子核之周圍而順次旋轉。

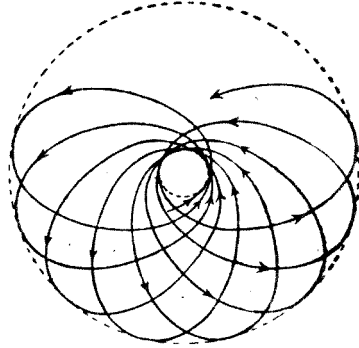


圖 7.10

於此導入量子條件，以求對於方向量子數 k 及向徑量子數之定常橢圓軌道，其離心率爲

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{k^2 - \alpha^2 \left(\frac{E}{e} \right)^2}{\left(n_r + \sqrt{k^2 - \alpha^2 \left(\frac{E}{e} \right)^2} \right)^2} \quad (7.54)$$

其總能量 W 爲

$$W = m_0 c^2 \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 \left(\frac{E}{e} \right)^2}{\left(n_r + \sqrt{k^2 - \alpha^2 \left(\frac{E}{e} \right)^2} \right)^2} \right\}^{-\frac{1}{2}} - m_0 c^2 \quad (7.55)$$

此處之 α 爲

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} \quad (7.56)$$

其次對於自主量子數 n'' 移至 n' ($n'' > n'$) 場合所發光譜之波

* 詳細計算請參照 Sommerfeld: Atombau und Spektrallinien 第四版 408 頁。

數 \bar{v}

$$\bar{v} = \frac{W_n'' - W_n'}{hc} \quad (7.57)$$

試述特殊相對性理論如何加以修正, α 為非常小時, 由 (7.55) 先將 $\frac{W_n}{hc}$ 依 α 之冪而展開之

$$\begin{aligned} -\frac{W_n}{hc} &= \frac{R\left(\frac{E}{e}\right)^2}{n^2} + \frac{R\left(\frac{E}{e}\right)^4 \alpha^2}{n^4} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4}\right) \\ &+ \frac{R\left(\frac{E}{e}\right)^6 \alpha^4}{n^6} \left[\frac{1}{4}\left(\frac{n}{k}\right)^3 + \frac{3}{4}\left(\frac{n}{k}\right)^2 - \frac{3}{2}\left(\frac{n}{k}\right) + \frac{5}{8}\right] \\ &+ \frac{R\left(\frac{E}{e}\right)^8 \alpha^6}{n^8} \left[\frac{1}{8}\left(\frac{n}{k}\right)^6 + \frac{3}{8}\left(\frac{n}{k}\right)^4 + \frac{1}{8}\left(\frac{n}{k}\right)^3 - \frac{15}{8}\left(\frac{n}{k}\right)^2 \right. \\ &\left. + \frac{15}{8}\left(\frac{n}{k}\right) - \frac{35}{64}\right] + \dots \quad (7.58) \end{aligned}$$

此處之 R 為 $R = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{ch^3}$, 更因 α 為非常小, 故可將 α^2 以上之項略去, 則得

$$-\frac{W_n}{hc} = \frac{R}{n^2} \left(\frac{E}{e}\right)^2 + \frac{R\left(\frac{E}{e}\right)^4 \alpha^2}{n^4} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4}\right) \quad (7.59)$$

上式之右邊第一項與 (7.51) 之 $\frac{W}{hc}$ 相等, 故對於主量子數 n 相等之橢圓羣, 此項為共通, 但 (7.59) 右邊之第二項則與方向量子數有關, 故對 n 相同之橢圓羣之能 W_n , 若 k 雖互異, 其值亦相差無幾。

今就氫原子 ($e = E$) 之 n_k 軌道而論, 為要加以特殊相對性理論之修正, 若用厘米⁻¹ 以表示 $\frac{W_n}{hc}$ 之變化, 則由 (7.59) 得

$$\frac{R\alpha^2}{n^4} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) = 5.82 \frac{1}{n^4} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) \quad (7.60)$$

換言之，雖為同一 n 之軌道，若 k 互異，則其 $\frac{W_n}{ch}$ 僅有如 (7.60) 所示之差異，因此若將氫原子之能階段，用圖解表示，則得圖 7.11，此圖表示 $n=3, 2$ 之場合，階段間之箭道為示電子移動可能之場合，如本章 § 3 所說明 n 自 3 移至 2 ($3 \rightarrow 2$) 之場合，則發生巴路麥系之 H_α 線，圖 7.11 表示 H_α 線之發生狀態，由以上之理論，乃如本章前節所述 H_α 線不只一條，乃分為六條，對於 H_β 線及 H_γ 線亦分成與 H_α 線同數之線。

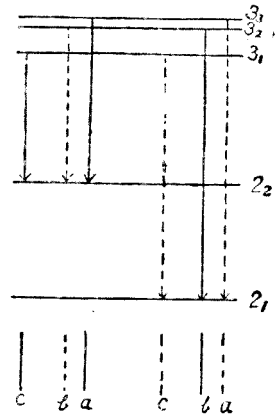


圖 7. 11

§ 10 氫原子線光譜之精細構造

第三章所述氫原子線光譜之巴路麥系之 H_α, H_β, \dots 皆為一條，但若用鑑別能力大之攝譜儀觀測，則為不僅一條，而各分為兩條，此兩條線之波長差及波數差各為

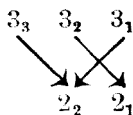
	$\Delta\lambda$	$\Delta\sigma$
H_α	0.14 Å	0.32 厘米 ⁻¹
H_β	0.08 Å	0.33 厘米 ⁻¹

此實驗之結果若與 § 9 之理論之結果比較，則在理論上非 H_α 分為六條， H_β 分為八條不可，故與實驗之結果大異，此種差異乃為在理論上自 n_k'' 至 n_k' 之移動共有 $n_k'' \times n_k'$ 之可能所致波爾及魯賓樂維茲 (Rubinowicz) 各自獨立創設能與實驗結果相符之所謂選擇定則 (Rule of selection)。

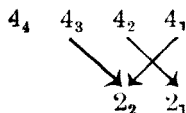
選擇定則 電子自 n_k'' 之軌道至 n_k' 之軌道之移動，僅能容許

其方向量子數 k 之變化等於 1 之場合。即 $\Delta k = \pm 1$ 之場合。

例如 $3_k \rightarrow 2_k$ 之場合



僅有箭道所示之三場合為可能，故 H 線祇有三條，同樣 $4_k \rightarrow 2_k$ 之場合，則有如次之三場合，



因此 H 線亦僅能出現三條，圖 7. 10 中用實線所示者為此定則所容許之移動。

由此選擇定則知在理論上為三條，但在實驗上為二條，故仍有差異，然此理論上之三條中有二條非常接近，由邁克爾松之實驗僅能見一條，故將此事考慮，*縱謂理論與實驗非常一致，亦非過言。

§ 11 空間中之量子化

吾人於 § 7 將氫原子視為平面上之問題，即以電子繞氫原子核之周圍，作成橢圓軌道之運動，而加以論述，在此場合，對空間內橢圓軌道之方向，則毫未提及，此因氫原子軌道在平面之方向全為任意的，並無規定特別方向之理，但在空間中如電場或磁場等力場存在之場合，因其力場方向為某特別方向，雖甚微弱，亦將稍受影響，故力場之方向，對於橢圓平面之傾斜，遂成問題。

今就電子軌道不紊亂程度**之力場存在之場合，而加以考察，

* 關於氫光譜之精細構造理論，多為索麥費得之勞績，其詳請參照 Sommerfeld: *Atombau und Spektrallinien* 之第六章。

** 電子軌道不紊亂之力場存在之場合，則發生塞曼效應及斯塔克效應。

(力場漸次弱小時,其極限可稱為無力場場合之空間量子化)在此場合中,力場之方向可在空間內決定某種特別方向,以原子核為原點,以力場之方向 OF 及與此垂直之任意方向 Ox 為標準,如圖 7.12 所示,用極坐標 r, θ, ϕ , 以決定電子之位置圖中實線所畫之橢圓為電子之軌道, OA 之方向為與軌道平面垂直之方向,點線之橢圓表示通過原子核之位置 O , 向與力場之方向 OF 垂直之平面所作電子軌道之正射影。

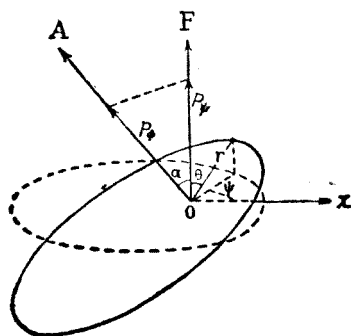


圖 7.12

電子所有之動能為

$$T = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\psi}^2) \quad (7.61)$$

對應於 r, θ 及 ψ 之廣義動量各為

$$\left. \begin{aligned} p_r &= \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = m\dot{r} \\ p_\theta &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}} = mr^2\dot{\theta} \\ p_\psi &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\psi}} = mr^2 \sin^2 \theta \dot{\psi} \end{aligned} \right\} \quad (7.62)$$

故將量子條件應用於空間所討論之軌道則得

$$\left. \begin{aligned} \oint p_r dr &= n_r h \\ \oint p_\theta d\theta &= k h \\ \oint p_\psi d\psi &= l_1 h \end{aligned} \right\} \quad (7.63)$$

然如 § 8 所述，若用軌道平面內之極坐標 r, ϕ ，以表示電子之位置，則相當於 (7.61) (7.62) (7.63) 得次之諸式

$$T = \frac{m}{2} \left(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2 \right) \quad (7.64)$$

$$\left. \begin{aligned} p_r &= \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} = m\dot{r} \\ p_\phi &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\phi}} = m r^2 \dot{\phi} \end{aligned} \right\} \quad (7.65)$$

$$\left. \begin{aligned} \oint p_r dr &= n_r h \\ \oint p_\phi d\phi &= k h \end{aligned} \right\} \quad (7.66)$$

故對同一電子之橢圓運動，在平面場合與在空間場合之動能，可由 (7.61) (7.63) 及 (7.64) (7.65) 各為

$$\left. \begin{aligned} 2T &= p_r \dot{r} + p_\phi \dot{\theta} + p_\psi \dot{\psi} \\ 2T &= p_r \dot{r} + p_\phi \dot{\phi} \end{aligned} \right\} \quad (7.67)$$

且因 $p_r dr = p_r \dot{r} dt$, $p_\phi d\theta = p_\phi \dot{\theta} dt \dots$ ，若將 (7.67) 對 t 作一週期之積分，則得

$$\oint p_r dr + \oint p_\psi d\psi = \oint p_r dr + \oint p_\phi d\theta + \oint p_\psi d\psi$$

即

$$\oint p_\phi d\phi = \oint p_\phi d\theta + \oint p_\psi d\psi$$

將 (7.63) 及 (7.66) 代入上式，則得次之關係

$$k = k_2 + k_1 \quad (7.68)$$

因 p_ψ 為繞原子核周圍作成橢圓運動之電子之角動量，故為一定， p_ϕ 由拉果蘭諾 (Lagrange) 之公式* 易知亦為一定，故由 (7.63) 及 (7.66)

* 參照 Planck: General Mechanics

得

$$2\pi p_{\psi} = k_1 h \quad 2\pi p_{\phi} = k h \quad (7.69)$$

且如圖 7.12 所示, 因 p_{ψ} 為 p_{ϕ} 之力場方向之射影故

$$p_{\psi} = p_{\phi} \cos \alpha$$

將此代入 (7.69) 則得

$$k_1 = k \cos \alpha \quad \text{即} \quad \cos \alpha = \frac{k_1}{k} \quad (7.70)$$

因 k, k_1, k_2 皆為量子數, 且均為整數, 又因 $k = k_1 + k_2$ 故電子軌道平面之垂線與力場之方向所成 α 角之餘弦, 由 (7.70) 僅有如次例所示之場合為可能,

$$k=1 \text{ 之場合} \quad k_1=1 \quad \cos \alpha = \frac{1}{1} = 1$$

$$k=2 \text{ 之場合} \quad k_1=1 \quad \cos \alpha = \frac{1}{2}$$

$$k_1=2 \quad \cos \alpha = \frac{2}{2} = 1$$

$$k=2 \text{ 之場合} \quad k_1=1 \quad \cos \alpha = \frac{1}{3}$$

$$k_1=2 \quad \cos \alpha = \frac{2}{3}$$

$$k_1=3 \quad \cos \alpha = \frac{3}{3} = 1$$

若用圖解表示則如次圖:

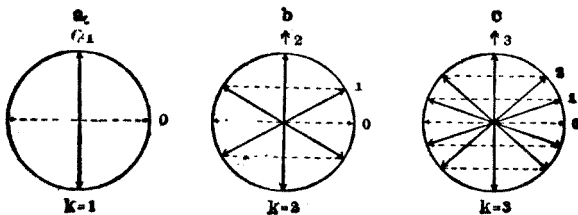


圖 7.13

圖中雙重箭道表示力場（電子之橢圓軌道未受紊亂之程度亦即漸近於 0）之方向，一重箭道表示電子之總角動量之方向，箭道側之數字表示 k_1 之值，點線箭道為相當於 $k=0$ 之場合，在此場合，力場之方向則在軌道平面內此時電子之軌道紊亂，遂成為電子撞擊原子核之原因（其詳細議論暫從略），圖中下半部相當於電子轉動方向相反時之場合。

§ 12 波爾之磁子

在波爾之原子模型中，電子繞原子核之周圍作成軌道而運動，吾人試設想此種軌道乃為金屬細針所組成，且導以與電子運動方向相反之電流於其內，由此觀之，此種波爾之原子模型可生成與永久條形磁同樣之磁場。

先就一個電子繞原子核周圍作成軌道，而加以考察，若以電子繞軌道一周之週期為 T 秒，則每秒間應以 $\frac{1}{T}$ 回之比例通過此軌道上之一點，是則恰與將 $i = -\frac{e}{c} \frac{1}{T}$ 之電流導入於此點者相同（此處電子之電荷通常用 C. G. S. 靜電單位測定之，因 i 亦用 C. G. S. 靜電單位測定，故右邊祇需以係數 $\frac{1}{c}$ 乘之）。

吾人由電磁學得知，若以電流 i 導入於圍成面積 A 之通路，(Closed circuit) 則於此通路相距甚遠處，而由此電流所生磁場之強度恰與在此面積 A 中磁矩 μ 為

$$\mu = iA \quad (7.71)$$

之磁石存在之場合相同，如 § 8 所述，若以電子之軌道為橢圓，其面積為 A ，則由面積速度之定理知 $\frac{dA}{dt}$ 為一定，由圖 7.14 易知

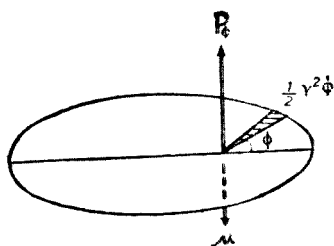


圖 7.14

$$\frac{dA}{dt} = \frac{1}{2} r^2 \dot{\phi}$$

然由 (7.38) 知 $p_{\phi} = m r^2 \dot{\phi}$, 故得

$$\frac{dA}{dt} = \frac{p_{\phi}}{2m}$$

又因 p 為一定, 將上式積分之, 則得

$$A = \int_0^T \frac{p_{\phi}}{2m} dt = \frac{p_{\phi}}{2m} T$$

且由量子條件知 p_{ϕ} 所容許之值為 $p_{\phi} = k \frac{h}{2\pi}$ ($k=1, 2, \dots$), 將此代入上式得

$$A = k \frac{h}{4\pi m} T$$

復將此 A 之值及 $i = -\frac{e}{cT}$ 代入 (7.71), 則得

$$\mu = -k \frac{he}{4\pi mc} \quad (7.72)$$

且因 $p_{\phi} \left(= k \frac{h}{2\pi} \right)$ 為角動量, 若以有方向之向量 p_{ϕ} 表示, 又因磁矩亦為向量, 故用 μ 表示, 則 (7.72) 成爲

$$\mu = -\frac{p_{\phi} e}{2mc} \quad (7.73)$$

此處之一號, 表示 μ 與 p_{ϕ} 之方向相反。(參照圖 7.14)

多數電子繞原子核之周圍, 作成橢圓軌道, 且其運動為各自獨立之場合, 則 (7.73) 對各個電子皆能成立, 故其磁矩之總量乃為各個 μ 向量之和。

若不問方向, 僅就其大小而論, 則僅有一個電子之原子磁矩為

$$M_B = \frac{eh}{4\pi mc} = 9.22 \times 10^{-21} \text{ 高斯, 厘米} \quad (7.74)$$

之整數倍, 此 M_B 為量子論所得之磁矩單位, 故名曰波爾之磁子 (Bo-

hr's Magnetron)。

(7.74) 爲對一個原子而論之磁矩單位，但以一克分子而論之值較爲便利，因此將(7.74)之值乘以羅勃米特之數 N_L 即得，若以此值爲 μ_B ，則

$$\mu_B = M_B \cdot N_L = 5589 \text{ 高斯, 厘米/克分子} \quad (7.75)$$

上式乃完全由波爾之原子模型理論所導出，關於磁矩之實驗，尚有威斯 (Weiss) 之研究。

威斯曾由實驗測定低溫中強磁體之磁矩，對於一克分子所有磁矩之最小單位爲

$$\mu_{II} = 1125.5 \text{ 高斯, 厘米/克分子}$$

威斯之值 μ_{II} 約爲波爾磁子 μ_B 之五分之一，故理論與實驗所得之結果相差甚大。

§ 13 佛蘭克·赫芝之實驗

速度 v 之電子撞擊原子時，若此原子之狀態自 W_1 變至 W_2 ($W_2 > W_1$) 則其間有次之關係成立。

$$\frac{1}{2} m v^2 \cong W_2 - W_1 \quad (7.76)$$

佛蘭克 (Franck) 及赫芝 (Hertz 1924) 利用此種概念，改良雷那德 (Lenard 1902) 之裝置，用如圖 7.15 所示之設備，作下述之實驗，圖中 F, G, P, 爲嵌入真空管內之電極，先將欲研究之氣體導入管內，

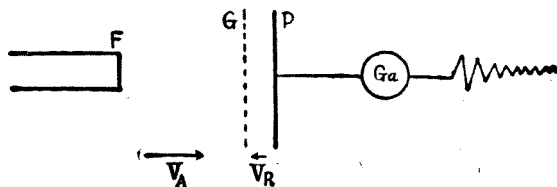


圖 7.15

此氣體之氣壓使電子之平均自由路徑較 FG 之距離稍短， G 為金屬製之細網，於 FG 及 PG 之間，各加以 V_A, V_B 之電壓，使電子依箭道之方向加速進行， V_B 有一定值（在此實驗中取 $V_B = \frac{1}{2}$ 伏特） V_A 為能變化之值。

自 F 出發之電子由電位差 V_A 而加速向 G 進行，其中能通過 G 之網眼之電子，則由電位差 V_B 而減速向 P 進行，當電子之平均自由路徑約為 GP 之距離，則於通過 G 時之能較 eV_B 為大之電子，可以達到 P 處，故成為與地下聯結之電流計 G 所通過之電流利用此種裝置，使 V_B 為一定，而漸次變化 V_A ，以測定電流計之偏轉。

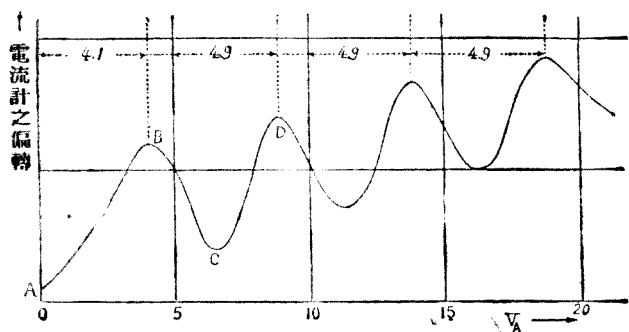


圖 7. 16

圖 7. 16 為就水銀之蒸氣所測定之結果，橫軸為加速電位 V_A ，縱軸為電流計之偏轉，此圖之結果可有如次之解釋，因電子自 F 出發時既有少許速度，故雖 $V_A = 0$ ，亦得有少數電子，可以達到 P 處，此即為曲線上之 A 點，當 V_A 漸增時，則 P 急增，但 V_A 達至某值（此處為 B ）後，則電子之能與管內氣體之原子完成非彈性的撞擊（即電子撞擊原子時，使原子之狀態變化之撞擊），此時電子中或有將其動能給與原子，故不能達到 P 處， V_A 繼續增加，則非彈性的撞擊之電子數更多，故自 B 點以後電流計所有之電流則漸次減少，遂達至極小位置 C 點，若 V_A 更加遞增，則雖由一次非彈性撞擊失去少量之能，然可以

達到 P 處之電子數亦漸次增多，故自 C 點起又漸次上昇，如斯達至極大位置 D 點時，電子又得有可以完成第二次非彈性撞擊所要之能，以下之解釋完全相同。

由圖可知兩峯間之距離大約為 4.9 伏特，故由上述之解釋，可知電子撞擊水銀原子，使其狀態有自 W_1 至 W_2 之變化時，祇需有相當於 4.9 伏特之能，即可成功。

且佛蘭克及赫芝發見受 4.9 伏特非彈性的撞擊之水銀原子，僅輻射 $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ 之唯一條光譜線。

此種事實若用上述之解釋，則可簡單說明如次，今設水銀原子得有相當於 4.9 伏特之能後，使自 W_1 變化至 W_2 之狀態，則

$$\frac{1}{2} m v^2 = eV_A = W_2 - W_1 \quad (V_A \text{ 爲 } 4.9 \text{ 伏特})$$

又自 W_2 還原至 W_1 時，則應輻射如次式所示頻率 ν 之光譜

$$h\nu = W_2 - W_1$$

因此，其波長得有如次之表示：

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{W_2 - W_1} = \frac{hc}{eV_A}$$

因 $V_A = 4.9$ 伏特 $= \frac{4.9}{300}$ C. G. S. 靜電單位，將此代入上式，則得

$$\lambda = 2520 \text{ \AA}$$

此與上述之實測值，頗為一致。

此種佛蘭克及赫芝之實驗指示，吾人自他方面研究波爾原子模型理論之方法，上述之實例中，水銀之 W_2 狀態與 W_1 狀態之差大約為 4.9 伏特，此種電位名曰共振電位 (Resonance potential) 此外尚有由電子之非彈性的撞擊，而使原子遊子化之場合，此時所需之電位名曰遊子化電位。

§ 14 斯特恩及革那哈之實驗 (1921)

此處所述之斯特恩 (Stern) 及革那哈 (Gerlach) 之實驗，乃為確

證 § 11 所述空間量子化及波爾磁子之存在。

此種實驗裝置，有如圖 7.17 所示，一切裝置皆納於一真空管中，K 爲一小銀球，BB 爲細隙，NS 間爲非均勻磁場（以非均勻磁場爲最好），此磁場之偏差爲 NS 之方向，P 爲玻璃板。

先將小銀球 K 熱至銀原子以每秒數百米之速度脫出時之程度，此銀原子之急流（名曰原子線），通過二細隙 BB 而達入磁場內此處受磁場之影響使銀之原子線偏轉而達於玻璃板 P 上後，再測堆積於此板上之銀。

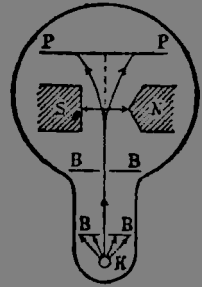


圖 7.17

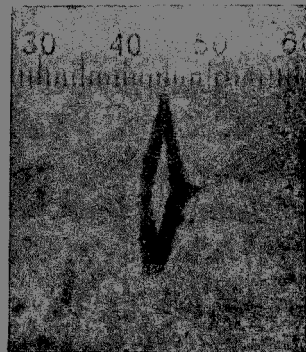
今若以原子爲波爾之磁子（因如次章表 S.9 所示銀可視爲氫原子同樣，故亦可視爲一磁子）則於由圖 7.17 所示之磁場受

$$\mu \frac{\partial H}{\partial s} \cos(\mu H)$$

之力此處 μ 爲原子之磁矩， H 爲磁場之強度， $\frac{\partial H}{\partial s}$ 爲 $N \rightarrow S$ 方向之磁場強度之偏差， (μH) 爲磁場方向與原子磁矩方向所成之夾角，故進



(a)



(b)

圖 7.18

入磁場之銀原子僅能分成 $\cos(\widehat{\mu H})$ 之可能值，因此若空間未量子化，則 $\cos(\widehat{\mu H})$ 可取任何值，故銀連續地堆積於玻璃板上，若空間為量子化，則僅能出現少數 $\cos(\widehat{\mu H})$ 之可能值。

圖 7. 18 為銀之場合所得之結果，(a) 表示磁場未作用時之狀態，(b) 表示磁場作用時之狀態，(b) 圖分成兩條線，表示銀場合

$$\cos(\widehat{\mu H}) = \pm 1$$

即 $\cos(\widehat{\mu H})$ 有二種可能值。

且由精密測定 (b) 之結果，可以證明銀原子之磁矩等於波爾之磁子，此斯特恩·革那哈實驗以及其後對他種元素所行之實驗結果，皆能確證空間量子化及波爾磁子等事實之存在，惟空間量子化雖與次章所述之塞曼效應有關，但本書不欲詳論。

第八章 波爾之原子模型（續）

§ 1 有多數電子之原子模型

吾人已知原子序數爲 Z 之波爾原子模型，乃爲有 $-e$ 電荷之 Z 個電子，繞電荷爲 $+Ze$ 之原子核周圍，作成軌道而轉動，在前章中僅就一個電子繞 $+Ze$ 之原子核周圍而轉動之場合，實行舊量子論的計算，其結果與氫及遊子化氫之光譜之實測值，定量的甚爲一致，然此種舊量子論之方法，若應用於原子核之周圍有多數電子之場合，則困難甚多，不易克服，此種難點與力學中所謂三體問題之難點相同，故先略述力學上之三體問題。

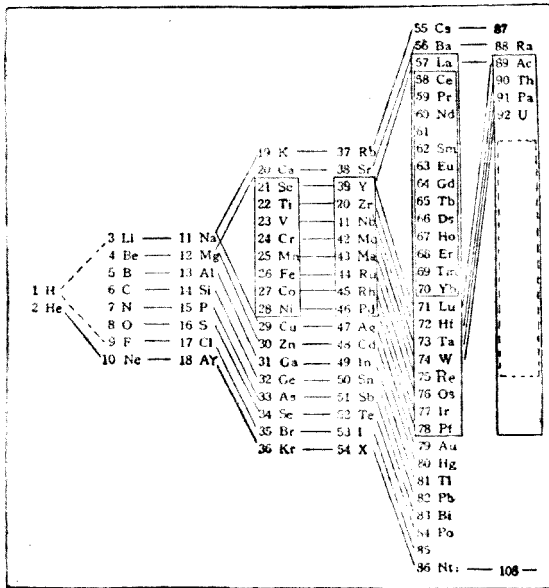
在力學中，由牛頓之萬有引力定律所示，互相吸引之二質點之運動狀態，可藉現代數學之表示，而得完全解決，但由萬有引力作用而互相吸引之三質點之場合，僅知其運動方程式而不能解出，此即所謂三體問題，自十八世紀以降，此問題雖絞盡多數數學者，天文學者，物理學者之腦汁，尙未能求得其完全之解法。

三質點之運動狀態，既無法求得其解，則三個以上即 n 個質點之場合，更無從着手，自不待言。

波爾之原子模型中，原子核與電子及電子與電子間因庫倫力而相互作用，故電磁學中波爾之原子模型，與力學中之 n 體問題完全同樣，因此純由電磁學量子條件等方法則不能正確測知，電子之運動狀態，故欲作成⁹²個元素之原子模型，非另闢途徑不可。

此種難點，由對元素之週期律之注意，乃得解決之端倪，元素之週期表已如第一章所揭示，茲爲便於考察此等原子內電子之排列情形，特將湯姆孫*·波爾所作之週期表，揭示如次。（表 8.1）

* Thomson 爲荷蘭之化學家，非英國之物理學家——譯者註。



第 8.1 表 *

在此週期表中所有物理的及化學的性質相類似之元素，各用直線連結之，例如鹼金屬中 Li(3), Na(11), K(19), Rb(37), Cs(55) 或鹼土金屬 Be(4), Mg(12), Ca(20), Sr(38), Ba(56), Ra(58) 等皆用直線——連結之，又表中最下方之類似元素羣 He(2), Ne(10), Ar(18), Kr(36), X(54), Em(86) 等其化學性質，最不活潑，決不能作成化合物，故名曰不活性元素。

一見此週期表，即知元素乃依原子序數之順次而排列，其物理的及化學的性質，則自鹼土金屬始至不活性元素終，共為一週期，其週期之數有 7 個：

* 譯者：表 8.1 中，自原子序數為 21 至 28 之元素用方格圈定之意義表示此等元素之第三軌道之電子數逐漸增加。如 5c 之第三軌道之電子數為 9，T 之電子數為 10……至 Ni 之電子數為 18，至此第三軌道已經完備，餘仿此理類推。

	原 子 序 數	元 素	第一層	第二層	第三層	第四層	第五層	第六層	第七層
第一週期	1	H	1						
	2	He	2						
第二週期	3	Li	2	1					
	4	Be	2	2					
	5	B	2	3					
10	Ne	2	8						
第三週期	11	Na	2	8	1				
	12	Mg	2	8	2				
	13	Al	2	8	3				
	18	Ar	2	8	8				
第四週期	19	K	2	8	8	1			
	20	Ca	2	8	8	2			
	21	Sc	2	8	9	2			
	22	Ti	2	8	10	2			
	29	Cu	2	8	18	1			
	30	Zn	2	8	18	2			
	31	Ga	2	8	18	3			
36	Kr	2	8	18	8				
第五週期	37	Rd	2	8	18	8	1		
	38	Sr	2	8	18	8	2		
	39	Y	2	8	18	9	2		
	40	Zr	2	8	18	10	2		
	47	Ag	2	8	18	18	1		
	48	Cd	2	8	18	18	2		
	49	In	2	8	18	18	3		
	54	X	2	8	18	18	8		
第六週期	55	Cs	2	8	18	18	8	1	
	56	Ba	2	8	18	18	8	2	
	57	La	2	8	18	18	9	2	
	58	Ce	2	8	18	18	9	2	
	59	Pr	2	8	18	20	9	2	
	71	Gd	2	8	18	32	9	2	
	72	Hf	2	8	18	32	10	2	
	79	Au	2	8	18	32	18	1	
	80	Hg	2	8	18	32	18	2	
	81	Tl	2	8	18	32	18	3	
86	lm	2	8	18	32	18	8		
第七週期	87	—	2	8	18	32	18	8	1
	88	Ra	2	8	18	32	18	8	2
	89	Ac	2	8	18	32	18	9	2
	90	Th	2	8	18	32	18	10	2
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
118	?	2	8	18	32	32	10	8	

第 8. 2 表

此種事實可以說明如次即波爾原子模型內電子可依其不活性元素處爲界限，劃分爲數層軌道，且各層之增加皆以鹼金屬元素開始，而以不活性元素完結，此種僅由電子之排列狀態而得之週期表，乃如表 8.2 所示。

爲易於了解表 8.2 所示之原子模型計，乃將各層軌道用圓形表示則得如圖 8.1 所示之圖形，此乃爲科塞爾 (Kossel) 最初所提倡之簡單模型。

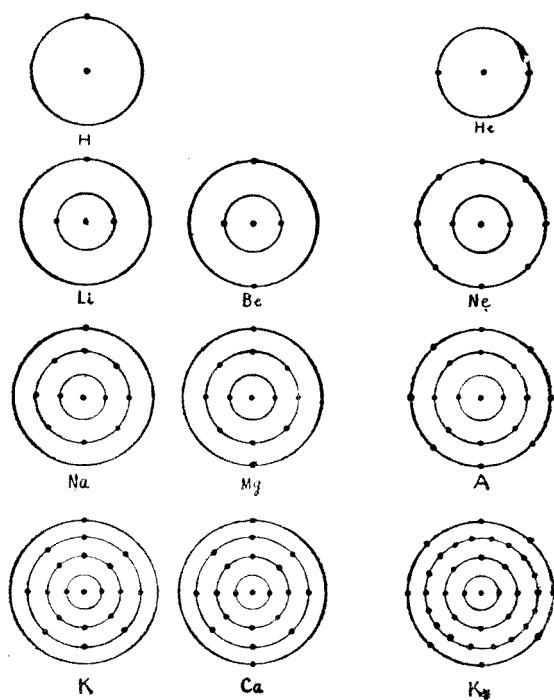


圖 8. 1

如此想像之簡單原子模型，到底不能解釋複雜之光譜及 X 射線譜等現象，反之，波爾以此簡單模型爲指針，利用光譜及 X 射線譜等研究結果，對原子模型內之電子之排列狀態，作更進一步之研究。

§ 2 X射線譜與原子之內部構造

由上節所述原子內電子之排列，試說明關於X射線之科塞爾之理論。

前節所述之原子模型，乃為電子繞原子核之周圍，排列成為數層軌道，此種軌道自其內部起，依次各名曰K層，L層，M層，……，由表 8.2 得知 He 僅為 K 層所組成，Ne 為 K 層與 L 層，Ar 為 K, L, M 三層所組成。

第二章所述X射線譜之K系，L系，M系，……等依科塞爾之說法，為原子內部之電子或因某種原因(例如陰極射線撞擊原子或其他X射線碰擊原子等)脫出於原子外部，而遺留空位時，則由位於此脫出電子外部之電子將此空位補充之場合所生即K系光譜為K層電子脫出原子外部後所遺留K層之空位由L層，M層，……之電子補充時所生。同樣L層電子脫出原子外部，所遺留L層之空位，乃由M層N層……之電子補充時，則發生L系光譜，以下同樣M層N層中如有電子之缺額，而各由其外部層電子補充時，則生M系或N系之光譜。若將此關係用圖表示則得圖 8.2。

此圖中之箭道，表示電子之移動狀態。

其次試考察原子之能，今設自K層脫出一個電子時原子所有之能為 W_K ，自L層脫出一個電子時原子所有之能為 W_L ，自M層脫出一個電子時原子所有之能為 W_M ，以下之 W_N ……等皆得同樣定義，電子與原子核因庫倫力而

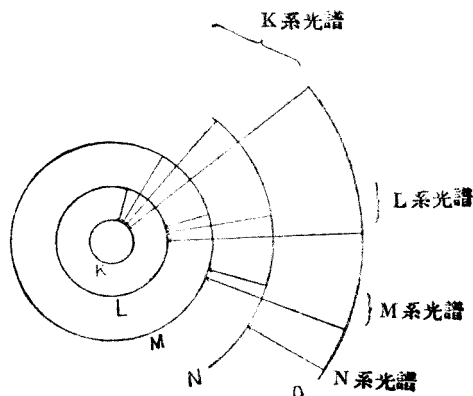


圖 8.2

互相吸引，故電子與原子核愈近，則電子脫出所需之功愈多，因此，剩餘之原子亦增加相當於此功之能，故易知次之關係可以成立。

$$W_K > W_L > W_M > \dots\dots\dots$$

今就K層中一個電子脫出原子外部時，此空位分別由L層之電子及M層之電子補充之二場合，加以考察，此二場合所發生X射線之頻率，在電子移動時，由波爾之第二基本假定，可表示如次：

$$\nu_K = \frac{W_K - W_L}{h} \quad \text{L層} \rightarrow \text{K層} \quad (8.1)$$

$$\nu_K = \frac{W_K - W_M}{h} \quad \text{M層} \rightarrow \text{K層} \quad (8.2)$$

又K層之空位，由L層電子補充時，則L層有一空位，此又為M層或其外層之電子所填滿，若L層之空位為M層電子補充時所輻射之X射線之頻率為 ν_{L_a} ，則 ν_{L_a} 可表示如次：

$$\nu_{L_a} = \frac{W_L - W_M}{h} \quad \text{M層} \rightarrow \text{L層} \quad (8.3)$$

故K層電子脫出於原子外部時，所遺留之空位必由M層之電子所補充場合，即為直接自M層至N層之移動，或由L層之電子所補充，而L層之空位又為M層之電子所補充場合，即為間接自M層至N層之二段移動。第一場合輻射如(8.2)所示頻率為 ν_{K_β} 之X射線，第二場合輻射如(8.1)及(8.3)所示頻率各為 ν_{K_β} 、 ν_{L_a} 之二X射線，且其頻率之間有如次之關係，

$$\nu_K = \nu_{K_\beta} + \nu_{L_a} \quad (8.4)$$

上式即為第二章 § 11 所示之科塞爾關係式(2.9)，即科塞爾之X射線譜理論，可易導出純由實驗所發見之科塞爾關係式。

(8.1) 又可換書如次式

$$\nu_K = \frac{W_K}{h} - \frac{W_L}{h}$$

對於(8.2)及(8.3)亦得同樣寫出故 $\frac{W_K}{h}$ 可視為相當於光譜中之項

(參照第三章 § 4)，且此 X 射線可用與光譜同樣之方法討論之，因此與前章同樣可以考察其原子內部之能階級，圖 8.3 為利用科塞爾理論所得 $\frac{W}{h}$ 之圖解，圖中所謂標準狀態為一切電子皆在極安定位置之原子之能，且以 h 除之。所謂 K 之意義為 $\frac{W_K}{h}$ ， L ， M ， N ……等亦有同樣之意義。

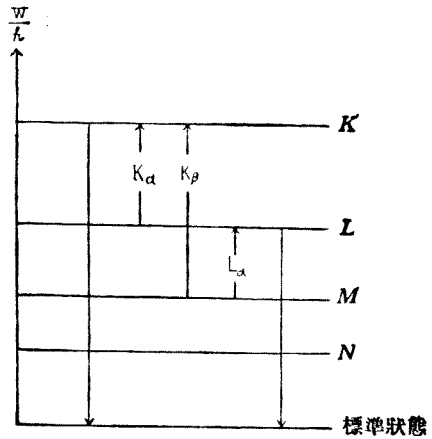


圖 8.3

圖中 $L \rightarrow K$ ， $M \rightarrow K$ 各表示發射 K 線， K 線時電子之移動， $M \rightarrow L$ 表示發射 L 線時電子之移動，又 $K \rightarrow$ 標準狀態 $L \rightarrow$ 標準狀態各表示 K 層， L 層之電子脫出原子外之移動，在此場合，此必要之能非由外部(例如陰極射線之撞擊等)供給於原子不可。

科塞爾之研究昭示吾人，X 射線譜與原子之內部構造，實有密切之關係，即由 X 射線譜可得闡明原子之內部構造。

如第二章所述，X 射線譜在 K 系中，其 K_α 線分成 K_{α_1} 及 K_{α_2} 二線， L 系 M 系則分成多數線，為要解釋此種事實，科塞爾認定 K ， L ， M ， N ……等各為單一能階級之思想似不充分，故非各認為 K 有 1 個， L 有 3 個， M 有 5 個， N 有 7 個， O 有 5 個， P 有 1 個之相異能階級不可，其實此種精細能階級之存在(此名曰副階級)，可由明 X 射線譜得知，且若研究吸收 X 射線譜以後更為明瞭。

第二章 § 12 之圖 2.25 及圖 2.26 表示吸收 X 射線譜之吸收界限，且於照相乾板上顯現之吸收界限計 K 系有一個 L 系有三個但 X 射線譜之吸收與光之場合稍異，因其一吸收界限若為明顯，則他吸收界限甚為模糊，在 K 系中此明顯之界限為相當於 K 能階級內某一電

子脫出原子外部所需最小限度之能,即表示K能階級之存在,同樣L系之吸收界限相當於L能階級內某一電子脫出原子外部所需最小限度之能,在L能階級中有三吸收界限即表示有三個相異能階級。

對於M系, N系亦能同樣之考察,故由詳細研究吸收界限之結果,可知原子能階級之種類數值及其能之大小等關係。

今以 $L, L_{II}, L_{III}, M_I, M_{II}, M_{III}, M_{IV}, M_V, \dots$ 等符號依其能之大小順次表示三個L階級五個M階級……表 8.3 爲由吸收光譜得知鎢之

K 及 L 之吸收界限,所有 $\frac{\bar{\nu}}{R}$ (R 爲勒德堡常數) 之值,他方面由明 X 射線譜所實測鎢之 K_{α_1} 線及 K_{α_2} 線所有 $\frac{\bar{\nu}}{R}$ 之值爲

$$K_{\alpha_1} = 4368 \quad K_{\alpha_2} = 4269$$

然由表 8.3 得

$$K - L_{III} = 4362$$

$$K - L_{II} = 4263$$

故由此可知 K_{α_1} 線爲 $L_{III} \rightarrow K$ 之電子移動時所生, K_{α_2} 爲 $L_{II} \rightarrow K$ 之電子移動時所生。

若就鈾而施以同樣之考察,則如次所示,表 8.4 爲自吸收光譜之吸收界限所測定鈾之 L, M 兩系之 $\frac{\bar{\nu}}{R}$ 。

鈾

吸收界限	$\frac{\bar{\nu}}{R}$	吸收界限	$\frac{\bar{\nu}}{R}$
L_I	1504	M_I	409
L_{II}	1541	M_{II}	382
L_{III}	1264	M_{III}	371
		M_{IV}	274
		M_V	261

第 8.4 表

鎢

吸收界限	$\frac{\bar{\nu}}{R}$
K	113
L_I	890.4
L_{II}	850.3
L_{III}	751.3

第 8.3 表

轉 移	$\bar{\nu}/R$ (計算值)	$\bar{\nu}/R$ (實測值)	實測之明線光譜
$L_I - M_{II}$	1222	1221	β_4
$L_I - M_{III}$	1287	1286	β_3
$L_{II} - M_I$	1132	1131	γ
$L_{II} - M_{IV}$	1267	1268	β_1
$L_{III} - M_I$	855	856	δ
$L_{III} - M_{IV}$	990	990	α_2
$L_{IV} - M_{IV}$	1063	1063	α_1

第 8.5 表

表 8.5 爲由表 8.4 之 L, M 所計算之 $\frac{\bar{\nu}}{R}$ 與實測鈾之明線譜 β_4, β_3 ……之比較, 由此例觀之, 由明 X 射譜可以了解各能階級, 反之, 由吸

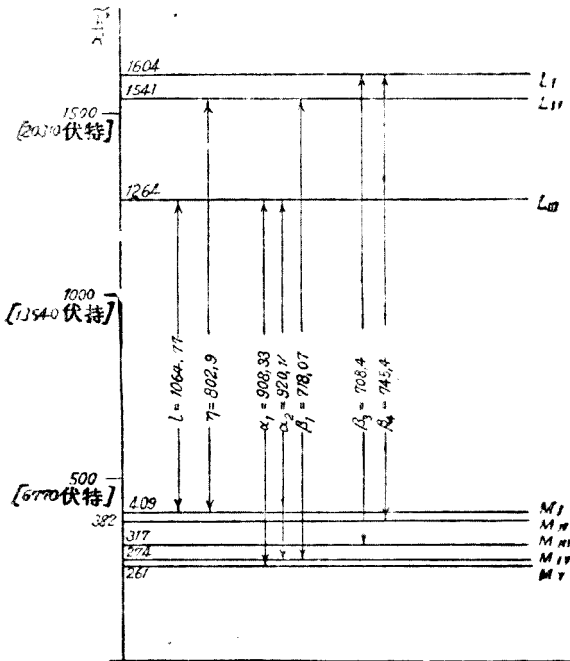


圖 8.4

收界限之實測所決定之能階級，亦得解釋明 X 射線譜之發生。

圖 8.4 為發生表 8.4 之能階級及表 8.5 之各光譜之轉移狀態所作之圖解。

§ 3 X 射線譜之二重線

索麥費得發見 X 射線譜與光譜同樣，亦有二重線，圖 8.5 為鎢之

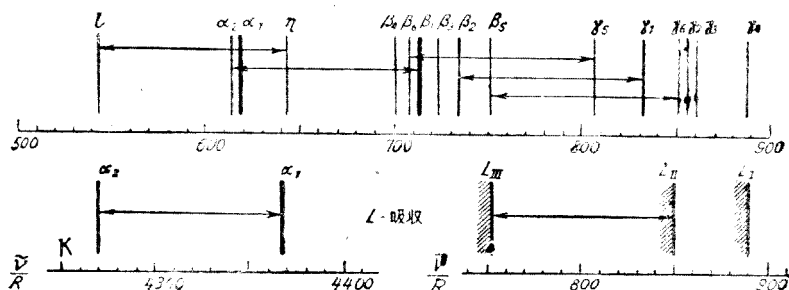


圖 8.5

L 系線譜之圖解，上方為各線依其 $\frac{\nu}{R}$ 之大小而排列，下左側為 K_{a_1} 與 K_{a_2} 之差，下右側為 L 系之吸收界限，圖中用 $\leftarrow \rightarrow$ 表示兩條譜線之 $\frac{\nu}{R}$ 之差，因此 $L_{\beta_{III}} - L_{\beta_{II}} = K_{a_2} - K_{a_1}$ 。

若用數值詳細表示，則得

γ_1 642.60	β_1 712.39	γ_5 806.57
l 544.05	α_2 613.90	β_6 708.06
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
98.55	98.49	98.51
γ_1 831.22	γ_6 849.98	
β_2 732.61	β_5 751.32	
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
98.61	98.66	
K_{a_1} 4368.2	L_{II} 850.28	
K_{a_2} 4269.3	L_{III} 751.30	
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
98.9	98.98	

上列各差約為 98，即等於 L_{II} 與 L_{III} 之差。

此種其 $\sqrt{\nu_R}$ 之差相等之二條明線譜，可視為發生於同一能階級，即一條在 L_{II} 而他條在 L_{III} 內，此種二重線，乃由索麥費得加以舊量子論之解釋，且與考察氫之精細構造之場合同樣，由特殊相對性理論之關係，知此電子之質量與其速度共同變化，故通常名此等二重線曰相對性的二重線，又名規則的二重線嗣後復由烏倫白克(Uhlenbeck)及古得斯密特(Goudsmit)將電子自身旋轉*之概念，以解釋此種現象，故現今多稱為旋轉二重線(Spin doublet)。

此外對一切元素而論，X射線之L系線譜中所有之線，每二條線之

$\sqrt{\nu_R}$ 之差為一定，此種事實乃為赫芝(Hertz 1920)研究吸收光譜時所發見，此種二重線名曰隱蔽二重線(Screening doublet)又曰不規則二重線**。

此種二重線與上述之場合相反，乃由 $L_I L_{II}$ 而生圖 8.6 表示就各種元素所測定 $L_I L_{II}$ 及

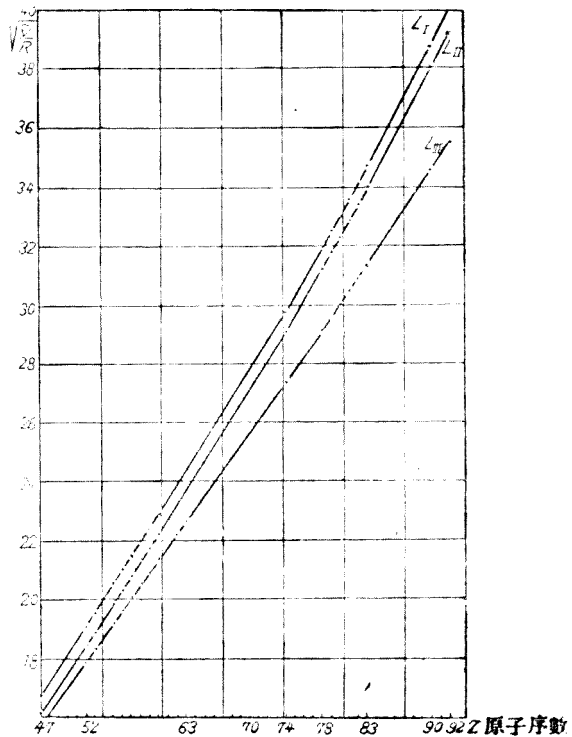


圖 8. 6

* 參照 § 9. ** 物理學名詞中有譯為屏二重線。

L_{III} 之 $\sqrt{\frac{\tilde{\nu}}{R}}$ 之變化, L_I, L_{II} 之間幾為平行移動。

第二章所述之 X 射線譜由莫塞雷之研究得有如次之簡單表示:

$$\tilde{\nu} = R(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \quad K_{\alpha} \text{ 線} \quad (8.5)$$

$$\tilde{\nu} = R(Z-7.5)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \quad L_{\alpha} \text{ 線} \quad (8.6)$$

即一般有如次之表示:

$$\tilde{\nu} = R(Z-s)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad n < m \quad (8.7)$$

此處 s 為因各系所取一定值而異之常數, n 則在 K 系中為 1 在 L 系中為 2 在 M 系中為 3 …… m 為較 n 大之正整數。

若將 (8.7) 與第七章所述一個電子繞電荷為 Ze 之原子核周圍而轉動之場合, 所得之 (7.12) 比較, 則僅以 $(Z-s)$ 代替 Z 耳, 此種代替表示對於發射 X 射線時移動之電子所受原子核之影響, 非為 Ze 而為 $(Z-s)e$, 即可解釋為由圍繞最近於原子核之外部之電子, 影響於移動電子之原子核之有效電荷, 自 Ze 減至 $(Z-s)e$, 因此意義, 故名 s 曰隱蔽常數 (Screening constant)*。

索麥費得基於此種概念, 解釋關於此二種 X 射線之二重線之舊量子論, 至為明晰, 但因敘述頗為煩雜故不論及。***

§ 4 原子模型之能階級

歸納上述 X 射線之明光譜, 吸收譜之吸收界限, 莫塞雷之關係式, 以及關於 X 射線之二重線之索麥費得理論所得之結果, 始知原子模型之內部, 已非最初由週期律, 科塞爾之關係等而為科塞爾所認定之簡單組織, 對於 K, L, M, …… 之各層, 更可分成精細之層, 即原子

* 物理學名詞一書中譯作屏常數似不妥當。

** 關於此理論請參照 Sommerfeld: Atombau und Spektrallinien 之第六章。

模型有極複雜之能階級，現今關於此種理論乃以舊量子論的索麥費得理論為指針，發展成為新量子論的非常正確之理論。

根據新量子論之學說，各能階級乃由 n (主量子數) l (方向量子數) 及 j (內量子數) 之三者所決定，此處之 l 與前章所述之 k 有如下之關係，即 $l = k - 1$ (為簡單計今後僅用 n 量子數及 l 量子數表示之)。^{*}

由赫孫保及佐爾丹 (Jordan 1926) 所得新量子論之計算，若用上述之三種量子數以表示其原子核之電荷為 Ze 之氫原子模型之能

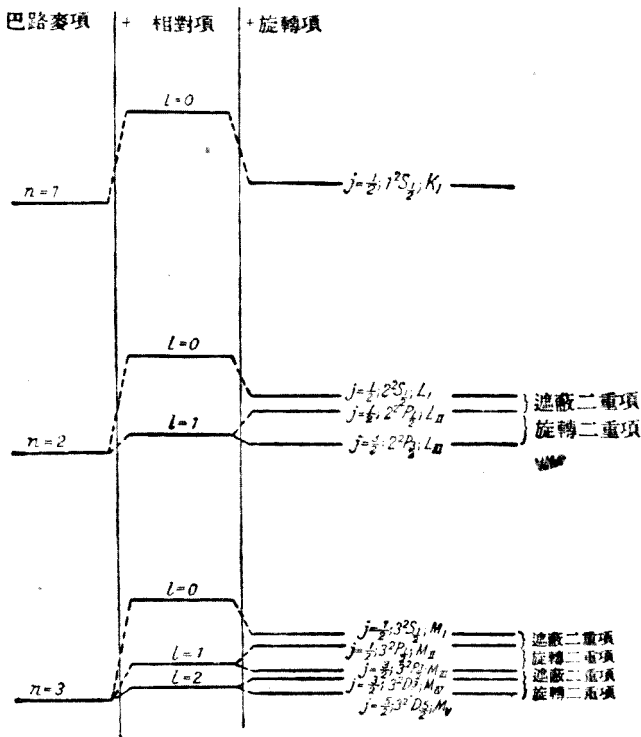


圖 8. 7

* 關於量子數 l, j 容當於 § 6 再加詳細說明。

階級則得

$$\frac{W}{cR_h} = \frac{(Z - s_{n,l,j})^2}{n^2} + \alpha^2 \frac{(Z - d_{n,l,j})^4}{n^3} \left(\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) - \alpha^2 \frac{(Z - d'_{n,l,j})^4}{n^3} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \quad (8.8)$$

此處 $\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}$, $s_{n,l,j}$, $d_{n,l,j}$, $d'_{n,l,j}$ 為隱蔽常數, 此式若用圖解表示, 則如圖 8.7。此圖表示 (8.8) 之右邊三項順次所取之值, 式中第一項之值為巴路麥項; 第一項與第二項之和為 + 相對項; 三項之總和為 + 旋轉項, 因此, 分成第三行所示之各線, 各能階級之 n, l, j 之值分別記載於各項中, 點線表示將能階級加入各項時所生區別與移動之狀態。

項	n	l	j	項	n	l	j
K	1	0	1/2	M _I	3	0	1/2
				M _{II}	3	1	1/2
L _I	2	0	1/2	M _{III}	3	1	3/2
L _{II}	2	1	1/2	M _{IV}	3	2	3/2
L _{III}	2	1	3/2	M _V	3	2	5/2

第 8.6 表

圖 8.7 所示能階級之 n, l, j 之值, 可製成如表 8.6。圖 8.7 之 $1^2S_{1/2}$, $2^2S_{1/2}$ 為用羅素·桑得之記號所表示之光譜。關於此點, 容待 § 9 詳述。此外, 圖之右邊表示隱蔽二重項及旋轉二重項, 其中隱蔽二重項之 j 相等而 l 之差為 1。

如此由實驗與理論之協力合作, 時至今日, 原子模型內部複雜之能階級, 皆已洞悉無遺, 次就最複雜之鈾原子之能階級, 略加敘述, 圖 8.8 表示鈾原子之能階級, 左側為各階級, 右側為各階級之 n, l, j 之值, 並於左側中二階級之間用 \circ 以表示此二階級為隱蔽二重項, 用 τ 以表示旋轉二重項, 且二階級間之 \downarrow 表示發生與此二階級之能之差相當之 X 射線, 即表示 $K_{\alpha_2} = L_{II} \rightarrow K$ 及 $K_{\alpha_1} = L_{III} \rightarrow K$ 。

由此圖可知實際所觀測之明 X 射線譜, 須其能項間僅有如次之

ν/R	K	L _I	L _{II}	L _{III}	M _I	M _{II}	M _{III}	M _{IV}	M _V	N _I
92 U	8474	1602.6	1542.7	1264.2	408.5	381.5	316.8	274.2	261.2	106.0
90 Th	8087	1506.5	1449.1	1199.0	380.3	354.3	293.5	255.5	243.8	96.2
83 Bi	6669	1207.0	1157.1	988.3	294.6	272.2	234.0	198.0	189.9	69.1
82 Pb	6478	1168.3	1119.6	960.0	283.7	262.1	225.9	190.3	182.8	65.8
81 Tl	6299	1130.2	1082.4	932.0	272.6	251.4	217.4	182.7	175.6	62.0
79 Au	5942	1057.1	1011.4	877.7	252.2	231.8	201.9	168.6	162.2	55.8
78 Pt	5771	1021.3	976.7	850.9	242.0	221.9	193.9	161.2	155.3	52.3
77 Ir	5605	987.9	944.2	825.6	233.1	213.7	187.4	155.3	149.8	50.3
74 W	5120	890.8	849.9	751.3	207.3	189.3	157.5	137.5	132.9	43.3
73 Ta	4969	860.7	820.6	728.0	199.8	182.1	162.0	132.4	128.1	42.1
72 Hf	4815	831.1	791.8	704.7	192.1	175.2	155.8	127.0	122.9	40.1
71 Cp	4664	800.9	762.5	681.2	183.6	166.8	149.4	121.0	117.4	37.0
70 Ad	4516	772.9	735.5	659.2	176.9	160.6	144.2	116.5	112.9	36.2
68 Er	4233	718.5	682.8	615.9	163.6	147.7	133.6	107.3	104.1	33.2
67 Ho	4096	692.0	656.9	594.7	153.9	141.5	128.1	102.6	99.7	32.1
66 Dy	3961	666.8	632.5	574.2	150.0	135.0	123.7	98.6	95.8	31.1
65 Tb	3830	641.8	608.3	553.9	145.1	130.2	118.8	94.2	91.7	29.4
64 Gd	3700	617.5	585.0	534.1	139.1	124.7	114.2	90.3	87.7	28.6
63 Eu	3573	593.6	561.6	514.4	133.2	119.5	109.6	86.1	83.8	27.2
62 Sm	3451	570.3	538.9	495.0	127.2	113.8	104.9	81.8	79.6	25.7
60 Nd	3209	525.5	495.6	457.8	116.6	104.1	96.1	74.2	72.5	23.8
59 Pr	3093	503.6	474.8	439.6	111.5	98.6	91.7	70.4	68.8	22.8
58 Ce	2978	482.9	454.4	421.9	106.0	94.2	87.7	66.7	65.4	21.7
57 La	2867.0	461.4	434.7	404.4	101.0	88.5	82.5	63.1	61.8	20.6
56 Ba	2757.2	441.6	414.6	386.4	95.5	84.2	78.7	58.9	57.7	18.8
55 Cs	2649.8	420.3	394.8	369.5	89.5	77.8	72.9	54.6	53.6	17.0
53 I	2442.8	382.1	357.6	335.8	79.1	68.5	61.4	46.7	45.7	13.8
52 Te	2343.6	364.8	340.4	320.2	74.6	65.0	61.2	43.5	42.5	12.9
51 Sb	2246.4	346.8	323.4	304.7	70.0	60.6	57.1	40.0	39.2	11.7
50 Sr	2149.5	327.4	304.5	288.1	63.9	54.4	51.2	35.1	34.4	8.8
49 In	2057.2	311.3	289.4	274.9	60.6	50.9	48.1	32.9	32.8	8.7
48 Cd	1967.6	296.0	274.8	260.8	57.1	48.0	45.4	30.5	30.0	8.2
47 Ag	1880.9	282.0	261.3	248.6	54.7	46.1	43.7	29.2	28.8	8.7

NII	NIII	NIIV	NV	NVI	NVII	OI	OII	OIII	OIV,V	P, L, III	
93.5	76.6	57.5	54.3	28.5	27.6	23.7	8.3	13.9	7.0	0.8	92 U
84.5	69.5	51.0	48.3	23.7	23.2	19.6	15.6	11.5	5.1	—	90 Th
59.3	49.8	34.2	32.4	11.9	11.5	11.6	8.8	6.8	1.8	—	83 Bi
56.0	47.3	32.2	30.5	10.5	10.0	10.9	6.4	—	1.6	—	82 Pb
52.8	44.6	29.7	28.1	8.7	8.4	9.3	5.3	—	0.7	—	81 Tl
47.3	39.9	25.8	24.5	6.2	5.8	7.8	4.1	—	0.	—	79 Au
44.0	37.3	23.4	22.3	4.5	4.3	6.4	3.3	—	—	—	78 Pt
42.0	35.8	22.6	21.4	4.3	3.9	6.6	3.4	—	—	—	77 Ir
36.0	31.0	18.7	17.6	2.3	2.0	5.4	2.9	—	—	—	74 W
34.5	30.1	18.2	17.2	2.3	2.1	5.5	3.2	—	—	—	73 Ta
32.7	28.6	17.2	16.3	2.0	1.8	5.6	3.4	—	—	—	72 Hf
30.7	26.9	15.7	14.6	—	—	4.3	2.3	—	—	—	71 Cp
29.4	25.8	15.0	14.2	—	—	5.5?	1.9	—	—	—	70 Ad
27.3	23.8	13.9	12.6	—	—	4.0	2.8	—	—	—	68 Er
25.7	22.7	12.5	12.0	—	—	—	1.5	—	—	—	67 Ho
25.2	22.3	12.5	11.6	—	—	3.1	2.3	—	—	—	66 Dy
23.5	21.3	11.4	11.2	—	—	3.5	1.8	—	—	—	65 Tb
22.3	20.4	11.4	11.0	—	—	4.2	2.5	—	—	—	64 Gd
21.9	19.6	10.7	10.5	—	—	2.9	—	—	—	—	63 Eu
20.7	18.6	10.0	9.8	—	—	3.0	1.9	—	—	—	62 Sm
18.5	17.1	9.3	9.2	—	—	3.1	2.0	—	—	—	60 Nd
17.6	16.3	9.1	8.7	—	—	3.1	1.6	—	—	—	59 Pr
17.0	15.8	8.6	8.5	—	—	3.2	2.1	—	—	—	58 Ce
15.0	13.9	8.3	7.8	—	—	3.0	0.9	—	—	—	57 La
14.6	13.7	7.2	6.9	—	—	3.5	0.7	—	—	—	56 Ba
12.1	11.1	5.8	5.7	—	—	1.9	0.2	—	—	—	55 Cs
10.9	—	4.0	3.9	—	—	—	0.2	—	—	—	53 I
9.2	—	3.7	3.4	—	—	—	1.1	—	—	—	52 Te
8.0	—	3.1	2.6	—	—	—	0.8	—	—	—	51 Sb
5.3	—	0.6	0.4	—	—	(-1.2)	—	—	—	—	50 Sn
5.5	—	0.6	1.3	—	—	—	—	—	—	—	49 In
4.5	—	1.0	0.9	—	—	—	—	—	—	—	48 Cd
5.9	—	2.1	1.9	—	—	—	—	—	—	—	47 Ag

7 表 (A)

$\bar{\nu}/R$	K	L _I	L _{II}	L _{III}	M _I	M _{II}	M _{III}	M _{IV}	M _V	N _I '
46 Pd	1794.0	266.2	245.9	234.3	49.9	41.9	39.8	25.6	25.2	6.9
45 Rh	1709.6	259.7	231.2	220.6	45.6	37.8	36.0	22.4	22.0	5.4
44 Ru	1628.1	237.7	218.0	209.1	43.0	35.7	34.1	21.0	20.7	5.5
42 Mb	1473.4	211.3	193.7	186.0	37.5	30.5	29.2	17.3	17.1	5.1
41 Mo	1398.5	198.9	181.7	174.7	34.7	28.1	26.9	15.4	15.2	4.3
40 Zr	1325.7	186.6	170.0	163.8	31.8	25.4	24.4	13.5	13.3	3.8
39 Y	1256.1	175.8	159.6	154.4	30.3	24.2	23.3	13.0	—	4.7
38 Sr	1186.0	162.9	147.6	142.7	26.2	20.4	19.6	9.7	—	2.5
37 Rb	1119.4	152.0	137.2	132.8	—	18.2	17.4	—	—	—
35 Br	992.6	—	117.8	114.5	19.1	15.6	—	5.1	—	—
34 Se	932.0	—	108.4	105.4	16.7	11.6	—	3.9	—	—
33 As	874.0	112.6	100.0	97.4	14.9	10.3	—	3.0	—	—
32 Ge	817.6	—	91.6	89.3	12.9	8.8	—	1.8	—	—
31 Ga	765.6	—	86.0	84.1	13.4	9.5	—	3.2	—	—
30 Zn	711.7	88.4	77.1	75.4	10.1	6.7	—	0.9	—	—
29 Cu	661.6	81.0	70.3	68.9	8.9	5.7	—	0.4	—	—
28 Ni	614.1	74.8	64.6	63.2	8.2	5.4	—	0.7	—	—
27 Co	568.1	—	58.8	57.7	7.6	4.7	—	0.5	—	—
26 Fe	523.9	62.5	53.2	52.2	6.9	4.1	—	0.4	—	—
25 Mn	481.9	—	48.3	47.4	—	3.8	—	0.6	—	—
24 Cr	441.1	—	43.0	42.3	—	3.1	—	0.2	—	—
23 Va	402.7	—	38.5	37.9	—	3.0	—	0.5	—	—
22 Ti	365.8	—	34.0	33.6	—	2.6	—	0.4	—	—
21 Sc	331.2	—	30.3	30.0	—	2.7	—	0.8	—	—
20 Ca	297.4	—	25.8	25.5	—	1.9	—	0.4	—	—
19 K	265.0	—	21.7	21.5	—	1.2	—	0.3	—	—
18 A	235.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17 Cl	207.9	—	14.9	14.8	—	0.5	—	—	—	—
16 S	181.9	—	12.9	11.9	—	0.4	—	—	—	—
15 P	157.8	—	9.4	—	—	0.5	—	—	—	—
14 Si	135.4	—	7.2	—	—	0.5	—	—	—	—
13 Al	114.8	—	5.3	—	—	0.4	—	—	—	—
12 Mg	96.0	—	3.7	—	—	0.5	—	—	—	—

NII	NIII	NIIV	NV	NVI	NVII	OI	OII	OIII	OIV, V	PII, III	
4.4		0.7	0.7	—	—	—	—	—	—	—	46 Pt
3.0		-0.3	-0.5	—	—	—	—	—	—	—	45 Rh
3.3		0.2	0.2	—	—	—	—	—	—	—	44 Ru
2.9		—	0.4	—	—	—	—	—	—	—	42 Mo
2.5		0.3	0.3	—	—	—	—	—	—	—	41 Nb
2.1		0.4	0.3	—	—	—	—	—	—	—	40 Zr
2.9		—	—	—	—	—	—	—	—	—	39 Y
1.3		—	—	—	—	—	—	—	—	—	38 Sr
0.9		—	—	—	—	—	—	—	—	—	37 Rb
0.5		—	—	—	—	—	—	—	—	—	35 Br
0.1		—	—	—	—	—	—	—	—	—	34 Se
0.1		—	—	—	—	—	—	—	—	—	33 As
0.		—	—	—	—	—	—	—	—	—	32 Ge
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	31 Ga
0.4		—	—	—	—	—	—	—	—	—	30 Zn
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	29 Cu
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	28 Ni
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	27 Co
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	26 Fe
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	25 Mn
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	24 Cr
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	23 Va
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	22 Ti
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	21 Sc
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	20 Ca
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	19 K
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	18 A
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	17 Cl
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	16 S
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	15 P
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	14 Si
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	13 Al
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	12 Mg

7 表 B)

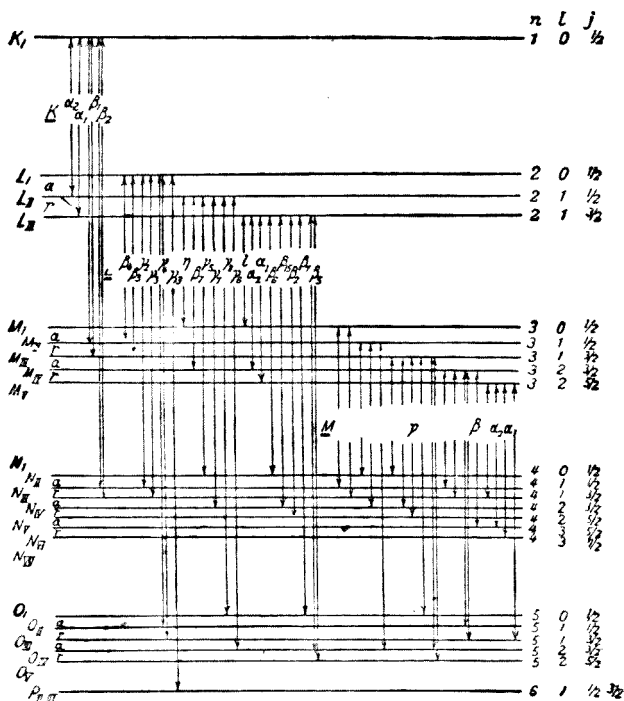


圖 8.

關係：



則電子移動時，方能發生，即僅於 $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$ 之電子移動時，方得有 X 射線譜，此種事實，名曰 X 射線之選擇定則。

對於各原子若能作成此種能階級，則其原子模型非常明瞭。作成此種能階級之最困難點，乃為何種原子中缺乏何種能階級是也，現今最正確之各元素之各階級之 $\frac{U}{R}$ 為表 8.7 所示，由此觀之，各元素之

能階級,大概可以了解。

表示原子模型中能階級之記號,亦與光譜項之記號同樣,隨其理論之發達而生種種演進表 8.8 示此等記號間之關係。

現 今	最 初	Sommerfeld	量 子 數			光 學 的 記 號
			(nk)	n	l j	
K	K	K	1 ₁	1	0 1/2	1 2S _{1/2}
L _I	L ₃	L ₁₁	2 ₁	2	0 1/2	2 2S _{1/2}
L _{II}	L ₂	L ₂₁	2 ₁	2	1 1/2	2 2P _{1/2}
L _{III}	L ₁	L ₂₂	2 ₂	2	1 3/2	2 2P _{3/2}
M _I	M ₁	M ₁₁	3 ₁	3	0 1/2	3 2S _{1/2}
M _{II}	M ₄	M ₂₁	3 ₁	3	1 1/2	3 2P _{1/2}
M _{III}	M ₃	M ₂₂	3 ₂	3	1 3/2	3 2P _{3/2}
M _{IV}	M ₂	M ₃₂	3 ₂	3	2 3/2	3 2D _{3/2}
M _V	M ₁	M ₃₃	3 ₃	3	2 5/2	3 2D _{5/2}
N _I	N ₇	N ₁₁	4 ₁	4	0 1/2	4 2S _{1/2}
N _{II}	N ₆	N ₂₁	4 ₁	4	1 1/2	4 2P _{1/2}
N _{III}	N ₅	N ₂₂	4 ₂	4	1 3/2	4 2P _{3/2}
N _{IV}	N ₄	N ₃₂	4 ₂	4	2 3/2	4 2D _{3/2}
N _V	N ₃	N ₃₃	4 ₃	4	2 5/2	4 2D _{5/2}
N _{VI}	N ₂	N ₄₃	4 ₃	4	3 5/2	4 2F _{5/2}
N _{VII}	N ₁	N ₄₄	4 ₄	4	3 7/2	4 2F _{7/2}
O _I	O ₅	O ₁₁	5 ₁	5	0 1/2	5 2S _{1/2}
O _{II}	O ₄	O ₂₁	5 ₁	5	1 1/2	5 2P _{1/2}
O _{III}	O ₃	O ₂₂	5 ₂	5	1 3/2	5 2P _{3/2}
O _{IV}	O ₂	O ₃₂	5 ₂	5	2 3/2	5 2D _{3/2}
O _V	O ₁	O ₃₃	5 ₃	5	2 5/2	5 2D _{5/2}
P _I	P ₃	P ₁₁	6 ₁	6	0 1/2	6 2S _{1/2}
P _{II}	P ₂	P ₂₁	6 ₁	6	1 1/2	6 2P _{1/2}
P _{III}	P ₁	P ₂₂	6 ₂	6	1 3/2	6 2P _{3/2}

第 8.8 表

本書採用現今最流行之 K, L_I, L_{II}, L_{III},……之記號,表中第一行爲現今所採用之記號,第二行爲最初所採用之記號,第三行爲索麥費得所用之記號,第四行爲波爾常用所謂波爾電子軌道之記號,第五行爲現今所採用之記號,第六行與此對應之光譜項。

§ 5 在原子內電子排列之模型

關於原子內 K, L, M 之電子排列, 已於 § 1 中略述其梗概, 本節僅就前節所述屬於各種複雜層之電子排列, 略加論及, 關於此方面之研究, 乃為波爾於 1922 年, 以表 8.1 所示之週期表為指針, 由考察各元素所發之光譜及 X 射線譜而完成, 此種波爾之電子排列, 復經斯同賈 (Stoner 1923), 孟因·斯密司 (Main-Smith 1924), 保利 (Pauli 1925) 之研究, 乃得更進一步之發展, 表 8.9 所示之電子排列, 大致為現今所公認者。

表 8.9 之第一列表示由 X 射線分析所得之 K, L_I, L_{II}, L_{III}, …… 之項, 第二列表示容後說明之光譜項, 表中 L_{II, III}, M_{II, III} …… 之意義各為 L_{II} 及 L_{III}, M_{II} 及 M_{III} …… 此等如 L_{II}, L_{III} 之二項在前節中考察能階級之場合, 各別分為二項而討論之, 但在考察屬於各階級之電子時, 則易與在此二階級之電子, 互相混淆, 故將二者之指標合為一處, 以示區別, 即於 Ne 以下之元素中論及在 L_{II} 及 L_{III} 內之電子總數為 9, 而不將 L_{II} 及 L_{III} 分別計算。對於其他之 M_{II, III} 亦得做此類推。

§ 6 光學的電子

表 8.9 所示原子內電子之排列, 乃由 X 射線譜及光譜之研究所作成, X 射線譜方面, 既已述及, 茲就光譜方面, 稍加討論, 試就表 8.1 及表 8.2 之鹼金屬 Li(3), Na(11), K(19), Rb(37), Cs(55) 而論, 其最外側部分皆有一個電子, 若將此電子除外, 則所餘部份各與不活性元素 He(2), Ne(10), Ar(18), Kr(36), Xe(54) 之配列相同, 其次, 試觀鹼土金屬元素 Be(4), Mg(12), Ca(20), Sr(38), Ba(56) 其最外側部分皆有兩個電子, 餘則與不活性元素之排列相同, 以下同樣, 對於各族之元素, 其內部構造與不活性元素相同, 僅於其最外側附有數個電子而已, 現今認為此最外側之數個電子, 乃有發生光譜之

	K ₁	L ₁	M ₁	N ₁	O ₁	P ₁	Q ₁
	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 3p 4d 4f	5s 5p 5d	6s 6p 6d	7s
1 H	1						2s _{1/2} 1s ₀
2 He	2						
3 Li	2	1					2s _{1/2} 1s ₀
4 Be	2	2					2p _{1/2} 3l ₀
5 B	2	2	1				4s _{3/2} 3p ₂
6 C	2	2	2				2l _{3/2} 1s ₀
7 N	2	2	3				
8 O	2	2	4				
9 F	2	2	5				
10 Ne	2	2	6				
11 Na	2	2	6	1			2s _{1/2} 1s ₀
12 Mg	2	2	6	2			2p _{1/2} 3l ₀
13 Al	2	2	6	3	1		4s _{3/2} 3p ₂
14 Si	2	2	6	4	2		2l _{3/2} 1s ₀
15 P	2	2	6	5	3		
16 S	2	2	6	6	4		
17 Cl	2	2	6	7	5		
18 Ar	2	2	6	8	6		
19 K	2	2	6	6	6	1	2s _{1/2} 1s ₀
20 Ca	2	2	6	6	6	2	2d _{3/2} 3f ₂
21 Sc	2	2	6	6	6	3	4f _{3/2} 1s ₀
22 Ti	2	2	6	6	6	4	6s _{5/2} 1s ₀
23 V	2	2	6	6	6	5	4f _{5/2} 3f ₄
24 Cr	2	2	6	6	6	6	6d _{3/2} 1s ₀
25 Mn	2	2	6	6	6	7	4f _{7/2} 3f ₄
26 Fe	2	2	6	6	6	8	
27 Co	2	2	6	6	6	9	
28 Ni	2	2	6	6	6	10	

	Kr	L ₁ L ₂ L ₃ III	M ₁ M ₂ M ₃ M ₄ IV-V	N ₁ N ₂ N ₃ N ₄ N ₅ N ₆ N ₇ N ₈ VI-VII	O ₁ O ₂ O ₃ O ₄ O ₅ O ₆ O ₇ O ₈ VIII-IX	P ₁ P ₂ P ₃ P ₄ P ₅ P ₆ P ₇ P ₈ X	Q ₁
	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d 6f	7s
29 Cu	2	2	6	1			2S _{1/2} 1S ₀
30 Zn	2	2	6	2			2P _{1/2} 3P ₀
31 Ga	2	2	6	2	1		4S _{3/2} 3P ₂
32 Ge	2	2	6	2	2		2P _{3/2} 1S ₀
33 As	2	2	6	2	3		
34 Se	2	2	6	2	4		
35 Br	2	2	6	2	5		
36 Kr	2	2	6	2	6		
37 Rb	2	2	6	2	6		2 ^{1/2} 1S ₀
38 Sr	2	2	6	2	6		2D _{3/2} 3F ₂
39 Y	2	2	6	2	6	1	6D _{1/2} 1S ₃
40 Zr	2	2	6	2	6	2	6L _{9/2} 6F ₈
41 Nb	2	2	6	2	6	4	4F _{9/2} 1S ₀
42 Mo	2	2	6	2	6	5	
43 Ma	2	2	6	2	6	6	
44 Ru	2	2	6	2	6	6	
45 Rh	2	2	6	2	6	7	
46 Pd	2	2	6	2	6	8	
47 Ag	2	2	6	2	6	10	
48 Cd	2	2	6	2	6	10	2S _{1/2} 1S ₀
49 In	2	2	6	2	6	10	2P _{1/2} 3P ₀
50 Sn	2	2	6	2	6	10	4S _{3/2} 3P ₂
51 Sb	2	2	6	2	6	10	2P _{3/2} 1S ₀
52 Te	2	2	6	2	6	10	
53 I	2	2	6	2	6	10	2S _{1/2} 1S ₀
54 Xe	2	2	6	2	6	10	2D _{3/2}
55 Cs	2	2	6	2	6	10	
56 Ba	2	2	6	2	6	10	
57 La	2	2	6	2	6	10	
58 Ce	2	2	6	2	6	10	3H ₄
59 Pr	2	2	6	2	6	10	4K _{11/2} 5L ₆
60 Nd	2	2	6	2	6	10	

61	—	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	1	2	$6L_{9/2}$	$7K_4$
62	Sm	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	1	2	$8H_{3/2}$	$9D_2$
63	Ku	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	1	2	$8H_{7/2}$	$7K_{10}$
64	Gd	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2	$6L_{19/2}$	$5F_{10}$
65	Tb	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6	1	2	$4K_{17/2}$	$3H_6$
66	LY	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	1	2	$2L_{3/2}$	
67	Ho	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	1	2		
68	Er	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	1	2		
69	Tu	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	1	2		
70	Yb	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6	1	2		
71	Cp	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2		
72	Hf	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	2	$3F_2$	
73	Ta	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	2	$4F_{3/2}$	$5D_0$
74	W	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	2	$5S_{3/2}$	
75	Re	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	2	$6S_{3/2}$	
76	Os	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	1	$6L_{8/2}$	$6D_4$
77	Ir	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	2	$5F_6$	
78	Pt	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	1	$4F_{9/2}$	$3D_3$
79	Au	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	8	1	$4F_{9/2}$	$1S_0$
80	Hg	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	1		
81	Tl	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1	$2S_{1/2}$	$1S_0$
82	Pb	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	$2P_{1/2}$	$3P_0$
83	Bi	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	$4S_{3/2}$	$3P_2$
84	Po	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	$2P_{3/2}$	$1S_0$
85	—	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2		
86	Nt	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2		
87	—	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	$2S_{1/2}$	$1S_0$
88	Ra	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2		
89	Ac	2	2	2	6	5	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	$2D_{3/2}$	$3F_2$
90	Th	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	$4F_{3/2}$	
91	Pa	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2		
92	U	2	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2		

第 8. 9 表

功效，故名曰光學的電子，即鹼金屬有一個光學的電子，鹼土金屬則有兩個光學的電子。

欲由此種模型實行近似的計算，可視為光學的電子繞此原子內除去最外側電子所剩餘部分之周圍而轉動，此種剩餘部分名曰原子心(Atom Core)，可用討論原子核之方法同樣探究之，即鹼金屬元素中，其原子心之周圍祇有一個光學的電子，及鹼土金屬元素中，則有兩個光學的電子，並以此說明光譜現象。

應用此種概念，可以計算鹼金屬元素之光譜，且其方法與氫之場合略同，但對鹼土金屬以下之各族則仍遭遇 n 體問題之難關，舊量子論中曾盡力設法，欲用此種模型以說明光譜現象，雖得有各種近似的計算，然皆不能充分解釋實驗之結果，因此，乃促成新量子論之發展。

在舊量子論中，廣義運動量為決定量子條件之最重要工具，且由此可以計算種種量子數，此乃為前章所述，此種量子數最初由波爾純自理論的導入，其後為要說明複雜之光譜現象，始自理論及實驗的兩方面導入，但於新量子論中複雜之光譜現象尙未能純由理論充分說明之現狀下，實驗所導入之量子數仍有不可缺少之必要，如第十一章所述新量子論建立以後雖認為精細製成波爾原子之幾何模型，實為無意義，但尙採用種種舊量子論之概念如量子數以及由此所決定之能階級，且於說明實驗的事實，至今仍用原子之幾何模型，較為便利，故在實驗方面，原子之幾何模型（但非如前章所述之精細計算）仍甚流行，並由此導入量子數。

§ 7 鹼金屬元素之光譜

鹼金屬元素之光線譜分成次之四系（今後專用羅素·桑得之記號），表 3.1 所示，既為第三章所述（若用第三章 § 5 表 3.4 以更換第三章之記號，則得如次表所示）。

在鹼金屬元素之光譜中，此四光譜項 S, P, D, F 之量子數 l ，規

系		最長波長之分線	長波長之分線	短波長之分線
主系	$n \geq 2$	$1 \ 2S_{1/2} - n \ 2P_{1/2}$	$1 \ 2S_{1/2} - n \ 2P_{3/2}$
第二副系	$n \geq 2$	$2 \ 2P_{3/2} - n \ 2S_{1/2}$	$2 \ 2P_{1/2} - n \ 2S_{1/2}$
第一副系	$n \geq 3$	$2 \ 2P_{3/2} - n \ 2D_{3/2}$	$2 \ 2P_{3/2} - n \ 2D_{5/2}$	$2 \ 2P_{1/2} - n \ 2D_{3/2}$
Bergmann系	$n \geq 4$	$3 \ 2D_{5/2} - n \ 2F_{5/2}$	$3 \ 2D_{5/2} - n \ 2F_{7/2}$	$3 \ 2D_{3/2} - n \ 2F_{5/2}$

第 8. 10 表

定如次：

光譜項	S	P	D	F
量子數 l	0	1	2	3

且僅由 $\Delta l = l_{\text{初}} - l_{\text{終}} = \pm 1$ 光譜項之結合，可以形成表 8. 10 之光譜，即主線系 $1^2S_{1/2} - n^2P_{1/2}$, $1^2S_{1/2} - n^2P_{3/2}$ 為 S 與 P 之結合，且因 S 之量子數為 $l=0$ 及 P 之量子數為 $l=1$ 故得 $\Delta l = \pm 1$ 第二副線系 $2^2P_{3/2} - n^2S_{1/2}$, $2^2P_{1/2} - n^2S_{1/2}$ 各得 $\Delta l = -1$ ，同樣第一副線系則得 $\Delta l = +1$ ，柏格曼線系亦得 $\Delta l = +1$ ， S, P, D, F 之方向量子數 l ，既如上表所規定，則發生光譜線時項之移動僅限於 $\Delta l = \pm 1$ 之結合。此種 $\Delta l = \pm 1$ 之事實名曰量子數 l 之選擇定則。

表 8. 10 中各項之右下方之指標 $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ 等表示 j 名曰量子數 j 或曰內量子數) 試觀表 8. 10 可知形成各光譜系之各項之 j 皆遵守 $\Delta j = \pm 1$ 或 $= 0$ 之定則，即量子數 j 之選擇定則為 $\Delta j = \pm 1$ 或 $= 0^*$ 。

次就鹼金屬元素之各能項而表示其 l, j 之關係得如表 8. 11 所示。

項	l	$1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$
S	0	$2S_{1/2}$			
P	1	$2P_{1/2}$	$2P_{3/2}$		
D	2		$2D_{3/2}$	$2D_{5/2}$	
F	3			$2F_{5/2}$	$2F_{7/2}$

第 8. 11 表

* 實際亦有少數譜線不遵守 $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = \pm 1, 0$ 之選擇定則此種線名曰不相容線 (Exclusion line)。

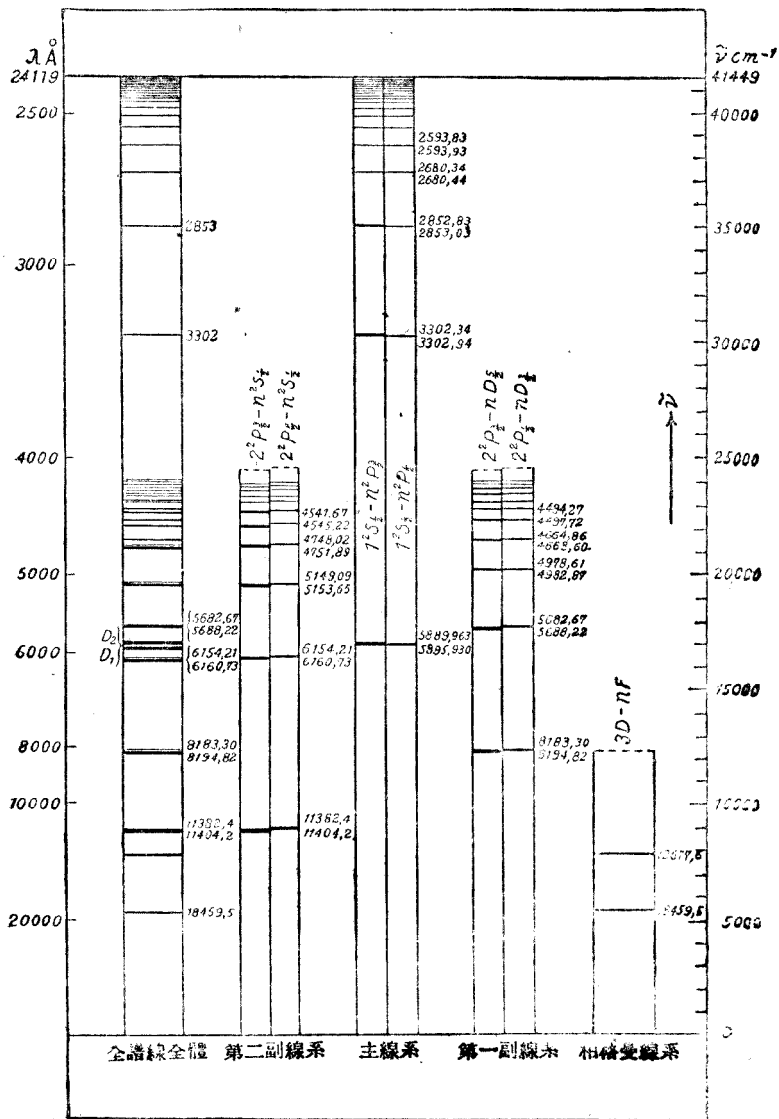


圖 8. 9

以上所述,若光譜項中 l, j 二量子數爲已知,且遵守 $\Delta l = \pm 1, \Delta j = \pm 1, 0$ 之選擇定則時,則可圓滿解釋關於光譜之實驗結果,此若與 §4 所述之各能階級中用量子數 n, l, j 以區分 K, L, M, \dots 之副階級,互相對照時,則可推想表 8.8 所示之 K, L, M, \dots 及 S, P, D, \dots 之間,必有密切之關係。

爲要表示鹼金屬元素之光譜與各項之關係,茲就鈉(Na)原子略加說明,圖 8.9 爲鈉原子光譜之四系之圖解。

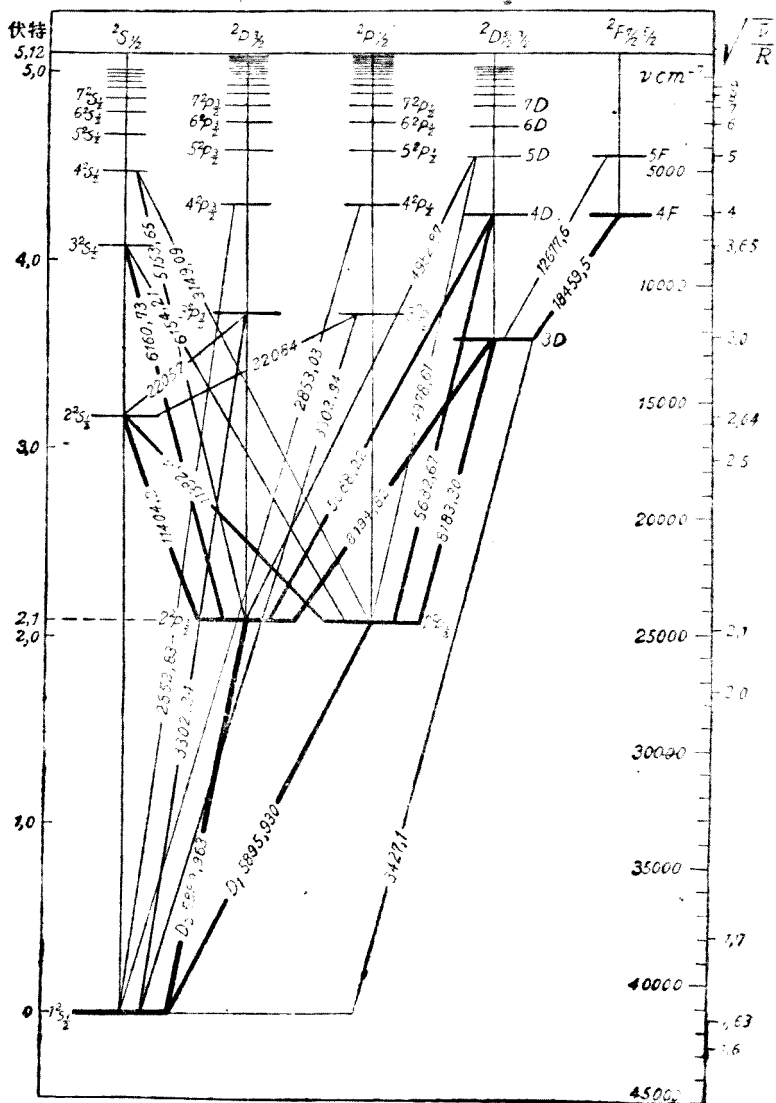
最左側表示鈉光線譜之全體,向右順次爲屬於第二副線系主線系第一副線系及柏格曼線系之各譜線,此種譜線乃由圖 8.10 所示之各項而發生,圖 8.10 中附記於各種移動之數字表示遷移時所發生光譜線之波長,圖中 ${}^2D_{\frac{5}{2}}, \frac{3}{2}$ 表示 ${}^2D_{\frac{5}{2}}$ 及 ${}^2D_{\frac{3}{2}}$ 之二線,因二者非常接近故用一條線表示之, ${}^2F_{\frac{7}{2}}, \frac{5}{2}$ 亦有同樣之意義,讀者試將圖 8.9 及圖 8.10 對照比較,以研究光譜線發生之狀態,鈉線中最顯著之 D_1 及 D_2 俱爲主線系之第一線,且 D_1 爲 $1^2S_{\frac{1}{2}} - 2^2P_{\frac{1}{2}}$ (5895.930 Å) D_2 爲 $1^2S_{\frac{1}{2}} - 2^2P_{\frac{3}{2}}$ (5889.963 Å) 亦爲圖中所明示。

§ 8 有效量子數 n^*

勒德堡用 $T = \frac{cR}{(n+\alpha)^2}$ 以表示鹼金屬元素之光譜項 (參照第三章 §5) 此處之 α 爲因 S, P, D, F 各項而異其值之常數,但氫之光譜項又爲 $\frac{cR}{n^2}$,而 n 常爲正整數,故對鹼金屬元素之光譜項,若設 $n+\alpha = n^*$,則 $T = \frac{cR}{n^{*2}}$,即得有與氫之光譜項同樣之形式,在此場合,通常 n^* 不爲整數,如此定義之 n^* 名曰有效量子數。¹⁾

表 8.12 就鹼金屬元素之 S, P, D, F 諸項,列舉對於其項序數爲最小項(亦即表 8.10 之 n 之最小值)而論之。 n^*

1) Ritz 表示此項時更爲精密即 $T = \frac{cR}{(n+\alpha - \frac{\beta}{n^2})^2}$, 本書對於此點不欲論及。



鹼金屬族	n^* (最小項)			
	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>D</i>	<i>F</i>
1 H	1.00	2.00	3.00	4.00
3 Li	1.59	1.96	3.00	4.00
11 Na	1.63	2.12	2.99	4.00
19 K	1.77	2.23	2.85	3.99
37 Rb	1.80	2.28	2.77	3.99
55 Cs	1.87	2.33	2.55	3.98

第 8.12 表

在此表中，對於一切鹼金屬元素，其 *F* 項之 n^* 殆為 4.00，此與氫之 *F* 項非常相似，故可用討論氫元素場合同樣之方法以研究之，*D* 項中 Li 及 Na 之 n^* 亦殆為 3.00，其他如 K, Rb, Cs 則與 3.00 之差甚大，故 Li 及 Na 之 *D* 項亦可與氫之 *D* 項同樣討論，其他元素則不能如此，以下同樣，若 n^* 與整數相差甚大之項則不能視為與氫同樣而討論之，故由實測光譜以求 n^* 之值，可得一研究原子模型內電子排列之新門徑。

§ 9 鹼金屬元素之原子模型

既如 § 6 所述，能使發生光譜之電子，乃為原子心之周圍之幾個光學的電子，因鹼金屬元素祇有一個光學的電子，故若將其原子心視為與氫原子核同樣，則前章所述之一切理論亦應照樣成立，但如前節所注意，實際上鹼金屬元素之光譜與氫之光譜差別甚大，不能如氫場合理論之簡單，故在舊量子論中，設想有如圖 8.11 之 A B 二種軌道，而對此實行近似的計算。

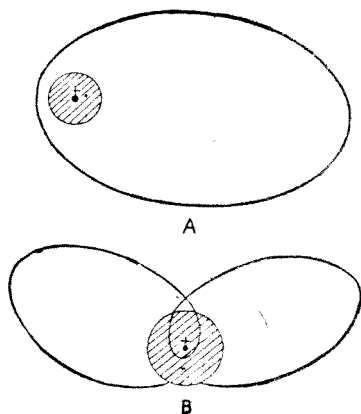


圖 8.11

A 場合爲電子繞原子心之周圍，作成與氫同樣之軌道，B 場合爲電子之軌道突入原子心內，舊量子論對此二種可能軌道之計算結果，其電子所得取之可能軌道乃由主量子數 n 及方向量子數 $l^{1)}$ 所決定，且在此狀態中，原子之能亦由 n, l 所決定。

然僅就此原子心周圍之軌道所計算之結果，尙不能說明鹼金屬光譜項之二重性，後經烏倫白克及古德斯密特 (1925) 導入電子之自轉概念，始得有圓滿之解釋，彼二人視電子非僅爲純粹之質點，且能如陀螺之自轉，此名曰電子之旋轉 (spin of electron)。由此觀之，如鹼金屬元素之原子心周圍有一個電子存在之場合則此光學的電子一面自轉，一面繞原子心周圍而旋轉，正如地球一面自轉，一面繞太陽而公轉。

電子之旋轉概念導入後，則電子所有之角動量應分爲公轉之角動量及自轉之角動量，彼等用向量模型 (vector model) 以討論此二種角動量，即用 l 表示公轉之角動量， s 表示自轉之角動量，而其向量和，則以 j 表示，即

$$j = l + s \quad (8.9)$$

且此三向量皆爲量子化，即 L 之量子數若爲 l ，則 L 之大小爲 $\frac{h}{2\pi}l$ ，當 $l=0, 1, 2, 3, \dots$ 時，各與光譜項 S, P, D, F 相對應 (l 爲前章所述，與量子數 k 有如次之關係，即 $l=k-1$)，又 S 之量子數若爲 s ，則 S 之大小爲 $\frac{h}{2\pi}s$ 。而 s 之值常爲 $\frac{1}{2}$ ，由此種規定，可得圓滿解釋實驗之事實，若令 j 之量子數爲 j ，則因 j, L 及 S 皆爲量子化，故其量子數之間，由 (8.9) 得有如次之關係：

$$j = l + \frac{1}{2} \quad \text{及} \quad j = l - \frac{1}{2} \quad (8.10)$$

因此鹼金屬原子之各能項皆爲二重項，爲要表示此種二重項，乃將各項之左上端冠以 2 字，如 ${}^2S, {}^2P, {}^2D, {}^2F, \dots$ 等，若就 2P 而求其 j 之

1) 爲第七章之 k 與 $l=k-1$ 之關係。

值,則因 P 項得 $l=1$, 故由 (8.10) 得 $j=1+\frac{1}{2}$ 及 $j=1-\frac{1}{2}$, 即 $j=\frac{3}{2}$ 及 $\frac{1}{2}$, 將此等 j 值附記於右下端則得 ${}^2P_{\frac{3}{2}}$, ${}^2P_{\frac{1}{2}}$, 對於 S 項則得 $l=0$ 故 $L=0$, 由 (8.9) 得 $j=S$, 亦即 $j=s=\frac{1}{2}$, 故僅有 S 項為唯一項但仍視為二重項, 且以 ${}^2S_{\frac{1}{2}}$ 表之。

對於鹼金屬元素之各項若用 j 之值表示, 則得表 8.13 若以上述關於鹼金屬元素之原子模型之解釋及表 8.13 為基礎, 而研究表 8.11 中項之記號, 則其意義更加明瞭。

項	l	j	
S	0	$1/2$	
P	1	$1/2$	$3/2$
D	2	$3/2$	$5/2$
F	3	$5/2$	$7/2$

第 8.13 表

光學的電子通常在 $l=0, 1, 2, 3, \dots$ 之狀態內, 各名曰 S 電子 p 電子, d 電子 \dots , 表 8.9 上部所書之 s, p, d, \dots 即表示電子所在之狀態, 在鹼金屬元素中, 因僅有一個光學的電子, 故表示此種電子狀態之量子數 l 同時亦可知其光譜項, 例如光學的電子為 p 電子時, 則 $l=1$, 故知其光譜項為 P 項。

其次, 試略述有多數光學的電子之原子模型, 在此場合各電子之 L 及 S , 非視為 $(L_1, S_1), (L_2, S_2), \dots$ 不可。且此等電子不能各自獨立, 而為相互作用, 故此等之 LS 亦非獨立, 而為其種種之結合, 現今所研究之光譜系, 多以 S 僅由 S_1, S_2, S_3, \dots 所結合而成 L 僅由 L_1, L_2, L_3, \dots 所結合而成, 再由 L, S 二者之結合而成 j 。

如此假定 $S_1, S_2, S_3, \dots, L_1, L_2, L_3, \dots$ 及 j 皆各為量子化, 以決定各量子數, 由此可以充分說明光譜項之諸性質(如多重性等), 其詳細事實, 陳義較高, 超過本書程度, 故從省略。

由此種原子模型, 則光學的電子數目相同之元素, 應發生同型之光譜, 事實上鹼金屬之各元素及鹼土金屬之各元素皆各發生同型之光譜, 故知上述之原子模型, 大致尚無錯誤。

又由同樣之推論, 屬於鹼土金屬之 Be 失去一個光學的電子而為一價遊離之場合(用 Be^I 表示之), 與屬於鹼金屬之 Li 比較時, 則除

二者原子核之電荷差爲 $+e$ 外，其原子模型完全相同，故 Be^1 發生與 Li 相似之光譜，同樣 $\text{Li}, \text{Be}^1, \text{B}^1, \text{C}^{\text{III}*}$ 亦表示同型之光譜，週期表中屬於第三週期之 $\text{Na}, \text{Mg}^1, \text{Al}^1, \text{Si}^{\text{III}}, \text{P}^{\text{IV}}, \text{S}^{\text{V}}$ 等亦表示同型之光譜，此等遊離化原子之光譜，亦由密爾根等之研究，得知此種推論實無誤謬。

§ 10 主量子數

波爾之原子模型中之原子狀態，乃由 n, l, j 三個量子數而決定，且此等量子數中之 l, j 如何與光譜項結合之問題，既已述及，關於主量子數 n ，則因本書省略舊量子論之計算甚多，故對於氫以外之元素亦未討論，實行舊量子論之計算雖能將主量子數導入，但亦僅就有一個光學的電子之鹼金屬元素，以及與此同型之遊離化元素而論，得有近似的解決，對於有二個以上光學的電子之原子則尚無法計算，然此種原子，可由光譜項及 X 射線譜之研究，以推斷主量子數之值，此種研究之端倪，亦爲波爾所開導。

對於氫以外之元素，其光譜系中所示之項序數，並不能決定主量子數，即表 8. 10 所示之鹼金屬元素之光譜系中 $1^2S_{\frac{1}{2}} - n^2P_{\frac{1}{2}}, 2^2S_{\frac{3}{2}} - 2^2P_{\frac{3}{2}}$ 等內 $1^2S_{\frac{1}{2}}$ 之 1 及 $n^2P_{\frac{1}{2}}$ 之 n 等，並不能表示所屬項之主量子數，且 § 8 中之有效量子數亦與主量子數互異。

本節試就自光譜項所歸納之主量子數，略加簡單之敘述，圖 8. 2 爲 $\text{Li}, \text{Be}^1, \text{B}^1, \text{C}^{\text{III}}$ 之光譜之四項，圖 8. 13 爲 $\text{Na}, \text{Mg}^1, \text{Al}^1, \text{Si}^{\text{III}}, \text{P}^{\text{IV}}, \text{S}^{\text{V}}$ 之光譜之四項，且各用 σ 厘米以表示 S, P, D, F 圖中之小○表示各項之值之位置，其側旁之數字爲附隨於此位置之主量子數。

先就圖 8. 13 說明此種主量子數，圖中光譜項之大小乃由長度表示之，若以 T 爲光譜項，則 $-Th$ 表示此狀態中之能，故圖中 σ 厘米

* B^1 表示失去兩個光學的電子之 B 原子 (C^{III} 表示失去三個光學的電子之 C 原子) 以下做此類推。

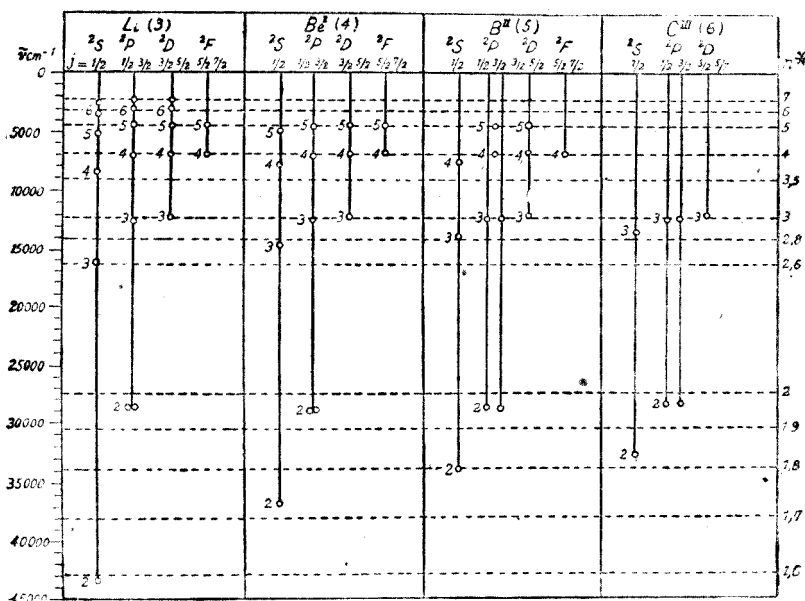


圖 8. 12

之值愈大(即線愈長),則在此狀態中,原子所有之能愈小,因此項值可達安定狀態之程度。例如鈉之圖解中, $2S_{1/2}$ 祇有唯一項,故用一條線表示之,其最大項之主量子數為3,以下順次為4,5,6……, $2P_{1/2}$, $2P_{3/2}$ 之主量子數皆自3起以至4,5,6,……, $2D_{3/2}$, $2D_{5/2}$ 雖各為一條線,但因其差別之微小不能用圖表示故以一條線代表之,且其主量子數皆自3起以至4,5,6,……, $2F_{5/2}$, $2F_{7/2}$ 亦與D同樣用一條線表示,但其主量子數則自4始,其他如 Mg^1 , Al^{11} 等皆依此解釋。毋庸贅述。

若將圖 8. 10 及圖 8. 13 比較,可知對於鈉而言,圖 8. 10 所示之光譜項及圖 8. 13 所示各項之主量子數,有如表 8. 14 之關係,故表 8. 10 所示鹼金屬元素光譜系之各項前列之數字及 n , 皆非為主量子數。

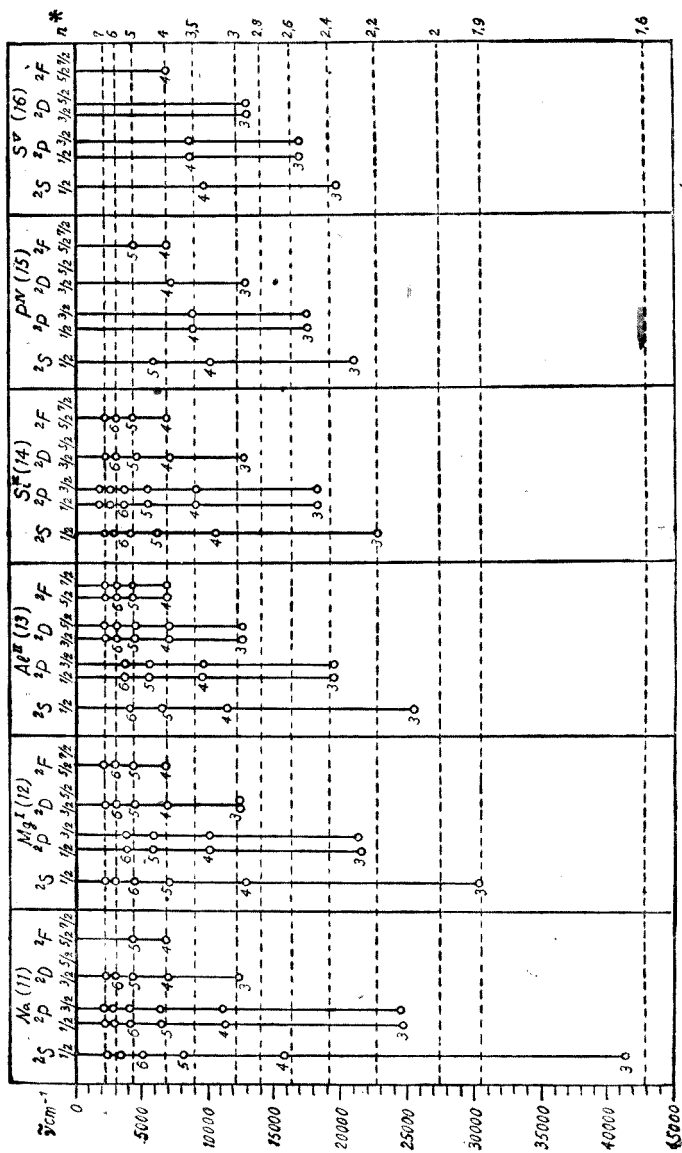


圖 8. 13

鈉

主量子數	光 譜 項			
3	$1^2S_{1/2}$	$2^2P_{1/2, 3/2}$	$3^2D_{3/2, 5/2}$	
4	$2^2S_{1/2}$	$3^2P_{1/2, 3/2}$	$4^2D_{3/2, 5/2}$	$4^2F_{5/2, 7/2}$
5	$3^2S_{1/2}$	$4^2P_{1/2, 3/2}$	$5^2D_{3/2, 5/2}$	$5^2F_{5/2, 7/2}$
.
.

第 8. 14 表

此種數字若由表 8. 14 以主量子數代替之，則可將表 8. 10 換書如次之表 8. 15 (但此僅就鈉而論)。

鈉

系		最長波長之分線	長波長之分線	短波長之分線
主系	$n \geq 3$		$3^2S_{1/2} - n^2P_{1/2}$	$3^2S_{1/2} - n^2P_{3/2}$
第二副系	$n \geq 4$		$3^2P_{3/2} - n^2S_{1/2}$	$3^2P_{1/2} - n^2S_{1/2}$
第一副系	$n \geq 3$	$3^2P_{3/2} - n^2D_{3/2}$	$3^2P_{3/2} - n^2D_{5/2}$	$3^2P_{1/2} - n^2D_{3/2}$
Bergmann系	$n \geq 4$	$3^2D_{5/2} - n^2F_{5/2}$	$3^2D_{5/2} - n^2F_{7/2}$	$3^2D_{3/2} - n^2F_{5/2}$

第 8. 15 表

然就鋰而言，則由圖 8. 12 得知

S 項之主量子數為 2, 3, 4, ………

P 項之主量子數為 2, 3, 4, ………

D 項之主量子數為 3, 4, 5, ………

F 項之主量子數為 4, 5, ………

故自鋰所發生之光譜，不能如表 8. 15 所示之樣，即鋰之主系非為下述之二種不可：

$$2^2S_{1/2} - n^2P_{1/2} \quad 2^2S_{1/2} - n^2P_{3/2} \quad n \geq 2'$$

如表 8. 15 所示光譜系之方法，與氫場合同樣，因能同時表現其主量子數，固甚便利，但對各元素非分別製成表格不可，故非常繁雜，因此現今多如表 8. 10 及圖 8. 10 所示，依其項值之大小順次，於 S

冠以 1, 2, 3, ……，於 P 冠以 2, 3, 4, ……，於 D 冠以 3, 4, 5, ……，於 F 冠以 4, 5, 6, ……等數字，以示各項序數之區別（其他書中亦有採用表 8.15 之記號者）。

再就圖 8.12 及圖 8.13 而論，圖中右側之數字為有效量子數 n^* ，若以此與主量子數比較，則於圖 8.12 中 P, D, F 項之主量子數與有效量子數甚為一致，此即表示在 P, D, F 項狀態之原子，可視為與氫場合同樣，然 S 項中主量子數為 2 之項，較有效量子數稍異其值，故不能視為與氫場合同樣，此即如 §9 所述，表示突入原子心中之軌道（吾人須知，討論此種軌道乃為舊量子論之範圍但在新量子論則並不認定一切皆與氫同樣討論）。對於圖 8.13，亦得分為能與氫同樣討論及不能與氫同樣討論之二類。

以上所述，主量子數 n 含有決定各光譜項之值，且各光譜項即可表示原子能之狀態故由主量子數可以決定能之大概，且因精細分別之各項又依 i, j 而區別，故原子之能乃由 n, l 及 j 所決定，但主量子數並無向量的性質，此與 l, j 稍異。

表 8.9 之 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, \dots$ 等數字表示主量子數之值，由圖 8.12 可知 Li 之光學的電子中，最安定狀態為 $n=2, l=0$ 即為 $2s$ 電子，故在表 8.9 中，將 Li 之光學的電子記入於 $2s$ 之欄，同樣由圖 8.13 知 Na 之光學的電子中，最安定狀態為 $n=3, l=0$ ，即為 $3s$ 電子，故記入於 $3s$ 之欄。

如此精細研究光譜項之結果，可以決定光學的電子之最安定狀態，關於此種由波爾展開之光譜研究，對於如表 8.9 所示之原子排列，實有莫大之貢獻。

§ 11 塞曼效應

關於塞曼效應（參照第三章）之理論，由電子論僅能美滿解釋正常塞曼效應，但其後所發見之異常塞曼效應之現象，則無法加以說明然自舊量子論所發展之蘭德（Landé）之理論出現後，始得稍具雛形。

略述蘭德之理論如次：

(1) 由 n, l, j 所決定之每一項，在磁場內分解為 $2j+1$ 箇項羣，此等項乃依所謂磁量子數之新量子數 m 而區別之；故 m 所能取之值為

$$m = j, (j-1), (j-2), \dots, -(j-1), -j \quad (8.10)$$

今以 ${}^2D_{\frac{3}{2}}$ 為例，因 $j = \frac{3}{2}$ ，故分解為次之四項：

$$m = +\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$$

其項值之分佈為以原有項 ${}^2D_{\frac{3}{2}}$ 為中心，而上下對稱如圖 8.14 所示。

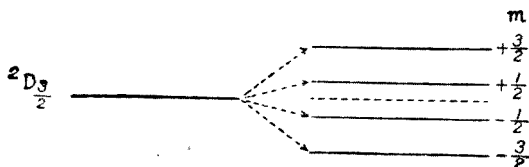


圖 8.14

(2) 依磁場而分解之各項，與不生磁場場合之各項之位移 (displacement)，若以正常塞曼效應之分解值 (splitting factor) $\frac{e}{m_0} \frac{H}{4\pi e^2}$ ($= 4.7 \times 10^{-6} H$ 厘米) 為單位而表示之，則對於 ${}^2S_{\frac{1}{2}}, {}^2P_{\frac{1}{2}}, {}^2P_{\frac{3}{2}}, {}^2D_{\frac{3}{2}}, {}^2D_{\frac{5}{2}}, {}^2F_{\frac{5}{2}}, {}^2F_{\frac{7}{2}}$ 得如表 8.16 所示。

項 \ m	$-\frac{7}{2}$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$+\frac{5}{2}$	$+\frac{7}{2}$
${}^2S_{\frac{1}{2}}$				-1	+1			
${}^2P_{\frac{1}{2}}$				$-\frac{1}{3}$	$+\frac{1}{3}$			
${}^2P_{\frac{3}{2}}$			$-\frac{6}{3}$	$-\frac{2}{3}$	$+\frac{2}{3}$	$+\frac{6}{3}$		
${}^2D_{\frac{3}{2}}$			$-\frac{6}{5}$	$-\frac{2}{5}$	$+\frac{2}{5}$	$+\frac{6}{5}$		
${}^2D_{\frac{5}{2}}$		$-\frac{10}{5}$	$-\frac{9}{5}$	$-\frac{3}{5}$	$+\frac{3}{5}$	$+\frac{9}{5}$	$+\frac{15}{5}$	
${}^2F_{\frac{5}{2}}$		$-\frac{14}{7}$	$-\frac{9}{7}$	$-\frac{3}{7}$	$+\frac{3}{7}$	$+\frac{9}{7}$	$+\frac{15}{7}$	
${}^2F_{\frac{7}{2}}$	$-\frac{28}{7}$	$-\frac{20}{7}$	$-\frac{12}{7}$	$-\frac{4}{7}$	$+\frac{4}{7}$	$+\frac{12}{7}$	$+\frac{20}{7}$	$+\frac{28}{7}$

第 8.16 表

(3) 此種被分解各項間之移轉· 實際祇能於下述之三場合中方得發生, 即

$$\Delta m = 0, \pm 1$$

相當於 $\Delta m = 0$ 者為 p 線, 相當於 $\Delta m = \pm 1$ 者為 s 線, 此為磁量子數之選擇定則。

由以上之結果, 吾人試於第三章 § 7 之圖 3. 13 之實驗事實中, 取鹼金屬元素中屬於第一副線系之 (${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2D_{1/2}$) 線以為例, 而說明其塞曼效應, 由此線之塞曼效應所得之分離, 可如次表所示而求之。

$$\begin{array}{cccc}
 m: & -\frac{3}{2} & -\frac{1}{2} & +\frac{1}{2} & +\frac{3}{2} \\
 \hline
 {}^2D_{3/2} & -\frac{6}{5} & -\frac{2}{5} & +\frac{2}{5} & +\frac{6}{5} \\
 \downarrow & \swarrow & \downarrow & \swarrow & \searrow \\
 {}^2P_{1/2} & & -\frac{1}{3} & +\frac{1}{3} &
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{cccc} m: & -\frac{3}{2} & -\frac{1}{2} & +\frac{1}{2} & +\frac{3}{2} \end{array}} \right\} \text{由表 8. 16 而得}$$

$$(m-1) \rightarrow m: \swarrow \quad -\frac{13}{15} \quad -\frac{11}{15} \quad \quad \quad s \text{ 線}$$

$$m \rightarrow m \quad \downarrow \quad \left(-\frac{1}{15}\right) \left(+\frac{1}{15}\right) \quad \quad \quad p \text{ 線}$$

$$(m+1) \rightarrow m \quad \swarrow \quad \quad \quad +\frac{11}{15} \quad +\frac{13}{15} \quad \quad \quad s \text{ 線}$$

此處 \downarrow 為 $\Delta m = 0$ 之組合, $\swarrow \searrow$ 為 $\Delta m = \pm 1$ 之組合。

(例如 $\swarrow -\frac{6}{5} - \left(-\frac{1}{3}\right) = -\frac{13}{15} \Delta m = -1$; $\downarrow -\frac{2}{5} - \left(-\frac{1}{3}\right) = -\frac{1}{15}$

$\Delta m = 0$) 若以 () 表 p 線, 則此等分線集成 $\pm \frac{(1), 11, 13}{15}$, 倘用圖

解表示, 則如圖 8. 15。

同樣, 由其他組合亦可求得如次之線之塞曼效應。

$$\begin{array}{cccc}
 m : & -\frac{3}{2} & -\frac{1}{2} & +\frac{1}{2} & +\frac{3}{2} \\
 \hline
 {}^2P_{\frac{3}{2}} : & -\frac{6}{3} & -\frac{2}{3} & +\frac{2}{3} & +\frac{6}{3} \\
 \downarrow & & & & \\
 {}^2S_{\frac{1}{2}} : & & -1 & +1 & \\
 \hline
 & & \pm \frac{(1), 3, 5}{3} & & \\
 \\
 m : & -\frac{1}{2} & +\frac{1}{2} & & \\
 \hline
 {}^2P_{\frac{1}{2}} : & -\frac{1}{3} & +\frac{1}{3} & & \\
 \downarrow & & & & \\
 {}^2S_{\frac{1}{2}} : & -1 & +1 & & \\
 \hline
 & & \pm \frac{(2), 4}{3} & &
 \end{array}$$

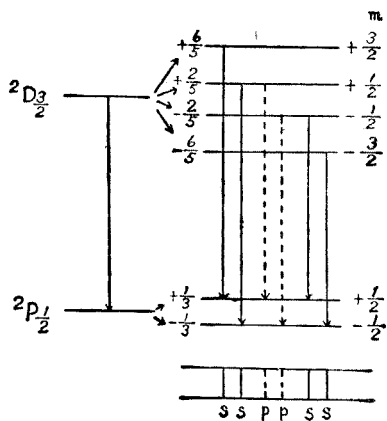


圖 8. 15

$$\begin{array}{cccccc}
 m : & -\frac{3}{2} & -\frac{1}{2} & +\frac{1}{2} & +\frac{3}{2} & \\
 \hline
 {}^2D_{\frac{3}{2}} : & -\frac{6}{5} & -\frac{2}{5} & +\frac{2}{5} & +\frac{6}{5} & \\
 \downarrow & & & & & \\
 {}^2P_{\frac{3}{2}} : & -\frac{6}{3} & -\frac{2}{3} & +\frac{2}{3} & +\frac{6}{3} & \\
 \hline
 & & \pm \frac{(4), (12), 8, 16, 24}{15} & & & \\
 \\
 m : & -\frac{5}{2} & -\frac{3}{2} & -\frac{1}{2} & +\frac{1}{2} & +\frac{3}{2} & +\frac{5}{2} \\
 \hline
 {}^2D_{\frac{5}{2}} : & -\frac{15}{5} & -\frac{9}{5} & -\frac{3}{5} & +\frac{3}{5} & +\frac{9}{5} & +\frac{15}{5} \\
 \downarrow & & & & & & \\
 {}^2P_{\frac{3}{2}} : & -\frac{6}{3} & -\frac{2}{3} & +\frac{2}{3} & +\frac{6}{3} & & \\
 \hline
 & & \pm \frac{(1), (3), 15, 17, 19, 21}{15} & & & &
 \end{array}$$

自能之立場而論，磁場未作用之場合原子之能乃爲 n, l 及 j 之三個量子數所決定，且用 $W(n, l, j)$ 表之，若以強度爲 H 之磁場內原子之能爲 W_m ，則由新量子論的計算得，

$$W_m(n, l, j, m) = W(n, l, j) + mg \frac{h}{2\pi} \frac{eH}{2m_0c}$$

此處 m 爲磁量子數， g 爲蘭德所導入之因數，名曰蘭德之因數 (The Landé g factor)。

g 因光譜項而異其值，由新量子論之計算，得

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

驗金屬元素之 g 值，乃如表 8.17 所示，故在磁場內決定項之位序之係數 mg ，可求之如次，例如 ${}^2P_{\frac{1}{2}}$ 之 g

由此表知爲 $\frac{2}{3}$ ，又 ${}^2P_{\frac{1}{2}}$ 之磁量子數 m 爲 $+\frac{1}{2}$ 及 $-\frac{1}{2}$ 故 mg 爲 $\pm \frac{1}{2} \times \frac{2}{3}$

$= \pm \frac{1}{3}$ ，此與表 8.16 所示之值完全一致，對於其他項，亦可用同樣方法求得。

項	$l \setminus j$		$1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$
	2S	0		2		
2P	1		$2/3$	$4/3$		
2D	2			$4/5$	$6/5$	
2F	3				$6/7$	$8/7$

第 8.17 表

§ 12 保利之不相容原理

以上所述，主要以驗金屬元素，尤其是以鈉光譜爲中心，對於其他元素亦得用同樣方法研究之，本書僅就最簡單而最普遍研究之驗金屬，略述其近代之研究方法而已，本節試述考察原子內電子之排列時，有最重要之關係之不相容原理。

如 § 9 所述，多數元素之原子模型之電子，爲各由 S_1, S_2, \dots 結合而成 S ，各由 L_1, L_2, \dots 之結合而成 L ，且若由 S 及 L 之結合而成 j ，則可圓滿說明其光譜系，此種量子數乃爲 n, l, j 所決定，且若磁場作用時，則由 (n, l, j) 所表示之一項，分成由磁量子數 m 所表示之

$(2j+1)$ 個項,以此說明塞曼效應,甚為完善,然磁場之強度漸次增強,則其塞曼效應亦漸次變化,故由上述之結合,不能說明,即各電子之結合非視為破裂不可,在此種狀態中,各電子乃由 n, l, j, m 四個量子數所決定。

以此四個量子數為基礎,保利對於原子內電子之排列狀態,設有如次之原理:

保利之不相容原理 (Pauli's exclusive principle)

在強磁場中,一原子內不得有 n, j, l, m 全同之二個以上之電子存在。

由此原理,可以透徹說明元素之週期律,且對表 8.9 所示原子內電子排列亦得有所根據。茲述之如次, n, l, j, m 之間有次之關係,即對一定之 n 可取 $l=0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ 。

對於一個 l $j=l+\frac{1}{2}, l-\frac{1}{2}$ (因各電子為獨立)

對於一個 j $m=j, j-1, \dots, -(j-1), -j$

故對於由 (n, l) 所決定之層 j 有 $l+\frac{1}{2}, l-\frac{1}{2}$ 之二類,對於 $l-\frac{1}{2}$ 則可得取 $m = \pm(l-\frac{1}{2}), \pm(l-\frac{3}{2}), \dots, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$ 之 $2l$ 個值,對於 $l+\frac{1}{2}$, 亦可得取 $m = \pm(l+\frac{1}{2}), \pm(l-\frac{1}{2}), \dots, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$ 之 $2l+2$ 個值,故對一定之 (n, l) 其 j, m 相異狀態之全體得有 $2l+2l+2=2(2l+1)$, 故由保利之不相容原理知在一定 (n, l) 層之中,電子最多祇能有 $2(2l+1)$ 個存在,較此更多之電子則互不相容,例如 $n=3$ 時 $l=0, 1, 2$, 對於 $l=0$, 則僅有 2 個電子存在,對於 $l=1$, 則僅有 6 個電子存在,對於 $l=2$ 則僅有 10 個電子存在,如此類推以求能存在於 $K, L_I, L_{II}, L_{III}, \dots$ 等層之電子之極大數,可得表 8.18。

此表之最後一行為存在於 K, L, M 各層之電子總數,其值為

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$$

層	n	l	$2(2l+1)$	$2n^2$	層	n	l	$2(2l+1)$	$2n^2$	
K	1	0	2	2	O _I	5	0	2	50	
L _I	2	0	2	8	O _{II III}	5	1	6		
L _{II III}	2	1	6		O _{IV V}	5	2	10		
M _I	3	0	2	18	O _{VI VII}	5	3	14		
M _{II III}	3	1	6		O _{VIII IX}	5	4	18		
M _{IV V}	3	2	10		P _I	6	0	2		
N _I	4	0	2	32	.	.	.	72		
N _{II III}	4	1	6		.	.	.			
N _{IV V}	4	2	10		P _{X XI}	6	5			22
N _{VI VII}	4	3	14							

第 8. 18 表

§ 6 中之表 8.9 三電子排列，乃為依據 X 射線譜及光譜兩方面之研究所得之結果，讀者試比較表 8.9 及表 8.18 而考察之。

§ 13 斯塔克效應

斯塔克效應(第三章 § 8)經士發茲細爾德(Schwarzschild)及爾普斯坦(Epstein)等用舊量子論之方法，得有美滿之說明，然由緒勒丁蓋(Schrödinger)用新量子論之方法，則得更美滿之說明。

設電場未作用時原子之能為 W ，而強度為 F 之電場作用時，原子之能為 W_e ，則得(下式之結果在新舊二量子論中相同)。

$$W_e = W - \frac{3h^2}{8\pi^2 m_0 e z} n(n_2 - n_1) F \quad (8.11)$$

此處 n_1, n_2 為新量子數(尙無特別名稱)*， n 為主量子數，且其間有如次之關係，

$$0 \leq n_1 \leq n-1 \quad 0 \leq n_2 \leq n-1 \quad (8.12)$$

在氫之場合，屬於 $n=1, 2, 3, 4$ 之 $n_1, n_2, n_2 - n_1$ ，及 n_3 之值由(8.12)之條件，可計算如表 8.19 所示。

* 譯者註學者多稱為電量子數見 White introduction to Atomic Spectra, 1934。

n	n_1	n_2	$n_2 - n_1$	n $n_2 - n_1$	n_3	n	n_1	n_2	$n_2 - n_1$	n $n_2 - n_1$	n_3		
1	0	0	0	0	0	4	3	3	0	0	-3		
2	1	1	0	0	-1			2	1	4	-2		
		0	1	2	0			8	-1				
3	0	1	-1	-2	0		2	3	-1	-4	-2		
		0	0	0	1			0	0	-1			
		0	0	0	1			1	4	0			
	1	2	2	0	0	-2			0	1	8	1	
			1	1	3	-1			1	2	-2	-8	-1
			0	2	6	0				3	-1	-4	0
		0	2	2	-1	-3	-1		0	1	0	0	1
				1	0	0	0			0	1	4	2
			0	1	3	1	3			-3	-12	0	
			0	2	-2	-6				0	2	-2	-8
0	1	1	-1	-3	1			0	-1	-4	2		
		0	0	0	2			1	0	0	3		

第 8. 19 表

表中最後一行之 n_3 為次式所定義之新量子數 即

$$n_3 = n - 1 - n_1 - n_2 \tag{8. 13}$$

故電場未作用場合之一能階級, 在電場作用之下, 分成數個能階級, 且此等能階級羣之間, 僅有能滿足次之選擇定則

$$\Delta n_3 = 0, \pm 1$$

之遷移。方能發生, 在 $\Delta n_3 = 0$ 之遷移場合所生之向量為平面偏極光之線, 在 $\Delta n_3 = \pm 1$ 之場合所生者為圓偏極光之線, 圖 8. 16 為氫之 $n=3$ 及 2 之能階級, 由電場所引起之分解, 服從上述選擇定則, 而表示其兩項羣之間所能起之遷移。

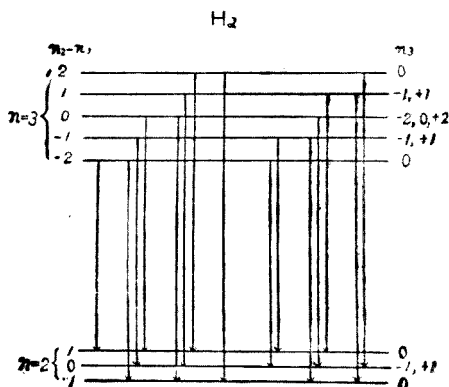


圖 8. 16

圖 8.17 為依波數之順序以表示 p 線 ($\Delta m_3 = \pm 1$) 及 s 線, ($\Delta m_3 = 0$) 此等線乃為與圖 8.16 對應之遷移所發生, 所謂理論者為緒勒丁蓋之計算結果, 此與第三章 § 8 所述之實驗結果比較, 則得圖 8.17 (此圖中縱線之長度表示光譜線之

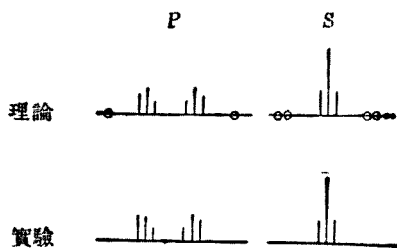


圖 8.17

強度, 且為緒勒丁蓋所詳細計算者, 由此可知理論及實驗, 非常一致。

且由最精細之研究結果, 知在電場內電子之能非為(8.11), 而為次式

$$W_e = W + A \cdot F + B \cdot F^2 + \dots$$

$AB \dots$ 為與電場無關之常數, 上所述者僅為 $W_e = W + A \cdot F$ 所表示之場合, 故其斯塔克效應名曰一次斯塔克效應, 由 F^2 所得之二次斯塔克效應, 乃為日本高峯 (Takamine)* 所發見, 由 F^3 所得之三次斯塔克效應, 亦為日本土井 (S. Doi) 所發見。

§ 14 帶光譜

第三章 § 6 所述之帶光譜, 雖未論及, 實則此種帶光譜亦與線光譜同樣, 自波爾之原子模型提倡以後, 在實驗及理論皆有驚人之發展, 現今此種帶光譜乃由分子之量子狀態之考察, 得以說明, 即認為線光譜由原子發出, 而帶光譜則由分子發出。

帶光譜之理論, 由舊量子論之方法討論, 至為詳盡, 最近新量子論亦加以研究, 因帶光譜自分子發出, 故與物質之化合狀態有密切之關係, 本書之目的非為闡明分光學, 故祇得割愛。

* Takamine. & N. Kokubie. Proc. Tokyo Math. Phys. Soci. 9 394. 1918.

第九章 原子核之模型

§ 1 原子核之研究方法

在前二章中專就電子如何排列於原子核之周圍而論，換言之，如何考察在原子核周圍之電子排列模型，始得毫無矛盾的說明光譜及X射線譜之現象，此時對於電子核之性質僅注意其大小為非常微細，而其電荷在原子序數為 Z 之原子中，則為 $+Ze$ ，此外並無何等假定或模型之必要，然自放射性之概念導入以後，原子核已不能僅視為有電荷 $+Ze$ 之質點，而非考察其精細模型不可，但此種研究比較原子外廓之研究，更為困難。故至今尚無多大成就，期待於今後之研究者，至殷且切，茲就現代原子核之研究方法略述如次：

(1) 由 α 射線與輕原子(即原子量甚小之原子)之碰撞方法。此種方法又分為閃光方法及威爾遜雲霧方法之二種。

(2) β 射線譜之研究。

(3) 同位元素之質量數之精細研究。

本章先就闡明原子核存在所謂盧特福德之 α 射線之散射，略加敘述，次由上述之研究方法，以窺其原子核之大要。

§ 2 α 射線之散射

α 射線通過物質時，其中有一部份轉變運動之方向，即 α 射線因物質而散射，此種現象最初為盧特福德 (1906) 所發見，嗣後該革 (Geiger) 及馬斯頓 (Marsden 1909) 用閃光方法，加以精密之研究，其結果 α 質點中，有轉變 90° 以上甚至近於 180° 者 (即與最初之運動方向完全相反)，彼等為要說明此種現象，乃假定此為 α 射線碰撞原子時所發生，其角度偏轉甚大之原因，為由多次原子之碰撞，每次偏轉少許，遂成為所觀測之甚大角度。

然盧特福德曾於 1911 年，指陳在此假定下偏轉度甚大之 α 質點數之計算值，與實測所得值之間，有極顯著之差異；即後者遠較前者為多，乃主張此種偏轉度之 α 質點，僅由一次碰撞而生，因此，在原子內部，非另有足使此種 α 質點偏轉甚大之強電場不可，既如前述，盧特福德乃採用長岡之原子模型，認定原子為非常小之原子核與其周圍之電子羣所組成。

盧特福德先假定原子核與 α 質點之間，庫倫定律成立，而實行其近似的計算，茲就原子量甚大之物質（例如金）所得之散射而論，且視原子核在碰撞時為靜止，則由電磁學得知在此場合與在萬有引力作用下之遊星運動同樣， α 質點以

原子核為焦點作成雙曲線，圖 9.1 表示此種狀態，S 為原子核，箭頭所示之雙曲線為 α 質點之痕跡，漸近線 PO 為 α 質點極近於原子核時之最初方向，漸近線 OP' 為 α 質點碰撞後甚久時之方向，設自原子核 S 向 PO 所作垂線之長為 $p = SN$ ，且以 α 質點之電荷，質量及碰撞前之速度各為 $+2e$ ， M 及 V ，而原子核之電荷為 $+Ze$

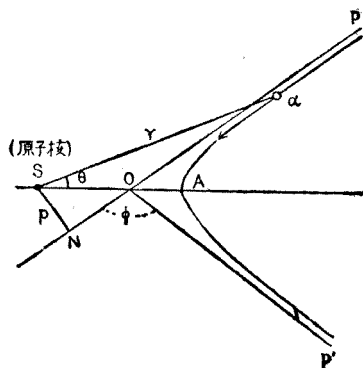


圖 9. 1

(因視原子核為靜止狀態，故其速度為零)，若用極坐標 (r, θ) 以表示 α 質點所作之雙曲線方程式，則得

$$r = \frac{p^2 V^2 M}{2Ze^2 \epsilon \cos\theta - 1} \quad (9.1)$$

但

$$\epsilon^2 = 1 + \frac{p^2 M^2 V^4}{2Z^2 e^4} \quad (9.2)$$

此處之 ε 爲雙曲線之離心率*

$r = \infty$ 時, 則 θ 之值爲 \widehat{POA} , 故由 (9.1) 式得

$$\varepsilon \cos \widehat{POA} - 1 = 0 \quad \cos \widehat{POA} = \frac{1}{\varepsilon}$$

然因 $\tan \widehat{POA} = \frac{\sqrt{1 - \cos^2 \widehat{POA}}}{\cos \widehat{POA}}$, 故由 (9.2) 得

$$\tan \widehat{POA} = \sqrt{\varepsilon^2 - 1} = \frac{pMV^2}{2Ze^2}$$

其次, 若以 α 質點之偏轉角爲 ϕ (見圖 9.1), 則

$$\cot \frac{\phi}{2} = \tan \widehat{POA} = \frac{pMV^2}{2Ze^2} \quad (9.3)$$

此式表示自電荷爲 Ze 之原子核沿距離爲 p 之直線, 以速度 V 而出發之 α 質點, 因碰撞而得偏轉角 ϕ 。

然 α 質點通過物質中時若就偏轉角 ϕ 之或然率而考察, 則上式不能與觀測之結果比較, 今以散射物質之厚度爲 t , 在單位體積內原子之數爲 n , 則在 α 質點羣

垂直入射散射物質之場合, 通過自原子核之距離 p 與 $p+dp$ 間之或然率 dq 爲,

$$dq = 2\pi p dp n t$$

但上式爲散射物質之厚度甚薄時之或然率, 在此場合中, 單位面積內, 厚度爲 t 之容積中, 原子核之數爲 nt , 且可視爲散佈於一切單位面積之上, 然自原子核之距離 p 與

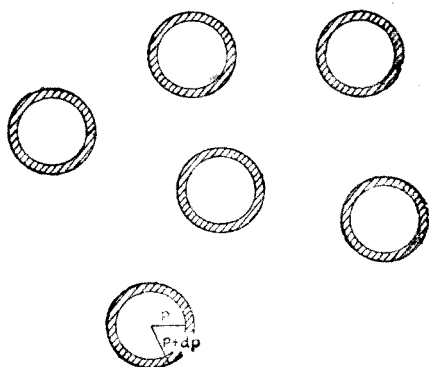


圖 9.2

* 關於雙曲線之導出方法, 請參照普通力學, 但須以庫倫力 $\frac{Zc^2}{r^2}$ 代替萬有引力。

$p+dp$ 間之每個單位面積為 $2\pi p dp$, 故 α 質點落入此面積中之或然率, 乃為上式所示, 今若以 Q 個 α 質點垂直入射散射物質, 則其中通過 p 及 $p+dp$ 間之數 dN_ϕ 為

$$dN_\phi = Qdq = Q nt. 2\pi p dp \quad (9.4)$$

此等 α 質點散射之後, 乃偏轉如 (9.3) 所示之 ϕ 及 $\phi+d\phi$ 角, 由 (9.3) 得

$$p = \frac{2Ze^2}{Mv^2} \cot\left(\frac{\phi}{2}\right)$$

將此微分之, 又得

$$dp = \frac{Ze^2}{Mv^2} \operatorname{cosec}^2\left(\frac{\phi}{2}\right) d\phi$$

再將此等關係代入 (9.4), 則成

$$dN_\phi = Q nt. 4\pi \left(\frac{Z^2e^4}{M^2v^4}\right) \cot\left(\frac{\phi}{2}\right) \operatorname{cosec}^2\left(\frac{\phi}{2}\right) d\phi$$

散射於 ϕ 與 $\phi+d\phi$ 之間之 α 質點落入與放射物質相距 R 而滿塗硫化鋅之薄膜上, 且其面積為 $dA = 2\pi R^2 \sin\phi d\phi$ (參照圖 9.3), 故在此方向碰撞於單位面積之薄膜上之 α 質點數為

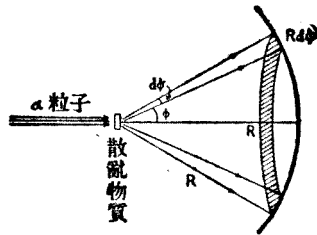


圖 9.3

$$\frac{dN_\phi}{dA} = Q nt. \frac{Z^2e^4}{M^2v^4} \frac{\operatorname{cosec}^4\left(\frac{\phi}{2}\right)}{R^2} \quad (9.5)$$

故由盧特福德之理論以計算落入與放射物質相距 R 之單位面積上之 α 質點數, 則由 (9.5) 知與下列三項成比例:

$$(1) \operatorname{cosec}^4\left(\frac{\phi}{2}\right)$$

(2) 散射物質之厚度 t

(3) 原子核之電荷 Ze

以上之理論，僅認為在散射物質內祇有一次碰撞而得導出，由觀測分佈於硫化鋅上閃光點數（即散射於各種方向之 α 質點數）之實驗，可以決定次之二問題：(a) α 質點與原子核是否僅因一次碰撞而散射；(b) 原子核之電荷是否為 e 與原子序數之積。

圖 9.4 之 B 為圓柱形之金屬箱，先置一發生 α 質點之放射性物質於 R，F 為散射物質，此處用金屬箔，S 為硫化鋅，M 為顯微鏡，B 箱固定於圓板 A 上，圓板 A 裝置於周圍能轉動之 C 臺上且可用儀器觀測，其轉動角，R 與 F 乃由 T 使之固定，但顯微鏡 M 及 S 與 B 箱俱以 F 為軸心而轉動，由此裝置，就銀箔及金箔分別之測定結果，得如表 9.1 所示。

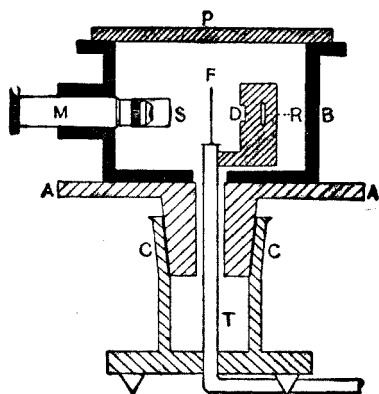


圖 9.4

ϕ	$\text{cosec}^4 \frac{\phi}{2}$	銀		金	
		閃光之數 N	$\frac{N}{\text{cosec}^4 \phi/2}$	閃光之數 N	$\frac{N}{\text{cosec}^4 \phi/2}$
150°	1.15	22.2	19.3	33.1	28.8
135	1.38	27.4	19.8	43.0	31.2
120	1.79	33.0	18.4	51.9	29.0
105	2.53	47.3	18.7	69.5	27.5
75	7.25	136	18.8	211	29.1
60	16.0	320	20.0	477	29.8
45	46.6	989	21.2	1435	30.8
37.5	93.7	1760	18.8	3300	35.3
30	223	5260	23.6	7800	35.0
22.5	690	20300	29.4	27300	39.6
15	3445	105400	30.6	132000	38.4

第 9.1 表

第一行為 α 質點所偏轉之角 ϕ ，第二行為 $\operatorname{cosec}^2 \frac{\phi}{2}$ ，第三行為閃光數 N ，第四行為 $\frac{N}{\operatorname{cosec}^2 \frac{\phi}{2}}$ 。

由此表，可知若 $\phi = 75^\circ$ 以上，則 $\frac{N}{\operatorname{cosec}^2 \frac{\phi}{2}}$ 之值略為一定，此種事實相當於自盧特福德所得之結論 (a)，即為原子核存在之確證。

在 $\phi = 75^\circ$ 以下其 $\frac{N}{\operatorname{cosec}^2 \frac{\phi}{2}}$ 值變化之原因為多數原子碰撞而散射以致混亂。

對於結論 (b) 該革及馬斯頓亦得有實驗的確證。

就結論 (3) 中原子核之電荷而論，因當時尚係未知，故此種理論及實驗可謂最初決定原子核電荷之勞績（本書開始所用 Ze 之記號似以未知數 E 代替之，較為妥當）。

由彼等實驗之結論，知約在 20% 誤差之範圍內，原子核之電荷為 $\frac{1}{2}Ae$ ，此處 A 為散射物質之原子量， e 為電子之電荷，由此結果之推論，凡頓布勒克 (Van den Broek 1913) 乃提倡原子核之電荷數應等於原子序數之說，此說立即為波爾 (1913) 所採用，成為前二章所述波爾之美滿之氫光譜理論，其後關於 X 射線之 K 系光譜之莫塞雷定律，發現更得證明此說之正確，迄今已無人再有疑義矣。

查得威克 (Chadwick 1920) 由 α 射線之散射現象，直接測定原子核之電荷，就銅銀白金所實驗之結果，得知原子序數 29 之銅有 +29, $3e$ 之原子核電荷，原子序數 47 之銅則有 +46, $3e$ ，原子序數 78 之白金則有 +77, $4e$ ，此結果對原子序數與原子核電荷數（以 e 為單位）相等之說，又予以直接實驗的確證，其意義極為深長。

且若假定原子核與 α 質點間之作用，受庫倫定律之支配，盧特福德由此理論，可以計算碰撞中 α 質點所能接近原子核之最短距離，即原子核之大小，表 9.2 為在此假定下所計算原子核之大小。

元 素	原 子 序 數	原 子 量	原 子 核 之 大 小
氫	1	1.008	1.9×10^{-13} 厘米
氦	2	4.0	1.5
碳	6	12.0	3.0
鈷	13	27.1	5.5
銅	29	63.57	11.5
銀	47	107.9	18.2
金	79	197.2	30.1
鈾	92	238.2	38.0

第 9. 2 表

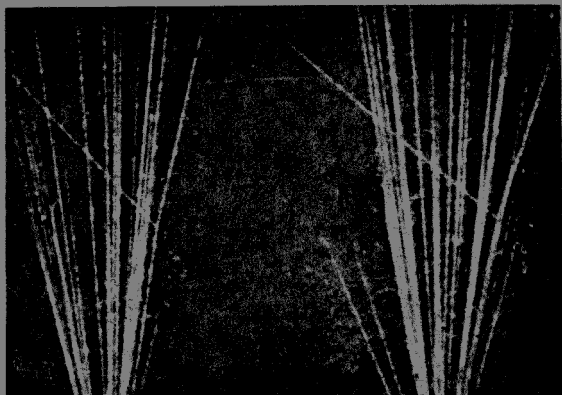
在原子核附近庫倫定律成立之假定下，實行上述之計算，然以上結果中，能與 α 質點之散射觀測完全一致者，僅為原子量相當大之物質，對於原子量小而輕之物質，則理論與觀測不能一致，此種事實之解釋為在輕元素之場合， α 質點得撞擊原子核之極近部分，此範圍內庫倫定律早已不能成立，故以庫倫定律各處皆能成立，為前提所計算表 9.2 之原子核大小，對於最初之三元素，則不能表示其正確值。

§ 3 α 射線與輕原子之碰撞

α 射線之散射，乃假定 α 射線與散射物質之原子核碰撞，而比較其統計的計算與測定值所得，且對於 α 質點與原子核之碰撞，可由威爾遜之雲霧方法，精細觀察一個 α 質點與一個原子核之碰撞狀態，使 α 射線通過輕氣體中，而由威爾遜之雲霧方法所得之照片，得如圖 9.5 圖 9.6 及圖 9.7 所示。

圖 9.5 為攝取 α 質點通過氫氣體中之狀態，各主幹線表示 α 射線之痕跡，其中之枝節為因氫原子與 α 質點之碰撞而自最初方向偏轉甚大之氫原子，圖 9.6 表示 α 質點在氫氣體中之痕跡，其由碰撞而生之枝節中何者為 α 質點，何者為氫原子，尚無法判別，圖 9.7 表示 α 質點在氧氣體中之痕跡，碰撞後之短枝節為氧原子。

此照片之結果，知原子核與 α 質點作成彈性的碰撞，此時於能量



α 質點與氫原子之碰撞

圖 9. 5

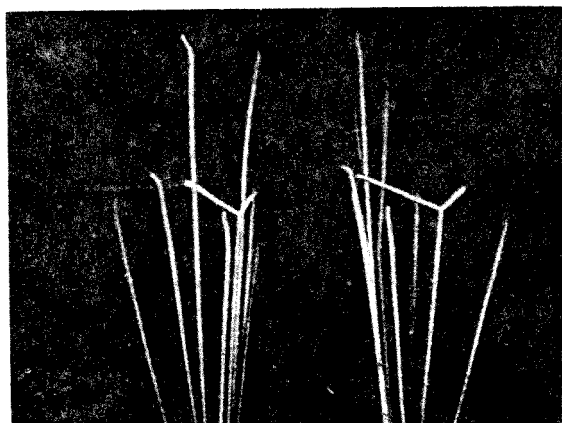


α 質點與氦原子之碰撞

圖 9. 6

不減律及動量不減律留得成立之假定下，可由次述之簡單計算，加以說明。

設原子核之質量為 m ，電荷為 $+Ze$ ， α 質點之質量為 M ，電荷為 E ，在碰撞前後 α 質點之速度各為 V 及 v ，且假定原子核在碰撞前為



α 質點與氧原子之碰撞

圖 9. 7

靜止，在碰撞後有速度 u ，又對於碰撞前之方向，各與碰撞後之 α 質點，及原子核進行之方向，分別成爲 ϕ 及 θ 角（參照圖 9.8）。

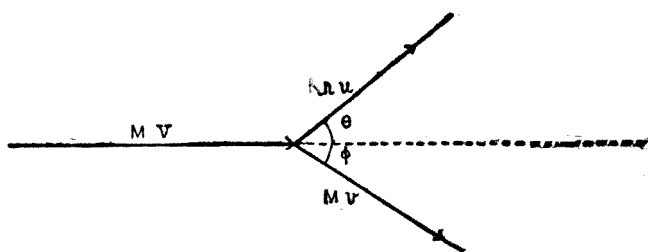


圖 9. 8

當碰撞時，動量不滅之式爲

$$Mv = Mv \cos \phi + m u \cos \theta$$

$$0 = Mv \sin \phi - m u \sin \theta$$

能量不滅之式爲

$$\frac{1}{2} Mv^2 = \frac{1}{2} Mv^2 + \frac{1}{2} m u^2$$

由此等三式得

$$\left. \begin{aligned} u &= 2V \frac{M}{M+m} \cos \theta \\ \tan \phi &= \frac{m \sin 2\theta}{M - m \cos 2\theta} \\ v &= \frac{V}{M+m} \left[M \cos \phi \pm \sqrt{m^2 - M^2 \sin^2 \phi} \right] \\ \tan \theta &= \frac{m \cot \phi \pm \sqrt{m^2 \operatorname{cosec}^2 \phi - M^2}}{M+m} \end{aligned} \right\} \quad (9.6)$$

於(9.6) $m \cong M$ 時則取+號, $m \ll M$ 時則取-號, 由(9.6)之第二式得

$$\frac{m}{M} = \frac{\sin \phi}{\sin(2\theta + \phi)} \quad (9.7)$$

故若一原子核與一 α 質點之碰撞狀態為已知, 亦即若能測定 ϕ 與 θ , 則 $\frac{m}{M}$ 可以求得, 對於圖 9.5 圖 9.6 及圖 9.7 所測定之 θ 及 ϕ , 若用(9.7)以計算其 $\frac{m}{M}$ 之值, 則得如表 9.3 所示。

原 子	ϕ	θ	由 θ, ϕ 所得之 $\frac{m}{M}$	計 算 值
氫	$8^\circ 27'$	$68^\circ 6'$	0.253	0.252
氮	$38^\circ 34'$	$50^\circ 53'$	0.981	1.000
氧	$76^\circ 6'$	$45^\circ 12'$	4.18	4.00

第 9.3 表

此表第四行為由上述照片所得之觀測值, 第五行為由各元素之原子量所得之計算值, 兩者甚為一致, 此種事實昭示 α 質點與輕原子核成為彈性的碰撞, 且此時動量不減律及能量不減律亦得成立。

然在多數照片中, 常有不能如此之一致者, 其後漸知此等特別場合, 乃為原子核與 α 質點作成非彈性的碰撞之場合, 以及原子核為 α 質點所破壞之場合, 後者將於 § 4 中詳述。

§ 4 輕原子之人工破壞

欲使賤金屬變成貴金屬之所謂鍊金術，自中世紀以後，費盡多數術士學者之心血，終未成功，經此長時間之失敗，原子不能破壞之觀念，乃為物理學者及化學者所深信，迨至本世紀，原子物理學漸次發達，對於原子之人工破壞，始得顯現微弱之曙光，即由放射性物質之發見，在自然界中既有原子自身繼續崩潰現象之存在，故可以想見原子並非絕對不變，且可施以人工的破壞。

其後，由原子物理學之積極發展，使原子之構造，得以闡明，而原子由原子核之破壞變成其他原子之可能性，亦漸增大。

最初試驗原子之人工破壞者，雖為卡美隆 (Cameron) 及拉姆西 (Ramsey 1907) 然最初成功者仍為盧特福德 (1919)，彼可自氮原子中取出氫原子。

其後，盧特福德之實驗裝置，經多次改良，又由盧特福德及查得威克 (1921)，(1924) 發見，自硼至鉀之 15 元素中，除碳及氧外，皆能取出氫原子，盧特福德之改良裝置，乃如圖 9.9 所示。

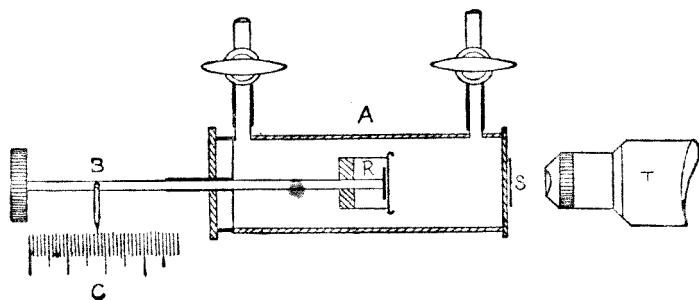


圖 9.9

A 為黃銅製之管，B 為能在 A 管中自由滑動之金屬桿，其位置可由副尺 C 測定之，R 中盛置能發出 α 質點之放射性物質，S 為硫化

鉍, T 爲望遠鏡。

此種實驗之原理爲測定 α 質點之到達距離, 故用此種裝置, 以測定在各種氣體中 α 質點之到達距離, 盧特福德及查得威克用 RaB+RaC 爲發出 α 質點之母體, 將此置於圖 9.9 之 R 中, 且使管中盛滿乾燥空氣, 則自 RaB+RaC 出發之 α 質點, 在 S 上生成閃光, 並可由望遠鏡觀測之, 且於 S 之近傍插入各種厚度之雲母片, 則由其厚度, 可以測定 α 質點之到達距離 (參照第四章 § 6)。

盛入空氣時所觀測之結果爲圖 9.10 之曲線 A, 其橫軸爲到達距離, 縱軸爲由一毫克之 RaC 在一分間所觀測之閃光數, 在此場合中, 其到達距離可至 40 厘米, 圖 9.10 之曲線 B 爲將 CO_2 及 H_2 之混合

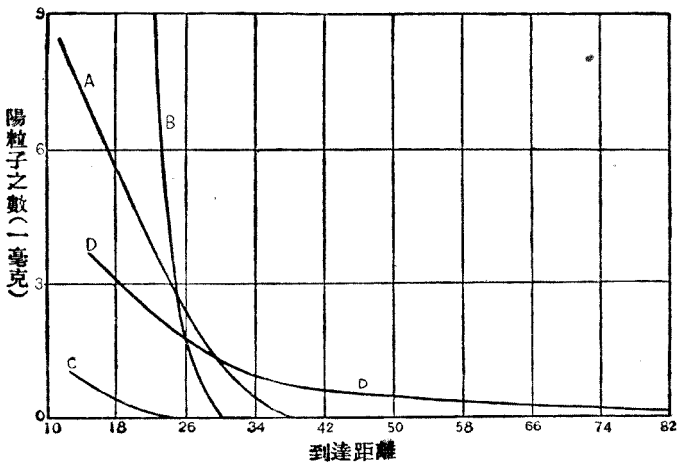


圖 9.10

氣體盛入, 以代替空氣之場合所得之結果, 此與空氣之場合比較, 到達距離短者甚多, 最長者亦不過 29 厘米 (換算成空氣中之單位), 再將此二場合對照, 可知到達距離甚長者, 乃爲氮所致, 曲線 C 爲盛入乾燥氧場合所得之結果, 在此場合, 閃光數非常少, 到達距離能達到 29 厘米者 (換算成空氣中之單位), 亦絕對無有, 曲線 D 爲於 α 質點

之母體 R 之近傍，置一鋁箔，並以氧盛入管中，所得之實驗結果，在此場合中，到達距離甚長者非常多，其中且有達至 90 厘米者（換算成空氣中之單位）。

比較此四種實驗之結果，可歸納如次：即於曲線 C 中（氧）並無較長之到達距離，於曲線 B 中（ $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ）能有較 C 長者存在之理由，可視為因 α 質點撞擊氫原子，而予 H^+ 以極大動能所致，又於 A 中（空氣）之長到達距離，乃因 α 質點撞擊空氣中之氮所致，於 D 中（鋁）之長到達距離亦因 α 質點撞擊鋁原子所生。

盧特福德為要解釋此等現象，乃推斷在空氣及鋁場合之長到達距離，為由 α 質點撞擊氮或鋁，因此，氮或鋁之原子核被破壞，而 H^+ （此名曰質子 Protons）亦即氫之原子核，乃以非常大之能，自此等之原子核中向外脫出。

盧特福德為確定此種推論，更用圖 9.11 之裝置，R 為 α 質點之母體，E 為黃銅之平板，S 為硫化鋅 T 為望遠鏡，器械調整之後，

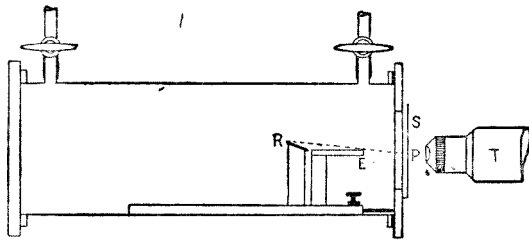


圖 9.11

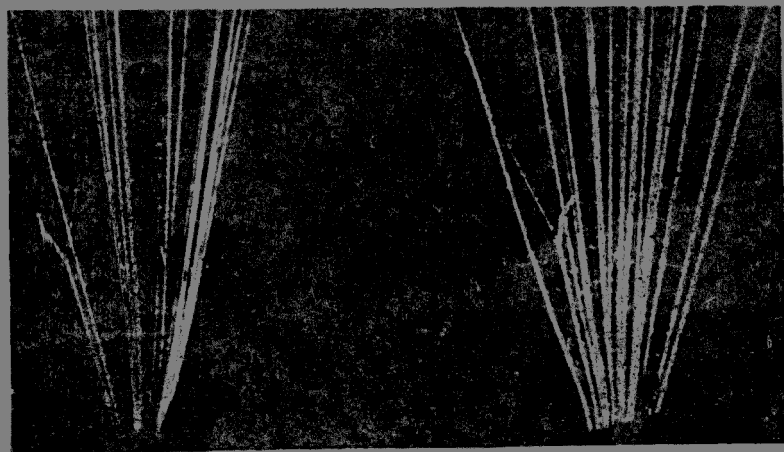
盛置氧於此管內，並使 E 端之像能出現於 S 之中央（若以 E 端之像為 P，則於 P 之上部顯現閃光數甚多，而 P 之下部全不顯現，故可認識 P 之位置）之後，亦與前同樣，使空氣通入管內，並置一鋁箔於 R 之近傍，而實驗此時所出之長到達距離，為要確證其是否為質子，乃以垂直於圖 9.11 之平面之磁場作用之，而觀測在 S 上閃光數分佈之移動，其結果確認此種長到達距離為帶正電且其荷質比等於 H^+ 。

盧特福德由此種簡單實驗揭開輕原子之人工破壞之序幕。

此種研究，當盧特福德及其門下在劍橋大學實驗時，基什 (Kirsch) 及培特松 (Pettersson) 亦在維恩 (Wien) 大學，用同樣方法實行考察，此二大學之研究結果並不盡一致，例如前者謂 C 及 O 不能破壞，但後者則否認此說，此處所述為劍橋所得之結果，即

B, N, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K
皆能破壞，並能發出質子，但在 C 及 O 則無此類痕跡。

此種閃光方法，雖為極精密之實驗，但不能知悉一個 α 質點與一個原子之碰撞狀態，故吾人欲詳細窺測每個原子破壞之狀態則與彈性的碰撞場合，同樣非用雲霧方法不可，利用此種方法以研究原子破壞之狀態者，乃為布拉肯特 (Blackett 1925) 及哈金斯 (Harkins) 所發見，然因由此引起原子核破壞之碰撞機會，遠較彈性的碰撞機會為少，故非攝取驚人多數之照片，不能得到表示原子破壞之樣本，布拉肯特設計用每次費時 10—15 秒之速率，而能自互相垂直之方向同時各攝得一張照片之裝置，且於威爾遜之雲霧箱中設滿置 10% 之



由 α 質點之撞擊所得自銀原子核內發出之質子路徑

氧及 90% 之氮之混合氣體(因加入氧能使其痕跡,明瞭攝出),而以 $\text{ThB} + \text{ThC}$ 為 α 射線之母體。

布拉肯特用此種裝置,攝取每張約有 18 個 α 質點痕跡出現之照片,共得 23000 張,此 18×23000 之 α 質點痕跡中相當於氮與 α 質點之彈性的碰撞者為數甚多,但相當於氮原子破壞之碰撞者僅不過 8 個而已,圖 9.12 表示此種稀有痕跡之照片,左右兩張為同一現象自互相垂直方向同時攝得之照片,將此照片另繪如圖 9.13 可以表示氮原子破壞之狀態,細枝節為質子之痕跡,粗枝節可解釋為質子自氮原子中脫出後之剩餘部分,在此場合中碰撞之 α 質點痕跡不能顯現之原因,恐係其大部分能已給與氮原子,故已達到由威爾遜之雲霧方法不能顯示其痕跡之程度矣。

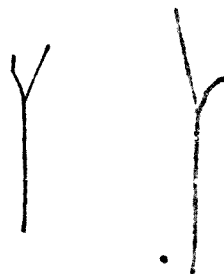


圖 9.13

布拉肯特對此出現於照片中之 8 個痕跡,由碰撞前 α 質點之方向,氮原子之進行方向,質子之射出方向等研究之結果,得到如次之結論,即在此碰撞之場合,動量不減律雖能成立,但能量不減律則不能成立,然僅由此少許材料所得之結果,自不能視為定論,也許此二定律皆不能成立。

無論如何,由以上之閃光方法及雲霧方法,對於輕原子可以施行人工的破壞並能射出質子,此點則確信無疑矣。

§ 5 β 射線之光譜

關於自放射性物質所發出之 β 射線譜,由埃利斯(Ellis)及邁特納(Meitner)*等,用第四章 § 7 所述之裝置作成之精密測定,可以闡明 β 射線,並得供給許多關於原子核構造之有力材料,茲欲述其概略,先就自 RaB 發出之 β 射線譜,加以說明。

表 9.4 所示,為對於自 RaB 發出之 β 射線譜所得之結果(表內

* 邁特納為猶太籍之女科學家,對於近代核物理學之貢獻甚多,現避居瑞典講學。

序數	強 度	$H\rho$	能(伏特 $\times 10^{-5}$)	序數	強 度	$H\rho$	能(伏特 $\times 10^{-5}$)
1	17	660.9	0.3725	17	80	1410	1.529
2	5	667.0	0.3792	18	3.9	1496	1.697
3	1	687.0	0.4016	19	2.1	1576	1.858
4	11	768.8	0.4983	20	91	1677	2.067
5	8	793.1	0.5288	21	10	1774	2.275
6	4	799.1	0.5365	22	2.5	1832	2.402
7	2	833.0	0.5806	23	0.5	1850	2.442
8	5	838.0	0.5872	24	100	1938	2.638
9	2	855.4	0.6106	25	12	2015	2.813
10	5	860.9	0.6172	26	2.1	2064	2.926
11	1.5	877.8	0.6412	27	1.5	2110	3.033
12	1.5	896.0	0.6667	28	16	2256	3.379
13	3	926.2	0.7094	29	8	2307	3.502
14	3	949.2	0.7426	30	1.5	2321	3.536
15	2	1155	1.068	31	1.5	2433	3.809
16	1	1209	1.160	32	1.5	2480	3.925

第 9.4 表

32 條 β 射線中，有兩條似為自 RaC 發出之 β 射線，姑亦合併於 RaB) 表之第一行為添附於各 β 射線之次序，第二行為用任意單位所測定顯現於照相乾板上之 β 射線強度，第三行之 $H\rho$ 表示磁場強度 H 及因此而偏轉之 β 射線之曲率半徑 ρ 之乘積，第四行為自 (4.7) 即

$$v = \frac{c}{\sqrt{1 + \left(\frac{cm_0}{eH\rho}\right)^2}}$$

將 $H\rho$ 之值代入而得之速度 v ，以計算其用伏特表示之動能表內 β 射線之動能間，一見似無何等關係之存在，然若詳細加以分析，則可分成如表 9.5 所示之數羣，

表 9.5 之第一行為 β 射線之次序，第二行為其強度，第四行書成 $a+b$ 之形狀， a 為表 9.4 之 β 射線之能， b 為第三行之相當格子內所記放射性物質核外電子層之電子，脫出原子外部時，所需之能，其單

序 數	強 度	起 點	β 射線之能+吸收能 (伏特 $\times 10^{-5}$)	第四行之和 (伏特 $\times 10^{-5}$)
1	17	L _I	0.3725+0.1634	0.536
2	5	L _{II}	0.3792+0.1569	0.536
3	1	L _{III}	0.4016+0.1339	0.535
4	11	M _I	0.4983+0.0400	0.538
5	8	N _I	0.5288+0.0096	0.538
6	4	O	0.5365+0.0014	0.538
17	80	K	1.529 +0.899	2.428
21	10	L _I	2.275 +0.163	2.438
22	2.5	M _I	2.402 +0.040	2.442
18	3.9	K	1.697 +0.899	2.596
23	0.5	L _I	2.442 +0.163	2.605
20	91	K	2.067 +0.899	2.966
25	12	L _I	2.813 +0.163	2.976
26	2.1	M _I	2.926 +0.040	2.966
24	100	K	2.638 +0.899	3.537 -
28	17	L _I	3.376 +0.163	3.542
29	8	M _I	3.502 +0.040	3.542
30	1.5	N _I	3.536 +0.010	2.546

第 9.5 表

位為伏特，例如對於次序為 1 之 β 射線而論，

第三行

L_I

第四行

0.3725+0.1634

0.3725 為自 $H\alpha$ 之觀測所得 β 射線之能，0.1634 為將在 RaB 之核外 L_I 層之電子，取出至原子外部所需之能，此可由測定 RaB 之 X 射線而得，若 RaB 之 L_I L_{II}……等之能為已知時，則可用種種方法以求第四行之 b ，表 9.5 之第五行為第四行 $a+b$ 之值。

他方面，如第二章 § 8 所述，自 RaB 發出之 γ 射線，可用結晶方

法以測定其波長，且若由 $W = h\nu$ 之關係，以表示其能，則得如表 9.6 所示。

表 9.6 之能值與表 9.5 之第五行之值，甚為一致，故知後者乃為自 RaB 發出 γ 射線之能，引申言之，即表 9.5 所示之 β 射線非為自 RaB 之原子核發出，而為原子核外層之電子由與 γ 射線之光電

波長(X單位)	RaB之 γ 射線之波長及能 (伏特 $\times 10^{-5}$)
230.3	0.533
50.8	2.40
41.6	2.94
34.9	3.53
26.2	4.75

第 9.6 表

效應相同之作用，脫出於原子外部。今以頻率 ν 亦即能 $h\nu$ 之 γ 射線自核內出發，而為 L_I 層之電子所吸收，為要使此電子脫出原子外部，若以此為 β 射線而觀測之，則此 β 射線之能 W 為

$$W = h\nu + W_{L_I} \quad (9.6)$$

此處之 W_{L_I} 為電子自 L_I 層脫出原子外部時所需之能，將上式移項，則得

$$W + W_{L_I} = h\nu$$

若以表 9.5 之第四行之 a 為 W , b 為 W_{L_I} , 則第五行可以表示 $h\nu$ 之值，由此觀之，表 9.5 所示 β 射線譜之起源，得有非常明確之解釋。

關於僅在表 9.4 中而不在表 9.5 中之 β 射線，其發生之根據，至今雖尚不得而知，然大部分可解釋為核外電子，因 γ 射線而得有高速度，故能發生。

反之，此種 β 射線譜及 X 射線之測定，亦可認為測定自原子核發出之 γ 射線波長之一種方法，且此種方法並能測定波長極短之 γ 射線，故現今 γ 射線波長之測定，用此種方法較用結晶方法者為多。

以上之說明，乃僅以自 RaB 發出之 β 射線譜為例，對於自其他放射性元素發出之 β 射線譜，亦得與 RaB 場合作同樣之研究，其結論為由核內發出之 γ 射線，使核外電子以高速度脫出於原子外部*，故由此結論，可知 β 射線為由一切之 γ 射線所成之第二次放射線，且於 β 蛻變場合視為自原子核發出之 β 質點則似不存在。

* 詳細請參照 Rutherford: Radiations from Radioactive Substances.

以上僅就顯現於照片上之 β 射線之線光譜而論，但在進行 β 蛻變元素之 β 射線譜之照相乾板上，除線光譜外，尚有淡薄之連續光譜之出現，此種 β 射線連續光譜之能分佈狀態，有如圖 9.14 所示。

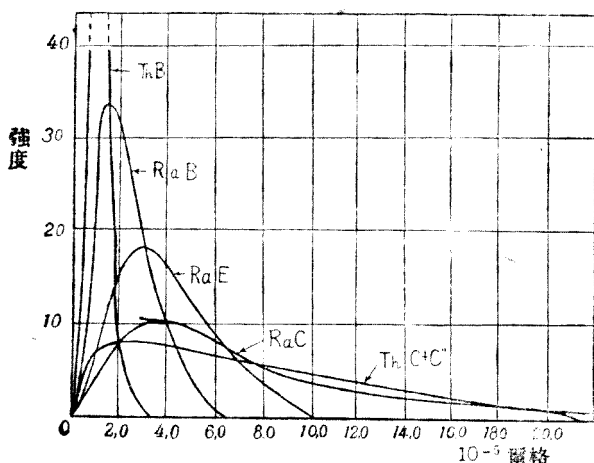


圖 9.14

此種連續光譜之發生理由，最初認為在 β 蛻變時，自原子核發生一定能之 β 射線撞擊原子而散射所生，倘此事實為正確，若取僅有 β 蛻變而不伴生 γ 射線之放射性物質之一定量，則在蛻變時，由量熱計測定所生總能量之平均值，非等於圖 9.14 所示連續 β 射線譜之最大能值不可，然由挨利斯及渥斯特(Wooster 1927) 就不伴生 γ 射線而完成 β 蛻變之 RaE ，所精密實驗之結果，乃與預期相反，實驗所得之平均值僅等於連續 β 線射譜之平均能值，此種實驗事實，為自原子核本身發出，以連續光譜所表示各種能之 β 射線。即 β 蛻變時，自原子核發出 β 質點之能為不一定此種結論實不可思議，但其實驗結果，最近又為萬特納及阿斯馬所確證。

由現今之理論，究竟不能解釋此種不可思議之實驗事實，甚至對於原子核內能之物理意義，恐將掀起革命風波，亦如在原子核之人工

破壞之場合所示，對於原子核內各種現象（例如電子之脫出及吸收）恐不能成立能量不減律，是則能之根本概念非加以改變不可，關於此方面理論之研究，尙有待於今後之努力。

§ 6 γ 射線之光電效應

前節所述，說明 β 射線譜之內幕，乃爲本節所述 γ 射線之光電效應，X 射線及紫外線所生之光電效應，既如第三章所述，然自放射性物質發出之 γ 射線若與金屬碰撞時，亦應起同樣之現象，即 γ 射線碰撞金屬時，則給與金屬中之自由電子，以極大之能，使之脫出金屬外部，但 γ 射線之波長較 X 射線及紫外線者特短，故其大部分侵入各原子之極內部，使原子中 K, L, M……等層之電子，亦得脫出於原子外部。

故測定 γ 射線之波長時，先用放射 γ 射線之物質置於欲測其光電效應之金屬上，可由第四章 § 7 所述 β 射線之測定方法，以測定由 γ 射線所脫出電子之能，因自同一放射性物質發出之 γ 射線，有種種之波長，故若以各種之能爲 W_1, W_2, \dots ，而以自碰撞 γ 射線之金屬原子 K, L……層之電子，使之脫出原子外部所需之能爲 W_K, W_L, \dots ，則各有其能爲

$$\begin{aligned} W_1 - W_K, & \quad W_1 - W_L, \dots \\ W_2 - W_K, & \quad W_2 - W_L, \dots \end{aligned}$$

之電子羣，皆應以光譜之姿態而出現，以 RaB 爲 γ 射線之母體，就鎢白金鉛鈾等所行之實驗結果，可以證明此種光電效應之實際存在，故由測定光電子之能，可以求得 γ 射線之能 W_1, W_2, \dots ，且由 $W_1 = h\nu_1, \dots$ 之關係，又能計算 γ 射線之波長。

§ 7 質量數之精細研究

第一章 § 6 所示之同位元素質量數之表，主要爲阿斯頓之測定結果，約有 $\frac{1}{1600}$ 之正確性，以此種程度之正確性，即可適合質量數之

整數規則，其後阿斯頓更將此種質譜儀改良，可得約有 $\frac{1}{10000}$ 之正確性之質量數，表 9.7 爲此種測定之結果。

原 子	緊束分數 $\times 10^4$	質量數 (O=16)	原 子	緊束分數 $\times 10^4$	質量數 (O=16)
H	77.8 ± 1.5	1.00778	Ar ⁴⁰	-7.2 ± 1	39.971
He	5.4 ± 1	4.00216	As	-8.8 ± 1.5	74.934
Li ⁶	20.0 ± 3	6.012	Kr ⁷⁸	-9.4 ± 2	77.926
Li ⁷	17.0 ± 3	7.012	Br ⁷⁹	-9.0 ± 1.5	78.929
B ¹⁰	13.5 ± 1.5	10.0135	Kr ⁸⁰	-9.1 ± 2	79.926
B ¹¹	10.0 ± 1.5	11.0110	Br ⁸¹	-8.6 ± 1.5	80.926
C	3.0 ± 1	12.0036	Kr ⁸²	-8.8 ± 1.5	81.927
N	5.7 ± 2	14.008	Kr ⁸³	-8.7 ± 1.5	82.927
O	0.0	16.0000	Kr ⁸⁴	-8.5 ± 1.5	83.928
F	0.0 ± 1	19.0000	Kr ⁸⁶	-8.2 ± 1.5	85.929
Ne ²⁰	0.2 ± 1	20.0004	I	-8.3 ± 2	126.932
Ne ²²	2.2 ?	22.0048			
P	-5.6 ± 1.5	30.9825	Sn ¹²⁰	-7.3 ± 2	119.912
C ¹³⁶	-4.8 ± 1.5	34.983	Xe ¹³⁴	-5.3 ± 2	133.929
Ar ³⁶	-6.6 ± 1.5	35.976	Hg ²⁰⁰	-0.8 ± 2	200.016
C ¹³⁷	-5.0 ± 1.5	36.980			

第 9.7 表

表 9.7 之第三行及第六行爲以 O=16 之質量數在 $\frac{1}{1000}$ 之正確性時，可視爲整數，但若精密測定時，則得與整數相差極微之數，此種真正質量數及整數質量數（即在 $\frac{1}{1000}$ 之正確性之質量數之差，再以其整數質量數除之所得之數，名曰緊束分數 (Packing fraction) 表 9.7 之第二行及第五行表示此種分數，例如 Li⁶ 之真正質量數爲 6.012，整數質量數爲 6.000，則其緊束分數爲

$$\frac{6.012 - 6.000}{6.000} = 0.002 = 20 \times 10^{-4}$$

以如此所得之緊束分數爲縱軸，以整數質量數爲橫軸作成之圖形，則得如圖 9.15 之曲線 A，由此圖觀之，緊束分數在較氧爲輕之元

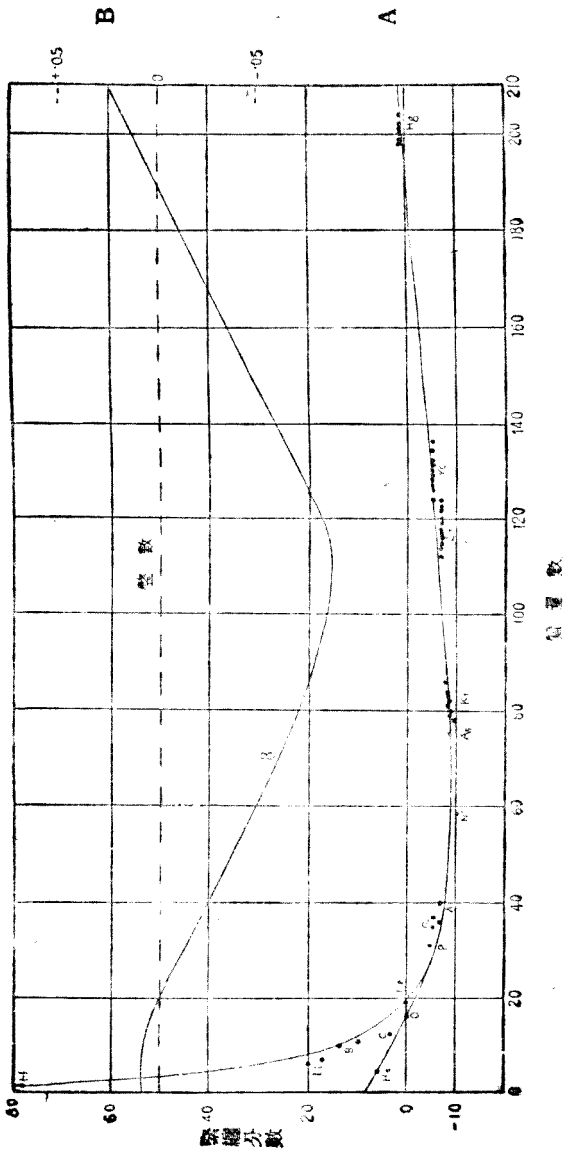


圖 9. 17

素中為正，在質量數較 20 大之元素中為負，且在質量數約為 60 之處有極小值，從此質量數漸大時，則緊束分數之絕對值漸小，至約為 200 之處復等於零，自此以後又成為正值。

其次，若取真正質量數與整數質量數之差為縱軸，質量數為橫軸，則得如圖 9.15 之曲線 B（在此場合縱軸之尺度記於右側），試觀此曲線，最初為正，忽驟變為負，且在質量數 110 之處有極小值，其後漸次增加，約在 190 之處則為零，因對於較水銀之質量數大之元素，不能精密測定，故質量 200 以上之狀態，尚不明瞭。

試將輕元素之緊束分數之值，用尺度放大，則得如圖 9.16，其中，原子序數為奇數之原子，形成近似於雙曲線之一種曲線，在此曲線以外之原子，則含有偶數之原子序數。

圖 9.15 及圖 9.16 乃以氧之質量數為 16 而得，但對於以氧為 16 之假定，並無別種堅確之理由，故若以氫之質量數為 1 而修改阿斯頓之結果，而研究此種緊束分數，亦為可能，斯托姆 (Strum) 及聖梅友 (St. Meyer) 乃以氫為 1 而進行緊束分數之研究。

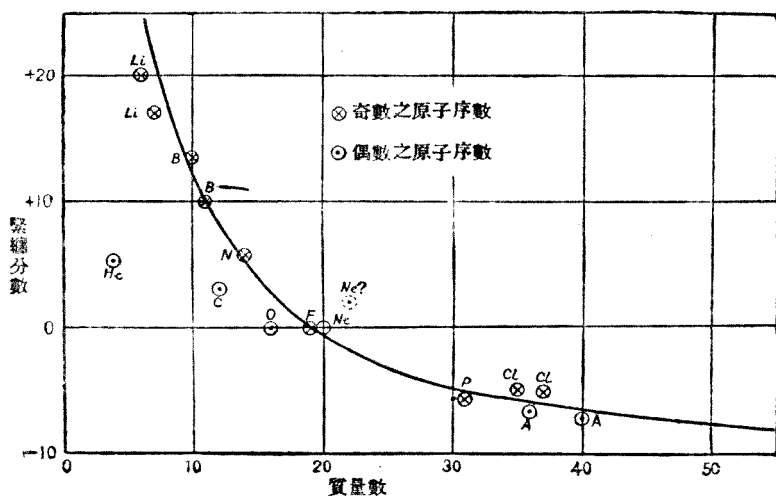


圖 9.16

以上所述，關於阿斯頓之緊束分數之最近研究，與質量數之整數定則，俱為闡明原子核構造之一重要門徑。

§ 8 原子核之模型

在波爾之原子模型中，原子序數為 Z 之原子，其中央為有電荷 Ze 之原子核，周圍有 Z 個電子，且其排列乃為原子核之電荷所支配（然支配此種關係之定律，至今尚不明瞭，此種未知定律之發見，即為原子物理學之最終目的，新量子力學乃向此目的作初步之探討）。

既如前述，原子內部之電子排列與 X 射線譜有重要關係，外部之電子排列又與光譜及遊離化之狀態有密接之關係，故原子之物理的及化學的性質，乃以電子排列為基礎，且電子排列又為原子核之電荷所支配，故原子核之電荷實為決定原子特性之唯一根據，此種結論乃由波爾原子模型歸納而得，故原子之核外電子，脫出原子外部之作用，僅能使原子遊離化，而不能使此原子變成其他原子，如欲變成其他原子，則非變更其原子核之電荷不可。

今日吾人所知原子破壞現象，共有二種：(1)放射性物質之蛻變；(2)由 α 射線之輕元素之人工破壞，由此二種現象以窺測原子核之模型，且由質量數之精細研究，以深究原子核之知識，乃為現今物理學者對原子核所取之態度。

放射性物質蛻變時，因發出 α, β, γ 三種射線，或可推想原子核乃為 α 質點及電子所組成。

由 α 質點使輕元素之人工破壞，得知質子可自原子核發出，故原子核亦可認為有質子之存在，即由以上二現象所得之結論，為放射性元素之原子核中有 α 質點及電子之存在，而輕元素之原子核中，則有質子之存在，盧特福德綜合此二種概念，乃假定一切元素之原子核皆為質子與電子所組成，且核外僅有電子，故由盧特福德之說法可知一切元素皆為質子及電子所組成，以下因質子及電子為吾人所討論之中心，茲特不憚重複，將其大小質量及電荷列舉如次：

	質 量	電 荷	大 小
電 子	9.03×10^{-28} 克	-4.774×10^{10} 靜電單位	3×10^{-13} 厘米
質 子	1.662×10^{-24} 克	$+4.774 \times 10^{10}$ 靜電單位	1.5×10^{-16} 厘米

本節中，依盧特福德之說試就原子序數 Z 質量 M 之原子中，對其原子核之構成，加以說明，電子之質量既為質子質量之 $\frac{1}{1860}$ (如上表所示)，則原子之質量數可視為僅由質子所構成，故由 N_H 個質子所成原子之質量 M ，大約為 $M \div 1.662 \times 10^{-24}$ 克 $\times N_H$ ，且此原子之質量數* A ，因在阿斯頓之舊測定中為整數故得 $A = N_H$ ，但其後由質量數之精密研究之結果，始知二者並不相等，即 N_H 為與 A 最近之整數，其次， N 個質子之集合應有 $+NHe$ 之電荷，但原子核之電荷 $+Ze$ 通常較 $+NHe$ 為小，此即在原子核中，表示有 $N_H - Z = K$ 個電子之存在故若以最近於 A 之整數為 N_H ，則質量數 A 原子序數 Z 之原子之原子核乃由 N_H 個質子與 $(N_H - Z) = K$ 個電子所構成。

對此 N_H 個質子及 K 個電子之如何結合，及如何排列等問題之研究，質言之，對於原子核模型之考察，乃為今後所討論者，因此分為次之四部，而分別加以敘述：

- | | |
|--------------------|--------------------|
| (1) α 質點之模型 | (2) 放射性元素之模型 |
| (3) 輕原子之模型 | (4) 由質量數之精細研究所得之模型 |

§ 9 原子核之模型(續) (1) α 質點之模型

既如第四章 § 6 所述，由盧特福德等之研究，得知 α 質點為 He^{++} ，但因 He 之質量數及原子序數各為 4.00216，及 2，故 $N_H = 4$ ， $K = 4 - 2 = 2$ ，亦即 He 之原子核有 $+4e - 2e = +2e$ 之電荷，因此， α 質點能使 He 之原子核加速運動。

* 原子之質量 M 及質量數 A 之關係，若以氧原子之質量為 M_{O_2} 則得 $M : M_{O_2} = A : 16$ 。

其次， α 質點之質量 m_{α} 爲

$$\begin{aligned} m_{\alpha} &= 4m_H + 2m_e = (1.662 \times 4 + 0.0009 \times 2) \times 10^{-24} \text{ 克} \\ &= 6.650 \times 10^{-24} \text{ 克} \end{aligned}$$

然因 He 原子之質量爲 6.600×10^{-24} 克，由此所得 α 質點之質量 m_{α} 爲

$$\begin{aligned} m_{\alpha} &= m_{He} - 2m_e = (6.600 - 0.0009 \times 2) \times 10^{-24} \text{ 克} \\ &= 6.598 \times 10^{-24} \text{ 克} \end{aligned}$$

此與上述值之差僅爲

$$(6.650 - 6.598) \times 10^{-24} \text{ 克} = 0.052 \times 10^{-24} \text{ 克}$$

即在 4 個質子與 2 個電子之結合而構成 α 質點之場合，其質量之損失僅爲 0.052×10^{-24} 克。

然由特殊相對性理論，可知質量與能僅見解稍異之同一內容，即 δm 克質量相當於

$$\delta W = c^2 \delta m \text{ 爾格}$$

之能，因此在上述構成 α 質點之場合所損失之質量亦等於

$$\begin{aligned} \delta W &= (3 \times 10^{10})^2 \times 0.052 \times 10^{-24} \\ &= 47 \times 10^{-6} \text{ 爾格} \end{aligned}$$

之能，此種能大約成爲輻射能，而向其周圍輻射。

故由此概念，可知 α 質點爲 4 個質子及 2 個電子所構成，且於構成時，發射 47×10^{-6} 爾格之能，反之，欲破壞 α 質點，則至少非由外部供給此種能量不可，此僅對於一個 α 質點即 6.598×10^{-24} 克所與之能，今若對於 1 毫克之 α 質點而計算，則需約相當於 7×10^{16} 爾格，故對於一個 α 質點而有 47×10^{-6} 之能，可謂甚多，現今尙無法將此種能集中於如 α 質點之極小部分，因此吾人認爲 α 質點有極安定之構造。

其次對於 4 個質子及 2 個電子如何排列而結合，雖經多數學者悉心之研究，但仍爲一未能解決之問題，祇得俟於將來之努力，僅對原子核中爲極安定之構造之一事實，其意見俱趨一致。

§ 10 原子核之模型(續) (2) 放射性元素之原子核模型

放射性元素之原子核構造，由放射性現象如 α 射線， β 射線， γ 射線之研究，雖得漸次闡明，但尚不能得有與關於核外電子排列之波爾原子模型同樣之結果。

盧特福德及其他多數學者，雖自舊量子論之立場，提出種種原子核之模型然皆不能有圓滿之解釋。

原子核雖視爲由質子及電子所組成，但當放射性元素蛻變時，僅有 α 質點及 β 質點之出現，而無質子之發射，故在 α 蛻變時，對於發射 α 質點之根據，有如次之二種考察：(a) 在核內之 4 個質子及 2 個電子，當蛻變時是否作成 α 質點；(b) 抑係原有 α 質點存在於核內。若 (a) 爲正確，則非發射如前節所述甚多量之能不可，此種能或成爲發射 α 質點之動能，或成爲其他輻射線，但此種輻射線未能觀測，且最速之 α 質點之動能亦遠較此爲小，故 (a) 之考察，在現今似無根據，其次，就 (b) 之考察而論，雖無如 (a) 場合之難點，但核內所有 α 質點之數，尙是問題，關於此點，僅知能有極大多數之 α 質點，而不知其確數*，因放射性蛻變時，不能發射質子，故由 (b) 之考察，知質子縱在核內，亦非有堅固之結合不可。

次就基於“原子核之電荷可以決定元素性質”之理論，而考察放射性元素之蛻變當 α 蛻變時，因有電荷爲 $+2e$ 質量數爲 4 之 α 質點，自原子核發出，故原子核之電荷應減少 $+2e$ ，而其質量數應減少 4，因此，新生元素應較母體元素少原子序數 2 及質量數 4，當 β 蛻變時因發射有電荷 $-e$ 之 β 質點，因此，新生元素應較母體元素多原子序數 1，且因 β 質點之質量非常小，故其質量數不變，即得第四章所述放射性元素之位移定則，且爲考察放射性元素模型之極有力根據。

* 在放射性元素之原子核中，尙有認爲 α 質點與二電子由不甚堅固之結合而成之 α' 質點存在者，但其根據極爲薄弱。

復次，試由放射性元素所發 β 射線之線光譜，以考察原子核之構造，如§5所述，由 β 射線譜之分析，可以決定自原子核所發生之 γ 射線，且能測定其波長，挨利斯就RaB及RaC所測定之結果發見， γ 射線之頻率間有 $\nu_1 + \nu_2 = \nu_3$ 之關係，此與在X射線場合之科塞爾關係式相當，科塞爾既以此式討論核外電子之排列，故挨利斯所得之結論，為核內亦與核外同樣有能階級之存在，且其能之差，乃以 γ 射線之姿態而出現。

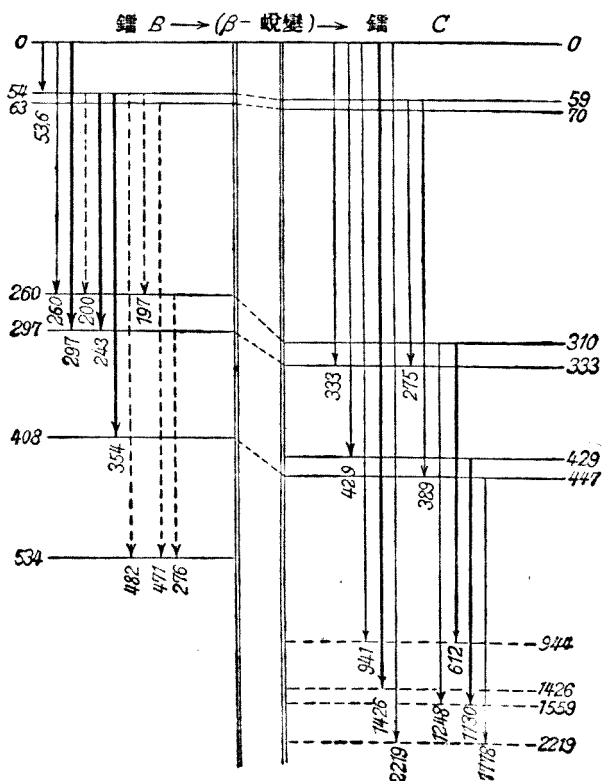


圖 9. 17

圖 9.17 表示由埃利斯所得 RaB 及 RaC 之能階級，縱軸為伏特所表示之能，粗箭道為強 γ 射線，虛線為其存在尚未確定者，此種埃利斯之概念可謂稍能闡明自放射性元素發出 γ 射線之起源。

綜合以上所述，自放射性元素發出 α, β, γ 三射線，得有如次之解釋：

- (1) α 射線 自核內發出，並生 α 蛻變。
- (2) β 射線 (a) 相當於連續光譜者自核內發出，
(b) 相當於線光譜者，為 γ 射線所得第二次的放射線。
- (3) γ 射線 核內有能階級，且由此等能階級之差，而發生 γ 射線。

如斯解釋時，當然成為問題者，為以如何之機構發生此 α, β, γ 三種射線，關於此點，英之埃利斯及德之邁特納曾有繼續數年之爭辯，且重複舉行與此有關之種種實驗，其結果大約如次，即在放射性元素之原子核內，所有 α 質點，質子（佔極少數）電子皆由某種未知之定律而結合，而成為某種安定及不安定之排列， α 質點（ α 蛻變之場合）及 β 質點（ β 蛻變之場合）偶然自此核內脫出（或受某種定律之支配，但因莫明真象，故暫認為偶然的脫出），因此核內 α 質點質子及電子之排列，當然隨之變更，斯時則有 γ 射線之發生，此種 γ 射線輻射之機構，與取出一核外電子後，而其空位為其他電子補充時發生 X 射線同樣，故 α 質點及 β 質點先自核內脫出，其後始有 γ 射線之出現。

由此觀之， α 蛻變或 β 蛻變之場合應常伴生 γ 射線，但就放射性物質蛻變之全體而論，並不定有 γ 射線之伴生，因 18 個 β 蛻變之中，僅有 10 個伴生 γ 射線，23 個 α 蛻變之中，僅 5 個伴生 γ 射線，此種事實，或可解釋為不伴生 γ 射線之 α 蛻變及 β 蛻變，在蛻變後，其 α 質點質子及電子之排列變化，尙未能達到使 γ 射線發生之程度。

且 α 射線之精細構造，可以確證埃利斯所論及之核內之能階級，

如 § 2 所述自放射性物質發出 α 質點之速度對於每一元素皆各為一定，迨至最近，用與研究 β 射線譜之同樣方法，由強磁場所得 α 射線譜之研究結果，始知為相差極微之數種 α 射線羣所成。

此種 α 射線之精細構造，若用原子核內之能階級解釋之，亦能有圓滿之說明，表 9.8 所示，為就 ThC 而言，由 γ 射線所得之能階級，及由 α 射線之精細構造所得之能階級，且二者甚為一致，故更能確證原子核內有能階級之存在。

能階級	$W \times 10^6$ 伏特	
	由 γ 射線之測定	由 α 射線之精細構造
A	0.0000	0.0000
B	0.0644	0.0646
C	0.502	0.522
D	0.731	0.735
E	0.758	0.768

第 9.8 表

§ 11 原子核之模型 (3) 輕元素之原子核模型

原子核由質子及電子所組成時，質子數 N_H ，電子數 K 及原子序數 Z 之間，有 $K = N_H - Z$ 之關係，此既於 § 8 中述及，若此等盡其所能作成 α 質點，則在原子核中，

$$\alpha \text{ 質點數 } N_\alpha = \frac{N}{4} \text{ 之整數部分}$$

$$\text{自由質子數 } P = N_H - 4N_\alpha$$

$$\text{自由電子數 } F = K - 2N_\alpha$$

如此，在原子核內若有極大多數之 α 質點，則在 $N_H = 4N_\alpha + P$ 式中， P 僅能取 0, 1, 2, 3 之四值，故原子核分成 $N_H = 4n, 4n+1, 4n+2, 4n+3$ 之四型。

盧特福德發見於由 α 射線之原子之人工破壞實驗中， $4n$ 型之元素不能破壞，故認為此種之原子核中，並無質子之存在，對於其他型之原子核，既能由原子之人工破壞，而發出質子，故提倡如次之原子核模型，即 α 質點及電子形成原子核之中心，其周圍所排列之質子，正如圍繞太陽周圍之遊星羣。

然在維恩 (Wien) 所得之實驗結果，對於 $4n$ 型之原子核亦可由 α 射線施以人工破壞，培特松乃倡導與盧特福德相反之學說，認定由 α 射線之人工破壞為探究輕元素原子核構造之唯一門徑，但此種實驗未能與以確定之結果，故吾人尚不能視為定論。

§ 12 原子核之模型(續) (4) 由質量數之精細研究所得原子核模型

前節所述，原子核分成 $N_H = 4n, 4n+1, 4n+2, 4n+3$ (n 為整數) 之四型，阿斯頓研究由質量數之精細構造，以推定原子核之模型時，將此四型分別討論，較為便利，且因由某一型之理論極易推得他型之理論，故本書僅就最簡單之 $4n$ 型，加以敘述。

表 9.9 之左半部為 $4n$ 型同位元素，中原子核之 N_H, N_e, F 及 A (質量數) 阿斯頓視緊束分數為與同位元素有關之重要數值，故論及原子核為電子及質子所組成時，似以考察次式所與之 D_H ，較有意義。

$$D_H = A - (N_H m_H + K m_e)$$

此處 m_H 為氫原子核之質量數

m_e 為電子之質量數

此種 D_H 名曰質量數偏差 (Mass defect)，表 9.9 之第八行為質量數偏差 D_H ，但因其值皆為負數，故用 $-D_H$ 表示，且原子核中認為有極大多數 α 質點之存在時，則所求之質量數偏差非對於質子而須對於 α 質點亦即

$$D_a = A - (N_a m_a + P m_H + F m_e)$$

此處 m_a 為 α 質點之質量數。

表 9.9 之第 10 行為 D_a 之值，亦因其多為負數，故用 $-D_a$ 表示之。

質量數偏差表示 α 質點，質子及電子等形成原子核時，所損失之質量，此與由 4 個質子及 2 個電子結合而成為 α 質點時所損失之質量相同，在此場合，亦由 $\delta W = c^2 \delta m$ 之關係，知其僅有 δW 之能向原子外部放射，故若不自外部補償此種所損失之能，則此原子核不

Z	元素	N	Na	F	A	δA	$-D_H$	δD_H	$-D_a$	δD_a
2	He	4	1	0	$4.0216 \pm 0.4 \times 10^{-3}$		28.96×10^{-3}	$\pm 1.0 \times 10^{-3}$		
6	C	12	3	0	12.0036 ± 1.2		89.76	± 3.0	2.88×10^{-3}	$\pm 2.4 \times 10^{-3}$
8	O	16	4	0	16.0000 ± 0.0		124.5	± 2.4	8.6	± 1.6
10	Ne	20	5	0	20.00004 ± 2.0		155.2	± 5.0	10.4	± 4.0
18	Ar	36	9	0	35.976 ± 5.4		304	± 11	43.4	± 9.0
18	Ar	40	10	2	39.971 ± 4.0		340	± 10	50.6	± 8.0
24	Cr	52	13	2	51.948 ± 15.6		457	± 23	80	± 21
36	Kr	80	20	4	79.926 ± 16.0		696	± 28	117	± 24
36	Kr	84	21	6	83.928 ± 12.6		726	± 25	117	± 21
50	Sn	112	18	6	111.918 ± 22		953	± 39	143	± 34
50	Sn	116	29	8	115.915 ± 23		987	± 41	147	± 35
50	Sn	120	30	10	119.912 ± 24		1021	± 42	147	± 36
50	Sn	124	31	12	123.909 ± 25		1055	± 43	153	± 37
54	Xe	124	31	8	123.931 ± 25		1030	± 43	157	± 37
54	Xe	128	32	10	127.932 ± 26		1064	± 45	183	± 38
54	Xe	132	33	12	131.930 ± 26		1097	± 46	137	± 39
54	Xe	136	34	14	135.928 ± 27		1130	± 48	141	± 41
80	Hf	136	49	18	196.016 ± 39		1511	± 69	146	± 59
80	Hf	200	50	20	200.016 ± 40		1540	± 70	90	± 60
80	Hf	204	51	22	204.016 ± 41		1571	± 71	92	± 61
82	Pb (Thb)	208	52	22	208.017 ± 41		1602	± 72	94	± 63
90	Th	232	58	26	232.14 ± 15		1665	± 50	96	± 38
90	Th	232	58	26	232.077 ± 14		1728	± 79	-15	± 37

Z (原子序數) N (質子之數) Na (a 質點之數) A (質量數) δA (A 之誤差)
 D_H (對於質子之質量數偏差) δD_H (D_H 之誤差) D_a (對於 a 質點之質量數偏差)
 δD_a (D_a 之誤差)

第 9.9 表

能分裂成爲 α 質點質子及電子。

若用圖解表示 D_H 之值，則得如圖 9.18，自 He 至 Sn 爲止，此曲線爲下降，自此以後，則漸次上昇，即表示迄至 Sn 止之結合能爲增加，自此以後，則漸次減少，且於放射性物質處所示之結合能較小，至 Th, Ur 處，則此結合能究竟爲負爲正，尙難判明，此又爲較 Ur 重之元素不能存在之理由，因縱令存在，亦不需自外部供給能量，即可使 α 質點脫出於元素之外部，仍成爲 Ur 或 Th。

其次，在此曲線中含有 $N+1$ 個 α 質點元素之質量數偏差 $D_+(N+1)$ 與含有 N 個 α 質點元素之質量數偏差 $D_+(N)$ 之差，即

$$\Delta D_+ = D_+(N+1) - D_+(N)$$

爲相當於捕獲一個 α 質點所造成他種元素之結合能，若此值爲負，則表示當結合時，其能向外部放射，即若非自外部加入同量之能，則原有

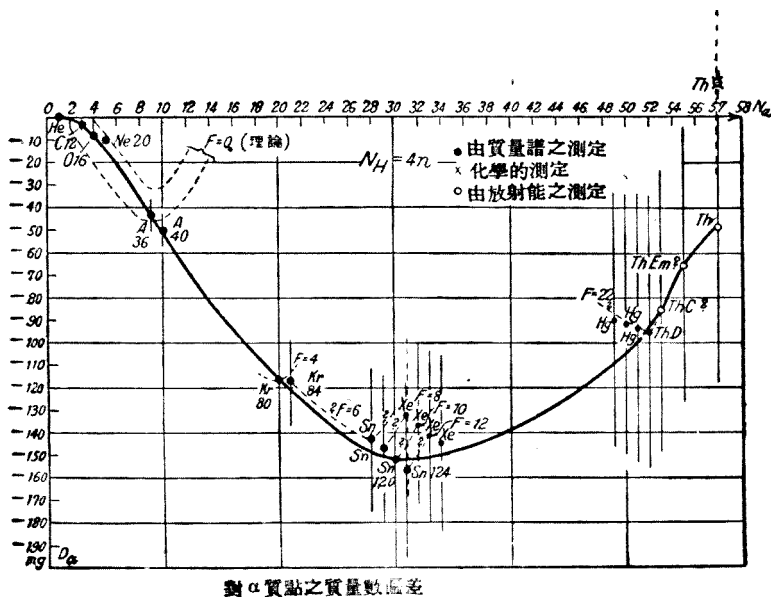


圖 9.18

元素無論如何不能與 α 質點分離，故在此場合之元素為安定，反之，若 ΔD_a 為正，則 α 質點得由結合能而脫出於外部，故其元素可以崩壞，即在此場合之元素，為不安定。

然由圖 9.18，因迄 Sn 止之 ΔD_a 為負，自此以後為正，故知迄 Sn 止之元素為安定，自此以後之元素，則為不安定，且應呈放射性現象，但實則自 Sn 以後，並不呈放射性現象，直至週期表中最後之數元素始有此種現象之出現，關於解釋此種理由之加莫(Gamow)理論，茲特於次節略述其概要。

§ 13 關於原子核模型之加莫理論

核外電子排列及核內電子排列，理應根本不同，因核外電子乃以質量及電荷極大之核為其中心，且受此中心力之統制而排列，但就核內電子而言，並無其他中心之存在（電子本身除外不論）可謂均係有同等程度之質量，而帶同種電氣之質點集合，實則結合此等質點而構成原子核之事實，在原子核外之擴大部分，早已不能有庫倫定律之成立，故非假定同種電氣亦能互相吸引不可，加莫認為此等質點之集合，與由分子力所凝集之液體分子同樣，因聚集液體分子作成液滴時，其內部之分子力互相消失，僅剩有在表面之表面張力，原子核亦可如上述之考察，僅於原子核之表面有表面張力之出現，由此觀之，若以原子核所得電位為自原子核之距離 r 之函數，則其結論約為圖 9.19 所示，此種原子核之模型，名曰點滴原子核 (drop's nucleus)。

加莫求得僅由 α 質點所組成點滴原子核之位能為

$$W = -CN + \frac{(2eN_a)^2}{r_0}$$

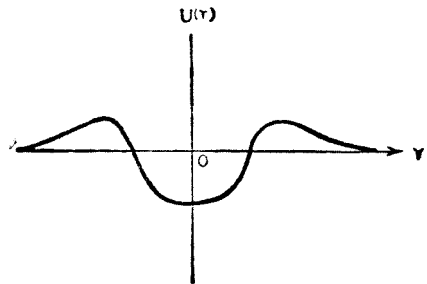


圖 9.19

此處 C 為常數, r_0 為點液原子核之半徑, 且 $r_0 \doteq R_0 \sqrt[3]{N_a}$, $R_0 = 2.2 \times 10^{-13}$ 厘米, 故上式可得如次之表示:

$$W \doteq -C N_a + \frac{(2e)^2}{R_0} N_a^{\frac{5}{2}}$$

上式為由結合所生之能, 故亦為質量數偏差 D_a , 若用曲線表示則成為圖 9 18 中最初所有虛線部分 $F=0$ (理論), 此種曲線之開始雖與阿斯頓之實驗結果, 甚為一致, 其後自 Ar 元素起則漸上昇, 故不甚符合。

此理為何, 因此種計算, 乃假定僅有 α 質點, 而無電子, 若使電子加入則自不能符合, 實則在 $4n$ 型之原子核中, 電子之存在有如圖 9 20 所示。

迄 S 為止尚無自由電子, 自 Ar, Ca 起, 始有二個自由電子, 更至近於 Zn 處, 則有四個電子之存在, 其後漸次增加, 故自 He 至 S 為止, 理論與實驗一致之事實, 可以表示加莫理論之正確性, 自 Ar 及 Ca 以後, 既有二個電子之存在 則此時總位能 W 似有變化, 因 α 質點

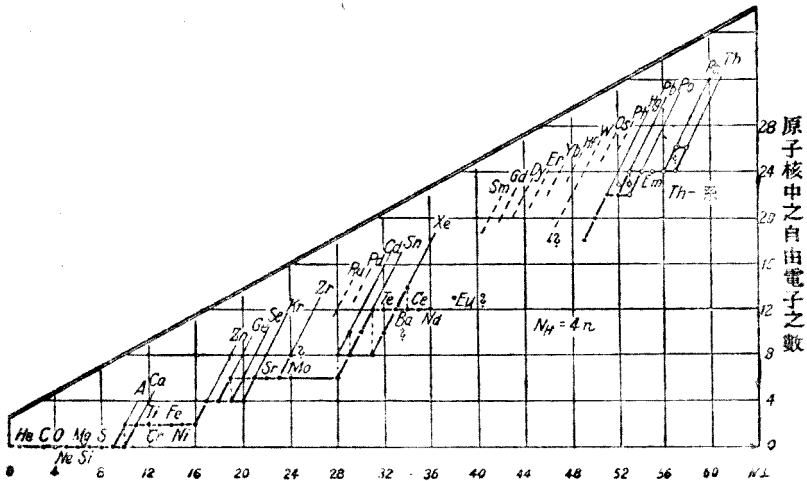


圖 9. 20

與電子之間，既有引力作用，故 W 漸次減少，試用曲線表示相當於 $F=2El$ 場合總位能之 D_n ，則得如圖 9.21 所示。同樣，在有四個電子之場合，則得如圖 9.21 中 $F=4El$ 所示之曲線。

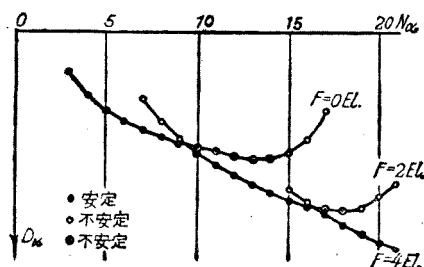


圖 9. 21

在圖 9.21 中

●印為安定的現存的原子核*。

○印為位於曲線之左上部，因較前曲線（即未有此二個電子時）所相當之能為大，故欲脫出此二電子而復原為前曲線之傾向甚大，且因其不安定，故非為現存之原子核。

◎印為位於各曲線之右下部，欲另外增加二個電子，而成為與次曲線對應之傾向甚大，因其不安定故亦非為現存之原子核。

由此觀之，Sn 以後之元素得有安定存在之事實，可以說明如次，即若於 Sn 以後，作一相當於 $F=2n, 2(n+1), \dots$ 之 D 曲線，則得圖 9.22 所示。

例如就曲線 $F=2(n+1)$ 之原子核 A 而論，其蛻變之方法或為失去 α 質點而成為 C，或為失去 β 質點而成為 B，因此等皆為其能比較大之狀態，故其蛻變為不可能，僅有失去 $\alpha+2\beta$ 而移至 D 時，自能之立場而言，似為可能，但由量子力學之計算，得知使一個 α 質點及二個 β 質點同時脫出之或然率甚為微小，可謂絕無，故原子核 A 為安定，且得現存，由此可以說明 Sn 以後之元素大概安定而現存，且不呈放射性現象。

其次若 α 質點之數為 50 以上，則圖 9.22 所示各曲線之形狀，稍有變化，對於各原子核皆得有 α 蛻變或 β 蛻變之可能，因此放射性現

* 原書為元素，但 Gamow: Atomic Nuclei & Radio-activity. 書中為原子核，見同書 p. 20.

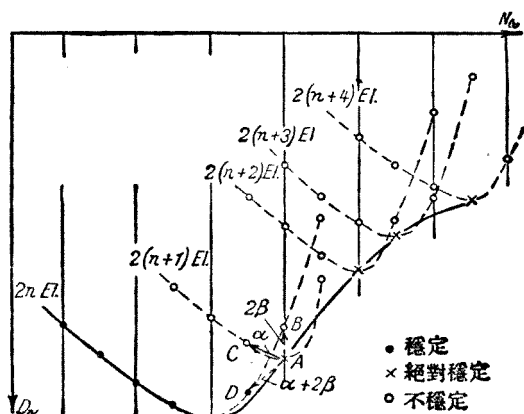


圖 9. 22

象，亦能出現。

加莫理論之大概，略如上述，由此雖能說明各元素之安定性，然無論如何，此種理論，僅能視為指針，其詳確之研究尙有待於今後之努力。

§ 14 中子

1932年波特 (Bothe) 及居禮 (Curie) 等由實驗之結果，發見自釷 (Po) 發出之 α 射線，碰撞鈹 (Be) 時，則自鈹中射出透過度非常大之放射線是為研究原子核之一種新方法，波特及居禮之結論，認定此種放射線為自被 α 射線所刺激之鈹原子核中射出之人工 γ 射線，但查得威克用更精密裝置，而重複實驗之結果，指陳此種透過度極大之放射線，並不與 γ 射線相似，乃為一質子與一電子之緊密結合之物實質點，且名曰中子 (neutron)，此種中子之特性及組成，雖尙有待今後之研究，但赫孫保早已假定此中子為構成原子核之一要素，並且發表自新量子論立場所得關於原子核構造之新理論。

第十章 物質波

§ 1 物質質點之二元的性質

如第六章所述說明光之現象(包含X射線),非由波動說及光量子說之二說不可,即光之干涉繞射等現象,乃由波動說,光電效應康蒲頓效應等乃由光量子說,始得有美滿之說明,自愛因斯坦倡導光量子說以來,統一此種二元的理論之企圖,由各方面努力嘗試之結果,皆未能成功。

在光學中,正欲統一此種二元的理論時,法國青年物理學家得布羅里(de Broglie 1925)曾相反地假定此種二元的現象,對於正在運動之物質質點,亦得成立,在得布羅里發表此種概念以前,誰皆認電子質子等為完全之質點,夢想不到此等質點,竟有波動的性質,但得布羅里藉特殊相對性理論之臂助,得以表示物質質點,亦有波動的性質。

此種概念,由絡勒丁蓋(1926)加以數學的美滿的發展,乃形成今日之波動力學,得布羅里純自理論地主張物質波之存在,最初得有實驗的確證者,為得維松(Davisson)及澤麥(Germer 1927)*,其後,由G. P. Thomson(1928),盧普(E. Rupp 1928)及日本之西川,菊池(1928)等始得實證得布羅里理論之正確。

尚須注意者,此種物質波理論乃為各種實驗事實之先驅而繼續發展第二章所述之X射線之干涉現象,在物質波場合同樣,據洛伊表示理論上亦有此種現象存在之可能,其後復經洛伊夫里德利克里坪三氏之協力,得有實驗的確證。

如此理論指導實驗的事實,進行發展,可以促成物理學之迅速進

* Davisson 及昆斯曼(Kunsn an) 既於 1921 年發表為此實驗先驅之其他實驗報告,但因當時尚無物質波之概念,故未引起注意。

步，倘任實驗盲目發展，使理論追隨其後，以解釋所得之結果，則物理學甚難進步，故實驗與理論，互相印證，互相提攜，實為必要，然欲使理論為實驗之先驅，頗非易事，非有偉大天才，焉能臻此上乘。

§ 2 得布羅里之物質波

得布羅里應用愛因斯坦特殊相對性理論之羅倫茲變換，以建立物質波理論，茲先就羅倫茲變換式，略加敘述。

在圖 10.1 中，設 K 系及 K' 系共為慣性系，K' 系對於 K 系以等速度 v 沿 K 系之 x 軸方向而運動，且以 K 系及 K' 系之時間，各為 t 及 t' ，當時間之原點為 $t=0$ ，若選擇 $t'=0'$ ，則 K 系之原點 O 及 x, y, z 三軸各與 K' 系之原點 O' 及 x', y', z' 三軸一致，此時 K 及 K' 二系中之 (x, y, z, t) 及 (x', y', z', t') 間，有如次之關係，乃由特殊相對性理論所導出，即

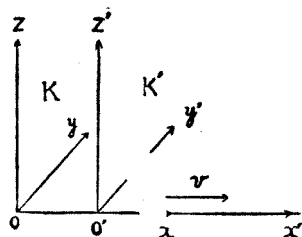


圖 10. 1

$$\left. \begin{aligned} x' &= \frac{x - vt}{\sqrt{1 - \beta^2}} \\ y' &= y \\ z' &= z \\ t' &= \frac{t - \frac{\beta}{c}x}{\sqrt{1 - \beta^2}} \end{aligned} \right\} \quad (10.1)$$

此處 c 為光在真空中之速度， $\beta = \frac{v}{c}$ 。

上式之逆變換，可書之如次*

* (10.2) 又可視為 K 系對於 K' 系作成等速度運動 $-v$ 場合之變換式。

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{x' + vt'}{\sqrt{1-\beta^2}} \\ y &= y' \\ z &= z' \\ t &= \frac{t' + \frac{\beta}{c}x'}{\sqrt{1-\beta^2}} \end{aligned} \right\} \quad (10.2)$$

(10.1) 及 (10.2) 之變換式，名曰羅倫茲變換 (Lorentz transformation)。

今就 K 系中靜止之物質質點而論，若以此種靜止質點之質量 (即靜止質量) 為 m_0 ，則由特殊相對性理論知其能 W 為

$$W = m_0 c^2 \quad (10.3)$$

另一方面，由光量子說知頻率 ν_0 之光量子所有之能 E 為

$$E = h \nu_0 \quad (10.4)$$

得布羅里使此二種能之表示，即 (10.3) 及 (10.4) 合而為一，則物質之質點得附以波動的性質，即將 (10.3) 及 (10.4) 形式的結合，則靜止質量 m_0 之質點以

$$\nu_0 = \frac{m_0 c^2}{h} \quad (10.5)$$

之頻率作成定常的振動。

故若自 K' 系觀測，在 K 系中靜止質量 m_0 之質點，則得以 (10.5) 所示之頻率 ν_0 作成之振動，若用最簡單之數學形式表示，此種概念則成為次之定常振動，

$$\psi_0 = \cos 2\pi\nu_0 t \quad (10.6)$$

同樣若自 K' 系觀測，在 K' 系靜止質量 m_0 (用 K' 觀測之) 之質點，則得與 (10.6) 同樣附以次式所示之定常振動

$$\psi' = \cos 2\pi\nu_0 t' \quad (10.7)$$

若自 K 系觀測，在此 K' 系靜止之質點，因其以等速度 v 沿 x 之正方

向運動，故 (10.7) 之定常振動 ψ' ，自 K' 系視之，則 ψ' 中之 t' 須行 (10.1) 之變換，即

$$\psi = \cos 2\pi \frac{v_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \left(t - \frac{\beta}{c} x \right) \quad (10.8)$$

(因自 K 系中觀測，故將 ψ' 中之 $'$ 取去，而表示之。)

此 (10.8) 式，乃為在 K 系中，以頻率

$$\nu = \frac{v_0}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{v_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \quad (10.9)$$

且沿 x 之正方向，以相速度 (phase velocity)

$$u = \frac{c}{\beta} = \frac{c^2}{v} \quad (10.10)$$

而進行之波動式*，

若將 (10.5) 之 v_0 代入 (10.8) 中，則得

$$\psi = \cos \pi \frac{m_0 c^2}{h \sqrt{1-\beta^2}} \left(t - \frac{\beta}{c} x \right) \quad (10.11)$$

頻率 ν 為

$$\nu = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{c^2}{h} = \frac{m c^2}{h} \quad (10.12)$$

應用特殊相對性理論中 $m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$ 之關係)

故對於觀測者，在靜止之質點 (靜止質量 m_0)，則附以 (10.6) 所示之定常振動，在以等速度 v 運動之質點 (靜止質量 m_0) 則附以 (10.11) 所示之波，且此種波有 (10.12) 所示之頻率 ν ，以 (10.10) 所示之相速度 u ，沿質點之運動方向而傳播，如此得布羅里對於運動

* 沿 x 之正方向以頻率 ν ，相速度 u 而進行之波，可表示如次 (請參照普通物理學)

$$\psi = \cos 2\pi \nu \left(t - \frac{x}{u} \right)$$

之物質質點附以頻率 $\nu = \frac{mc^2}{h}$ ，相速度 $u = \frac{c^2}{v}$ 之波 ψ 名曰物質波，得布羅里波或曰 ψ 波。

§ 3 波羣之羣速度

在說明由得布羅里所導入物質波之性質以前，試先就在色散介質* (dispersive medium) 中所謂波羣之羣速度加以敘述，此種羣速度之概念，乃由累利 (Rayleigh) 所倡導，藉此羣速度之助力，始得闡明質點之速度 v 與其物質波互相速度 u 之關係。

沿 x 軸方向進行而頻率為 ν 之單色平面波，在折射率為 $n(\nu)$ 之介質中，得有如次之表示。

$$a \cos 2\pi\nu \left[t - \frac{n}{c}x \right]$$

此處 n 為折射率， c 為在 $n=1$ 之介質中波之速度， a 為波之振幅。*

其次試就頻率在非常狹小範圍，即 $\nu - \delta\nu$ 及 $\nu + \delta\nu$ 之間，且皆沿 x 軸方向進行之羣波而論，此種多數之一羣波，名曰波羣，屬於此波羣之一任意波，可表示如次：

$$a(\nu + \varepsilon) d\varepsilon \cos 2\pi(\nu + \varepsilon) \left[t - n(\nu + \varepsilon) \frac{x}{c} + b(\varepsilon) \right] \quad |\varepsilon| \leq \delta\nu$$

此處括弧 [] 表示普通之意義，括弧 () 表示函數之意義，即 $a(\nu + \varepsilon)$ 表示振幅 a 為 $(\nu + \varepsilon)$ 之函數， $b(\varepsilon)$ 為相之常數。

今設此種波羣之一切相，在某時刻於某點為一致，則在此一致點中之合成振幅甚大，但因其介質為色散介質，故此種狀態不能維持長久，即波羣中每一波之相速度，僅有極微之差異，故各波因其進行隨而逐漸退縮，因此雖在最初之點，各相為一致，經過相當時期後，又

* 所謂色散介質，乃其折射率 n ，因進行其中之波之頻率而異其值，即為 $n = n(\nu)$ 所表示之介質。

· 因 $n = \frac{c}{v}$ 故將此關係代入前頁末註解之式中，即得上式。

或爲不一致之狀態，故各相一致之點，在每瞬間中之空間位置，皆不相同，且以某種速度（與相速度不同）而運動於介質之中。

此種事實可表示如次，即取波羣中之任意二波爲例，若其頻率各爲 $\nu + \varepsilon_1$, $\nu + \varepsilon_2$ ，則此二波得有次式之表示。

$$a(\nu + \varepsilon_1)d\varepsilon_1 \cos 2\pi \left[\nu + \varepsilon_1 \right] \left[t - n(\nu + \varepsilon_1) \frac{x}{c} + b(\varepsilon_1) \right] \quad (10.13)$$

$$a(\nu + \varepsilon_2)d\varepsilon_2 \cos 2\pi \left[\nu + \varepsilon_2 \right] \left[t - n(\nu + \varepsilon_2) \frac{x}{c} + b(\varepsilon_2) \right] \quad (10.14)$$

此二波在某時刻 t 及空間中之某點 x (y, z 暫不置論) 之場合，設各相皆爲一致，則時間自 t 變成 $t + dt$ 時，空間自 x 點移至 $x + dx$ 點後，由 (10.13) 所示之波相，與在 t, x 場合比較，僅有如次之差異：

$$2\pi \left[\nu + \varepsilon_1 \right] \left[dt - n(\nu + \varepsilon_1) \frac{dx}{c} \right]$$

因 ε_1 爲非常微小，若將 $n(\nu + \varepsilon_1)$ 依泰羅(Taylor) 級數展開，而略去 ε_1 平方以上之項，則得

$$n(\nu + \varepsilon_1) = n(\nu) + \frac{dn}{d\nu} \varepsilon_1$$

將此代入上式，則得相之變化爲

$$2\pi \left[(\nu + \varepsilon_1) dt - (\nu + \varepsilon_1) n(\nu) \frac{dx}{c} - \nu \varepsilon_1 \frac{dn}{d\nu} \frac{dx}{c} \right]$$

同樣就 (10.14) 所示之波而言，在 $t + dt, x + dx$, 及 x, t 二場合中，二相之差爲

$$2\pi \left[(\nu + \varepsilon_2) dt - (\nu + \varepsilon_2) n(\nu) \frac{dx}{c} - \nu \varepsilon_2 \frac{dn}{d\nu} \frac{dx}{c} \right]$$

故若使二波之相在 x, t 場合爲一致，則在 $x + dx, t + dt$ 場合中二相之差爲

$$2\pi \left[\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \right] \left[dt - \frac{n(\nu)}{c} dx - \nu \frac{dn}{d\nu} \frac{dx}{c} \right]$$

若使二波之相在 $x+dx, t+dt$ 場合亦爲一致，則 dt 及 dx 之間非有次之關係不可，

$$2\pi\left[\varepsilon_2 - \varepsilon_1\right]\left[dt - \frac{n(v)}{c}dx - v \frac{dn}{dv} \frac{dx}{c}\right] = 0$$

即

$$dt = \left[n(v) + v \frac{dn}{dv}\right] \frac{dx}{c} \quad (10.15)$$

今以 $v_g = \frac{dx}{dt}$ 爲速度 v_g 之定義，則自 (10.15) 得

$$\begin{aligned} \frac{1}{v_g} &= \left(\frac{dx}{dt}\right)^{-1} = \frac{1}{c} \left(n(v) + v \frac{dn}{dv}\right) \\ &= \frac{1}{c} \frac{d[nv]}{dv} \end{aligned} \quad (10.16)$$

此種事實表示，波羣之各相爲一致之點，以 (10.16) 所示之速度 v_g ，沿 x 軸之方向進行，此種速度 v_g 名曰波羣之羣速度。

§ 4 物質波之折射率及波長

§ 2 所述之 ψ 波以相速度 u 而傳播於 K 系中，在此場合亦與光之場合同樣，可以考察在 K 系中所謂 ψ 波之折射率，若用

$$n = \frac{c}{u} \quad (10.17)$$

以定義之，則由 (10.10) 之關係得

$$n = \beta \quad (10.18)$$

將上式代入 (10.9)，則得次之關係

$$n = \sqrt{1 - \frac{v_0^2}{v^2}} \quad (10.19)$$

(10.19) 可以表示對於附與物質質點之 ψ 波之相異 v ，在真空中得有相異之折射率，且可以此定義與光之色散相當之 ψ 波之色散。

結合此 ψ 波之折射率概念，及前節波羣之羣速度之考察時，則極易明瞭，質點與物質波之關係將 (10.19) 換書之，則得

$$nv = \sqrt{v^2 - v_0^2}$$

對 v 而微分之，則爲

$$\frac{d(nv)}{dv} = \frac{v}{\sqrt{v^2 - v_0^2}} = \frac{1}{n}$$

故將此代入 (10.16)，則得

$$\frac{1}{v_g} = \frac{1}{c} \frac{d(nv)}{dv} = \frac{1}{cn}$$

由 (10.18) 得

$$v_g = cn = \beta c$$

但因 $\beta = \frac{v}{c}$ ，故有次之關係

$$v_g = v \quad (10.20)$$

由此關係，可以導出一極重要之結論，且能使質點與物質波之關係更加明瞭，即

若使波羣附隨於一個物質點時，則此波羣之羣速度 v_g 等於此質點之速度 v 。

次就物質波之波長而論，今設質點之靜止質量爲 m_0 ，則其能 W_0 爲

$$W_0 = m_0 c^2$$

因以速度 v 而運動之質點之質量爲 $\frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$ ，故此質點之能 W 及動量 p 各爲

$$W = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{W_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad (10.21)$$

$$p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad (10.22)$$

若 $|\mathbf{p}| = p$ ，及 $|\mathbf{v}| = v$ ，則

$$p = \frac{W}{c^2} v \quad (10.23)$$

且如 § 2 所述, 頻率與能之間, 有次之關係

$$\left. \begin{aligned} W_0 &= hv_0 \\ W &= hv \end{aligned} \right\}$$

故將此關係代入 (10.23) 且由 (10.10) 將 $u = \frac{c^2}{v}$ 代入, 則得 $p = hv \frac{v}{c^2} = \frac{hv}{u}$, 更將此式代入 (10.17), 則得

$$p = \frac{hv}{u} = \frac{hv}{c} n \quad (10.24)$$

今以

$$\lambda = \frac{u}{v} \quad (10.25)$$

定義物質波之波長, 則由 (10.24) 得

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (10.26)$$

此由 (10.22), 則為

$$\lambda = \frac{h\sqrt{1-\beta^2}}{m_0 v} = \frac{h}{m_0 v} \quad (10.27)$$

此為以等速度 v 而運動之質點之物質波波長, 今若使 v 遠較 c 為小, 則 β 與 1 相比, 可以略去不計, 故得

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v} \quad (10.28)$$

綜合上述關於得布羅里之物質波之結果如次, 以等速度 v 而運動之靜止質量 m_0 之質點為

$$\psi = \cos 2\pi v \left(t - \frac{\beta}{c} x \right)$$

$$\text{此處 } v = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{c^2}{h} = \frac{mc^2}{h}$$

ψ 波之波長附隨於此種質點, 且此種波羣之羣速度 v_g 等於質點之速度 v , 又 ψ 波之波長 λ 為 $\lambda = \frac{h\sqrt{1-\beta^2}}{m_0 v}$, 若 v 遠較 c 為小時, 則 $\lambda = \frac{h}{m_0 v}$.

§ 5 電子之繞射現象

得布羅里之物質波，可應用電子而得有實驗的證明，試先探究附隨於電子之物質波波長大小為如何之程度，由靜電單位所表示電位差 V 之電場，使電之加速進行時，對電子所作之功為 eV ，若以此為一切電子之動能，則次之關係成立，即

$$eV = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right) \quad (10.29)$$

右邊為有靜止質量 m_0 之電子以速度 v 運動時，由特殊相對性理論所得之動能，由此式易得

$$\frac{\sqrt{1-\beta^2}}{\beta c} = \frac{1}{\sqrt{2 \frac{eV}{m_0} + \frac{e^2 V^2}{m_0^2 c^2}}}$$

將此代入 (10.27)，則得

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eV \left(1 + \frac{eV}{2m_0 c^2} \right)}} \quad (10.30)$$

此為以作用於電子之電位差 V ，表示附隨於電子之物質波波長 λ ，通常因 $\frac{eV}{m_0 c^2}$ 與 1 比較為非常小，故可略去其平方以下之各項 (10.30)，成為

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eV}} \left(1 - \frac{1}{4} \frac{eV}{m_0 c^2} \right) \quad (10.31)$$

今若以伏特* 表示電位差 V (但此兩場合所用之記號 V 相同)，則 (10.31) 成為

$$\lambda = h \sqrt{\frac{150}{m_0 eV}} \left(1 - \frac{eV}{1200 m_0 c^2} \right) \quad (10.32)$$

* 因電位差之 1 靜電單位 = 300 伏特，故於 V 處代以 $\frac{V}{300}$ 即得。

表 10.1 爲由此式所計算之波長。

仟 伏 特	λ (Å 單位)	仟 伏 特	λ (Å 單位)
0.001	12.210	30	0.06951
0.10	1.2210	40	0.05991
1	0.3861	50	0.05333
10	0.12155	100	0.03691
20	0.08553		

第 10.1 表

由此觀之，可知得布羅里之物質波波長之大小，約與短波長之 X 射線相等。故測定電子之物質波波長之方法，可與測定 X 射線波長之方法同樣。

此種得布羅里物質波存在之實驗的證明，一度爲得維松及澤麥所施行，其後，在世界各地經多數學者，用不同方法，競相實驗，僅在數年後之今日，卽有驚人之發展，且猶含蓄多數值得討論之問題，茲將其主要實驗依其年代，順次揭示於後：

(1) 得維松及澤麥(1927) 利用 X 射線中洛伊之方法，最初表示電子之繞射現象。

(2) G. P. 湯姆孫及利德 (Reid) (1927) 利用 X 射線中之得拜·舍累爾之方法而施行實驗。

(3) 得維松及澤麥(1928) 利用布拉格方法。

(4) 菊池(1928) 利用洛伊方法，攝得美滿之照片。

(5) 盧普(1928) 利用人工製成之平面格子而實驗。

以上僅揭示其主要之實驗，對於此等方法，均經多數學者，加以精密之實驗，或尙在繼續進行中，以下略述此等實驗之大略。

§ 6 得維松及澤麥之實驗(洛伊之方法)

圖 10.2 表示得維松及澤麥之實驗方法，自 P 將電子送出，且垂直撞擊 Ni 之單一立方結晶之 (1, 1, 1) 面，由 Ni 之結晶所繞射之電

子，使射入電子收集器 E 中，且由通於 E 內之電流，以測定收集於 E 中之電子數，支持 Ni 之結晶之軸 D，可以有如箭頭所示之迴轉方向，故電子收集器 E 亦得轉動如箭頭所示之範圍。

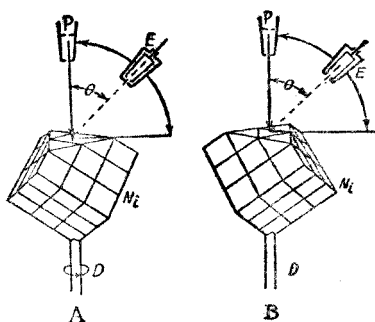


圖 10. 2

先將結晶置於如圖 10. 2 所示之位置 A，使 E 移動而變化 θ 之值，以作一組之測定，次將結晶旋轉至如同圖所示之位置 B，亦使 E 移動而變化 θ 之值，以作他組之測定，如此，若就結晶之各種位置重複施行之測定，其結果與固定結晶而移動 E 之各種位置所得之測定相同，故電子之急流垂直射入 Ni 之單一結晶之 (1, 1, 1) 面時，

可以自各種方向測定由 Ni 之結晶所繞射之電子數。

今欲用極坐標表示置結晶於圖 10. 2 之 A 而變化 θ 值所得之實驗結果，則得如圖 10. 3 所示，此處之 r 為使 E 置於 θ 之方向時，通入 E 內之電流強度。

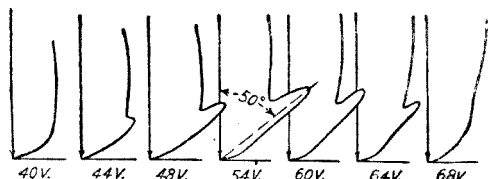


圖 10. 3

在圖 10. 3 中，自左至右表示其能為 40 伏特，44 伏特，48 伏特……之電子，由 A 位置之 Ni 結晶面所繞射之結果，每一曲線皆有一突峯，且於 54 伏特處之突峯尤為顯著。

圖 10. 4 為以 54 伏特之電子撞擊結晶，將 E 固定於 $\theta = 50^\circ$ 之位置，使結晶轉動，而就各種方向角所測定通於 E 內之電流強度。縱軸

爲通於 E 內電流之強度，橫軸表示方向角，橫軸上之 A B，表示圖 10.2 之位置 A 及 B，由圖 10.2 可知每一轉動，則與 A B 同樣之位置各有三次出現，故圖 10.4，恰爲一次轉動，而就各方向角所測定之值。

在此圖 10.4 中，於位置 A 有大突峯，而位置 B 僅有小突峯，此種

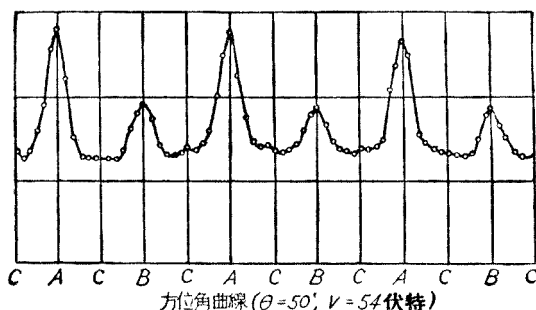


圖 10.4

大突峯相當於圖 10.3 之突峯，其小突峯相當於以 65 伏特之電子急流撞擊結晶面時，且以 $\theta = 44^\circ$ 之位置呈現相當於圖 10.3 之突峯，如此達維松及澤麥用各種方向角，使 E 位於各種方向，而施行此種實驗之測定。

此種達維松及澤麥之實驗，乃以電子之急流垂直撞擊結晶面，而研究其繞射現象，但由電子結晶所得之繞射現象，乃如布拉格對於洛伊斑點之解釋，應視爲由結晶體內原子之排列面所繞射，然布拉格以討論洛伊斑點之同樣方法而考察，則達維松及澤麥之實驗結果，並不能與得布羅里之理論一致，倘對於物質波考慮所謂結晶體之折射率之概念，則此種實驗結果，可得圓滿之解釋。

圖 10.5 表示由結晶體內原子之排列面所繞射之狀態，圖中○爲原子，點線爲現所考察之原子面羣，電子羣如箭道所示垂直入射結晶面時，試研究由此原子面羣所繞射之狀態，今若以對於結晶體之物質

波之折射率爲 μ ，在結晶體內外之物質波波長各爲 λ' 及 λ ，則 $\mu = \frac{\lambda}{\lambda'}$ 。

今以欲考察之原子面之法線及電子波之入射線所成之角爲 θ ，原子面間相互之距離爲 d ，而結晶面之原子間之距離爲 D ，則 $d = D \sin \theta$ 。若以物質波爲由此原子面可得滿足布拉格之關係式且能反射，則次之關係應當成立，

$$n\lambda' = 2d \cos \theta = 2D \cos \theta \sin \theta = D \sin 2\theta \quad (10.33)$$

在此結晶體內所反射之物質波出現於與結晶面之法線成 θ 角之方向，且滿足 $\mu = \frac{\sin \theta'}{\sin 2\theta}$ 之關係，故得

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{\sin \theta'}{\sin 2\theta}$$

將此 λ' 代入 (10.33)，則得

$$n\lambda = D \sin \theta' \quad (10.34)$$

故此得維松及澤麥實驗爲測定 θ' 之值，且由此以測定 λ 之值，如此測定之結果，爲表 10.2 所示。

此表之第七行爲基於柏特 (Bethe) 所解釋結晶體之折射率，依據柏特之理論，在結晶體內電子波波長之變化，乃依結晶體內原子之靜電場而定，若設由此靜電場之電位爲 E 伏特，入射電子之動能爲 V 伏特，則結晶體之折射率 μ 爲

$$\mu = \sqrt{1 + \frac{E}{V}} \quad (10.35)$$

此 E 名曰格子電位，表 10.2 之最末行之值爲自 μ 及 V 計算而得，對於 Ni 之格子電位，得有略爲一定之值，可以爲柏特理論之極有力之

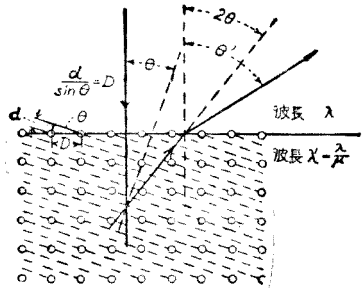


圖 10.5

觀 測 值				理 論 的 結 果				
電子之能 (伏特)	方向角	次 數	繞 射 角 (度)	真空中之 波長(\AA)	結晶中之 波長(\AA)	折 射 率 $\mu = \frac{\lambda}{\lambda'}$	格子電位之平均值 (伏特)	
							舊	新
54	(111)	1	50	1.670	1.494	1.118	-18	+13
65	(100)	1	44	1.520	1.353	1.123	-21	+16.5
106	(111)	1	28	1.190	1.128	1.048	-39	+11.5
126	(100)	1	28	1.093	1.040	1.047	-44.5	+11
143	(110)	1	56	1.024	1.044	0.979	-43	-7
160	(100)	2	60	0.968	0.923	1.045	-26	+14
170	(110)	1	46	0.940	0.871	1.075	-34	+26
174	(111)	1	22	0.928	0.893	1.038	-56.5	+13
179	(110)	1	44.5	0.915	0.871	1.050	-43	+17
181	(111)	2	55	0.910	0.877	1.036	-37	+13
188	(110)	1	43	0.894	0.871	1.024	-52	+8
190	(100)	1	20	0.889	0.833	1.060	-53	+23
230	(100)	2	46	0.807	0.788	1.023	-56	+10
248	(111)	2	44	0.778	0.748	1.036	-54	+19
248	(110)	1	34	0.778	0.734	1.057	-52	+28
258	(111)	1	20	0.763	0.739	1.032	-71	+15
292	(100)	1	30	0.717	0.695	1.028	-70	+15
310	(100)	3	70	0.696	0.676	1.028	-21	+16
312	(100)	2	37	0.693	0.676	1.023	-72	+14
343	(111)	2	34	0.662	0.645	1.022	-76	+15
					0.676	0.971	-58	-21
347	(111)	3	62	0.658	0.615	1.068	-21	+48
					0.643	1.019	-40	+14
370	(100)	3	57	0.637	0.615	1.035	-44	+25

第 10. 2 表

平均 +14.8

根據*。

* 本節所謂折射率，乃指電子之物質波在物質內外有相異之波長，此與在 §4 所述對於物質波相異之波長，其空間有相異之折射率，幸勿互相混淆。§4 中表示真空之空間，對於物質波為色散介質。

§ 7 G. P. 湯姆孫及利德之實驗(得拜·舍累爾之方法)

G. P. 湯姆孫及利德用圖 10. 6 之裝置，攝取以高速度電子(亦即短波長之電子) 撞擊賽璐珞(CELLULOID)，鋁箔，金箔及白金箔所繞射

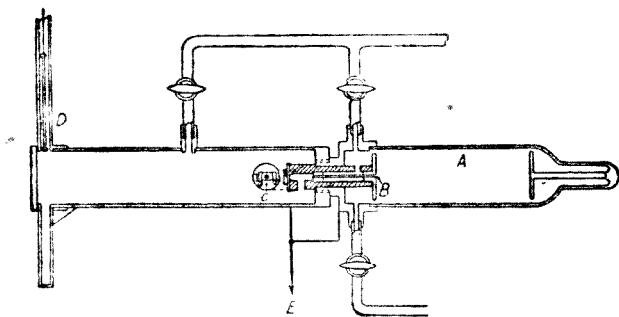
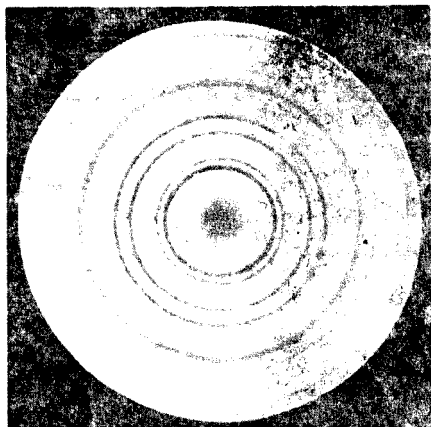


圖 10. 6

之狀態之照片，圖 10. 6 之 A 為放電管，管內加速之電子通過細隙 B，撞擊某種箔於 C 處而使之繞射，再由 D 將此照片攝出(圖中若將 D 放下，則可使繞射電子映入之照相乾板中)。圖 10. 7 為由此種裝置而用金箔所得之照片。

(此照片為愛生胡特(Eisenhut)及考蒲(Kaupp)所攝，G. P. 湯姆孫等最初所攝之照片，尚不及此片之明晰。)

試觀圖 10. 7，可知電子所繞射之環與第二章所示由得拜·舍累爾之方法所得 X



由金箔所得電子之繞射環

圖 10. 7

射線之繞射環相同，故電子之波動性質，亦有明確之認識。

其次，試述得布羅里之理論，亦得定量的滿足之事實，置一某種箔於 O 處，自 PO 之方向射入之電子，乃因此而繞射，且於 AB 之照相乾板上作成如圖 10.7 所示之環，與 X 射線場合之得拜·舍累爾之

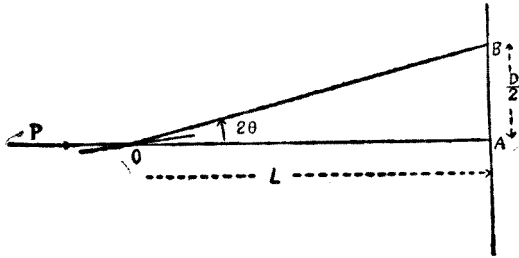


圖 10. 8

理論同樣，在構成此箔之微結晶面上，由布拉格之關係式

$$2d \sin \theta = n \lambda^*$$

〔(10.33) 式中之 θ 角，與上式之 θ 角成爲餘角之關係〕使電子繞射，若以自箔至乾板之距離爲 L ，乾板上環之直徑爲 D ，則得

$$\frac{D}{2} = L \tan 2\theta$$

因在實驗中， θ 爲極微小故上之一式，可書之如次：

$$2d \theta = n \lambda$$

$$\frac{D}{2} = L \times 2\theta$$

由此二式消除 θ ，則得

$$\frac{D}{\lambda} = \frac{2nL}{d}$$

因 $\frac{L}{d}$ 爲與 λ 無關之常數，若 n 決定時，則波長爲一定之物質波強烈

* 在 G. P. 湯姆孫之實驗中，因係使用高速度之電子，故在表示對於物質波之折射率之(10.35)，即 $\mu = \sqrt{1 + \frac{E}{V}}$ 因 V 遠較 E 爲大，故令 $\mu = 1$ ， $\lambda' = \lambda$ 亦無不可。

顯現於同一圓周上，若將 (10.32) 中 λ 之值代入，則得

$$\frac{D}{h\sqrt{\frac{150}{m_0 eV} \left(1 - \frac{eV}{1,200m_0 c^2}\right)}} = \frac{2nL}{d}$$

亦即

$$D\sqrt{V} \left(1 + \frac{eV}{1,200m_0 c^2}\right) = \text{一定} \quad (10.36)$$

在此實驗中，若 (10.36) 可以滿足，則得布羅里之物質波理論，亦得定量的實驗的證明。

G. P. 湯姆孫之實驗結果，如表 10.3 所示，可以滿足 (10.36) 之條件，故物質波之存在，實無疑慮之餘地。

	V (伏特)	D (厘米)	$D\sqrt{V} \left(1 + \frac{eV}{1200m_0 c^2}\right)$
鋁	6400	1.47	384
	5760	1.62	398
	4500	1.78	388
	3450	2.00	378
金	8000	1.50	371
	5100	1.58	281
	4400	1.75	376
	3370	2.00	374
白金	4500	1.85	402
	4000	1.96	400
	3450	2.23	421
	2550	2.46	398

第 10.3 表

且湯姆孫及利德由電場及磁場之作用，而測定其偏轉度，可以確證此種繞射現象，實由電子所致，並非受其他電磁波之影響。

§ 8 菊池之實驗(洛伊之方法)

G. P. 湯姆孫之實驗，因由得拜·舍累爾之方法，用微小結晶爲考察之對象，其應用之範圍極廣，裝置亦極簡單，甚稱便利，若能用單一立方結晶以攝得如X射線之洛伊斑點，則對於物質波之性質更有深刻之認識，亦爲必要，但因電子易爲他物所吸收，故非用極薄之單一結晶，無法攝得此種斑點，最能適應此目的者，爲雲母之薄片，菊池氏用極薄之雲母，由圖 10.9 之裝置攝得非常美滿之照片。

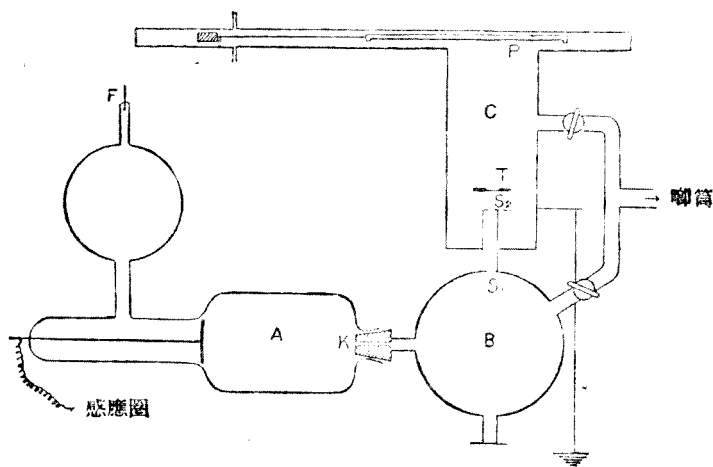
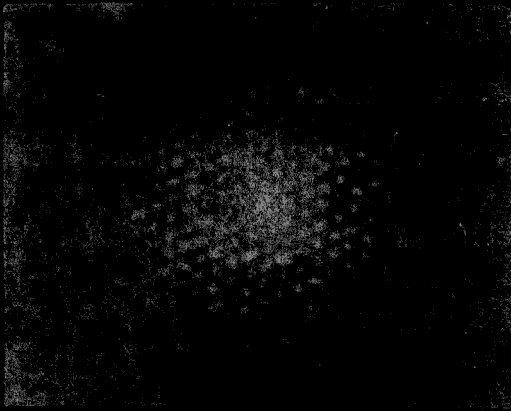


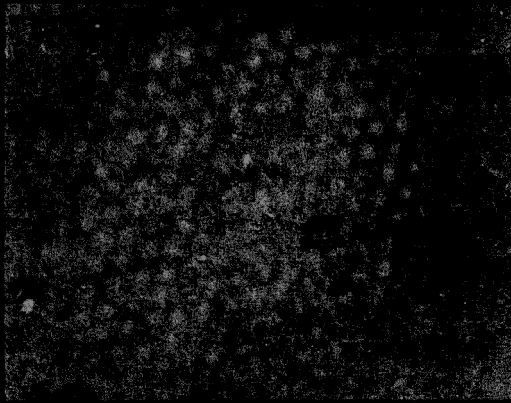
圖 10.9

圖中A爲放電管(F爲陽極)，其中所生之陰極射線(即電子之急流)通過細隙K，而入於圓筒形之B管內，因B管置於均勻磁場之中，由於適當調劑此磁場之強度，可使通過K而進入B之電子，有適當之偏轉度，恰能通過細隙 S_1 , S_2 (即B管成爲磁譜儀)，將雲母薄片置於T處，則通過 S_1 , S_2 而進入C管中之電子羣，因雲母而繞射於T處，並由P處之照相乾板，攝得此種洛伊斑點。

圖 10.10 及圖 10.11 爲菊池氏用此種裝置所攝之照片，圖 10.10 爲用不能表示光之干涉色程度之極薄雲母片所繞射之斑點，圖 10.11 爲用較前者稍厚能表示光之干涉色程度之雲母所得，由此觀之，因所



$\lambda = 0.047 \text{ \AA}$
圖 10. 10



$\lambda = 0.067 \text{ \AA}$
圖 10. 11

用雲母片之厚薄不同，則所得之斑點差異甚大。

據菊池氏之解釋，圖 10. 10 之斑點乃由雲母之平面格子而得，即所用之雲母片極薄，可視為大約 100 層之平面格子所疊成，電子垂直入射此種雲母而繞射之場合，不能視為立方格子，此種平面格子之洛伊斑點，為在 X 射線中不易得之現象，但林尼克 (Linnik) 倣效此種實驗，對於 X 射線，亦可由此種平面格子作成洛伊之斑點。

圖 10.11 係用稍厚之雲母片，故可視為立方格子，因此亦得顯視與由 X 射線之立方格子同樣之斑點。

§ 9 得維松及澤麥之實驗(布拉格之方法)

在 § 6 中，電子乃以垂直撞擊於結晶面，然若以某種角度入射時，亦可得與布拉格方法同樣之實驗，如圖 10.12 所示，電子自對於結晶面成 θ_1 角之方向入射，而將電子收集器 E 置於與結晶面成 θ_2 角之方向，並測定通入 E 中之電流，且與前同樣用 Ni 之單一結晶，則 θ_2 自 0 至 90° 止之變化所測定之結果，為圖 10.13 所示。

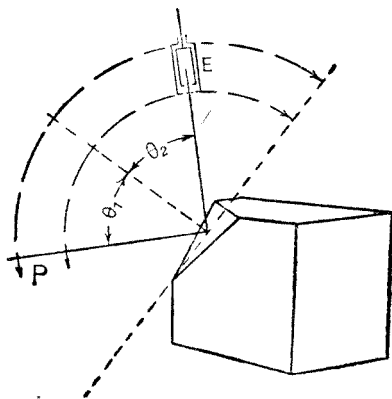


圖 10.12

圖 10.13 所示，對於所使用電子之能及入射角 θ_1 各為

(a) 133 伏特， $\theta_1 = 10^\circ$ ，(b) 353 伏特， $\theta_1 = 20^\circ$ ，(c) 83 伏特， $\theta_1 = 35^\circ$ ，圖 10.13 之各場合皆於 $\theta_2 = \theta_1$ 之方向有突峯之出視，此與 X 射線之場合同樣，表示電子可由結晶面而成正反射。

次於 Ni 之單一結晶之 (1, 1, 1) 面中入射角為 10° ，E 亦保持於

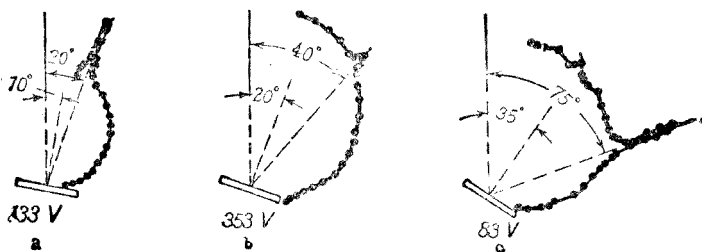


圖 10.13

10° 之方向,使各種速度之電子入射場合之結果,爲圖 10.14 所示。

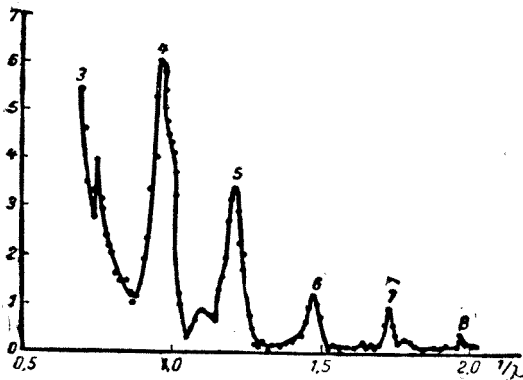


圖 10.14

此圖之橫軸爲 $\frac{1}{\lambda}$, 縱軸爲由通入電子收集器 E 之電流強度所表示, 對於 $2d \sin \theta = n\lambda$ 之各種峯頂之 n 值, 因此種得維松及澤麥之實驗, 亦使用低速度之電子, 故如 § 7 所述, 非考慮其折射率不可, 由此方法可與 X 射線之場合同樣, 研究結晶體之構造。

§ 10 盧普之實驗

盧普用人工的繞射格子, 以圖 10.15 所示之角度, 使爲電子所撞擊, 其繞射條紋可以攝成照片, 圖 10.15 之 θ 爲入射電子對於繞射格



圖 10.15

子之傾角 (通常爲入射角之餘角), R 表示反射電子, B 表示繞射電子, 用此裝置所攝之照片爲圖 10.16。

在此照片中之 (a) (b) 二場合, 粗線之外, 各有兩條細線, 此粗

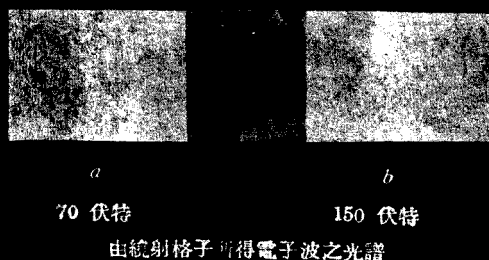


圖 10. 16

線爲反射電子所致，兩條細線爲第一次及第二次之繞射條紋，自不待言。以上自 § 6 至本節止，爲羅列關於附於電子之物質波之種種實驗，由此等實驗之結果，不但物質波之存在，毫無疑義，並且可知自得布羅里之理論所計算電子之物質波波長，確與實驗之結果，甚爲符合，此即表示物質亦與光同樣，含有二元的性質。

§ 11 關於物質波之考察

由以上諸實驗，關於得布羅里物質波之存在，雖無疑義，但試欲考察此物質波之本體爲如何，則尚有問題。

得布羅里最初之概念，將物質質點僅視爲能之倉庫而存在，其質點之運動，乃由附隨於此質點之物質波所嚮導，因此，並未將能賦與所想像之物質波中，故此種波動概念，僅於物質質點表示干涉繞射等波動現象時，完成其解釋之任務*，由此觀之，質點與物質波完全各不相同，兩者由某種定律之結合，而得美滿之結合。

在其後之研究中，得布羅里捨棄最初之概念，將能賦與物質波，且以物質波之特異點爲質點，若以能賦與物質波上，則非於波之振幅內完成其解釋之任務不可，故得布羅里假定空間中滿佈正在擴展之物質波時，則在空間中之某點，其振幅爲無限大，在他點，則殆近於

* 如此想像之物質波，在光之場合，完成相之任務，故名曰相波 (phase wave)。

零，故物質波以相速度 u 而傳播，且物質波之特異點以 $v_g = \frac{c^2}{u}$ 之速度而運動。

絡勒丁蓋提出與得布羅里理論相似之概念，氏考察正在擴展於空間中之正弦波波羣，如 § 3 所述，波羣之振幅在其波中之某狹小範圍（近於中央）為極大（但與得布羅里之概念不同，僅為有限大），且振幅以此極大為中心，而急驟減少。

故考察有賦與能之波羣時，由于干涉之結果，知此能在其振幅為極大之某狹小範圍，成為堆積，絡勒丁蓋認定物質波有如此之表示，且於能之堆積外出現質點，因此，羣速度 $v_g = \frac{c^2}{u}$ (u 為相速度) 等於質點之速度，此說雖能合理的解釋物質波，然若將此概念，用數學的表示，則經過相當時期後，此種能之堆積，漸次消滅，故其結論仍不可靠。

得布羅里之第二概念及絡勒丁蓋之概念之差別，僅在能所存在之位置，是否集中於一點，或限制於狹小而有限之範圍，在簡單之場合，可用數學形式表示絡勒丁蓋之概念，但欲用數學形式以表示得布羅里之概念，至為困難。

以上關於物質波之三說，皆各有長處及缺點，現今學者對此等學說，尙多未表贊同。

然則物質波之本體究為如何？

上述三說，皆認物質波為傳播於空間中之波*，但波恩 (Born) 主張物質波並非如此，而為表示物質質點存在之或然率，關於波恩之理論，將於次章述及

* 在一個質點之場合，物質波可就吾人所任之空間而論，但在二個以上之質點之場合，則須考慮哥爾坐標空間，而視為在此空間內之波。本書僅論及一個電子之場合，故僅指普通之空間。

第十一章 新量子論

§ 1 序論

蒲郎克新創造之量子論，以 1925 爲劃時代的轉機，在此以前名曰舊量子論，在此以後名曰新量子論，本書自第五章至第九章所述者，以舊量子論爲基礎，略窺量子論之一斑。

1925 年法之得布羅里及德之赫孫保，各自獨立以相異之概念爲基礎，而建立新量子論，得布羅里之概念爲前章所述之物質波，其美滿之數學形式，乃爲緒勒丁蓋所創造之勞績，得布羅里之新量子論因與普通物理學中之波動理論，有密切之關係，故名曰波動力學，下述之赫孫保之概念，乃由波恩佐爾丹加以數學的發展，他方狄拉克 (Dirac) 用不同之方法，亦得有此種概念之數學的發展，此種赫孫保之新量子論，名曰量子力學。

其後不久，緒勒丁蓋曾指陳以此二種相異概念爲基礎所發展之波動力學及量子力學，並不互相矛盾，且在數學上爲同值 (equivalent)，自此以後，兩者互相扶助，互相印證，不出數年遂得異常之發達，時至今日，新量子論之第一段之發展，可發登峯造極矣。

若將新量子論及其所使用之數學表示，可得如次：

波 動 力 學

得布羅里 → 緒勒丁蓋 (偏微分方程式)
(基本概念) (數學的發展)

量 子 力 學

赫孫保 → 波恩佐爾丹 (行列代數)
(基本概念) (數學的發展)
 → 狄拉克 (記號代數)
 (數學的發展)

[此外懷路 (Weyl) 曾使用代數中之羣論，但此則無論如何，仍屬於量子力學，並非另樹一幟，故從略。]

偏微分方程式在物理學之各部門中，使用已成習慣，故物理學者對於波動力學，極易了解，所謂行列代數，乃以行列為元素所發展之代數，在物理學之應用，尚屬創舉，記號代數為狄拉克所倡導之新數學，亦為行列代數之一種，狄拉克曾於自著之量子力學一書中，以極大之自信，認定此種記號代數為最富於發展性之方法。

本書之目的，僅為瞥見新量子論之概要，對於熟稔古典物理學之讀者，先述最易了解之波動力學，次僅略敘量子力學之大概，對於欲求深造之讀者，請參考卷末之文獻。

§ 2 波動力學及量子力學

物理學中之光學，可分為幾何光學及波動光學之二大部門，在幾何光學中以光為一直線，而就其進行之路徑加以討論，但在物理光學中，討論同樣對象之光時，乃用波動之概念，雖其討論方法不同，但在光之波長大小可以略去之範圍內，二者之結果甚為一致，僅其討論方法在波動光學之場合至為繁瑣（例如由透鏡所得像之理論），然在光之波長大小不能略去之現象中，則幾何光學全無用武之地，非由波動光學加以解釋不可（例如光之干涉及繞射現象）。

吾人試注意光學中二大部門之特點，而就力學加以考察，由牛頓所發展之力學中之三運動定律，自吾人之經驗的事實立場而論，至為正確，但此種經驗的事實，僅限於吾人直接及近似的視為質點或剛體而討論之範圍，若謂此種運動定律在經驗的事實範圍以外，即如電子或原子及其近傍，猶能成立，則可謂超越經驗的事實範圍之大膽假定，在原子之近傍，牛頓力學馬克思威爾 (Maxwell) 之電磁學（此種電磁學亦基於經驗的事實而得）皆得成立之大膽假定外，再加上神祕的量子條件，以說明原子內諸種現象，乃為舊量子論之企圖，故由此舊量子論所得之結果，若不能與實驗之諸事實符合，當然非廢棄此種大

膽假定不可，本書雖未述及，然在舊量子論之發展達最高峯時（1920—1925），此種舊量子論之結果與實驗之各種事實，不能一致之處，與時俱增且日益顯著而尖銳。

然而在原子之近傍，究竟何種力學方能成立，若使力學中之牛頓力學對應於光學中之幾何光學，則對於光學中之波動光學有何種力學之成立？得布羅里緒勒丁蓋之答案為波動力學，而赫孫保波恩佐爾丹狄拉克之答案為量子力學（量子力學之基本概念既異，則此處似不應作如此之答案，然其本質與波動力學為同值，故以此種意義作如斯觀）。

第十章所述之物質波，若在物理光學中，有同樣之現象，則物質質點賦有波動現象之理論，亦非同樣在物理光學中成立不可。

緒勒丁蓋在此種考察之下，將得布羅里之物質波概念與以數學的形式，而導出波動力學之基本方程式，名曰緒勒丁蓋之振幅方程式。又曰波動方程式。

赫孫保考察原子近傍時，僅以實驗所觀察之量（名曰觀測量）為基礎，而企圖發見能適應於此原子近傍之新定律，即強調以此觀測量為基礎，而進行考察，表示原子內現象之觀測量，僅為光（包含可視光線， X 射線， γ 射線等）之頻率及其強度，此外如電子運動之狀態等則不為觀測量，故赫孫保強調，僅由此二觀測量可以樹立能適應原子內部之定律。

赫孫保由此基本考察認定表示原子內部狀態之量（但不為觀測量）須使其乘法之交換定律不能成立，即若以 p, q 為如此之二量，則須以

$$p \times q \text{ 及 } q \times p \text{ 為不相等}$$

之量，表示原子內部之狀態，波恩佐爾丹以代數中之行列能有此種不能交換之性質，故用此種行列代表物理的量，而實行種種計算。狄拉克則導入一種不能滿足乘法之交換定律之新數，且就此種數構成一種新數學，狄拉克此種新數學名曰記號代數，即在量子力學中討論原子內部現象所用之數學，乃以嶄新之姿態，出現於近代物理學之論

爭戰場。

§ 3 絡勒丁蓋之振幅方程式

爲簡單計，先就進行於 x 方向之波動，加以考察，此種波動通常用次式表示

$$\Psi = a \cos 2\pi\nu(x - ut) \quad (11.1)$$

此處 a 爲振幅， ν 爲頻率， u 爲相速度，此種波動能滿足次之微分方程式，

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = 0 \quad (11.2)$$

(即將 (11.1) 式就 x 及 t 而各別實行二次的偏微分，所得之結果，若代入 (11.2) 則能滿足 (11.2)，) 因此 (11.1) 之波動爲微分方程式 (11.2) 之一個解，故 (11.2) 可視爲表示波動之微分方程式，此式通常名曰波動方程式*。

若以波動之傳播介質之折射率爲 n ，在 $n=1$ 時，波動之相速度爲 c ，則

$$n = \frac{c}{u} \quad (11.3)$$

將此值代入 (11.2)，則得⁹

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = 0 \quad (11.4)$$

此處 n 爲常數。

今設 $\Psi = \psi(x) \cos 2\pi\nu t$ (11.5)

將此代入 (11.4)，則得

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2 \nu^2 n^2}{c^2} \psi = 0 \quad (11.6)$$

* (11.2) 之廣義解爲 $\Psi = f_1(x - ut) + f_2(x + ut)$ ，此處 f_1 爲 $(x - ut)$ 之任意函數， f_2 爲 $(x + ut)$ 之任意函數。

以 ψ 爲 x 之函數而求此方程式之解，再代入於 (11.5) 之 $\psi(x)$ ，則得能滿足 (11.4) 之解，一見即知 (11.5) 爲振動方程式與 (11.1) 之波動方程式稍有不同，且因 (11.6) 爲 (11.5) 之振動之振幅所滿足之方程式，故通常名曰振幅方程式*。

將此簡單場合之波動微分方程式 (11.2) 及振幅方程式 (11.6) 廣義化，試作成以前章 (10.11) 所示得布羅里之物質波

$$\begin{aligned}\Psi &= \cos 2\pi \frac{m_0 c^2}{h\sqrt{1-\beta^2}} \left(t - \frac{v}{c^2} x \right) \quad (10.11) \\ &= \cos 2\pi \frac{m_0 c^2}{h} \left(t - \frac{v}{c^2} x \right)\end{aligned}$$

爲其解之微分方程式，且對於 ψ 波之空間非爲均勻之介質，而爲頻率 ν 之函數，且由前章所述 ν 及 n 之間，有次之關係，

$$n = \sqrt{1 - \frac{v_0^2}{v^2}} \quad (11.7)$$

在此場合將 (11.2) 廣義化 (以下因未考慮相對性理論，故可視爲 $m = m_0$)，即得

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = \frac{4\pi^2 m^2 c^2}{h^2} \Psi \quad (11.8)$$

時，則 (10.11) 之 Ψ 可以滿足 (11.8)，即 (11.8) 爲吾人所欲求之微分方程式，在此場合與前同様，令

$$\Psi = \psi(x) \cos 2\pi \nu t$$

將此代入 (11.8)，則得

* 如前註所示，式 (11.4) 之解爲 $f_1 \left(x - \frac{n}{c} t \right)$ 及 $f_2 \left(x + \frac{n}{c} t \right)$ 之和，且 $f_1 \left(x - \frac{n}{c} t \right)$ 爲以相速度 $u = \frac{c}{n}$ ，沿 x 之正方向傳播之波， $f_2 \left(x + \frac{n}{c} t \right)$ 以相同之相速度沿 x 之負方向傳播之波，故此二者之和 $\Psi = f_1 \left(x - \frac{n}{c} t \right) + f_2 \left(x + \frac{n}{c} t \right)$ 爲 f_1 及 f_2 二進行波之干涉波，若 f_1 及 f_2 爲同函數時，則 Ψ 爲定常波，因此將 (11.5) 之 Ψ 視爲定常波，則可求得其解。

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2\pi^2 v^2}{c^2} \left(1 - \frac{m^2 c^4}{h^2 v^2}\right) \psi = 0$$

在此式中，考慮 $mc^2 = h\nu_0$ 之關係，則為

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2 v^2}{c^2} \left(1 - \frac{\nu_0^2}{v^2}\right) \psi = 0 \quad (11.9)$$

若將 (11.7) 之關係代入，則上式成爲 (11.6)。即

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2 v^2 n^2}{c^2} \psi = 0 \quad (11.6)$$

故吾人可得如次之結論：

『自由運動質點之得布羅里物質波之波動方程式爲 (11.8)，而其振幅方程式爲 (11.6)』

次就質點之位能爲 $V(x)$ 所示之位場 (field of potential) 而運動之場合所得之振幅方程式，加以考察，如前章所示，物質波之波長 λ 爲

$$\lambda = \frac{u}{v}$$

將 $n = \frac{c}{u}$ 代入上式，則得

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{vn}{c}$$

然他方因 $\lambda = \frac{h}{m_0 v}$ ，故得

$$\frac{v^2 n^2}{c^2} = \frac{1}{\lambda^2} = \frac{m_0^2 v^2}{h^2} = \frac{2}{h^2} m_0 \frac{m_0 v^2}{2} = \frac{2m}{h^2} T \quad (11.10)$$

此處 T 爲質點之動能。

今設位場中質點之動能爲 T ，位能爲 V ，總能量爲 E ，則

$$E = T + V$$

將此 T 值代入 (11.10)，則得

$$\frac{v^2 n^2}{c^2} = \frac{2m}{h^2} (E - V)$$

將此關係代入 (11. 9), 則得

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \quad (11. 11)$$

吾人認此式爲在位場中運動質點之物質波之振幅方程式。

現所考察者僅爲沿 x 之方向進行之波動, 若廣義的考察空間坐標 x, y, z 及時間 t 之函數之波動時, 則與 (11. 2) 對應之廣義之方程式爲

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} = 0 \quad (11. 12)$$

應用拉普拉斯 (Laplace) 之符號

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

則得

$$\Delta\Psi - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} = 0 \quad (11. 13)$$

故與 (11. 11) 對應之廣義的振幅方程式爲

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \quad (11. 14)$$

此 (11. 14) 爲由絡勒丁蓋最初所導出之振幅方程式, 故名曰絡勒丁蓋之振幅方程式 (學者多稱此式亦爲波動方程式, 但振幅方程式之名稱, 實較確當)。

§ 4 特性值及特性函數 (characteristic value and characteristic function)

吾人熟知, 以 λ 爲參數之二階微分方程式

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \lambda\psi(x) = 0 \quad (11. 15)$$

在變域 $-\infty \leq x \leq +\infty$ 之廣義解爲

$$\psi(x) = Ae^{i\beta x} + Be^{-i\beta x} \quad (11.16)$$

此處 A, B 為積分常數, $\beta = \sqrt{\lambda}$, $i = \sqrt{-1}$,

今限制 x 之變域為 $0 \leq x \leq \pi$, 試於式(11.15)中之廣義解中選出能滿足次之四條件之解, 即在此變域中, 此解須為:

- | | | |
|--|---|---------|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. 一價函數 2. 有限 3. 連續 4. 變域之限界: 當 $x = 0$ 時
$\psi(0) = 0$, 當 $x = \pi$, $\psi(\pi) = 0$ | } | (11.17) |
|--|---|---------|

(此種關於變域之限界條件, 名曰邊界條件(boundary condition))。

由第一邊界條件, 即使 $\psi(0) = 0$ 適應於 (11.16) 則得

$$\psi(0) = A + B = 0$$

即得 $A = -B$, 將此值代入 (11.16), 則為

$$\begin{aligned} \psi(x) &= A(e^{i\beta x} - e^{-i\beta x}) \\ &= 2A \sin \beta x = C \sin \beta x \quad (\text{但 } C=2A) \end{aligned}$$

此式為要滿足第二邊界條件 $\psi(\pi) = 0$, 則非為

$$\psi(\pi) = C \sin \beta \pi = 0$$

不可, 故得

$$\beta = m \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

故滿足邊界條件之微分方程式 (11.15) 之解, 為

$$\psi(x) = C \sin m x \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (11.18)$$

其次此 (11.18) 式在 $0 \leq x \leq \pi$ 中為一價, 有限而連續之函數, 自不待言, 故在 (11.17) 條件之下, 微分方程式 (11.15) 之解為 (11.18)。

由此觀之, 滿足條件 (11.17) 之微分方程式 (11.15) 之解, 並非對任何 λ 值皆能成立, 僅在某定值即 $\lambda = 1^2, 2^2, 3^2, \dots$ 時方得存在, 且對此等 λ 值之解, 各為

$$\psi(x) = C \sin x, C \sin 2x, C \sin 3x, \dots$$

此種 λ 值，名曰特性值** (characteristic value)， $\psi(x)$ 名曰特性函數 (characteristic function)。

一般，在含有參數之線型微分方程式中，欲求於變數之變域內能滿足所與之一價，有限連續等邊界條件之解時，為要使此種解存在所得取之值（即特性值），與此對應之解，亦得同時求出，此種微分方程式之問題，在數學解析一部門中特稱為特性值問題，已有深奧之研究。

有此準備以後，再就絡勒丁蓋之振幅方程式

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \quad (11.14)$$

進行考察。

在此微分方程式中， π ， m ，及 h 為常數， $V(x, y, z)$ 已知為 x ， y ， z 之函數，故變數 x ， y ， z 之外能得取各種值僅為 E ，欲用數學的語言表示，則 E 為微分方程式 (11.14) 中之參數，此種含有參數 E 之微分方程式 (11.14) 之一切解 $\psi(x, y, z)$ 之中，選出能在現所考察之空間 (x, y, z 之全空間) 滿足次之四條件之解。

- | | | |
|---|---|---------|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. 一價函數 2. 有限 3. 連續 4. 滿足邊界條件(在此場合之邊界為空間之無限遠點，此即上述之特性值問題。) | } | (11.17) |
|---|---|---------|

滿足此條件之解，並非對於任意之 E 值，皆得存在，僅在某種一定之 E 值方得存在，此種一定值之參數 E 即為特性值，而滿足此條件之解 ψ 為特性函數。

因 $\sin mx = \frac{e^{imx} + e^{-imx}}{2}$ ，故對於特性值 $\lambda = m^2$ 之特性函數為 $Ce^{\pm imx}$ 。

** 譯者註：德文書中多稱為固有值 (Eigen value)。

特性值可取不連續的值 E_1, E_2, \dots 亦可取連續的值，對應於一個特性值，通常祇有一個特性函數之存在，即若就不連續之特性值場合而言，對應於每個 E_1, E_2, \dots ，各有特性函數 ψ_1, ψ_2, \dots 之存在，然亦有多數特性函數對應於一個特性值者，即對於特性值 E_1 ，則有特性函數 ψ_1', ψ_1'', \dots 與之對應，對於特性值 E_2 ，則有特性函數 ψ_2', ψ_2'', \dots 與之對應，此種場合名曰變態系 (degenerated system)。

通常在特性值問題中，對於不連續之特性值 E_1, E_2, \dots 其特性函數為 $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots$ * 之場合，若使

$$\int |\psi_m(x)|^2 dx = 1 \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

則可以決定在 $\psi_m(x)$ 中某種積分常數之值，此種條件名曰正規條件 (normal condition) 滿足此種條件而能決定積分常數之特性函數，名曰正規化之特性函數，又在 (11.14) 之特性值問題中，對於與相異之特性值對應之二個特性函數，次之關係成立。

$$\int \psi_m(x) \psi_n(x) dx = 0 \quad m \neq n$$

(證明省略) 此種條件，名曰特性函數之直交條件，乃為特性函數之一重要性質。

以上所述，僅就不連續之場合，略加說明，但對於連續之特性值，亦得同樣說明。

對於特性函數所設之條件 (11.17)，為求解微分方程式 (11.14) 之自然的數學的限制，如次節所述，在波動力學中 (11.17) 之限制，相當於舊量子論中之量子條件，舊量子論中之量子條件，固不甚自然，故於新量子論中，乃以此自然的邊界條件以代之。

由以上所論，可了解特性值問題之大概，因波動力學中一切問

* 此處 $\psi(x)$ 之 x 表示代表含於 ψ 中之一切變數，故論及緒勒丁蓋方程式時，將 $\psi(x)$ 代表 $\psi(x, y, z)$ 。

題，皆可視為微分方程式之特性值問題而解決之，故欲深究波動力學，先須對特性值問題有相當之知識，自不待言。

§ 5 對於氫之應用

本節試述波動力學如何將緒勒丁蓋之振幅方程式應用於氫原子中，且如何使量子數及能階級有相當之意義。

在氫之場合，用以原子核為原點之極坐標，較為便利，故將 (11.4)

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (E - V(x, y, z)) \psi = 0 \quad (11.4)$$

換成極坐標 (r, θ, ϕ) 之方程式，則得

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] \\ + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (E - V(r)) \psi = 0 \end{aligned} \quad (11.19)$$

若以原子核及原子之距離為 r ，電子之電荷為 $-e$ ，則構成氫原子之電子所有之位能為 $V = -\frac{e^2}{r}$ ，將此值代入 (11.19)，則得在氫場合之振幅方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] \\ + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0 \end{aligned} \quad (11.20)$$

求解此方程式，而使其解 ψ 為一價，有限及連續之解，乃為本節之問題。

因此，先令

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)S(\theta, \phi) \quad (11.21)$$

將此代入 (11.20)，則得

$$S \left[\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right] + \frac{R}{r^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial S}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 S}{\partial \phi^2} \right]$$

$$+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)RS=0$$

將此以 $R(r)S(\theta, \phi)$ 除之，並以 r^2 乘之，則得

$$\begin{aligned} & \frac{r^2}{R}\left[\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}\right]+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)r^2 \\ & =-\frac{1}{S}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 S}{\partial\phi^2}\right] \quad (11.22) \end{aligned}$$

此式之左邊僅為 r 之函數，右邊僅為 θ 及 ϕ 之函數，欲使此二種相異之函數相等，則非令其各等於常數不可，若設此常數為 α ，則 (11.22) 可書之如次：

$$\begin{aligned} & \frac{r^2}{R}\left[\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}\right]+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)r^2=\alpha \\ & \frac{1}{S}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 S}{\partial\phi^2}\right]=-\alpha \end{aligned}$$

或可換書之如次

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left[\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)-\frac{\alpha}{r^2}\right]R=0 \quad (11.23)$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial S}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 S}{\partial\phi^2}+\alpha S=0 \quad (11.24)$$

先就 (11.24) 而考察之，為求此解，因 $S(\theta, \phi)$ 為 θ 及 ϕ 之函數，故又可與前同樣，令

$$S(\theta, \phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

將此代入 (11.24)，且以 $\frac{\Theta(\theta)\Phi(\phi)}{\sin^2\theta}$ 除之，則得

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\alpha\sin^2\theta+\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=0$$

此式，又可換書如次，

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\alpha\sin^2\theta=-\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} \quad (11.25)$$

左邊僅為 θ 之函數，而右邊則為 ϕ 之函數，故與前同樣，非各為常數不可，若以此常數為 β ，則 (11.25) 分成次之二式

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[\alpha - \frac{\beta}{\sin^2\theta} \right] \Theta = 0 \quad (11.26)$$

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + \beta\Phi = 0 \quad (11.27)$$

如此，設 $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ ，而解 (11.20) 以求 $\psi(r, \theta, \phi)$ 時，即可對 (11.23)(11.26) 及 (11.27) 各別求 $R(r)$ ， $\Theta(\theta)$ 及 $\Phi(\phi)$ 之值，故以下順次求此三微分方程式之解，

$$(1) \quad \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + \beta\Phi = 0 \quad (11.27)$$

如 § 4 所示，此微分方程式之解 Φ 為一價，有限而連續之必要而充分之條件為*

$$\beta = m^2 \quad (11.28)$$

此處 m 為整數或為零。且對此種 β 值之正規解為

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (11.29)$$

故 (11.26) 之特性值為 m (0 或整數)，而特性函數為 (11.29) 所示之函數。

$$(2) \quad \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[\alpha - \frac{\beta}{\sin^2\theta} \right] \Theta = 0 \quad (11.26)$$

在上式中， β 之值為 (1) 式所限制，必 $\beta = m^2$ ，故 (11.26) 式為

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[\alpha - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta = 0 \quad (11.30)$$

此式之解 Θ 為要一價，有限而連續，則 α 不得取任意值，且非為

$$\alpha = l(l+1) \quad (11.31)$$

* 在此場合因無邊界，故無邊界條件，而連續條件則為 $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$ 。

不可*, 此處之 l 非為 $l \geq |m|$ 之正整數不可, 對於此特性值之正規化特性函數, 即 (11.30) 之解為

$$\Theta_{l,m}(\theta) = \left\{ \left(l + \frac{1}{2} \right) \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right\}^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos \theta) \quad (11.32)$$

此處 $P_l^m(\cos \theta)$ 名曰斐勒 (Ferrers) 之第 m 階及第 l 次之混合勒戎德爾 (Legendre) 函數之 θ 函數。(請參照附錄 § 22)

$$(3) \quad \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) - \frac{\alpha}{r^2} \right] R = 0 \quad (11.23)$$

在此微分方程式中, α 之值為 (2) 所限制, 即 $\alpha = l(l+1)$ 。今設

$$a = \frac{8\pi^2 \mu E}{h^2}, \quad b = \frac{8\pi^2 \mu e^2}{h^2} \quad (11.33)$$

則 (11.23) 成為

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[a + \frac{b}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (11.34)$$

此微分方程式之解可分為 $a > 0$ 及 $a < 0$ 之二場合

$a > 0$ 之場合 在此場合, 對於 a 之一切連續之值皆為一價而連續, 且於 $r = \infty$ 處 (此為邊界條件) 為充分收斂之解, $R(r)$ 可以存在, 所謂 $a = \frac{8\pi^2 \mu E}{h^2} > 0$ 者, 即為 $E > 0$, 故氫原子之總能量為正時, 可知對於一切之值, 此類解皆得存在。

$a < 0$ 之場合 在此場合僅有對於下式之 a 值, 即

$$\frac{b}{1\sqrt{-a}} = n \quad n > l \quad (11.35)$$

則為一價而連續, 且於 $r = \infty$ 處為充分收斂之解, 方能存在。所謂 $a < 0$ 者, 即 $E < 0$, 故將 (11.33) 代入 (11.35) 則得

$$\frac{2\pi\mu e^2}{h\sqrt{-2\mu E}} = n \quad n > l \quad (11.36)$$

* 在此場合亦無邊界條件, 僅對在 $\theta = 0, \theta = \pi$ 中為有限之條件加以考慮。

因此, E_n 所能取得之值爲

$$E_n = -\frac{2\pi^2\mu e^4}{n^2 h^2} \quad (11.37)$$

僅對此種 E_n 之值, 所求之解, 可以存在, 且在此場合之特性函數爲

$$R_{n,l}(r) = \left\{ \left(\frac{h^2}{2\pi^2\mu e^2} \right)^3 \frac{(n-l-1)}{2n[(n+1)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} e^{-r+2rl} L_{n+l}^{(2l+1)}(r) \quad (11.38)$$

此處之 $L_{n+l}(r)$ 名曰第 $(n+l)$ 次之拉該爾 (Laguerre) 之多項式, $L_{n+l}^{(2l+1)}(r)$ 爲 $L_{(n+l)}(r)$ 之第 $(2l+1)$ 階之微分係數(參照附錄 § 23)。

由以上之考察, 最初微分方程式 (11.19) 之解, 若 n, l 及 m 爲已知, 則可以求得

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi) \quad (11.39)$$

但 m, l 及 n 非如次所示不可, 卽

$$\left. \begin{aligned} m &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ l &\text{ 爲滿足 } l \geq |m| \text{ 之一切正整數} \\ n &\text{ 爲滿足 } n > l \text{ 之一切正整數} \end{aligned} \right\} \quad (11.40)$$

(11.37) 之

$$E_n = -\frac{2\pi^2\mu e^4}{n^2 h^2}$$

爲第七章考察圓軌道場合之氫之能階級, 由此可知, 此波動力學所導入之 n 與舊量子論之主量子數 n 相同, 因由 (11.40) 之條件爲 $n > l$, 故 n 所能取之值爲 $0, 1, 2, \dots, (n-1)$, 卽與第八章之 l 相同, 又因 $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$, 故可認此爲第八章之磁量子數 (在此場合中尚未考慮電子之自轉, 故可視 $l=j$)。

由以上之說明, 可知在波動力學中之各種討論爲求振動方程式之特性值及特性函數, 由此特性值可以探知所考察之系 (此處爲氫原子) 之量子數及能階級, 故波動力學乃由下述之二種步驟, 以解決原子物理學之各種問題。

(i) 先作所欲考察之系之振幅方程式。

(ii) 次以此振幅方程式為特性值問題，而求其解。

關於 (i) 將在 § 7 重加敘述，(ii) 則全係數學的考察，非藉高深數學之臂助不可。

§ 6 函數之物理的意義

緒勒丁蓋之振幅方程式之特性值，可以解釋量子數及能階級的物理意義，然特性函數 ψ ，則有何種物理的意義？（緒勒丁蓋之振幅方程式之特性函數通常稱為振幅函數，吾人今後嘗用此種名詞）

就振幅函數 ψ 而言，緒勒丁蓋自身曾對其物理的意義，倡導一種學說，但其後由波恩所提出之學說，似為多數學者所公認，故試介紹後說如次：

波恩認為物質之質點，不如得布羅里所想像之波動，而仍視為質點，且以振幅函數為質點在空間內某位置之所謂存在之或然率，並以 $|\psi|^2$ 表示其或然率的數量值。

據此波恩之說，試就在氫場合電子之存在，略如考察，既如前節所述，緒勒丁蓋之振幅方程式之解為 $\psi_{n,l,m}$ ，亦即 (11.39)。故由波恩之解釋，於位置為 (r, θ, ϕ) 所表示之某種微小體積元素 $dv (= r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi)$ 之中，由量子數 n, l, m 所表示之狀態中電子存在之或然率為 $|\psi_{n,l,m}|^2 dv$ ，亦即

$$|\psi_{n,l,m}|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (11.41)$$

此種存在之或然率之意義，乃指氫原子在 n, l, m 之狀態時，由實驗之結果（例如用 § 10 所述之 γ 顯微鏡，以測定電子位置之場合）得知在 $dv = r^2 \sin^2 \theta dr d\theta d\phi$ 之體積元素內，所能出現之或然率。

在舊量子論（第七章及第八章）中，電子在原子內繞成某種軌道而運動，但在新量子論中，原子內之電子充滿整個空間，在一切位置，皆得存在，且於空間中任意點 (r, θ, ϕ) 之附近之 dv 中，電子出現之

確率為 $|\psi_{n,l,m}|^{2*}$ ，故在新量子論中，並無所謂電子之軌道，僅有由振幅函數 ψ 表示質點可在如此狀態及如此位置所存在之或然率，亦不能指定在某種位置必然有電子之存在，然此種事實，並非謂電子之存在為完全不可捉摸，乃指示由振幅函數所規定之或然率，實為探究真象之唯一方法。

此種波恩之理論，可以對得布羅里之物質波，得一新解釋，物質波之物理的意義，既如前章 § 11 所述，若將此種物質波參加與本節所述振幅函數同樣之意義，則由 ψ 波之干涉所得之干涉圖形，可以表示質點存在於空間中之或然率之大小，此種解釋甚為合理，由此觀之，物質波並非實際存在，僅不過為決定物質質點之運動狀態之一種符號的表現而已。

§ 7 絡勒丁蓋之振幅方程式之簡單求法

在 § 3 中，將普通之波動方程式廣義化，以求絡勒丁蓋之振幅方程式，但亦可易由力學求得此振幅方程式。

在保守系中，若以質量 m 之質點之動能為 $T = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$ ，位能為 $V(x, y, z)$ ，則總能量 E 為

$$E = T + V = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + V(x, y, z)$$

因在保守系中能量不滅之定律成立，故總能量為常數。

今以動量之成分為 p_x, p_y, p_z ，則 $p_x = m\dot{x}$ ， $p_y = m\dot{y}$ ， $p_z = m\dot{z}$ ，將此值代入上式，則為

$$\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) = E \quad (11.42)$$

此式之 p_x, p_y, p_z ，若使各與次之運算子 (operator) 對應，即

* 討論二個以上之電子時，對於坐標空間僅能述及以上之事實，若與現實空間平行類推則不可能。

$$\left. \begin{aligned} p_x &\longrightarrow \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \\ p_y &\longrightarrow \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} \\ p_z &\longrightarrow \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \right\} \quad (11.43)$$

則 (11.42) 可得形式的書之如次，

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + E - V(x, y, z) = 0 \quad (11.44)$$

此為運算子之方程式，若將此種運算子所表之運算，施於 x, y, z 之函數 $\psi(x, y, z)$ ，則為

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (E - V(x, y, z)) \psi = 0 \quad (11.45)$$

即得關於 ψ 之微分方程式，此處所謂 x, y, z 及常數施行運算於 ψ 者，即為於 ψ 之前乘以此等數之意義，此式即為絡勒丁蓋之振幅方程式 (11.14)。

即在保守系中，將質點用古典力學之方法討論而作成能量不滅之方程式，且使式中之動量與 (11.43) 之運算子各別對應，而將此種運算施行於 ψ 函數時，則得絡勒丁蓋之振幅方程式。

此種事實雖將物質點視為質點，而與古典力學同樣觀察，但決定此種質點之運動狀態之演算，則非另用一種新方法不可。

如此作成之振幅方程式之場合，仍不能擺脫古典力學之舊套，是為波動力學之缺陷（量子力學亦有同樣之缺陷）。

§ 8 適用於斯塔克效應齊曼效應原子核之振幅方程式

在位場中之絡勒丁蓋之振幅方程式，即

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (E - V) = 0$$

亦可如 § 5 之氫場合，同樣應用於保守系中之其他場合，茲略述二三

結果如次：

(1) 斯塔克效應

對於斯塔克效應之應用，乃為緒勒丁蓋自身所完成，今設電場之強度為 F ，且以其方向為 z 軸，則由考慮於氫場合之振幅方程式中，增加位場為 eFz 之項，即得

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} - eFz \right) \psi = 0$$

將此式視為特性值問題，而求其解，則得如第八章所述與實驗甚為一致之結果。

2) 齊曼效應

齊曼效應較斯塔克效應之現象更為複雜，在最簡單之正常齊曼效應之場合，若以磁場之強度為 H ，且以其方向為 z 軸，則其振幅方程式可用圓柱坐標 (r, ϕ, z) 表示如次，

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - \frac{2\pi i e H}{hc} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E - V(r, z) \right) \psi = 0$$

此處之 $V(r, z)$ 為磁場未作用時之位能，由求解此式所得之特性值，可以說明正常齊曼效應場合之能階級等概念。

對於異常齊曼效應，則須由考慮電子之自轉所得振幅方程式，加以解釋。

(3) 原子核

加莫最初將新量子論應用於原子核中，如第九章所述，加莫考察一種點滴原子核模型，而近似的求得其位能，在此種位能為 $U(\mathbf{r})$ 之場合，試考究 α 質點撞擊原子核時之狀態，若以 α 質點進入此原子核所作用之範圍時之總能量為 E ，則對於此 α 質點之振幅方程式，由 (11.14) 得知為

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - U(r))\psi = 0 \quad (11.46)$$

相當於自種種假定所導入之 $U(r)$ ，而對 α 質點所得之解可以由(11.46) 求出。即視為特性值問題所求得 (11.46) 之解，可以解釋由原子核所得 α 質點散射之現象。

反之，在自放射性物質之原子核射出 α 質點之場合，加莫利用此種計算，可以導出關於 α 質點之到達距離之該革·拿塔爾定律。

§ 9 波動方程式

以上所述皆為緒勒丁蓋之振幅方程式，且知此式乃如 § 7 所示極易於保守系中求得，然對於非保守系而其時間亦為繼續變化之場合，則此式不能適用，故須另求波動方程式以代替之。

此種場合，發生於光撞擊原子，使原子內電子之運動紊亂時。在此場合，通常位能為時間之函數，即非為 $V(x, y, z)$ 而為 $V(x, y, z, t)$ ，故若動能為 T ，則總能量 E 為

$$E = T + V(x, y, z, t)$$

亦為時間 t 之函數。

此種波動方程式亦為緒勒丁蓋所求得，在此場合，若將上式之 p_x, p_y, p_z 及 E 各用次之運算子換書之，即

$$\left. \begin{aligned} p_x &\longrightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \\ p_y &\longrightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} \\ p_z &\longrightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} \\ E &\longrightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \end{aligned} \right\} \quad (11.47)$$

則波動方程式可以求得，即將 (11.42) 形式的施行 (11.47) 之置換，

且使此種運算子對於 Ψ 施行運算，則得

$$\Delta\Psi - \frac{8\pi^2m}{h^2}V(x, y, z, t)\Psi + \frac{4\pi im}{h}\frac{\partial\Psi}{\partial t} = 0$$

此為波動方程式，讀者務須注意最後之項與振幅方程式不同。

§ 10 赫孫保之測不準原理

量子力學及波動力學之基礎，自赫孫保之測不準原理出現後，更加鞏固。

在物理學中，測定物理的量時，須使被測定者不因測定而擾亂其狀態為其先決條件，例如測定盛於桶中之水之溫度時，可將寒暑表插入水中，而觀測其度數，此時須使桶中之水不因插入寒暑表而變化其溫度，為最必要之條件，若因寒暑表之插入，而使桶內水之溫度發生變化，則寒暑表所示之度數，已不能表示所欲測之水溫度，即在此場合，須使用與桶內水之熱值相比，則其熱值可以略去之寒暑表。試思若測定一克或二克水之溫度，而使用極大寒暑表之場合，則所得之結果，當然不甚精確。

在物理學之普通測定中，此種事實雖為從來所考慮，但愈欲精密測定，則愈覺煩難，稍一疏忽，則在精密之測定中，極易使用能擾亂所欲測定對象之觀測裝置。

在原子物理學以外之範圍，此種事實雖已有相當之考慮，但如 § 2 所示，由普通經驗所得之力學及電磁學，應用於原子物理學中之舊量子論時，則絲毫未曾加以注意，即在波爾之原子模型論及電子運動之場合，皆以電子之位置及動量等可得正確測定為前提。

然而試問如何測定電子之位置？應用何種方法測定電子之動量？此等問題，非加以縝密之討論不可。

赫孫保考慮此種概念之結果，可以得到次之原理，即縱令科學如何發達，亦不能有精密之測定，此為赫孫保之測不準原理，詳言之。

對於如電子之非常小近傍之質點，(1) 欲正確測定其位置，則不

能正確測定其所有之動量，反之(2) 愈欲正確測定其動量，則愈不能正確測定其位置*。

次述此原理之數學的表示。

今設表示電子** 位置之坐標爲 x, y, z ，其速度之成分爲 $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ ，質量爲 m ，則動量之成分爲 $p_x = m\dot{x}, p_y = m\dot{y}, p_z = m\dot{z}$ ，且以測定電子位置時不得已而發生之誤差爲 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ 。測定其動量時不得已而發生之誤差爲 $\Delta p_x, \Delta p_y, \Delta p_z$ ，則此二誤差之間有如次之關係：

$$\left. \begin{aligned} \Delta x \Delta p_x &\sim h \\ \Delta y \Delta p_y &\sim h \\ \Delta z \Delta p_z &\sim h \end{aligned} \right\} \quad (11.48)$$

(h 爲蒲郎克常數)

此爲赫孫保測不準原理之數學的表示，此式(11.48)亦名曰赫孫保之測不準關係。

試就(11.48)之 $\Delta x \Delta p_x \sim h$ ，而考察其意義。

此式即謂 Δx 及 Δp_x 之積與蒲郎克常數爲同等程度，故若由某種方法得以正確測定電子位置，即 Δx 得爲極小時，則 Δp_x 爲極大，即動量之測定有極大之誤差是也。

此種原理祇能由概念的導入，而無法證明，然就原子的諸現象而言，適合此原理之例，不勝枚舉，茲述由赫孫保所示 γ 顯微鏡之一例如次：

今試考慮測定電子位置之場合，假定物理學有長足之進步，可以製造能觀測每個電子之顯微鏡，將此顯微鏡置於與電子運動垂直之方向，以觀測在某時刻之電子位置，而加以考察。

如圖 11.1 所示，在此場合，光撞擊電子，並由顯微鏡以觀測電子位置，若以撞擊電子光之頻率爲 ν (波長 $\lambda = c\nu$)，而由光學中之顯

* 此處乃就空間內之一個電子，加以考察。

** 所謂對於如電子之非常小近傍之質點，加以考察，並無指定電子之必要，但由語言習慣上，暫用電子之名詞。

微鏡理論，選擇如圖 11.1 所示之 x 軸時，則對 x 方向之位置測定之誤差為

$$\Delta x \sim \frac{\lambda}{\sin \varepsilon} \quad (11.49)$$

此處之 ε ，為由電子所散射之光與顯微鏡之物鏡所成之角。

由此觀之，欲思儘量正確測定電子之位置，亦即欲使 Δx 為極小，則對於已知之 ε ，非使用極短之 λ 不可**。

在他方面，欲用此裝置以決定電子之位置，則至少須有一個光量子撞擊電子，且須觀測由電子所散射之現象，但光量子撞擊電子時，則發生康蒲頓效應，因此電子可自光量子中取得

動量，以增加自身之動量，故若利用上述方法欲，儘量正確測定電子之位置時，則由康蒲頓效應，可以變化電子所有之動量。

此種康蒲頓效應對於電子所得之動量，僅知使所散射之光量子在 ε 角之範圍內，但不知究向何方進行，取由康蒲頓效應所得電子 x 方向之動量之不準性為，

$$\Delta p_x \sim \frac{h\nu}{c} \sin \varepsilon \quad (11.50)$$

由此觀之，在 (11.49) 中，若使 Δx 為極小，則因 λ 亦為極小，故須用頻率 ν 為極大之波長，亦即在 (11.50) 中 Δp_x 為極大，反之，若使 Δp_x 為極小，則因 ν 亦為極小，故須用極長之波長，即 Δx 為極大，故同時正確測定位置及動量為不可能。

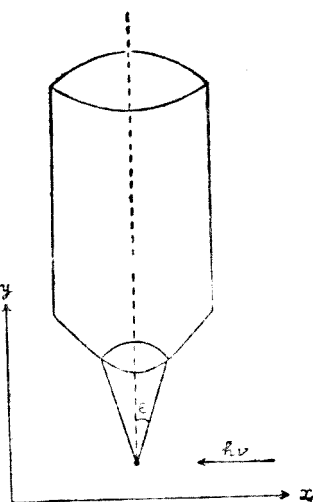


圖 11.1

* 關於此種關係請參照普通之光學書。

** 使用 γ 射線之顯微鏡時，則可使 Δx 為極小，因此吾人稱上述之顯微鏡為 γ 顯微鏡。

又由 (11.49) 及 (11.50) 易知

$$\Delta x \Delta p_x \sim h$$

此即表示非滿足赫孫保之測不準關係式不可。

對於赫孫保之測不準原理，最初頗有人加以責難，現則以此原理為新量子論之基礎者，為數甚多。

尤有進者，自新量子論中或然率概念發達以後，物理學中認為不變之真理之因果律，亦受致命的打擊，正如自相對性理論發展以後，所引起對於時間空間概念之根本的變革同樣，因原子物理學之發達，使因果律已達至非改變其解釋不可之時期，關於此點，讀者可參閱卷末所揭之文獻。

附 錄

§ 1 電場及磁場之向量表示

由電場及磁場所生力之關係，因用向量表示，較為明瞭，故先討論此種表示方法。

(1) 電場 電氣作用所能達到之場所，謂之電場，且以向量所表之單位正電氣作用於場內某點之力，爲此點之電場強度。

今若以場內一點之電場強度爲 E ，則在此點之電荷 q ，因電場故，受有次式所示之力。

$$F = Eq \quad (\text{附 1})$$

(2) 磁場 磁氣作用所能達到之場所，謂之磁場，且以向量所表之單位正磁氣量之磁極所作用之力，爲此點之磁場強度。

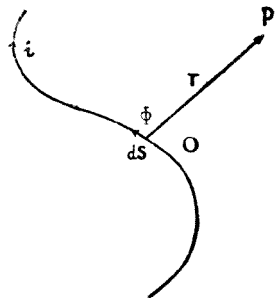
今若以場內一點之磁場強度爲 H ，則在此點磁氣量爲 m 之磁極，因磁場故，受有次式所示之力。

$$F = mH \quad (\text{附 2})$$

(3) 電流之磁氣作用 關於電流之磁氣作用，所謂俾俄·薩華特定律 (Biot-Savart)，可由次述之向量表示法，較為明瞭，設流入導線之電流強度爲 i ，導線之一小部分爲 ds ，若以此爲沿電流方向之向量，且以 ds 表之，自此小部分向任意一點 P 所引之向量爲 r ，而以其大小爲 r ，則由 ds 部分於 P 點所生磁場強度 dH 爲

$$dH = \frac{i}{r^3} [ds \cdot r] \quad (\text{附 3})$$

(此即爲俾俄·薩華特之定律) 試考察其大小，則因



附圖 1

$$[d\mathbf{s}, \mathbf{r}] = |d\mathbf{s}| \cdot |\mathbf{r}| \cdot \sin(\angle d\mathbf{s}, \mathbf{r}) = ds \cdot r \cdot \sin \phi$$

故得

$$dH = \frac{i ds \sin \phi}{r^2}$$

又由向量積之定義得知 dH 之方向(附圖 1)垂直於含有 $d\mathbf{s}$ 及 \mathbf{r} 之平面, 自上方向下方進行, 此即為安培(Ampère)定律。

(4) 受電流影響之磁場作用 設電流之小部分 $d\mathbf{s}$, 影響於在 P 點之磁極 m 之力為 $d\mathbf{F}'$, 則由(附 2)及(附 3)得

$$d\mathbf{F}' = m dH = \frac{im}{r^3} [d\mathbf{s}, \mathbf{r}]$$

因此, 由反作用之定律, 得知 $d\mathbf{s}$ 部分受有自磁極而來 $-d\mathbf{F}'$ 力之作用, 若以此力為 $d\mathbf{F}$ 。

$$d\mathbf{F} = -d\mathbf{F}' = -\frac{im}{r^3} [\mathbf{r}, d\mathbf{s}] = i \left[d\mathbf{s}, \left(-\frac{m\mathbf{r}}{r^3} \right) \right]$$

且若以在 P 之磁極 m 於場所 $d\mathbf{s}$ 所生之磁場為 \mathbf{H} , 則其大小由庫倫定律知為 $\frac{m}{r^2}$, 而其方向為 \overrightarrow{PO} 之方向, 故得

$$\mathbf{H} = -\frac{m\mathbf{r}}{r^3} \quad (\text{附 4})$$

將此代入上式, 則得

$$d\mathbf{F} = i [d\mathbf{s}, \mathbf{H}] \quad (\text{附 5})$$

當磁場 \mathbf{H} 為由多數磁極所生成時, 則因對於由各磁極所生之磁場(附 5)之關係, 皆得成立, 故就由全體所生之磁場 \mathbf{H} (附 5)之關係, 亦得成立, 且因任意磁場可由多數磁極之適當排列, 而得實現, 故受電流 $d\mathbf{s}$ 影響之磁場 \mathbf{H} 之力, 常用(附 5)表示之。^(*)

[注意] 因(附 4)為在真空中成立之關係, 故(附 5)亦為僅在真空中成立之關係。

(5) 運動帶電體受影響之磁場作用 電荷 q 之帶電體以速度 \mathbf{v} 運動於磁場內時, 則帶電體自磁場受有次式所示之力。

$$F = q(\mathbf{v} \cdot \mathbf{H}) \quad (\text{附 6})$$

爲要證明此式，試考察有同一電荷 q 之多數帶電體，皆以同一速度 v ，沿一圓管而運動之場合，今設管內帶電體之數在一立方厘米內爲 n ，而管之橫斷面積爲 A ，則於一秒間通過管之橫斷面之電氣量，爲 $nqAv$ ，故在管中，可視爲有

$$i = nqAv$$

之電流通過，因此受 ds 部分影響之磁場 \mathbf{H} 之力（由附 5），知爲 $nqAv(ds \cdot \mathbf{H})$ 。但因在 PQ 內帶電體之數爲 $nAds$ ，故每一帶電體所影響之力爲

$$\mathbf{F} = \frac{nqAv(ds \cdot \mathbf{H})}{nAds} = q \left[\frac{v}{ds} ds \cdot \mathbf{H} \right]$$

然因 ds 及 v 之方向相同，故 $\frac{ds}{ds}v = v$ ，因此上式可以寫成如次

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{v} \cdot \mathbf{H})$$

此即（附 6）之證明。

§ 2 電場及磁場內帶電體之運動

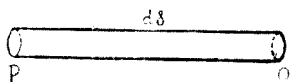
(1) 電場內帶電體之運動 質量 m 電荷 q 之帶電體，在電場 \mathbf{E} 內時受有 $\mathbf{E}q$ 之力，故若帶電體之加速度爲 \mathbf{a} ，則其運動方程式爲

$$m\mathbf{a} = q\mathbf{E} \quad (\text{附 7})$$

此向量方程式，若用直交軸 x, y, z 方向之成分，而各別換書之，則得

$$\left. \begin{aligned} m \frac{d^2x}{dt^2} &= qE_x \\ m \frac{d^2y}{dt^2} &= qE_y \\ m \frac{d^2z}{dt^2} &= qE_z \end{aligned} \right\} \quad (\text{附 8})$$

此處 E_x, E_y, E_z 表示電場 \mathbf{E} 之 x, y, z 成分。



附圖 2

今試考察在均勻電場內，帶電體以垂直於電場方向之初速度 v_0 而運動之場合，取初速度 v_0 之方向為 x 軸，又電場 E 之大小為 E ，其方向為 y 軸時，則 $E_x = E_z = 0$ ， $E_y = E$ ，故由 (附 8) 得次之運動方程式

$$\left. \begin{aligned} m \frac{d^2x}{dt^2} &= 0 \\ m \frac{d^2y}{dt^2} &= qE \\ m \frac{d^2z}{dt^2} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{附 9})$$

若以 v_0 之大小為 v_0 ，則在 $t=0$ 時， $v_x = v_0$ ， $v_y = 0$ ， $v_z = 0$ ，故將 (附 9) 積分之可得

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= v_0 \\ \frac{dy}{dt} &= \frac{q}{m} Et \\ \frac{dz}{dt} &= 0 \end{aligned}$$

再將上式積分之，且以帶電體在 $t=0$ 時之位置為坐標系之原點，則得

$$\begin{aligned} x &= v_0 t \\ y &= \frac{1}{2} \frac{q}{m} E t^2 \\ z &= 0 \end{aligned}$$

故帶電體在 x, y 平面內之軌跡，為次式所示之拋物線。

$$y = \frac{1}{2} \frac{q}{m} E \left(\frac{x}{v_0} \right)^2$$

即

$$\frac{m v_0^2}{q} = \frac{E x^2}{2y} \quad (\text{附 10})$$

(2) 磁場內帶電體之運動 質量 m 電荷 q 之帶電體, 以速 \mathbf{v} 在磁場 \mathbf{H} 內運動時, 則受有 $q(\mathbf{v} \cdot \mathbf{H})$ 所示之力, 故其運動方程式為

$$m\mathbf{a} = q(\mathbf{v} \cdot \mathbf{H}) \quad (\text{附 11})$$

即得

$$\left. \begin{aligned} m \frac{d^2x}{dt^2} &= q(v_y H_z - v_z H_y) \\ m \frac{d^2y}{dt^2} &= q(v_z H_x - v_x H_z) \\ m \frac{d^2z}{dt^2} &= q(v_x H_y - v_y H_x) \end{aligned} \right\} \quad (\text{附 12})$$

此處 H_x, H_y, H_z 及 v_x, v_y, v_z 各為磁場 \mathbf{H} 及速度 \mathbf{v} 之 x, y, z 成分。

今試考察在均勻磁場內, 帶電體垂直於磁場方向而運動之場合, 若以磁場 \mathbf{H} 之大小為 H , 其方向為 z 軸時, 則 $H_x = H_y = 0, H_z = H$, 故由 (附 12) 可得

$$\left. \begin{aligned} m \frac{d^2x}{dt^2} &= qv_y H_z = q \frac{dy}{dt} H \\ m \frac{d^2y}{dt^2} &= -qv_x H_z = -q \frac{dx}{dt} H \\ m \frac{d^2z}{dt^2} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{附 13})$$

上之第一式乘以 $\frac{dx}{dt}$, 第二式乘以 $\frac{dy}{dt}$, 再使此二式相加, 則得

$$m \left\{ \frac{dx}{dt} \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{dy}{dt} \frac{d^2y}{dt^2} \right\} = 0$$

即為

$$\frac{d}{dt} \left\{ \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 \right\} = 0$$

將此式積分之, 則得

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 = K_1$$

又將(附 13)之第三式積分之,亦得

$$\frac{dz}{dt} = K_2$$

今以帶電體之初速度 v_0 之方向為 x 軸,則因 $K_1 = v_0^2$, $K_2 = 0$,上式成爲

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 &= v_0^2 \\ \frac{dz}{dt} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{附 14})$$

此即表示帶電體速度之大小爲不變,

次將(附 13)之第一式及第二式積分之,則得

$$m \frac{dx}{dt} = qyH + mv_0$$

$$m \frac{dy}{dt} = -qxH$$

自上式求得 $\frac{dx}{dt}$ 及 $\frac{dy}{dt}$ 之值,代入(附 14),則得

$$x^2 + y^2 + 2y \frac{mv_0}{qH} = 0 \quad (\text{附 15})$$

此式表示以 $\left(0, -\frac{mv_0}{qH}\right)$ 爲中心,以 $\frac{mv_0}{|q|H}$ 爲半徑之圓,今再將(附 14)

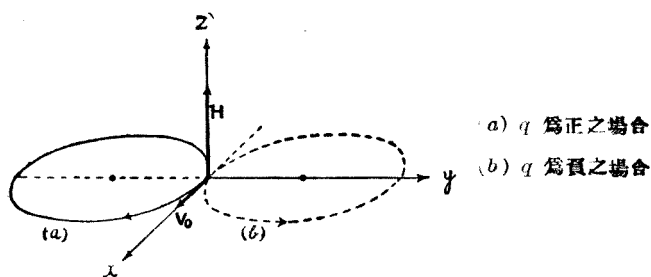
之第二式積分之,且取帶電體在 $t=0$ 時之位置爲坐標系之原點,則得

$$z = 0 \quad (\text{附 16})$$

即帶電體在 x, y 平面之軌跡,爲切 x 軸於原點,而中心在 y 軸上,半徑爲

$$r = \frac{mv_0}{|q|H} \quad (\text{附 17})$$

之圓。



附圖 3

(8) 電場及磁場同時作用場合之帶電體之運動 電場 E 及磁場 H 同時作用場合之帶電體之運動方程式為 (附 7) 及 (附 11) 二式之向量和, 故

$$m\mathbf{a} = q\mathbf{E} + q(\mathbf{v}\cdot\mathbf{H}) \quad (\text{附 18})$$

今設能滿足次式之向量

$$\mathbf{E} + (\mathbf{v}\cdot\mathbf{H}) = 0$$

作用於均勻之電場及磁場時, 則得

$$m\mathbf{a} = 0$$

取若使均勻電場 E 作用於 y 軸方向, 均勻磁場 H 作用於 z 軸方向, 且取帶電體之初速度方向為 x 軸, 其大小為

$$v = \frac{E}{H} \quad (\text{附 19})$$

時, 則因帶電體之速度使其方向及其大小為不變, 故成為等速直線運動。

§ 3 在由電場及磁場所得帶電體之偏轉為極小場合之近似解

電場 E 及磁場 H 同時作用場合之帶電體之運動方程式為

$$m\mathbf{a} = q\mathbf{E} + q(\mathbf{v}\cdot\mathbf{H}) \quad (\text{附 18})$$

今試考察電場 E 及磁場 H 共沿 z 軸之方向, 而帶電體之初速度

爲 v_0 ，且其方向與 z 軸垂直之場合，因

$$E_x = E_y = 0 \quad E_z = E$$

$$H_x = H_y = 0 \quad H_z = H$$

故 (附 18) 可書成次之三式，即

$$\left. \begin{aligned} m \frac{d^2x}{dt^2} &= q \frac{dy}{dt} H \\ m \frac{d^2y}{dt^2} &= -q \frac{dx}{dt} H \\ m \frac{d^2z}{dt^2} &= qE \end{aligned} \right\}$$

今在由磁場所獲得之偏轉爲極小，且 $\frac{dy}{dt}$ 與 $\frac{dx}{dt}$ 相比甚小，可以略去不計之場合，則第一式之右邊可視爲零，即

$$\left. \begin{aligned} m \frac{d^2x}{dt^2} &= 0 \\ m \frac{d^2y}{dt^2} &= -q \frac{dx}{dt} H \\ m \frac{d^2z}{dt^2} &= qE \end{aligned} \right\} \quad (\text{附 20})$$

積分第一式則得 $\frac{dx}{dt} = \text{一定} = v_0$ 。故偏轉極小之場合，可視爲

$$\frac{dx}{dt} = v_0$$

其次，積分第二式，即爲

$$m \frac{dy}{dt} = - \int_0^x q H \frac{dx}{dt} dt = - \int_0^x q H dx$$

但 $\frac{dy}{dt} = \frac{dy}{dx} \frac{dx}{dt}$ ，故在偏轉極小之場合，可視爲

$$\frac{dy}{dx} = v_0 \frac{dy}{dx}$$

在此範圍內，上式成爲

$$mv_0 \frac{dy}{dx} = -q \int_0^x H dx$$

更以 $x=l$ 時之偏轉爲 y ，則得

$$y = -\frac{q}{mv_0} \int_0^l \left\{ \int_0^x H dx \right\} dx$$

今若以

$$A = - \int_0^l dx \int_0^x H dx \quad (\text{附 21})$$

則得

$$y = \frac{q}{mv_0} A \quad (\text{附 22})$$

由 (附 21) 可知 A 爲與帶電體之質量，電荷及速度皆無關係之常數。

再次積分 (附 20) 之第三式，在偏轉極小之場合，可設

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dt} &= \frac{dz}{dx} \frac{dx}{dt} \approx v_0 \frac{dz}{dx} \\ \frac{d^2z}{dt^2} &= \frac{d}{dt} \left(v_0 \frac{dz}{dx} \right) = \frac{d}{dx} \left(v_0 \frac{dz}{dx} \right) \frac{dx}{dt} \approx v_0^2 \frac{d^2z}{dx^2} \end{aligned}$$

將此代入 (附 20) 之第三式，則爲

$$mv_0^2 \frac{d^2z}{dx^2} = qE$$

將此式對 x 實行二次積分，則得

$$z = -\frac{q}{mv_0^2} \int_0^l dx \int_0^x E dx$$

今設

$$B = \int_0^l dx \int_0^x E dx \quad (\text{附 23})$$

則得

$$z = \frac{q}{mv_0^2} B \quad (\text{附 24})$$

由 (附 23) 可知 B 亦為與帶電體之質量, 電荷及速度無關之常數。

§ 4 阿斯頓之質譜儀之理論

試就本文之圖 1. 13 加以考察, 為使此理論簡單計, 假定通過細隙 S_1, S_2 , 而入於強度為 E 之電場 P_1, P_2 之陽極射線, 於其中央之 Z 處, 僅有 θ 角之偏轉, 今以 q 表示陽極射線之質點電荷, 則 $\frac{1}{m}$ 相等之質點所偏轉之角, 因其速度而異, 故以 θ 角為中心而分散, 更適當調整細隙 D 之大小, 使一羣陽極射線皆進入強度為 H 之均勻磁場 O 內, 而磁場之方向裝置於與由電場使陽極射線所偏轉之方向相反, 且其偏轉角為 ϕ 。

其次, 試就由電場 P_1, P_2 所分散之陽極射線, 如何由磁場 O 得以收斂之問題, 詳加考察, 今以通過 S_1, S_2 而達入電場內之陽極射線之方向為 x 軸, 在紙面上取與 x 軸垂直之方向為 y 軸, 而以電場之起點為原點時, 則由 (附 10) 得 $\frac{qE}{mv^2} = \frac{2y}{x^2}$, 但若以陽極射線所通過之距離為 l , 則因 $\frac{2y}{l^2} = \frac{1}{l} \frac{y}{\frac{l}{2}} = -\frac{\theta}{l}$, 故上式為 $\frac{qE}{mv^2} = \frac{\theta}{l}$, 但此在 θ 為極小之場合, 亦得成立, 故在阿斯頓之實驗中, 此種程度之近似, 可謂充分, 故得

$$\theta v^2 = lE \frac{q}{m}. \quad (\text{附 25})$$

復次, 在均勻磁場內, 以與此垂直而速度為 v 所達入之帶電體, 由 (附 17) 作成以半徑為 $r = \frac{m}{q} \frac{v}{H}$ 之圓而進行, 故若令在磁場內陽極射線所通過之距離為 L , 則得 $\phi = \frac{L}{r} = \frac{LqH}{mv}$, 亦即

$$\phi v = LH \frac{q}{m} \quad (\text{附 26})$$

(附 25) 及 (附 26) 之右邊，對於有同等 $\frac{q}{m}$ 之質點，各取一定值，即次之關係成立，

$$\theta v^2 = c_1, \quad \phi v = c_2$$

由上二式消去 v ，則得

$$\phi^2 = \frac{c_2}{c_1} \theta = c_3 \theta$$

更取兩邊之對數，則得 $2 \log \phi = \log c_3 + \log \theta$ ，微分此式，則得次之關係

$$2 \frac{\delta \phi}{\phi} = \frac{\delta \theta}{\theta} \quad (\text{附 27})$$

(附 27) 對於有同等 $\frac{q}{m}$ 之質點而言，無論其速度為如何，皆得成立。

在由電場所得之偏轉角 θ 為極小，且使磁場集中於一點 O 之特別場合中，由 (附 27) 之關係，可知易使陽極射線收斂，即若以 $ZO = b$ ，則由細隙 D 所適當調整之陽極射線，在 O 處含有 $b \delta \theta$ 之振幅，自 O 行進至距離 r 時，則陽極射線之振幅為 $b \delta \theta + r(\delta \theta + \delta \phi)$ ，更由 (附 27) 之關係，則得

$$\delta \theta \left[b + r \left(1 + \frac{\phi}{2\theta} \right) \right] \quad (\text{附 28})$$

因電場所得之偏轉角 θ 與磁場所得之偏轉角 ϕ ，裝置於相反之方向，故若以 ϕ 為正，則 θ 應為負，今設 $\theta = -\theta'$ (θ' 為正)，則由 (附 28) 所示之振幅，使之為零之必要條件，亦即使陽極線收斂之必要距離 r 。

$$\text{在 } \phi > 2\theta' \text{ 之場合爲 } r(\phi - 2\theta') = 2b\theta' \quad (\text{附 29})$$

此種理論，僅以磁場作用於一點 O 而計算，在用極大之圓形磁極之阿斯頓實驗，亦得近似的適用。

今取與 ZO 成 $2\theta'$ 角之直線 OX 為 x 軸，與此垂直之直線 OY 為 y 軸，則焦點 F 之坐標為

$$r \cos(\phi - \theta') \quad r \sin(\phi - \theta')$$

因 ϕ 及 θ' 皆為極小，故得

$$r \cos(\phi - 2\theta') \doteq r \quad r \sin(\phi - 2\theta') = r(\phi - 2\theta') = 2b\theta'$$

即 F 之坐標為 $(r, 2b\theta')$ ，故含有同等 $\frac{q}{m}$ 之質點，受上述電場及磁場之作用，而收斂於 F 點，且知此點可在與 OX 平行，而與 OX 之距離為 $2b\theta'$ 之直線 GF 上。

若自 (附 25)，(附 26) 及 (附 29) 消去 v, ϕ 則得

$$\frac{q}{m} = \frac{4\theta'(\tau+b)^2 l E}{L^2 H^2 \tau^2} \quad (\text{附 30})$$

且因 θ', l, L 及 b 皆由裝置知其為一定，故若能測定 $NF \doteq \tau$ ，則由 (附 30) 可以計算 $\frac{q}{m}$ 之值。

又若已知之 $\frac{q_0}{m_0}$ 之質量譜為 $NF_0 = \tau_0$ 之位置所表示時，則由 (附 30)

$$\frac{q_0}{m_0} = \frac{4\theta'(\tau_0+b)^2 l E}{L^2 H^2 \tau_0^2}$$

故得

$$\frac{q}{m} = \frac{\tau_0^2(\tau+b)^2}{\tau^2(\tau_0+b)^2} \frac{q_0}{m_0} \quad (\text{附 31})$$

因此由比較已知之 $\frac{q_0}{m_0}$ ，可以決定未知之 $\frac{q}{m}$ 之值。

特在 $\phi = 4\theta'$ 之近傍，因 $\frac{m}{q}$ 及其質量譜成為直線的關係，故應用此種位置於實驗中，至為便利，阿斯頓 乃利用此種關係，以決定質量之位置。

§ 5 在黏滯流體內重力與電場之作用場合之小荷電體運動

將二塊金屬板置於水平之位置，且通以黏滯係數 η_0 密度 ρ 之氣

體，於此二板之中間，試考察在重力作用下，質量 m ，電荷 q 之小滴（假定為半徑 a 密度 σ 之小球）落下時之狀態，此時因小滴受有與其速度成比例之抵抗力，此種抵抗力若與作用於小滴之其他外力平衡時，則小滴必有一定之最終速度，今設僅有重力作用場合之最終速度為 v_g ，則得

$$mg = K v_g$$

其次將電場 E 作用於二塊金屬板之間，而使此小荷電體向上移動之最終速度為 v_E ，則得

$$qE - mg = K v_E$$

由此兩式，可得

$$q = \frac{K}{E} (v_g + v_E)$$

亦即

$$q = \frac{mg}{E v_g} (v_g + v_E) \quad (\text{附 32})$$

由斯托克(Stokes)之理論，在黏滯係數 η ，密度 ρ 之氣體中，半徑 a 及密度 σ 之小滴，在重力作用之下，所落下之最終速度 v_g ，為

$$v_g = \frac{2}{9} \frac{\sigma - \rho}{\eta} g a^2$$

自上式及(附 32) 消去 a 及 m ($\equiv \frac{4}{3} \pi a^3 \sigma$)，則得次之關係式

$$q = 9\sqrt{2}\pi \frac{\eta^{\frac{3}{2}}}{g^{\frac{1}{2}}(\sigma - \rho)^{\frac{1}{2}}} \frac{(v_g + v_E)v_g^{\frac{1}{2}}}{E} \quad (\text{附 33})$$

§ 6 氣體中遊子之生成與消滅

試述氣體由 X 射線之作用而遊離之場合，為使計算簡單，乃假定 1 立方厘米之氣體中，在一秒間所生成者，僅有一種類之陽遊子及一種類之陰遊子，且各為 p 個，若在 t 時刻中，1 立方厘米之氣體，有陽遊子 n_1 個及陰遊子 n_2 個，則在一秒間兩種遊子所碰撞擊之次數應

與 $n_1 \times n_2$ 成比例，因由此種碰撞使兩遊子之電荷中和，而成爲不帶電氣之中性原子或分子，故在一秒間兩種遊子所減少之數，俱爲 $\alpha n_1 n_2$ ，此處之 α 名曰復合係數 (coefficient of recombination)。故在 t 時刻中陽遊子及陰遊子之增加率，各爲

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= p - \alpha n_1 n_2 \\ \frac{dn_2}{dt} &= p - \alpha n_1 n_2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{附 34})$$

兩式相減，則得

$$\frac{d(n_1 - n_2)}{dt} = 0$$

故 $n_1 - n_2 = \text{常數}$ 。

今以遊離作用開始時爲 $t=0$ ，且設在此時氣體中無遊子之存在，則 $n_1 - n_2 = 0$ ，故在任何時刻皆爲 $n_1 = n_2$ ，在此條件下，若以 $n_1 = n_2 = n$ 則 (附 34) 爲

$$\frac{dn}{dt} = p - \alpha n^2 \quad (\text{附 35})$$

因在 $t=0$ 時 $n=0$ ，若令 $K^2 = \frac{p}{\alpha}$ ，則上述微分方程式之解爲

$$n = K \frac{e^{2Kt} - 1}{e^{2Kt} + 1} \quad (\text{附 36})$$

即此爲 1 立方厘米氣體在 t 時刻中之陰陽二種遊子之數。

其次，在由遊離作用所生成之遊子數與由兩遊子之碰撞所消滅之遊子數相等時，即達到定常狀態之遊子數 n ，若用 n_0 表示，則於

(附 35) 中，可使 $\frac{dn}{dt} = 0$ ，故得

$$n_0 = \sqrt{\frac{p}{\alpha}}$$

多數種類之陰陽遊子同時生成之場合，設一立方厘米之氣體在

t 時刻中之第一種，第二種，……陽遊子之數，各為 m_1, m_2, \dots ，而此等在一秒間所生成之數各為 p_1, p_2, \dots ，又第一種，第二種，……陰遊子之數各為 n_1, n_2, \dots ，而此等在一秒間所生成之數各為 q_1, q_2, \dots ，且以第 r 種之陽游子及第 s 種之陰游子之複合係數為 α_{rs} ，則得

$$\frac{dm_1}{dt} = p_1 - m_1(\alpha_{11} n_1 + \alpha_{12} n_2 + \dots + \alpha_{1s} n_s + \dots)$$

$$\frac{dm_2}{dt} = p_2 - m_2(\alpha_{21} n_1 + \alpha_{22} n_2 + \dots + \alpha_{2s} n_s + \dots)$$

.....

$$\frac{dn_1}{dt} = q_1 - n_1(\alpha_{11} m_1 + \alpha_{21} m_2 + \dots + \alpha_{r1} m_r + \dots)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = q_2 - n_2(\alpha_{12} m_1 + \alpha_{22} m_2 + \dots + \alpha_{r2} m_r + \dots)$$

.....

由解此等微分方程式，可以求得在 t 時刻中各種陽游子之數 m_1, m_2, \dots 及陰游子之數 n_1, n_2, \dots 。

§ 7 用伏特表示帶電體之速度

由電位差為 V 之電場，使電荷 e 之帶電體加速進行時，則此電場對於帶電體所作之功為 eV ，若以帶電體之質量為 m ，速度為 v ，且所作之功成為全部帶電體之動能，則次之關係可以成立（帶電體之初速度為 0）。亦即本文之 (2.3) 式。

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (\text{附 37})$$

利用此種關係，以表示帶電體之速度時，多用伏特為單位，即以伏特計測定在發生 v 厘米/秒 之速度所需之電位差 V ，以代替 v 厘米/秒。例如電子之 $\frac{e}{m}$ 為 5.298×10^{17} C. G. S. 電磁單位，則對於有 v 厘米/秒 速度之電子之電位差為，

$$V = \frac{1}{2} \frac{m}{e} v^2 = \frac{1}{2} \times \frac{v^2}{5.298 \times 10^{17}} \text{C. G. S. 靜電單位}$$

然電位差之 1 靜電單位為 $\frac{1}{300}$ 伏特，故上式用伏特表示，則得

$$V = \frac{1}{300} \times \frac{1}{2} \frac{v^2}{5.298 \times 10^{17}} \text{伏特}$$

$$\doteq \frac{v^2}{3.179} \times 10^{-14} \text{伏特}$$

例如對於 $v = 10^8$ 厘米/秒 $\left(= \frac{c}{300} \right)$ 時，則得

$$V = \frac{10^{16} \times 10^{-14}}{3.179} \doteq 31.46 \text{伏特。}$$

由上例可知，使用（附 37）時，非嚴密注意其單位不可。

§ 8 熱電子

若將金屬高溫加熱時，則有電子自其表面濺散，此種電子名曰熱電子，或曰熱遊子，此種現象乃由利查得松 (Richardson) 及蘭格牟爾 (Langmuir) 等所研究，若以自絕對溫度 T 之金屬表面於單位時間內所發出之電子數為 N ，則得由實驗的表示如次，

$$N = AT^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{T}} \quad (\text{附 39})$$

此處 A, b 為與物質無關之常數。

（附 39）之關係式亦可由理論的導出，且此式以外，尚可導出次式

$$N = CT^2 e^{\frac{d}{T}} \quad (\text{附 40})$$

然使用於實驗時（附 39），較為便利，故多用（附 39）之關係。

蘭格牟爾所測定之 A, b, C, d 之值，示如次表。

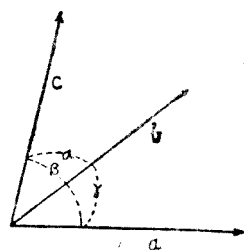
	<i>A</i>	<i>b</i>	<i>C</i>	<i>d</i>
白 金	2.02×10^{24}	8.0×10^4	5.0×10^{25}	7.7×10^4
鎢	1.55×10^{28}	5.25×10^4	3.8×10^{20}	4.95×10^4
鉬	1.38×10^{28}	5.0×10^4	3.4×10^{20}	4.7×10^4

附 第 1 表

§ 9 結晶系

在結晶學中，依結晶體之面之位置，將結晶分成六系，此種分類方法，為於結晶體內選擇稱為結晶軸之三方向，而考察其軸間之關係，此種結晶軸之選擇方法，可自結晶體之形狀得以一義的決定，通常用 a, b, c 之符號，以表示此三軸。

三結晶軸之交角名曰軸角，用 α, β, γ 表示之，結晶軸與軸角之關係，可如附圖 4 所示。



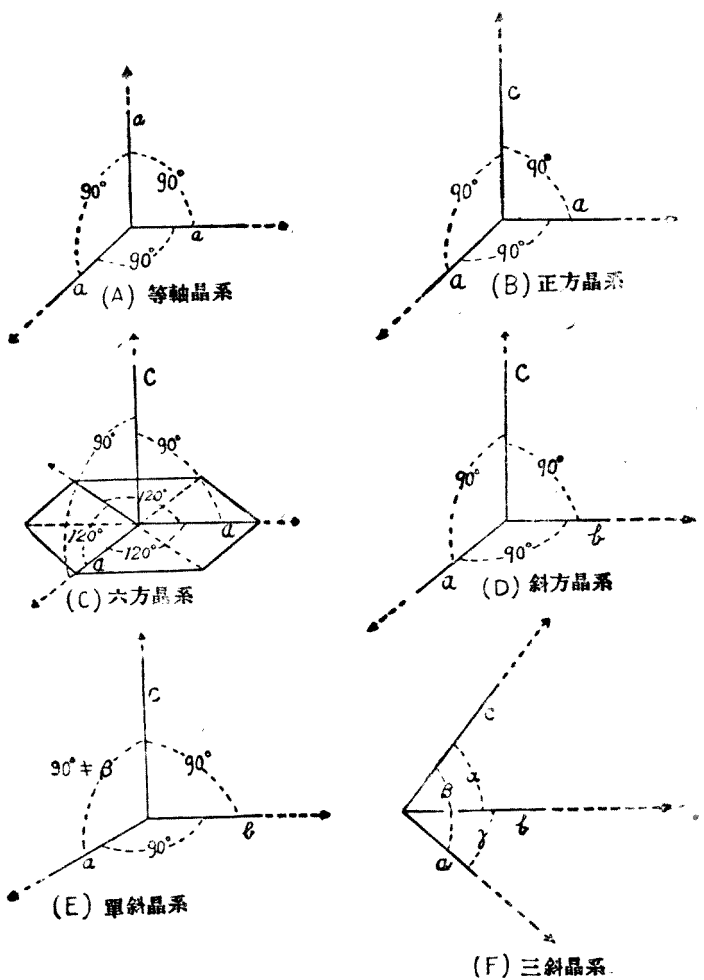
附圖 4

沿 a, b, c 三軸而測定其長時，通常須用相異之單位，其單位之長各用 a, b, c 表示之，且名其單位長之比 $a : b : c$ 曰軸率。

結晶系之分類，乃依其軸角及軸率而得，附表 2 為此等之分類，附圖 5 為此等之圖解。

晶 系	軸 角			軸 率
	a	β	γ	
等 軸 晶 系	90°	90°	90°	$a : a : a$
正 方 晶 系	90°	90°	90°	$a : a : c$
六 方 晶 系	90°	90°	120°	$a : a : c$
斜 方 晶 系	90°	90°	90°	$a : b : c$
單 斜 晶 系	90°	β	90°	$a : b : c$
三 斜 晶 系	a	β	γ	$a : b : c$

附 第 2 表



附圖 5

§ 10 第二章 § 7 之附錄

本文之 (2.6), 在 $a_1 = a_2 = a_3 = a$ 之場合爲

$$\left. \begin{aligned} a(\alpha - \alpha_0) &= h_1 \lambda \\ a(\beta - \beta_0) &= h_2 \lambda \\ a(\gamma - \gamma_0) &= h_3 \lambda \end{aligned} \right\} \quad (\text{附 41})$$

此三式各以自乘而相加，則得

$$2 - 2(\alpha \alpha_0 + \beta \beta_0 + \gamma \gamma_0) = \left(\frac{\lambda}{a}\right)^2 (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$$

今以入射 X 射線及繞射 X 射線所成之角爲 ψ ，則因

$$\cos \psi = \alpha \alpha_0 + \beta \beta_0 + \gamma \gamma_0$$

將此代入上式，即得

$$2(1 - \cos \psi) = \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$$

故

$$\lambda = \frac{2}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}} \sin \frac{\psi}{2} \quad (\text{附 42})$$

若將 (附 41) 換書如次，

$$\alpha = \alpha_0 + h_1 \frac{\lambda}{a}$$

$$\beta = \beta_0 + h_2 \frac{\lambda}{a}$$

$$\gamma = \gamma_0 + h_3 \frac{\lambda}{a}$$

各別自乘而相加，且應用次之關係。

$$\alpha_0^2 + \beta_0^2 + \gamma_0^2 = 1, \quad \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$$

則得

$$1 = 1 + \frac{\lambda^2}{a^2} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) + 2 \frac{\lambda}{a} (h_1 \alpha_0 + h_2 \beta_0 + h_3 \gamma_0)$$

亦即

$$\lambda = -2a \frac{h_1 \alpha_0 + h_2 \beta_0 + h_3 \gamma_0}{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2} \quad (\text{附 43})$$

此即表示入射於方向餘弦爲 $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ 之方向，且以 h_1, h_2, h_3 之值而干涉之 X 射線波長，僅爲由 (附 43) 所決定。

如此已知 $a; \alpha_0, \beta_0, \gamma_0; h_1, h_2, h_3$ (h_1, h_2, h_3 爲整數) 時，由 (附 42) 及 (附 43) 可使所決定之 λ 值滿足干涉之條件。

§ 11 X 射線譜之符號

K 系

莫塞雷 索麥費得
西格巴

$\alpha', \alpha, \beta, \gamma$

$\alpha_2, \alpha_1, \beta_1, \beta_2$

L 系

索麥費得
西格巴

α', α

α_2, α_1

M 系

索麥費得
西格巴

$\beta, \gamma, \phi, \phi', \zeta, \iota, \lambda$

$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5, \beta_6, \beta_7$

N 系

索麥費得
西格巴

$\delta, \chi', \chi, \psi, \kappa, \upsilon, \mu, \epsilon, \eta$

$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4, \gamma_5, \gamma_6, \gamma_7, \epsilon, \eta$

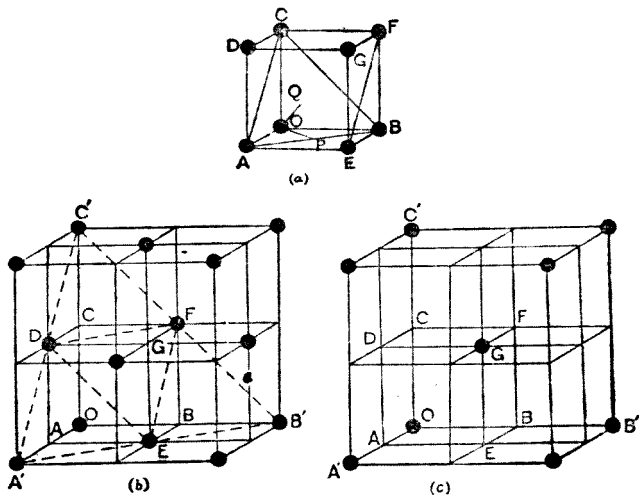
§ 12 第二章 § 5 之附錄

附圖 6 之 (a) 爲單一立方格子，若以 OA, OB 及 OC 爲軸，則 ADGF 爲 (100) 面，ADFB 爲 (110) 面，ABC 爲 (111) 面。

兩個相隣 (100) 面間之距離 $d_{(100)}$ 等於 ADGE 及 OCFB 之距離，即 $OA = a$ 。兩個相隣 (110) 面間之距離 $d_{(110)}$ 爲含有平行於 ADFB

之組成部分之平面間距離，即 $OP = \frac{OE}{2} = \frac{a\sqrt{2}}{2} = \frac{a}{\sqrt{2}}$ ，同樣， $d_{(111)}$

爲 $OQ = \frac{OG}{3} = \frac{a\sqrt{3}}{3} = \frac{a}{\sqrt{3}}$ 。



附圖 6

對於上圖之 (b) 及 (c) 加以同樣之考察, 可知

在體中心立方格子中, $d_{(100)} = a$, $d_{(110)} = \frac{2a}{\sqrt{2}}$, $d_{(111)} = \frac{a}{\sqrt{3}}$

在面中心立方格子中, $d_{(100)} = \frac{a}{2}$, $d_{(110)} = \frac{a}{\sqrt{2}}$, $d_{(111)} = \frac{2a}{\sqrt{3}}$

§ 15 巴現之表示法

本文第三章所述之巴現之表示法, 如次表所示, 可以一目了然, 此表為依其變項而順次排列者。

<i>ns</i>	1s, 2s, 3s, 4s, 5s, 6s, 7s, 8s, ...
<i>np</i>	2p, 3p, 4p, 5p, 6p, 7p, 8p, ...
<i>nd</i>	3d, 4d, 5d, 6d, 7d, 8d, ...
<i>nf</i>	4f, 5f, 6f, 7f, 8f, ...
<i>ng</i>	5g, 6g, 7g, 8g, ...
...
...

g 爲次於柏格曼線系之線系中之項，由此表，知在

$$\text{主線系} \quad \bar{\nu} = 1s - np$$

$$\text{第二副線系} \quad \bar{\nu} = 2p - ns$$

中，可以表示主線系之 n 爲自 2 始，第二副線系之 n 爲自 3 始。

且於氫之光譜 $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ 中，極限項 m 所得取之值 $m = 1, 2, 3, 4, \dots$ 可能出現，而與此同樣之線系，在複雜之光譜中，亦可表現，即

主線系 $ms - np$	{	第一次主線系	$1s - np$	$n = 2, 3, \dots$
		第二次主線系	$2s - np$	$n = 3, 4, \dots$
		第三次主線系	$3s - np$	$n = 4, 5, \dots$
	
第二副線系 $mp - ns$	{	第一次第二副線系	$2p - ns$	$n = 3, 4, \dots$
		第二次第二副線系	$3p - ns$	$n = 4, 5, \dots$
		第三次第二副線系	$4p - ns$	$n = 5, 6, \dots$
	
第一副線系 $mp - nd$	{	第一次第一副線系	$2p - nd$	$n = 3, 4, \dots$
		第二次第一副線系	$3p - nd$	$n = 4, 5, \dots$
		第三次第一副線系	$4p - nd$	$n = 5, 6, \dots$
	
柏格曼線系 $md - nf$	{	第一次柏格曼線系	$3d - nf$	$n = 4, 5, \dots$
		第二次柏格曼線系	$4d - nf$	$n = 5, 6, \dots$
		第三次柏格曼線系	$5d - nf$	$n = 6, 7, \dots$
	

此等之第二次，第三次……之光譜，通常名曰高次線系，在電弧光譜中，乃出現於紫外線之位置，在電花光譜中，乃出現於紫外線及可視光線之間，其譜線之強度以第一次爲最強，第二次，第三次……則漸次遞減。

§ 14 塞曼效應所得 $\frac{e}{m_0}$ 之測定

由正常塞曼效應所得譜線之位移 $\Delta \nu$ 爲

$$\Delta \nu = \frac{e}{m_0} \frac{H}{4\pi c}$$

異常塞曼效應所得之位移，則由盧革定知其常爲正常塞曼效應之位
移之有理數倍，故由測定
異常塞曼效應之位移。可

以求得 $\frac{e}{m_0}$ 之值。

附表 3 爲由異常塞曼
效應所得之值，即

$$a = \frac{e}{m_0} \frac{1}{4\pi c}$$

考察各值之權度(weight)，
而取其平均值，則得

$$a = 4.693 \times 10^{-5} \text{ 厘米}^{-1} \text{ 高斯}$$

故得

$$\frac{e}{m_0} = 1.768 \times 10^7 \text{ 電磁單位克}^{-1}$$

此與第一章所述之值甚爲一致。

§ 15 平均生命

放射性元素蛻變時，若以在 t 時刻之原子數爲 N ，則如本文所示

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (\text{附 44})$$

將上式積分，則得

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (\text{附 45})$$

此處之 N_0 爲在蛻變開始時 (即 $t=0$ 時) 之 N 之值，在此關係中，何

測 定 者	$a \times 10^5$
Färber (1902)	4.53 \pm 1%
Weis 及 Cotton (1907)	4.67 \pm 1/2%
Stettenheimer (1907)	4.75 \pm 1/2%
Lohmann (1908)	4.668 \pm 1/2%
Gehrcke 及 Bayer (1909)	4.80 \pm 2%
Gmelin (1909)	4.697 \pm 3%
Fortrat (1912)	$\begin{cases} 4.678 \pm 1.5\% \\ 4.68 \pm 3\% \end{cases}$

附 第 3 表

種原子爲蛻變，何者爲不蛻變之問題，尙未考慮，故最初之 N_0 個原子中，或即在蛻變之狀態，或經長期間而仍未蛻變之狀態，對於每一原子在 t 時刻之狀態，非由實驗所能判別，故自最初立即蛻變者以及至經無限長時間後始得蛻變者等一切狀態之原子皆視爲含於 N_0 個之中，因此考察放射性元素之原子生命之場合，不能就每個原子分別討論，僅有對於一切 N_0 之平均生命之意義。

由(附44)得知在 t 時刻中 dt 時間內所蛻變之原子數 dN 爲 $\lambda N dt$ ，亦即由(附45)得 $\lambda N_0 e^{-\lambda t} dt$ ，如此多數之原子僅有 t 時間之生命，故對於 N_0 個原子之平均生命 τ 爲

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} t \lambda N_0 e^{-\lambda t} dt}{N_0} = \frac{1}{\lambda}$$

此爲本文第四章 § 4 所示，全體之原子數減至爲最初數之 $\frac{1}{e}$ 時，所需之時間。

§ 16 放射性物質之蛻變理論

本文及附錄 § 15 中，對於由母體元素所得新生元素之蛻變，未曾論及，實則逐次新生之元素，亦有蛻變，但其放射性之強度不能用(附44)及(附45)之簡單形式表示，稍爲複雜，然此種複雜之狀態，亦可由(附44)及(附45)之蛻變定則之組合，得以證明，次述其理論之大概。

設由逐次蛻變所生之元素，順次爲 A, B, C……，在 t 時刻中此等原子數各爲 N_A, N_B, N_C ……，而 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ …… 各爲元素 A, B, C……之放射性常數，故在最初時刻 A, B, C……之原子數爲已知時，則可知在任意時刻之 N_A, N_B, N_C ……之值。

今設 $t=0$ 之時刻中，僅有 A 元素，試求由蛻變而逐次生成 B, C……等元素場合在任意時刻中之 N_A, N_B, N_C ……，在此場合，(附44)

爲

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_A}{dt} &= -\lambda_1 N_A \\ \frac{dN_B}{dt} &= \lambda_1 N_A - \lambda_2 N_B \\ \frac{dN_C}{dt} &= \lambda_2 N_B - \lambda_3 N_C \end{aligned} \right\} \quad (\text{附 46})$$

此爲 t 時刻中，在各元素之原子數之單位時間所有之蛻變，(附 46) 之第一式表示，由蛻變所減少 A 元素之原子數，比例於在 t 時刻 A 元素之原子數，第二式表示由蛻變所減少 B 元素之原子數，等於在 t 時刻 A 元素蛻變成 B 元素之數 $\lambda_1 N_A$ 與 B 元素蛻變成 C 元素之數 $\lambda_2 N_B$ 之差，(附 46) 之第三式以下亦得同樣之表示。

在最初之時刻 $t=0$ ，僅有 A 元素，故

$$(N_A)_{t=0} = N_A^0, \quad (N_B)_{t=0} = 0, \quad (N_C)_{t=0} = 0, \dots \dots (\text{附 47})$$

考慮積分 (附 46) 之第一式所得之 $(N_A)_{t=0} = N_A^0$ ，則

$$N_A = N_A^0 e^{-\lambda_1 t}$$

將此關係代入 (附 46) 之第二式，則得

$$\frac{dN_B}{dt} = \lambda_1 N_A^0 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 N_B$$

更將此式積分，且考慮 $(N_B)_{t=0} = 0$ ，則爲

$$N_B = N_A^0 (a e^{-\lambda_1 t} + b e^{-\lambda_2 t})$$

$$\text{此處} \quad a = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad b = \frac{-\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

將此 N_B 之值代入 (附 46) 之第三式，而積分之，且應用 $(N_C)_{t=0} = 0$ 之條件，則得

$$N_C = N_A^0 (a e^{-\lambda_1 t} + b e^{-\lambda_2 t} + c e^{-\lambda_3 t})$$

$$\text{此處} \quad a = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_1)}, \quad b = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_2)}$$

$$c = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)}$$

同樣，若以在 t 時刻第 n 次之新生元素之原子數為 N_N ，則由 (附 47) 之條件，得

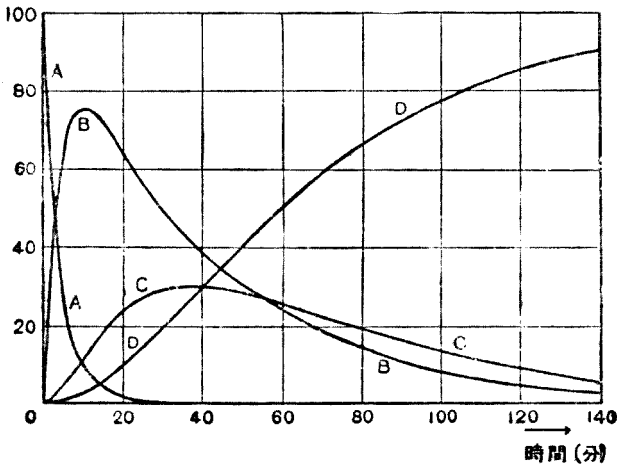
$$N_N = N_A^0 (c_1 e^{-\lambda_1 t} + c_2 e^{-\lambda_2 t} + c_3 e^{-\lambda_3 t} + \dots + c_n e^{-\lambda_n t})$$

此處

$$\left. \begin{aligned} c_1 &= \frac{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{n-1}}{(\lambda_2 - \lambda_1) (\lambda_3 - \lambda_1) \dots (\lambda_n - \lambda_1)} \\ c_2 &= \frac{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{n-1}}{(\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_3 - \lambda_2) \dots (\lambda_n - \lambda_2)} \end{aligned} \right\} \text{(附 48)}$$

次圖為最初僅有 RaA 時 RaA 與新生元素 RaB, RaC, RaD 之變化，且用 $\lambda_1 = 3.79 \times 10^{-3}$ (秒⁻¹)， $\lambda_2 = 4.31 \times 10^{-4}$ (秒⁻¹)， $\lambda_3 = 5.86 \times 10^{-4}$ (秒⁻¹) 而作成。

若成為滿足次之條件之狀態時，



附圖 7

$$\lambda_1 N_A = \lambda_2 N_B = \lambda_3 N_C \quad \text{(附 49)}$$

則由 (附 46) 得

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_A}{dt} &= -\lambda_1 N_A \\ \frac{dN_B}{dt} &= 0 \\ \frac{dN_C}{dt} &= 0 \\ \dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{附 } 50)$$

將此等積分之，則得

$$N_B = \text{一定}, \quad N_C = \text{一定}, \dots\dots$$

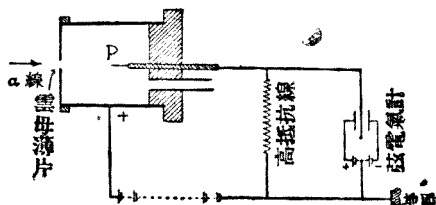
即達到滿足(附 49)之條件之狀態以後，則元素 B, C, ……之原子數為不變，亦即元素 B, C, ……成爲定常狀態，此種狀態名曰放射性之平衡狀態。

吾人嘗用“與幾克之鐳平衡之 RaA 或 RaB”之語言，此即用與此等保持平衡狀態之鐳量，以表 RaA 或 RaB 之分量。

由上述理論，在 $t=0$ 之時刻中，最初僅以有母體元素場合而加以討論，但在其他種種場合，亦得存在，且在此等廣義的場合，亦可以由(附 44)所示之基本的蛻變定則，而容易求得。

§ 17 該革之尖端計數器

附圖 8 爲該革之尖端計數器，因有此種尖端，故較本文第四章 § 6 所述盧特福德之方法爲優， α 射線通過雲母之窗戶，而使達入尖端計數器中，在尖端 P 與管之間與以 1000-1500 伏特之電壓（係管內之氣體種類，壓力及放射線之種類而異），由 α 射線所生之遊離，可自象限靜電計測定之，本文之圖 4.5 爲用此器所攝得之照片。



附圖 8

$$\S 18 \quad E = \frac{2h}{c^2} \int_0^{\infty} \frac{v^3 dv}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} \text{之積分}$$

今設 $\frac{hv}{kT} = x$ 則

$$E = \frac{2(kT)^4}{c^2 h^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

將此積分中之分母展開成爲級數，則得

$$E = \frac{2k^4 T^4}{c^2 h^3} \int_0^{\infty} x^3 (e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots) dx \quad (\text{附 51})$$

然因

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-nx} dx = \frac{6}{n^4}$$

故

$$E = \frac{2k^4 T^4}{c^2 h^3} \times 6 \left\{ \frac{1}{1^4} + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \dots \right\}^*$$

又因

$$\left\{ \frac{1}{1^4} + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \dots \right\} = \frac{\pi^4}{90} \quad (\text{附 52})$$

故得

$$E = \frac{2\pi^4 k^4 T^4}{15c^2 h^3} \quad (\text{附 53})$$

§ 19 固體之定容比熱及定壓比熱

自外部加熱於物質時，則通常其內部之能，稍有增加，且由膨脹而向外作成機械之功設內部之能爲 E ，則通常 E 爲其容積 v 及溫度 T 之函數，今自外部以熱量 Q 加於一克之物質時，且以此物質之

* 參照 Todhunter: Plane Trigonometry p. 266 ex. 2.

容積 v 變為 $v+dv$, 而其絕對溫度 T 變為 $T+dT$, 則由熱力學之第一定律(即能量不滅之定律)。得次之關係

$$Q = \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v dT + p dv \quad (\text{附 54})$$

此處之 $\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T$ 為溫度一定時之微分, $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v$ 為容積一定時之微分, 又 p 為此時之壓力 $p dv$ 表示向外所作之功。

先使容積為一定, 則加熱於物質時, 因(附 54)之 dv 為零, 故定容比熱 c_v 為

$$c_v = \left(\frac{Q}{dT}\right)_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v \quad (\text{附 55})$$

次使壓力為一定, 而加熱時, 則由上二式得定壓比熱 c_p 為

$$c_p = \left(\frac{Q}{dT}\right)_p = c_v + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T + p\right] \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \quad (\text{附 56})$$

然由熱力學之第二定律, 得

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T + p\right] = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^*$$

故 c_p 及 c_v 之間有次之關係成立, 即

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (\text{附 57})$$

此處 $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ 為壓力一定時之微分, 然壓力 p 為容積 v 及溫度 T 之函數, 故

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT$$

今求 $dp=0$, 亦即壓力一定之條件下之 $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, 則得

* 參照 Planck: Thermodynamik p. 121。

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}, \text{ 或 } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \quad (\text{附 58})$$

將此代入(附 57), 則得

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \quad (\text{附 59})$$

此處若導入膨脹係數 $\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ 及壓縮率 $\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ 則(附 59)

$$c_p - c_v = T \frac{\alpha^2 v_0^2}{\kappa v} = T \frac{\alpha^2 v_0}{\kappa [1 + \alpha(T - T_0)]} \quad (\text{附 60})$$

此處 T_0 表示攝氏零度之絕對溫度, v_0 為一克物質在 T_0 時之容積。

由(附 60) 易得次式

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{T \alpha^2 v_0}{c_v \kappa [1 + \alpha(T - T_0)]} = 1 + \frac{T \alpha^2 v_0}{c_p \kappa [1 + \alpha(T - T_0)]} \quad (\text{附 61})$$

因 c_v 為(附 55) 所示, 在理論上極為簡單, 但在實際測定時; c_p 較為容易, 故先實測 c_p , 再由上述之關係以求 c_v , 且可與理論之結果互相比較。

將對於固體所得之 c_p , κ , α , v_0 等之近似值代入(附 61), 則 $\frac{c_p}{c_v}$ 之近似方程式為次之諸式:

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + 2.0 \alpha T \quad (\text{附 62})$$

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + A c_p T \quad (A \text{ 為常數}) \quad (\text{附 63})$$

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + 0.0214 \frac{T}{T_e} c_p \quad (\text{附 64})$$

此等方程式爲多數學者所求得*，此處之 T_0 爲固體之融解點，由此等近似式所求得 $\frac{c_p}{c_v} - 1$ 之值。乃如次表所示：

金 屬	溫 度 (攝 氏)	$\alpha \cdot 10^6$	$x \cdot 10^{12}$ (絕對單位)	由(附61) 所得	由(附62) 所得	由(附63) 所得	由(附64) 所得
銅	-190	27.0	0.70	0.0045	0.0045	0.0043	0.0043
	20	49.2	0.75	0.028	0.0290	0.028	0.028
	500	60.0	0.90	0.08	0.093	0.094	0.094
	1000	72.0	1.05	0.150	0.184	0.200	0.200
鉛	-190	70.0	2.10	0.013	0.012	0.0165	0.0155
	20	86.4	2.35	0.067	0.051	0.067	0.064
	300	97.0	2.75	0.142	0.103	0.160	0.150
白 金	-190	18.3	0.36	0.0042	0.003	0.0037	0.0035
	20	26.7	0.38	0.020	0.016	0.020	0.019
	500	30.6	0.415	0.061	0.048	0.061	0.058
	1000	36.0	0.45	0.125	0.092	0.120	0.115
銀	200	37	1.01	0.040	0.044	0.040	0.035
	500	67	1.23	0.116	0.103	0.126	0.110
	900	75	1.41	0.190	0.176	0.226	0.196

附 第 4 表

由此表觀之，就金屬而言， $\frac{c_p}{c_v}$ 與 1 之差，在低溫時爲 1% 以下，故在此時理論所導出之 c_v 與實驗所測定之 c_p 大約一致，因此在本文之第五章 § 8，對於 c_p 及 c_v 作同樣之比較。

§ 20 諧振動體之平均能

頻率爲 ν 之諧振動體，由蒲郎克之假定，得有 $\epsilon_n = nh\nu$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) 之能，今設此種諧振動體最多有 N 個，試求其平均能。對於最多數之 N 個，而求其平均值時，非藉統計力學之力不可，故由統計力

* 欲知其詳可參照 Handbuch der Experimentalphysik VIII/1 p. 206.

學含有 $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n, \dots$ 之能之諧振體總數為 N 個，且與輻射線成爲熱力學的平衡狀態時，所含有 ϵ_n 之能之諧振體數 N_n 爲

$$N_n = \frac{Ne^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}} \quad (\text{附 65})$$

然平均能 \bar{U} 爲

$$\bar{U} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n N_n}{\sum_{n=0}^{\infty} N_n} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n N_n}{N} \quad (\text{附 66})$$

故將 (附 65) 代入，且設 $\epsilon_n = nh\nu$ 則得

$$\bar{U} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} Nnh\nu e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{N \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}} \quad (\text{附 67})$$

於 (附 67) 中，令 $x = \frac{h\nu}{kT}$ ，即爲

$$\bar{U} = h\nu \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}} \quad (\text{附 68})$$

此式之分母 $\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}$ 爲等比級數，故 $\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1-e^{-x}}$ 。又因 ne^{-nx}

$= -\frac{d}{dx}(e^{-nx})$, 故分子爲

$$\begin{aligned}\sum_{n=0}^{\infty} ne^{-nx} &= -\frac{d}{dx} \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} \right) \\ &= -\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{1-e^{-x}} \right) \\ &= \frac{e^{-x}}{(1-e^{-x})^2}\end{aligned}$$

故將此等關係代入(附 68), 則得

$$\bar{U}_v = h\nu \frac{\frac{e^{-x}}{(1-e^{-x})^2}}{\frac{1}{(1-e^{-x})}} = \frac{h\nu e^{-x}}{1-e^{-x}} = \frac{h\nu}{e^{+x}-1}$$

故所求之平均能爲

$$\bar{U}_v = \frac{h\nu}{e^{kT}-1} \quad (\text{附 69})$$

§ 21 $c_v = 9R \left[4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x-1} dx - \frac{\Theta_D}{\frac{\Theta_D}{T}-1} \right]$ 之積分

由(附 51) 易得次式,

$$\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x-1} dx = \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} x^3 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx} dx \quad (\text{附 70})$$

重複實行部分積分, 則得

$$\begin{aligned}& \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} x^3 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx} dx \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\frac{1}{n} x^3 e^{-nx} - \frac{3}{n^2} x^2 e^{-nx} - \frac{6}{n^3} x e^{-nx} - \frac{6}{n^4} e^{-nx} \right]_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\end{aligned}$$

$$= - \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n \frac{\Theta_D}{T}} \left[\frac{1}{n} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 + \frac{3}{n^2} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2 + \frac{6}{n^3} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) + \frac{6}{n^4} \right] + 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4}$$

由(附 52)得 $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}$, 故得

$$= - \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n \frac{\Theta_D}{T}} \left[\frac{1}{n} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 + \frac{3}{n^2} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2 + \frac{6}{n^3} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) + \frac{6}{n^4} \right] + \frac{6\pi^4}{90}$$

故(附 70)成爲次式:

$$c_v = 3R \left\{ \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 - \frac{3}{e^{-\frac{\Theta_D}{T}} - 1} - 12 \frac{\Theta_D}{T} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n \frac{\Theta_D}{T}} \left[\frac{1}{n} \frac{\Theta_D}{T} + \frac{3}{n^2} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2 + \frac{6}{n^3} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 + \frac{6}{n^4} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^4 \right] \right\}$$

§ 22 斐勒之混合勒戎德爾之函數

設 $c \cdot s \theta = z$, 則本文第十一章 § 5 所述之斐勒之第 m 階第 l 次之混合勒戎德爾函數, 可用 $P_l^m(z)$ 表示之, 此種函數爲由

$$P_l^m(z) = (1-z^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m P_l(z)}{dz^m}$$

所定義之函數, 此處 $P_l(z)$ 名曰第 l 次之勒戎德爾之多項式, 卽爲

$$P_l(z) = \sum_{i=1}^l (-1)^{l-i} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2i-1)}{(l-i)! (2i-l)! 2^{l-i}} z^{2i-l}$$

所定義之多項式, 此多項式之第 0 次, 第 1 次, 第 2 次, 第 3 次, 第 4 次, 各示之如次:

$$P_0(z) = 1$$

$$P_1(z) = z$$

$$P_2(z) = \frac{3}{2} z^2 - \frac{1}{2}$$

$$P_3(z) = \frac{5}{2} z^3 - \frac{3}{2} z$$

$$P_4(z) = \frac{35}{8} z^4 - \frac{15}{4} z^2 + \frac{3}{8}$$

§ 23 拉該爾之多項式

第 n 次之拉該爾多項式 $L_n(\xi)$ 爲

$$L_n(\xi) = e^{-\xi} \frac{d^n}{d\xi^n} \left[\xi^n e^{-\xi} \right]$$

所定義之多項式，將此式展開

$$L_n(\xi) = (-1)^n \left\{ \xi^n - \frac{n^2}{1!} \xi^{n-1} + \frac{n^2(n-1)^2}{2!} \xi^{n-2} - \dots + (-1)^n n! \right\}$$

若將此多項式之第 0 次，第 1 次，第 2 次，第 3 次，第 4 次，各別表示，則如次式：

$$L_0(\xi) = 1$$

$$L_1(\xi) = -\xi + 1$$

$$L_2(\xi) = \xi^2 - 4\xi + 2$$

$$L_3(\xi) = -\xi^3 + 9\xi^2 - 18\xi + 6$$

$$L_4(\xi) = \xi^4 - 16\xi^3 + 72\xi^2 - 96\xi + 24$$

譯者附錄

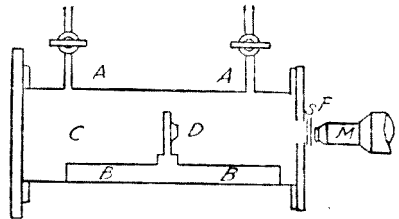
I. 原子核的人工蛻變

1919年，盧特福德最初發現人工的蛻變現象，他當時所用的實驗裝置乃如右圖所示， A 為活栓，可以抽換 C 內之氣體，並能使其保有任意之氣壓。 D 處置有放射 α 質點之物質， S 為極薄之金屬膜，使 α 質點能自由通過， F 為塗滿硫化鋅粉末之膜，每一 α 質點通過 S 投射至 F 時，則 F 膜上發生星狀之閃光，將 C 內裝填氮氣，調節 C 內之氣壓以及 D 與 S 間之距離，使由 D 射出之 α 質點已不能到達 S ，而實際上 F 仍發閃光，若增加 C 內之氣壓則其閃光數反而更多，次將氮氣換成氧氣則 F 膜上不生閃光。於是推論 α 質點與氮原子衝突時必定發生一種新質點，再由此種質點通過磁場和電場時軌道的彎曲而計算其電荷與質量的比，雖不能得有十分正確之數值，然此種質點即為陽子 (proton)，實無疑義，今將原子序數記於左下端，質量數記於右下端，可得次之反應方程式



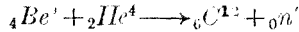
式中陽子之記號 ${}_1H^1$ 即為氫之原子核。

Bothe 與 Becker 用 α 質點衝擊鉍元素。得有一種透過度極強之放射線，最初以為是一種波長極短之 γ 射線，其後經 Joliot 夫婦之精密研究，得知氫原子受此種放射線之刺激後，發生一種速度極大之放射線。Joliot 夫婦認此為 γ 射線之康蒲頓效應，Chadwick 則以為不然，因若為 γ 射線之康蒲頓效應，則此氫原子所得之速度未免過大，



附圖 1

故推定此種放射線乃為質量與陽子相同而不帶電荷之中性點質，名曰中性子 (neutron)，如以 ${}_0n^1$ 表示中性子，則其反應方程式如次



此為發見中性子之最初實驗，亦為元素受 α 質點之衝突而放出中性子之最初實例 (1932 年)。

中性子極難觀測，因其本身之氣體遊離化極少，故不易觀測，僅能利用其他原子與中性子之衝突，而觀測其運動，以間接探知中性子之存在。普通所使用者為將中性子撞擊含有氫原子之物質，而觀測氫原子之反動運動之方法。由 *Be* 原子所發生之中性子與氫原子衝突所生之能量甚大，反之，由此種氫原子之能量又可推測中性子之能量，由 *Be* 原子所放射中性子之動能可達至數百萬伏特。

同樣 *B* 受 α 質點之衝突後，其反應方程式如次：



由此關係式又可計算中性子之質量，即質量 *M* 之質點若含有相當於 Mc^2 之能量，且假定能量不滅定律亦得成立，則

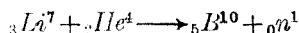
$$c^2 (M_5B^{11} + M_2He^4) + (\alpha \text{ 質點之動能}) = c^2 (M_7N^{14} + M_0n^1) + (\text{中性子之動能})$$

上式之 M_5B^{11} 即表示 ${}_5B^{11}$ 之質量。

各原子之質量可由 Aston 之測定得知 (此時質量偏差極關重要，若無此種概念，則中性子與 α 質點之動能不能相等)，又中性子之動能，可由與陽子衝突時所有之能量，而得實驗地決定，由上式計算 M_0n^1 之值，Chadwick 在最初實驗中，所得 M_0n^1 之值，為 1.0067 (氫原子為 16 時)。今若以中性子為陽子與電子之結合，則陽子與電子之質量和為 1.0078，故中性子有 -0.0011 之質量偏差，亦即相當於陽子與電子結合時所需之能量

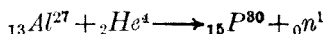
鋰 (*Li*) 受 α 質點之衝突亦生一種蛻變現象。由 Schuetzler 之研究，得知有發生兩種放射線——中性子與 γ 射線——之可能，且此二者之發生與撞擊 *Li* 之 α 質點所有之動能有密切之關係，即使鋰放出

中性子所需之最低動能爲 $4.7 E. M. V.$ ($1 E. M. V = 10^6 E. M. = 1.59 \times 10^6$ 厄爾, E 爲電子之電荷, V 爲伏特) 使鋰放出 γ 射線所需之最低動能爲 $2.3 E. M. V.$, α 質點之動能在 $2.3 E. M. V.$ 與 $4.7 E. M. V.$ 之間, 則鋰放出 γ 射線而無其他射線, 其反應方程式爲



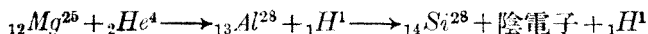
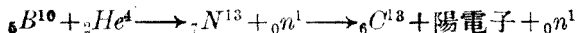
後者由 Schuetzler 之解釋爲鋰受 α 質點之撞擊, 並不與 α 質點結合, 僅吸收其動能, 使其自身轉移至刺戟狀態, 嗣又將其所吸收之過剩勢能轉成 γ 射線而放出, 以恢復其原態。

1933年, Joliot 夫婦又發見 α 質點與鋁 (Al) 之衝突, 而放出中性子, 其反應方程式如次:



上式中之 ${}_{15}P^{80}$ 在已發現磷之同位元素中, 尙無此物, 是否爲安定元素尙屬疑問, Joliot 夫婦乃發見將 α 質點撞擊鋁而置於威爾遜霧箱中, 則放出陽電子, 且知雖將 α 質點之刺戟停止, 仍得發生陽電子, 故確定 ${}_{15}P^{80}$ 爲與自然界中之放射性元素同樣放出放射線, 且其放射能之豐減期爲 3 分 35 秒, 又 ${}_{15}P^{80}$ 放出陽電子後, 其原子序數減一, 而成爲 ${}_{14}Si^{80}$, 此爲吾人已知 Si 之同位元素之一種。

其後對於 B , Mg 等原子亦得確定有同樣之情形發生, 卽其反應方程式各爲



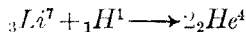
但 B 之放射性原子爲氮之同位元素, 其半減期爲 14 分。又 Mg 之放射性原子爲鋁, 其半減期爲 2 分 13 秒。

此種由 α 質點之撞擊所發生之人工放射性元素, 其後續有發見。

Joliot 夫婦以此假定爲基礎, 例如在磷之場合, 於 α 質點撞擊鋁之原料中, 用化學方法提取磷之部分, 而檢驗此放射性是否仍在取去之磷中, 果如所料, 故得確定此種有放射性之原子, 卽爲磷之同位元素, 同樣 B 之場合, 亦得確定爲氮之同位元素。

以上係用 α 質點撞擊各種原子所得之人工原子蛻變現象， α 質點爲氦之原子核，氦以外之原子核是否亦有同樣作用，乃爲物理學上最有興趣之問題，因 α 質點需有極大速度，方能使各種原子因受撞擊而生蛻變現象，但自然界中此種速度極大之 α 質點甚多，例如自鐳 C' ($R_{\alpha c'}$) 放出 α 質點之初速度爲每秒 $1.922 \times 10^9 \text{cm}$ ，約爲光速之十六分之一，但其他原子核則無此種速度，人工使能得到與此相當速度之方法爲陽極射線管，即將稀薄氣體封入玻璃長管內，兩端加以高電壓，管中氣體即被電離化而成爲遊子，增加此種遊子速度之唯一方法爲增加電壓。但實驗室內所能得到之高電壓多爲交流，直流較難得，1932年英國劍橋大學教授 Cockcroft 與 Walton 二氏，竟可使十五萬伏特之交流變壓器成爲有九十萬伏特之直流電源。於是用陽子，即氫原子核，或二重子即重氫原子核以撞擊各種原子之實驗，盛行一時，其他學者如德國之 Kirchener 亦相繼而起研究此種問題。

Cockcroft 與 Walton 用此種陽子撞擊鋰原子，先於鋰之前面置一滿塗硫化鋅之薄膜，則薄膜上有閃光發生，次於薄膜與鋰之間插入雲母薄片，則可計算此種質點在空氣中所能到達之距離爲 8.4cm ，此種發光作用並非由陽子反射鋰所生，而爲由陽子之撞擊自鋰放出高速度之質點，兩氏認爲此種變化之反應方程式爲



即質量數 7 之鋰原子與陽子之結合爲二個氦原子，亦即 α 質點，但此二個氦原子不能結合成爲原子核，故仍放出兩個 α 質點，然此種反應中尚有兩個疑問，即 (1) 能量不滅定律不能成立，因在衝突前陽子所有之動能小，而衝突後 α 質點所有之動能大。(2) 質量不滅定律亦不能成立，因在衝突前全質量大而衝突後全質量小，關於此點，吾人須用相對性理論之思想，視能與質量同等，則可有如次之解釋：

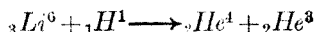
陽子之質量爲 1.00778，鋰之質量爲 7.0146，氦之質量爲 4.00216，則在此反應過程中僅有 $1.00778 + 7.0146 - 2 \times 4.00216 = 0.0181$ 之質量消失，又因衝突前陽子之動能非常微小，可以略去不計，故此消

失之質量即為 α 質點之動能，若假定在衝突時能量不減定律及質量不減定律同時成立，則此二 α 質點，應各以同等速度向反對方向放射，即每個 α 質點之質量應為 0.0009，將此乘以 C^2 使成動能，再用伏特表示，則得 8.5×10^6 伏特，一方由 α 質點在空氣中所能達到的距離，計算其所有動能為 8.6×10^6 伏特，在實驗誤差範圍以內，二者可謂一致，這種事實不但證明上述反應方程式之正確，同時對於質量和能量之同等性，亦與以強有力之根據。

若上述之解釋正確，則 α 質點應該成對射出，並且方向相反，此可將鋰板用適當方法使置於威爾遜霧箱中，而攝取所放射之 α 質點之軌跡，Pee 與 Walton 二氏對於此種攝影，已經成功，並得驗證確如所云。（見附圖 2）

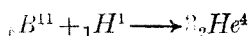
α 質點之能與所撞擊之陽子之能無關，陽子之能達至三萬伏特時，即可觀測原子之蛻變作用，其後電壓漸次增高則蛻變作用愈大，僅需三萬伏特之陽子即可使原子蛻變之事實，甚為有趣。

鋰受陽子衝突時所放出 α 質點在空氣中能達到之距離，除 8.4 cm 者外，尚有一種為 2 cm 者，對於此種 α 質點之起源，欲下判斷以前，先須知鋰有質量數為 6 及 7 之二種同位元素，Oliphant, Shire, 與 Crowther 三人注意及此，利用由磁場所得偏轉度之不同，各以此二種同位元素與陽子衝突，其結果始知 8.4 cm 者為自 ${}_3\text{Li}^7$ 所發生，2 cm 者為自 ${}_3\text{Li}^6$ 所發生，且後者之反應方程式如次



但所謂 ${}_2\text{He}^3$ 乃假定為氦之同位元素，究其實際存在與否，尚無確證。

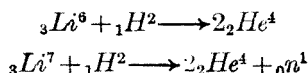
Cockcroft 及 Walton 對於 B 亦得有蛻變作用，但此時所放射質點之射程（即在空氣中所能達到之距離）不如鋰場合之一定，其最大射程為 4.5 cm，其反應方程式如次



即 B 與陽子結合成為三個 α 質點而分解放出。且此三者間所分配之能不為一定，二氏對於各種物質加以考驗，始知除 Li, B 外尚有 F 原

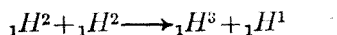
子亦起蛻變作用，但原子序數較大之鐵，鎳，銅等原子，則無此種現象，附圖 3 為 Kirchene 所攝，由陽子撞擊 *B* 原子所生蛻變作用之照片。圖中放射之白光為蛻變時所放出 α 質點之軌道。

Cockcroft 及 Walton 嗣後又發見重氫之原子核，亦與普通氫之原子核（即陽子）同樣有破壞原子之能力。例如重氫原子核撞擊鋰時，則放射中性子及二羣 α 質點（其一之射程為 13.2 *cm*，其他為自 7.8 *cm* 至 1 *cm*）前述中性子之發生，乃為 α 質點與鋰或 *B* 之衝突，今竟能用人工方法得之，甚為有趣。此時亦由 Oliphant, Shire, Crowther 三氏分析 Li^6 及 Li^7 之方法得知，射程 13.2 *cm* 之 α 質點為由 Li^6 所發生，而射程 7.8 ~ 1 *cm* 之 α 質點及中性子乃由 Li^7 所放射，其反應方程式如次：

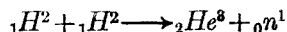


前者所有 α 質點之能量可由各原子之質量計算之，其結果亦如前所述，後者因其分配不均，故 α 質點之能不為一定。

重氫之場合中最有興味者為用重氫原子核撞擊重氫，然被撞擊之重氫既為氣體，自屬困難，故將 $(NH_4)_2(SO_4)$ ， NH_4Cl 或 H_3PO_4 等固體物質中之 *H* 用 H^2 代之，若用普通之氫原子（即陽子）撞擊此種新物質，則毫無變化，但若用重氫原子核（deuterium）撞擊，則起極激烈之蛻變作用，此時放出之質點為中性子與二羣有電荷 $+e$ 之質點，其中一羣似為射程 14 *cm* 之普通陽子，其他一羣似為射程 1.6 *cm* 之陽子，此二羣有電荷 e 之質點之反應方程式為



但質量數為 3 之氫之同位元素尚未發見，放出中性子之變化為



上式之 He^3 亦為假定之質點，此種說明是否妥當，尚須待今後之研究。

α 質點與中性子撞擊其他原子核時，則可發生人工的放射性元素，既如前述，最近報載氫及重氫之原子核撞擊原子核時亦有同樣

現象之發生，因其研究，尙未充分，暫不贅述。

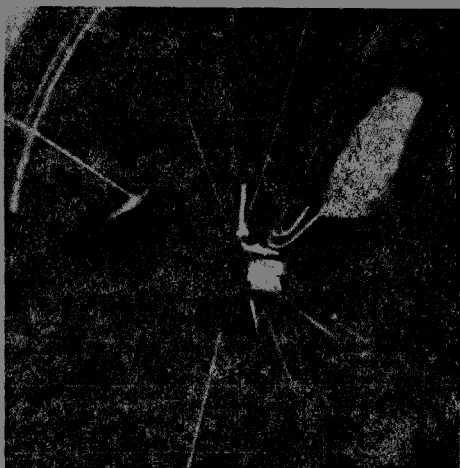
最近 Chadwick 及 Goldhaber (1934) 又發見一種新型的人工蛻變，即以 γ 射線撞擊重氫，其反應方程式如次：



如此所決定重氫原子核結合而成之能約為 $4 mc^2$ ，中性子之質量亦可得為 1.0080。

次表所示，為綜合各學者對於各種原子所得人工蛻變之結果，附錄於此，以作本文之結束。

附圖 2 為以陽子撞擊 L_1 時所得之攝影，每對 α 質點，均以互相反對之方向射出，圖中之白線即為 α 質點之軌道。



附圖 2



附圖 3

附表 I

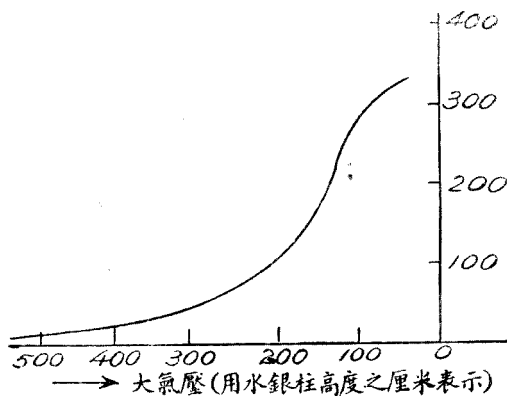
撞擊之質點 被撞擊之 原子核	γ	${}_0n^1$	${}_1H^1$	${}_1H^2$	${}_2He^4$
${}_1H^2$		${}_1H^1 + {}_0n^1$		${}_1H^3 + {}_1H^1$ ${}_2He^3 + {}_0n^1$	
${}_3Li^6$		${}_2He^4 + {}_1H^3$	${}_2He^4 + {}_2He^3$	${}_3Li^7 + {}_1H^1$ ${}_2He^4 + {}_2He^4$	*
${}_3Li^7$			${}_2He^4 + {}_2He^4$	${}_2He^4 + {}_0n^1$	${}_4Be^{10} + {}_1H^1(?)$
${}_4Be^9$	${}_4Be^9 + {}_0n^1(?)$		${}_4Be^8 + {}_1H^2$	${}_5B^{10} + {}_0n^1$	${}_6C^{12} + {}_0n^1$
${}_5B^{10}$		${}_3Li^7 + {}_2He^4$		$+$ ${}_6C^{11} + {}_0n^1$ ${}_2He^4$ ${}_5B^{11} + {}_1H^1$	$+$ ${}_7N^{13} + {}_0n^1$ ${}_6C^{13} + {}_1H^1$
${}_5B^{11}$			${}_3He^4$		
${}_6C^{12}$		${}_3He^4 + {}_0n^1$ ${}_4He^3 + {}_2He^4$	$+$ ${}_7N^{13} + \gamma$	$+$ ${}_7N^{13} + {}_0n^1$	
${}_7N^{14}$		${}_5B^{11} + {}_2He^4$		${}_7N^{15} + {}_1H^1$ ${}_6C^{12} + {}_2He^4$	${}_8O^{17} + {}_1H^1$ $+$ ${}_9F^{17} + {}_0n^1$
${}_8O^{16}$		${}_6C^{13} + {}_2He^4$			
${}_9F^{19}$		${}_7N^{16} + {}_2He^4$	${}_8O^{16} + {}_2He^4$	${}_9F^{20} + {}_1H^1$	${}_{10}Ne^{22} + {}_1H^1$
${}_{10}Ne^{20}$					${}_{11}Na^{23} + {}_1H^1$
${}_{11}Na^{23}$		${}_{11}Na^{24} + \gamma$		${}_{11}Na^{24} + {}_1H^1$	${}_{12}Mg^{26} + {}_1H^1$ ${}_{13}Al^{26} + {}_0n^1$
${}_{12}Mg^{24}$		${}_{11}Na^{24} + {}_1H^1$			${}_{13}Al^{27} + {}_1H^1$ ${}_{14}Si^{27} + {}_0n^1$
${}_{13}Al^{27}$		${}_{11}Na^{24} + {}_2He^4$ ${}_{12}Mg^{27} + {}_1H^1$		${}_{13}Al^{28} + {}_1H^1$	${}_{14}Si^{30} + {}_1H^1$ $+$ ${}_{15}P^{30} + {}_0n^1$

附註：放射性原子核發生 $\begin{cases} \text{電子} \\ \text{陽電子} \end{cases}$ 則用 $\begin{cases} - \\ + \end{cases}$ 表示之

II 宇宙射線

宇宙射線，是從宇宙的各方面，向吾人所居住之地球發來的放射線，此種放射線之發現，乃由於赫斯 (Hess) 之實驗 (1912)，氏用飛船在各種高度測定大氣之遊離度 (即在一定體積中每單位時間所得之遊子數)，地面上因受有各種放射性元素之影響，故遊離度高，若自地面升至低空則逐漸減低，但若再升至高空，則其遊離度反為增加，氏乃認定有一種透過度非常強之放射線自地球外部射入，故在高空中之遊離度甚大，其後多數學者皆以此實驗為根據。或用裝有高度及遊離度之自動記錄器

置於飛船，或由觀測者親乘輕氣球，以研究遊離度與高度之關係。比國之 Picard 曾作成層圈之飛行，頗為轟動一時，其目的亦在研究宇宙線之性質，彼所得之記錄僅自地面至 17 公里為止。又有 Regener 用自動記錄器曾升至 25



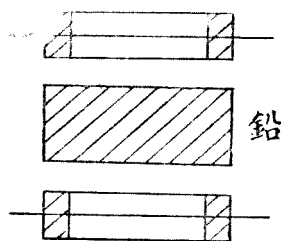
附圖 4

公里以上之高空，附圖 4 為綜合彼等之記錄，以表示遊離度與高度之關係，但橫軸乃取大氣壓以代其高度。

測定大氣中遊離度之方法與討論 X 射線所述由遊離電流以測定氣體之電導率之方法相同。

同時，Regener 又用裝有自動記錄器之測量工具，沉入水中至 200 米之深度，以測定其遊離度，此種深度之水中亦有宇宙線之影響，可知其透過度之強大，超過地球上吾人所已知之放射線。

嗣後更有用 Geiger-Müller 之計數器以觀測宇宙線，即以厚鉛包蔽計數器之周圍，使由大氣中及地面上之放射性物質所放出之放射線，悉被遮斷，但亦時有一種放射線衝擊計數器之感。且其數與計數器之面積大小成比例，由此即可推斷或與宇宙線有關，後由 Bothe 及 Kolhörster 所設計之兩個計數器之同時放電記錄法，證實此種推論。此法如附圖 5 所示，將兩個計數器上下並列，僅於此二計數器同時放電時方得記錄，如是雖較一個計數器時所記錄者為少，然仍時有放電現象之發生，二計數器同時作用之事實乃為某種質點貫穿此二者之結果，因若於此二者間置一鉛片，則所記錄之數逐漸減少，可為明證，由此遞減之比例數又可計算此種質點之透過度，實際觀測之結果，得知此二者間置一米厚之鉛片，尚有相當數量之質點貫穿其間。對於此種質點之本質，雖有種種議論，然此與宇宙射線有關之事實，固無疑慮之餘地，故吾人今後稱為宇宙射線質點。



附圖 5

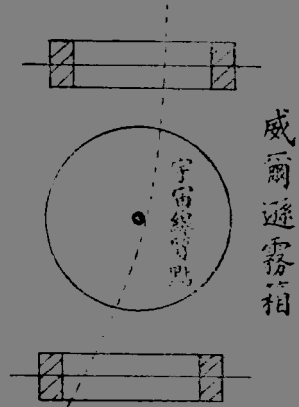
尚須注意者，二計數器上下並列之場合，較水平排列時所記錄之同時放電為多，由此可知宇宙射線多自上方垂直飛來。

宇宙射線質點之數大約每分鐘每平方厘米飛來一個。故吾人之肉體嘗為此等質點所貫穿。

最近用威爾遜霧室以觀測宇宙線之方法非常發達。多數驚人之現象，皆由此發見，最初應用此法者為蘇俄之 Skobe'zyu 氏，將威爾遜霧室置於磁場中，以觀測由鎳之 γ 射線在 Compton 散射時所生之反動電子。因有磁場，故其電子線之軌道應為圓運動，且可由其半徑以計算能量，但結果由磁場所得者，乃為完全不彎曲且能量為非常大之質點之軌道。然此種高速度電子，無論如何不能視為 γ 射線之反動電子，因此推定此種質點或與宇宙射線有關，此為由計數器觀測宇

宙射線質點未發現前之事實，其後始由 Blackett 實證此種推想之正確，即由計數器所觀測者與出現於霧室中之高速度質點完全相同。

Blackett 之裝置如附圖 6 所示，於威爾遜霧室上下各置一計數器，此二計數器在同時放電時，則由電氣替續器即可使威爾遜霧室感應，斯時若有質點自上至下，則其軌道必出現於威爾遜霧室中，若將威爾遜霧室置於磁場中，則由其軌道之曲率可以推定其能量。又由置鉛板前後所得之能量差，可以研究此種高速度質點透過物質之現象，於是宇宙射線之研究乃有飛躍之進展，其後美國 Anderson 用同樣裝置攝取多數字宙射線軌道之照片，附圖 7—10 即為其數例。



附圖 6

附圖 7 中質點之軌道自上至下成爲一直線，上部發白光者爲厚 0.25 厘米之鉛板，中部爲厚 1.5 厘米之碳板，但宇宙射線質點竟能通過此等障礙而毫不費力，由測定沿此軌道上遊子之密度，得知此種質點似爲與電子質量略等之輕質點，攝此照片時因其磁場之強度爲一萬二千高斯，故若以此質點爲電子，則由其軌道曲率所推算之能約有十億萬伏特。



附圖 7

附圖 8 所示，爲 Anderson 最初發見所謂宇宙射線之驟雨 (shower)，此種極有興趣之現象乃爲數十個質

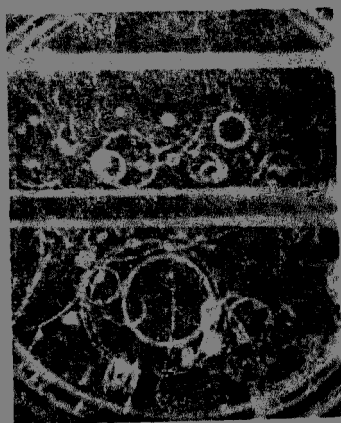
點自威爾遜霧室中之鉛板或其四壁同時射出所得，特別值得注意者為圖中之質點可分為向左彎曲與向右彎曲之二種，吾人已知帶電體在磁場中之運動為圓運動，且右轉與左轉之分乃依帶電體之正負而決定，由此圖觀之，右轉者與左轉者之數大約相等，故若以一方為帶負陰電之普通電子，則他方必為帶陽電之質點，然由沿軌道所生道子之密度觀之，此種帶陽電之質點決不能有如陽子質量之重，故非為帶陽電而其質量與電子略等之質點不可，此即發現陽電子之端倪。



附圖 8

宇宙射線驟雨之發生機構現尚不甚明瞭，或係由含於宇宙射線中之高能量光質點與物質作用所致，吾人於論及 γ 射線之物質化現象時，曾認為一個電子及一個陽電子所發生，但在此驟雨之場合雖亦為一種光質點之物質化現象，或較前者更為複雜，然此種高速度之光質點究係與宇宙射線同樣自地球外部射來，抑係由某種作用而發生，則尚未確定。

此外，發生驟雨時，又有多數光質點與宇宙射線質點同時放出，附圖 9 即為 Anderson 所攝之一例，其中有如輪狀之軌道，此即驟雨時所發生之光質點由空氣中之氧或氮而起吸收或散射時所放出之電子軌道，此種電子之能量不大，故受磁場

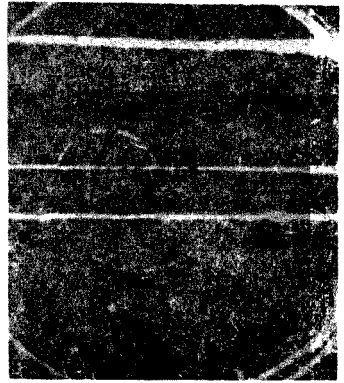


附圖 9

而彎曲之度亦強，因此其圓運動遂成爲輪狀之軌道。

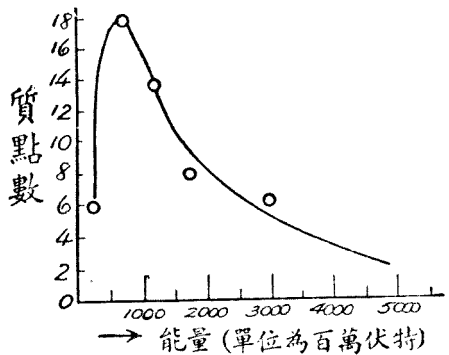
附圖 10 亦有一特點，即宇宙射線質點通過厚 1.5 厘米之碳板時與其原子結合而放出能量相當大之二次電子，由圖易知，二次電子之能量遠較一次電子爲小。

Anderson 所攝之照片甚多，茲將逐一分析所得之重要結果，述之如次：



附圖 10

a. 宇宙射線質點之能 含於驟
雨內宇宙射線質點中之能
與如附圖 7 所示之能稍異，
後者較大，在數百張照片
中軌道中所含能之分佈狀
態，乃如附圖 11 所示，大
部分在 $1 \times 10^9 \sim 5 \times 10^9$ 伏特
之間，又含陰電氣質點數
與含陽電氣質點數之比例
略同，驟雨中所含能之分
佈，則如附圖 12 所示，其
能量約爲前者之 $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{100}$ 。

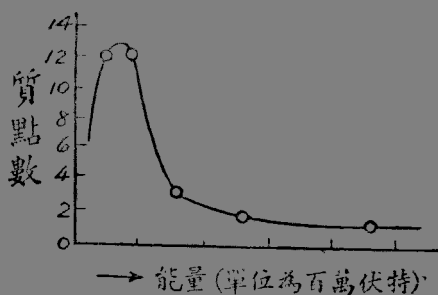


附圖 11

b. 驟雨之數量 若將鉛板置於威爾遜霧室，則能觀測有驟雨繼續出現，但若用炭以代鉛，則驟雨完全不能發生，大約原子序數較大之物質則較易發生驟雨，至其詳細情形，尙須俟今後之研究。

c. 宇宙射線質點通過物質時所損失之能量 此種高速度質點通過物質時，對於每一厘米所損失之能量爲如何之事實，在宇宙射線之研究上甚爲重要，Anderson 由通過鉛板前後所得軌道曲率之差，以

計算通過時所損失之能量，其結果甚不一致，若所損失之能係由與鉛原子衝突使之遊離化而得，則因衝突之質點甚多，故所損失之能量應取其平均值而為一定，因此 Anderson 認為此種質點與原子衝突時或可放出有相當能之光質點，又由理論上之考察，亦得知高速度質點，因放出光質點而損失其能之一部分。



附圖 12

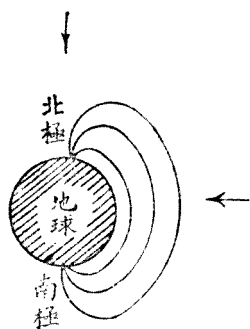
d. 宇宙射線質點之本質 以上之理論係假定一切宇宙射線質點皆為陰陽之電子所組成(見附圖 13)，然則若以此為陰陽之 proton 所組成，是否亦為可能，Anderson 對於此點亦有詳盡之討論，即宇宙射線質點之質量與 proton 之質量異，而與電子之質量略同。

宇宙射線之強度與緯度之關係，對其本質之研究亦有重大之貢獻，因對於宇宙射線之本質向有二種見解：其一為高速度之光質點；其他為高速度之帶電質點。二者之正確與否，似可由緯度所生強度之變化而得決定。

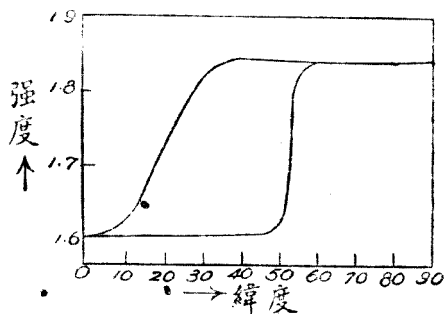


附圖 13

地球為一大磁石，故若自地球外部飛來之一次宇宙射線為帶電體，則因受地球磁場之影響，使其軌道有顯著之彎曲，如附圖 14 所示，自遠方向地球赤道附近飛來之質點，因其軌道與磁場成直角，故所受



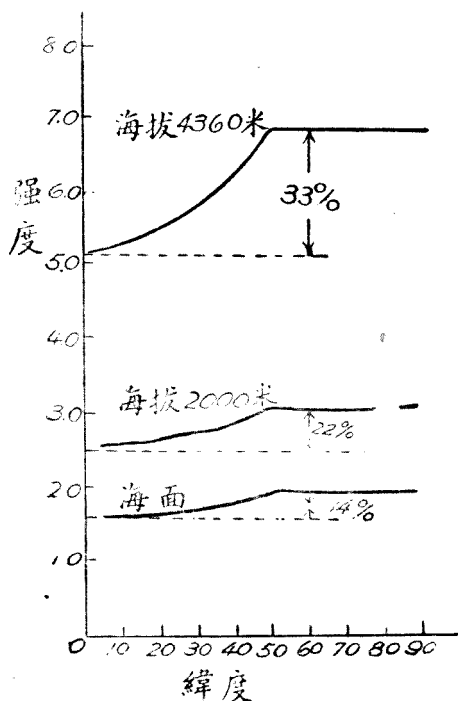
附圖 14



附圖 15

之力極大，若非有相當之能，則將於達到地面前早已彎曲，向地球兩極飛來者，因與磁場之力平行，故低能之質點亦可達到，最近 Lemaitre, Vollartha (Physical Review 1933) 兩氏對於此點所得詳細計算之結果，即如附圖 15 所示，右曲線為電子之能為 2.4×10^9 伏特時由緯度所得其強度之變化，左曲線為電子之能為 1.3×10^{10} 時所得，且於此計算中假定宇宙射線自遠方以同一強度向各方向飛來。

此外因帶電體之陰陽隨而自西來者與自東來者



附圖 16

之強度又有顯著之差異，若爲帶陽電體如附圖 14 所示，則自西來者較多，反之，若爲帶陰電體，則自東來者較多，綜合諸學者對於緯度所得之實驗結果，得如附圖 16，此與附圖 15 略同。

又自西來者與自東來者之比較，亦由美國之 Johnson 與意大利之 Rossi 得有一致之結果，即於海拔數千米處，自西來者較自東來者爲多，例如 Rossi 之結果爲於海拔 23% 米處，由天頂以 45° 之傾角方向測得自西來者較自東來者多 18%。

對於宇宙射線之本質現尙無法下一確定之判斷，然由以上所述，一次宇宙射線之中，含有帶電質點，且含有陽電者較多之事實，則毫無疑義，但此種質點究爲陰陽之電子，抑爲與 proton 相同之質點，又一次宇宙射線或僅由帶電體所組成，或含有一部分之光質點，對於此類問題，吾人雖有簡略之介紹，然尙不能視爲定論。

參 考 文 獻

最近物理學之發展，甚為顯著，可謂日新月異，因此數年前之著作，即已陳腐不堪者，為數甚多。

探討全般物理學之最高標準良書中，首屈一指者，為最近出版之二種叢書。

Handbuch der Physik (全部共 24 冊)

Handbuch der Experimentalphysik(已刊三十餘冊，尚在繼續出版中，)後者以實驗的事實為主要題材，完全不用高深數學，對於通達外國語之讀者，為極易理解之良書。前者對於理論及實驗同樣重視，且理論方面程度甚高，故若無相當預備知識，恐不易了解。兩種叢書定價甚昂，全部購買須要美金千餘元，但可依各人之所好，分冊購買。

此外，在原子物理學方面，尚有次類叢書之發行：

Struktur der Materie.

迄今已出有十餘冊，尙未完竣，此亦定價甚昂，程度較高。

其次對於本書讀者，若進而研究本書所述之各種題材，試開一簡單而易購之書目如次：

J. J. Thomson: Conduction of Electricity through Gases
(1928) (第一章)

M. Siegbahn: Spektroskopie der Röntgenstrahlen (1931)
(第二,七,八章)

W. H. Bragg & W. L. Bragg: X Ray and Crystal Structure.
(1924) (第二章)

A. E. Ruark & H. C. Urey: Atoms, Molecules and Quanta.
(1930) (第三,七,八,十,十一章)

A. Sommerfeld: Atombau und Spektrallinie(有英譯本)
(第一,二,七,八,十,十一各章)

E. Rutherford: Radiations from the Radioactive Substances
(1930) (第四章, 第九章)

M. Planck: Theorie der Wärme (1927) (第五章)

此處各書名後所列之章數,其意義為較本書各章所述更為詳盡之謂。

再次,對於欲探究新量子論之讀者,試推薦貢獻於新量子論之諸
大家手筆之良書如次:

L. de Broglie: Introduction a l'étude de la mécanique
ondulatoire (1930)

本書為波動力學之創造者之手筆,以其自身之概念為中心而立
論,極易了解,英德譯本均有。

M. Born und P. Jordan: Elementare Quantenmechanik.
(1930)

本書為赫孫保之思想之數學發展者之手筆,而為研究行列代數
方法,亦量子力學之入門書,以赫孫保,波恩佐爾丹之勞績為中心,而
加以敘述,所使用之數學雖對於專攻物理學之讀者,頗感生疏,但因
書中前半部詳細敘述行列代數,故對初學者亦易理解。

P. A. Dirac: The Principles of Quantum Mechanics.(1935)
第二版

是書敘述由狄拉克所創造之記號代數方法,其內容多為彼自身
之勞績,較前二者稍為難解。

H. Weyl: Gruppentheorie und Quantenmechanik. (1931)

是書敘述代數中之羣論如何應用於量子力學,且以羣論為中心
而論及新量子論,較前三者更為難解。

W. Heisenberg: Die Physikalische Prinzipien der
Quantentheorie (1930)

是書為量子力學創造者赫孫保以新量子論中物理的概念為中心
而敘述,欲知振幅函數之物理的意義,測不準原理,以及新量子論與
因果之關係者,非讀不可(英譯法譯均有)。

J. v. Neumann: Mathematische Grundlagen der
Quantenmechanik (1932)

是書爲訥伊曼，以數學解析中所謂 Hilbert space 之概念爲新量子論之數學基礎，數學方面難於了解。

G. Gamow: Der Bau des Atomkernes und die Radioaktivität
(1932)

是書爲新量子論應用於原子核之嚆矢，加莫自新量子論立場闡明原子核及放射性現象，亦有英譯。

以上關於新量子論之書籍，皆爲自 1925 年以來，活躍於新量子論論壇上之諸大家，以其自身之勞績爲中心而敘述，其發展經過，使吾人讀此，頗有高山仰止之概。

人名表

A

Andrade 安德拉得

Aston 阿斯頓

B

Balmer 巴路麥

Barkia 巴克拿

Becquerel 培克累爾

Bestmeyer 柏斯特邁爾

Bethe 柏特

Blackett 布拉肯特

Bohr 波爾

Boltzmann 波爾茲曼

Bose 波斯

Bothe 波特

Brachet 布拉肯特

Bragg 布拉格

Bravais 巴噴斯

Briggs 布利格斯

Broek, van den 凡頓布勒寬

Booghe, de 得布羅里

Bucherer 布黑雷

C

Cameron 卡美隆

Catalan 卡塔蘭

Chadwick 查得威克

Colby 科爾俾

Compton 康蒲頓

Colidge 庫利茲

Crookes 克魯克斯

Curie 居禮

Czerny 徹尼

D

Darwin 達爾文

Davison 得維松

Debiene 得俾勒

Debye 得拜

Dempster 德蒲斯脫

Derieux 德里阿

Deslanders 德倫卻爾斯

Dirac 狄拉克

Doi 土井

Dulong 丟隆格

E

Einstein 愛因斯坦

Eisenhut 愛生胡特

Ellis 埃利斯

Elster 埃勒斯特

Epstein 爾普斯坦

Erstel 埃斯特

Eucken 優隆

Ewald 埃發爾特

F

Fabry 法布利

Faraday 法拉第

Federow 斐德羅

Fajans 法蔣斯

Forster 斐斯脫

Fowler 福勒

Franck 佛蘭克

Friedrick 夫里德利

Frilly 夫利里
Frimer 夫利馬

G

Gamow 加莫
Genrcke 格亞克
Geiger 該韋
Geissler 蓋斯勒
Geitel 該特
Gerlach 革那哈
Germer 澤麥
Gieseler 蛟塞勒
Goldstein 哥爾德斯坦
Goudsmit 古德斯米特

H

Hallwachs 哈爾發克斯
Harkins 哈金斯
Heisenberg 赫孫保
Hertz 赫芝
Hess 赫斯
Heurlinger 華林蓋
Hittrof 希脫夫
Hoffmann 荷夫曼
Honda 本多
Hull 赫爾
Huygens 赫更斯

I

Imer 伊麥斯

J

Jeans 瓊斯
Jordan 佐爾丹

K

Kármán 卡爾馬

Kaufmann 考富曼
Kaupp 考蒲
Kayser 開塞
Kikugi 菊池
Kisita 木下
Kinouchi 木內
Kirch 基什
Kirchhoff 基爾夫
Klein 克蘭因
Klinkhardts 克林哈德
Knipping 克里坪
Kohhörster 科哈斯特
Kossel 科塞爾
Kovarik 科發利克
Kunsmán 昆斯曼

L

Lagrange 拉果蘭諾
Landé 蘭德
Landsberg 蘭德斯堡
Langmuir 蘭格李爾
Larsson 拿爾孫
Laut 洛伊
Lee 李
Lenard 雷那德
Linienfeld 里林芬得
Linnik 林尼克
Lorentz 羅倫茲
Loschmidt 羅敘米特
Lo Surdo 羅蘇多
Lummer 拉姆麥
Lyman 來曼

M

Main-Smith 孟斯密士
Mandelstamm 孟得斯坦姆
Marsden 馬斯頓

Maxwell 馬克思威爾
 Meitner 邁特納
 Meyer 邁爾
 Michelson 邁克爾松
 Miller 密勒
 Millikan 密爾根
 Morscley 莫塞雷
 Mysowsky 邁爾斯基

N

Nagatoka 長岡
 Neumann 納伊曼
 Newton 牛頓
 Nisigawa 西川
 Nishina 仁科
 Nuttall 拿塔爾

O

Orthmann 阿斯曼

P

Paschen 巴現
 Pauli 保利
 Pérot 培羅
 Petit 拍提
 Petterson 培特松
 Pfund 蓬德
 Planck 蒲郎克
 Poincaré 潘加賽
 Preston 普累斯吞
 Pringsheim 普林克斯海姆

R

Raman 拉馬
 Ramsey 拉姆西
 Rayleigh 累利
 Regener 累革勒

Reid 利德
 Richardson 理查得松
 Ritz 利茲
 Röntgen 倫琴
 Rowland 羅蘭德
 Reynolds 拉德
 Rubinowicz 魯賓洛維茲
 Runge 盧革
 Rupp 盧普
 Russel 羅素
 Rutherford 盧特福德
 Rydberg 勒德堡

S

Saunders 桑得
 Schaeffer 舍伊弗
 Scherrer 舍累爾
 Schmidt 斯密特
 Schönflies 射恩弗來
 Schrödinger 緒勒丁蓋
 Schwarzschild 士發茲細爾德
 Schwes 許威士
 Shaw 蕭
 Shuster 舒斯忒
 Siegborn 西格巴
 Simon 西蒙
 Smekal 斯麥加路
 Soddy 索提
 Sohneke 索尼
 Sommerfeld 索麥費得
 Stark 斯塔克
 Stefan 斯泰方
 St. Meyer 聖邁爾
 Stenström 斯頓思託蒙
 Stern 斯特恩
 Storer 斯同賽
 Stokes 斯托克

T

Takani 高峯
 Thiboud 提培
 Thomson G. P. 湯姆生
 Thomson J. J. 湯姆孫

U

Uhlenbeck 烏倫白克

W

Water 瓦格納
 Waller 瓦來

Weis 威斯
 Wentzel 文特澤
 Weyl 懷路
 Wiechert 薇傑特
 Wien 維恩
 Wilson 威爾遜

Y

Y sida 吉田

Z

Zeeman 齊曼

