

下 册 目 录

第七章 量子力学基础	1
§ 7-1 引言	1
§ 7-2 微观粒子的二象性	6
§ 7-3 测不准关系	7
§ 7-4 量子力学的基本方程——薛定谔方程	9
§ 7-5 量子力学的基本假定	13
§ 7-6 一维势箱中的粒子	18
§ 7-7 刚体转子	21
§ 7-8 一维谐振子	23
△§ 7-9 氢原子和类氢离子	25
△§ 7-10 波函数与电子云	29
△§ 7-11 电子自旋	32
*§ 7-1 多电子原子的量子数与光谱项	35
*§ 7-2 自洽场法	41
习题	46
第八章 化学键理论	48
§ 8-1 引言	48
△§ 8-2 离子键	50
§ 8-3 共价键的量子力学基础	51
§ 8-4 分子轨道法	54
§ 8-5 分子轨道法的应用	65
§ 8-6 电子配对法	71
△§ 8-7 杂化轨道理论	73
△§ 8-8 半经验分子轨道法	79
△§ 8-9 金属键	88

• § 8-1 分子的对称性	90
习题	93
第九章 波谱的基本原理	96
§ 9-1 引言	96
§ 9-2 转动光谱	99
§ 9-3 振动光谱	103
§ 9-4 振动-转动光谱	107
§ 9-5 电子光谱	110
△§ 9-6 综合散射光谱——拉曼光谱	114
△§ 9-7 核磁共振 NMR	118
△§ 9-8 顺磁共振 EPR	126
*§ 9-1 能级跃迁的选择规则	131
*§ 9-2 研究晶体结构的 X 射线衍射法	132
习题	141
第十章 统计力学	145
§ 10-1 引言	145
§ 10-2 分子的运动形式和分子能级	147
§ 10-3 独立子系统的微观状态和能量分布	152
§ 10-4 最可几分布	156
§ 10-5 玻尔兹曼能量分布	160
§ 10-6 子配分函数	166
§ 10-7 理想气体的热运动能和热容	175
△§ 10-8 原子晶体的热容	177
§ 10-9 独立子系统的熵	180
§ 10-10 标准摩尔熵	183
§ 10-11 独立子系统的其它热力学函数	188
§ 10-12 气相反应的标准平衡常数	189
*§ 10-1 系综原理	195
*§ 10-2 正则系综与正则分布	199
习题	204

第十一章 化学动力学	208
§ 11-1 引言	208
I 化学反应的动力学方程式	209
§ 11-2 反应速度	209
§ 11-3 动力学方程式	211
§ 11-4 简单级数动力学方程式的积分形式	212
§ 11-5 浓度与物理性质的关系	223
§ 11-6 动力学方程式的建立	225
§ 11-7 温度对化学反应速度的影响	233
II 复杂反应的动力学方程式	237
§ 11-8 对峙反应	237
§ 11-9 连串反应	242
§ 11-10 平行反应	245
III 反应机理及基元反应速度理论	248
§ 11-11 反应机理与基元反应	248
§ 11-12 反应机理与动力学方程式	250
§ 11-13 链反应	255
§ 11-14 双分子反应的简单碰撞理论	262
§ 11-15 过渡状态理论	268
§ 11-16 阿仑尼乌斯活化能、阈能与能垒	274
§ 11-17 三分子反应和单分子反应速度理论	277
IV 溶剂、催化剂及外场对反应速度的影响	280
§ 11-18 溶液反应动力学	280
§ 11-19 均相催化反应动力学	284
§ 11-20 多相催化反应动力学	292
§ 11-21 光化学反应动力学	299
*§ 11-1 连续过程	306
*§ 11-2 快速反应的研究方法	310
*§ 11-3 分子反应动力学	314
*§ 11-4 振荡反应与耗散结构	317

习题	320
第十二章 电化学	332
§ 12-1 引言	332
I 电解质溶液	335
§ 12-2 电解质溶液的导电机理	335
§ 12-3 电解质溶液的导电能力	340
§ 12-4 离子的电迁移率	347
§ 12-5 电导测定的应用	350
§ 12-6 电解质活度	354
§ 12-7 电解质溶液的离子互吸理论	359
II 原电池的电动势	362
§ 12-8 电动势产生的机理	363
§ 12-9 原电池的热力学	368
§ 12-10 电极反应的标准电位	374
§ 12-11 电极的类型	378
§ 12-12 电动势的测定和计算	382
§ 12-13 浓差电池和液接电位	387
§ 12-14 电动势测定的应用	392
III 电极过程	397
§ 12-15 电解与极化	398
§ 12-16 过电位	401
§ 12-17 过电位的利用	404
*§ 12-1 电极反应的动力学	407
*§ 12-2 胶体系统的电学性质	416
习题	421
习题答案	427
附录 常用物理化学常数	431
参考书目	432

第七章 量子力学基础

§ 7-1 引言

量子力学是研究微观粒子包括分子、原子、电子的运动规律的科学。众所周知,物质参加化学反应的基本单位是分子(或基团),化学反应则是分子中的旧键断裂新键生成的过程。这些过程从微观上看都是分子中电子的运动状态发生变化。因此,要了解化学反应规律的实质,必须研究分子和分子中电子运动的规律。这就需要学习量子力学。

量子力学研究的对象和经典力学不同。经典力学研究的是粒子的集合体,是宏观物体。它的运动可用确定的坐标与动量来描述,并符合牛顿(I. Newton)定律;量子力学研究的微观粒子则不同,它的最重要的特点是具有二象性,即不仅具有微粒性,还具有波动性,它的运动是用微粒在空间某区域出现的几率来描述的,并遵循本质上不同于经典力学定律的基本方程——薛定谔(E. Schrödinger)方程。

微观粒子的二象性是从研究光的本质开始逐步被认识的。早在十七世纪,惠更斯(C. Huygens)与牛顿就对光的本质提出了不同的假设,前者认为光是一种波动,后者认为光是微粒。由于两者都能解释光的折射与反射现象,因此长期存在着争论。到了十九世纪,由于麦克斯韦(J. C. Maxwell)电磁波理论的发展,光的波动学说占了优势,它能很好地阐明光的干涉、衍射、偏振等现象。但是对于后来发现的黑体辐射、光电效应和原子光谱等实验规律,

它却不能作出正确的解释。

下面首先介绍几个在历史上对量子力学的形成有重要意义的发展阶段,然后介绍量子力学的基本原理和基本方程,并依次讨论量子力学对势箱中的粒子、刚体转子、谐振子的应用,以及原子结构理论。在下两章,则进一步介绍化学键理论和波谱原理。

1. 普朗克(M. Planck)的量子论 十九世纪末,人们已经认识到辐射是一种电磁波,它是由物体中带电微粒的振动而产生的。这种振动可以近似地当作简谐运动,相应地将这种带电微粒称为谐振子。1900年6月,瑞利(J. W. Rayleigh)和金斯(J. H. Jeans)从经典的电磁理论出发,考虑到一方面本征振动(驻波)的个数与频率的平方成正比;另一方面,振子的振幅可以连续地改变,能量可以连续地变化,因而可以应用统计物理学的能量均分原理,得出每个本征振动具有相同的平均能量 kT (见第十章)。

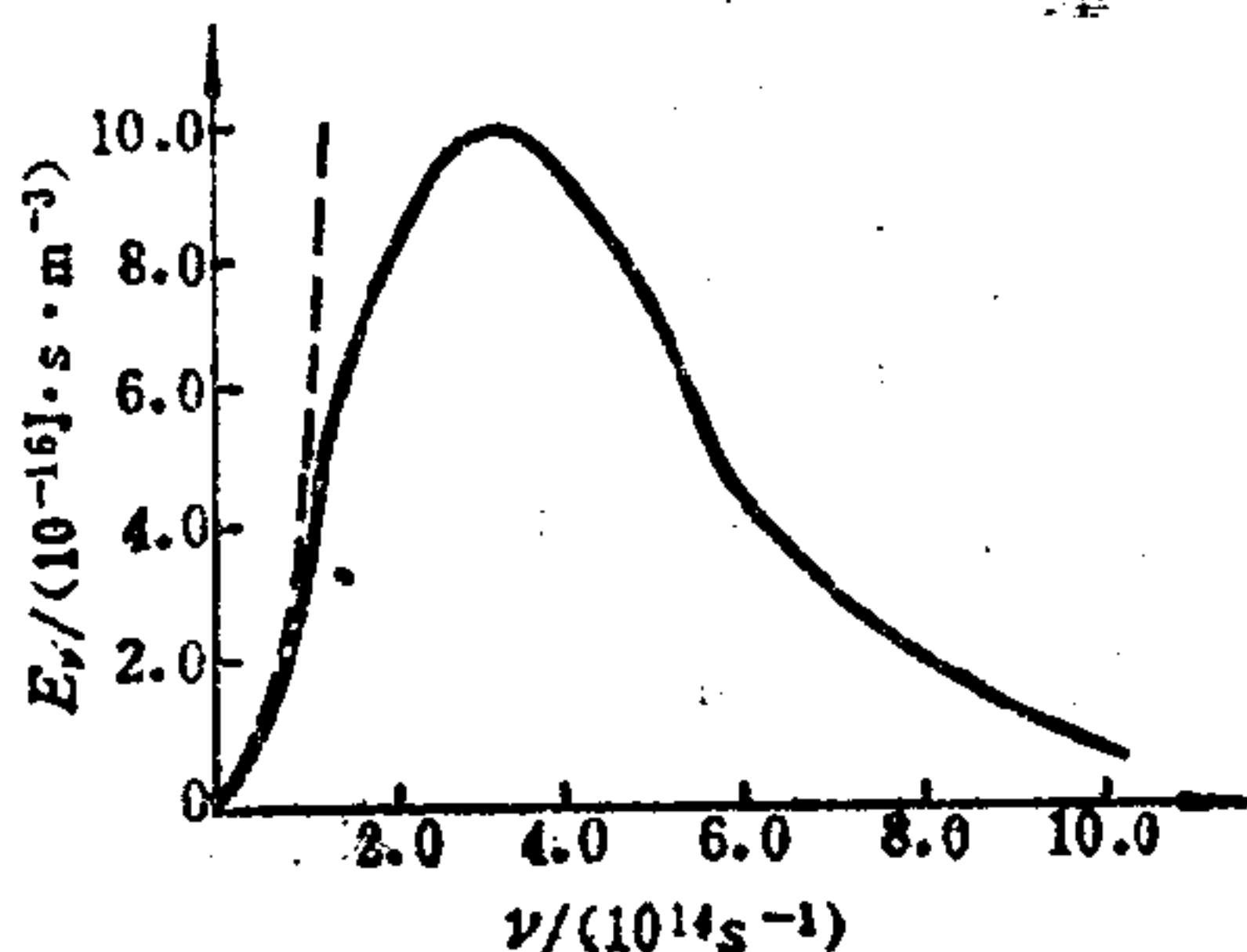


图 7-1 黑体辐射时 E_v 与 ν 的关系

这样就导出了黑体①辐射的能量随频率的分布

$$E_v d\nu = (8\pi kT\nu^2/c^3) d\nu \quad (7-1)$$

此式通常称为瑞利-金斯公式。式中 k 是玻尔兹曼常数, c 是光速, T 是黑体的温度, $E_v d\nu$ 是黑体在该温度下处于平衡状态时,在频率 ν 和 $\nu + d\nu$ 间,单位体积的辐射能量。以 E_v 对 ν 作图,见图 7-1 中的虚线,可见 E_v 随 ν 单调增大,当 $\nu \rightarrow \infty$ 时, $E_v \rightarrow \infty$ 。然而实验结果却呈现与理论预测完全不同的规律,见图中实线。只有当 ν 很小时,瑞利-金斯公式的预测值才和实验曲线相符;当 ν 增

① 黑体是能全部吸收各种波长辐射的理想吸收体,也是能放出最大能量的理想辐射体。

大时, E_ν 随 ν 的变化出现极大值; 当 $\nu \rightarrow \infty$ 时, $E_\nu \rightarrow 0$ 。这个理论与实验的矛盾, 当时被称为“紫外灾难”。

为了克服这一困难, 普朗克仔细地研究了瑞利和金斯推导, 他于 1900 年 10 月首先得出了一个与实验结果一致的经验式 $E_\nu = a\nu^3/(e^{b\nu T} - 1)$; 式中 a 和 b 是常数, 并发现只要放弃能量连续变化的假设, 就可以导出此式。1900 年 12 月, 他提出了振子能量量子化的假设, 即量子论: 物体中频率为 ν 的振子所具有的能量是不连续的, 而是某一最小能量值的整数倍。假设这个最小能量值为 E_0 , 则 E_0 与 ν 的关系为:

$$E_0 = h\nu \quad (7-2)$$

普朗克称这个 $h\nu$ 为量子。 h 为普朗克常数, 其值为 $0.66262 \times 10^{-33} \text{Js}$ 。振子吸收或放出的能量 E 只能是这最小的量子的整数倍, $E = nE_0 = nh\nu$, n 为整数。根据统计物理学的玻尔兹曼分布 (见第十章), 这时能量不再是均分的, 而是随着频率升高而很快下降。由此导出如下的公式:

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \quad (7-3)$$

此式与上述经验式一致, 经验式的 $a = 8\pi h/c^3$, $b = h/k$ 。当 ν 很小时, 由于 $e^{h\nu/kT} - 1 \approx h\nu/kT$, 式(7-3)还原为式(7-1)。

2. 爱因斯坦(A. Einstein)的光子学说 1905 年, 爱因斯坦为了解释赫兹(H. Hertz)于 1887 年发现的光电效应, 推广了普朗克的量子论, 提出了光子学说。光电效应是光照射于金属表面后金属放出电子的现象。实验证明, 对于一定的金属表面, 有一固定的频率 ν_0 , 称为临界频率, 只有当光的频率大于 ν_0 时, 才有电子射出, 并且电子的动能随光的频率增大而增大, 而与光的强度无关。这个现象完全不能由光的波动说来解释。爱因斯坦的光子学说认为光辐射也有一个最小的单位, 叫光子, 它是一种微观粒子, 其静止质量为零, 它的能量服从 $E = h\nu$ 的关系式。此外, 它还具

有动量 p , 可用下式计算:

$$p = mc = E/c = h\nu/c = h/\lambda \quad (7-4)$$

式中 λ 是波长。此式在推导中用了相对论的质能联系定律, $E = mc^2$ 。利用光子学说, 可以解释光电效应: 当光照射到金属表面时, 每一个光子打出一个电子, 但由于电子从金属表面逸出需要一个确定的最低的能量, 因此光的频率必须大于某一最低频率 ν_0 , 即临阈频率。光子能量 $h\nu$ 必须超过这一最低能量 $h\nu_0$ 。频率越高, 光子能量越高, 打出的电子的动能也就越大。至于光的强度, 是光子数量多少的反映, 只能影响打出电子的数目, 而不能改变电子的动能。

光子学说还能解释与光和实物相互作用有关的其它各种现象, 包括下节将要介绍的光谱。但是, 与光的传播有关的各种现象如衍射、干涉、偏振等, 仍必须应用光的波动说。实际上, 这正是光的最重要的特点, 即光具有微粒与波动的二象性, 光的本性是不连续的微粒性与连续的波动性的统一。

3. 玻尔(N. Bohr)的原子模型 元素的原子被火焰、电弧等激发时, 能受激而发光, 形成光源。将它的辐射线通过狭缝或棱镜, 可以分解为许多不连续的明亮的线条, 称为原子光谱。实验表明, 元素不同, 光谱也不同, 原子光谱是原子结构的反映。氢原子光谱是最简单的原子光谱, 它的可见部分见图 7-2。

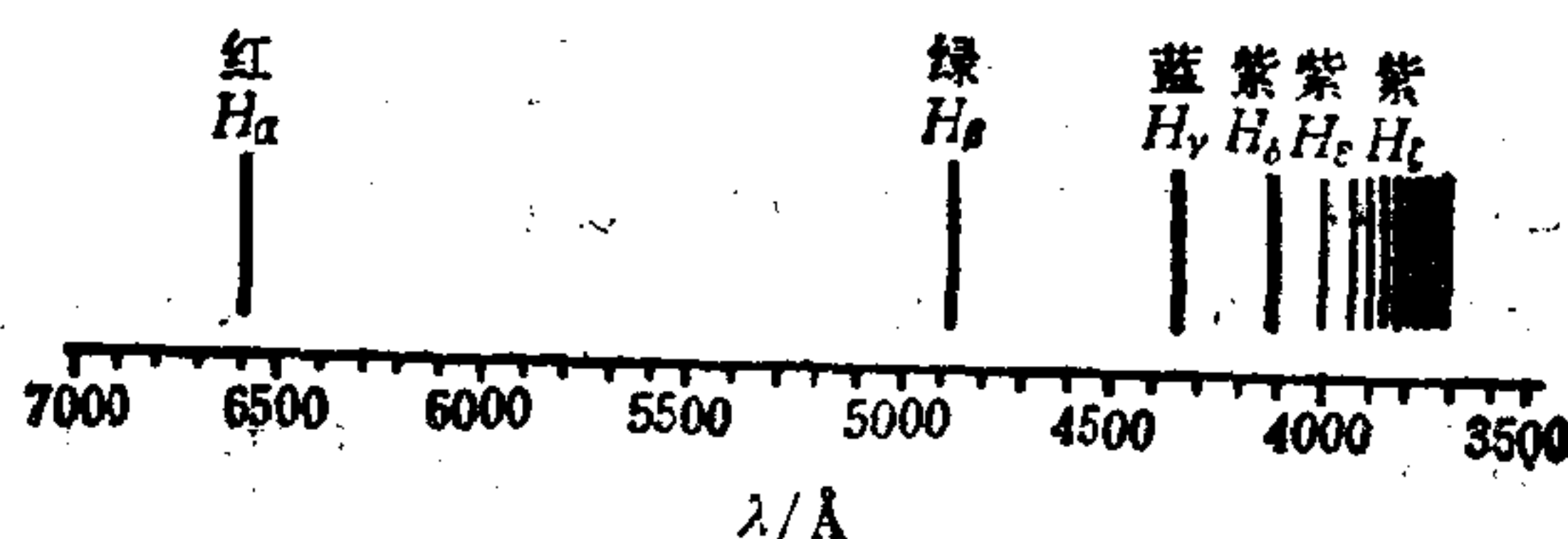


图 7-2 氢原子光谱的可见部分(巴尔末系)

氢原子光谱的谱线遵循下列经验公式:

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (7-5)$$

式中 σ 为谱线的波数^①, R_H 称为里德堡 (Rydberg) 常数, 其值为 $109677.581 \text{ cm}^{-1}$, n_1 与 n_2 皆为正整数, 且 $n_2 > n_1$, R_H/n^2 称为光谱项。图 7-2 是一系列以 $n_1 = 2$ 为特征的谱线, 称为巴尔末 (Balmer) 系。当 $n_1 = 1, 3, 4, 5$ 时, 可得其他不同系列谱线, 分别称为黎曼 (Lyman)、巴新 (Paschen)、布拉开特 (Brackett) 和 普丰 (Pfund) 系, 位于紫外或红外区。

为了解释氢原子光谱的这种规律性, 玻尔在卢瑟福 (E. Rutherford) 原子模型 (电子绕原子核旋转) 的基础上, 利用普朗克的量子论, 于 1913 年提出了他的原子结构模型, 其要点有二:

(1) 原子核外的电子不是在任意的轨道上运动, 它们只能在某些稳定的轨道上绕核旋转。这时原子处于稳定状态又称定态。按经典电动力学, 绕核旋转的电子应辐射电磁波, 失去能量而最后与原子核相碰撞。玻尔则假设定态时电子绕核旋转, 不产生这种辐射作用, 这时原子具有确定的能量 E 。原子可以有許多不同的定态, 其中能量最低的称为基态, 其它的称为激发态。作为定态或稳定轨道的能量基准, 玻尔假设电子的角动量 p_ϕ 必须等于 $h/2\pi$ 的整数倍。

$$p_\phi = mvr = nh/2\pi \quad (7-6)$$

式中 m 为电子的质量, v 为速度, $r = n^2 h^2 / 4\pi^2 m e^2$, 称为轨道半径, n 为正整数 $1, 2, 3, \dots$, 称为量子数。不同的量子数对应着不同的稳定轨道。这个式子称为玻尔量子化条件。计算可得 $n=1$ 时最小轨道的半径 $r = h^2 / 4\pi^2 m e^2 = 0.529 \text{ \AA}$, 称为玻尔半径, 常用符号 a_0 表示。

(2) 当电子由低能量轨道跃迁至高能量轨道, 相应地原子由低能量定态变为高能量定态, 必须吸收一个光子, 反之由高能量轨道 (或定态) 返回低能量轨道 (或定态), 则放出一个光子。光子的

① 波数是在波的传播方向单位长度内波长的数目, $\sigma = 1/\lambda = \nu/c$ 。

能量 $h\nu$ 就等于两定态的能量之差:

$$E_{II} - E_I = h\nu \quad (7-7)$$

与轨道或定态对应的能量 E 又称能级。

从这两个假设出发,可以导出式(7-5)。

玻尔理论不但可以解释氢原子光谱,还可推广应用于类氢离子如 He^+ 、 Li^{2+} 等,它是量子论在原子结构问题上的重大成功,但是还存在许多难以克服的缺点。例如玻尔假设的平面轨道,显然与电子围绕原子核呈球形对称的现象不符。对于光谱中谱线的强度和多电子原子的光谱也无法解释。后来索末菲(A. Sommerfeld)等人虽引进椭圆轨道概念,对玻尔理论加以改进,但由于他们仍局限于将宏观规律应用到微观粒子,结果并无根本改变。直到薛定谔利用物质波概念建立了原子的电子云模型后,原子的结构才在量子力学基础上得到了正确的阐明。

§ 7-2 微观粒子的二象性

光具有二象性的事实启发人们进一步思考其他微观粒子如电子、质子、中子等是否也具有二象性。1923年德布罗意提出了一个大胆的假设,他认为其他微观粒子除有粒子性外,也具有波的特性,这种波称为物质波(或称德布罗意波),并假设物质波的波长 λ 与微粒动量 p 的关系仍遵从公式(7-4),

$$\lambda = h/p = h/mv \quad (7-8)$$

此式称为德布罗意关系式。式中 m 是微观粒子质量, v 是微观粒子的运动速度。物质波的概念提出后,到1927年,被戴维逊(C. Davisson)和革末(L. Germer)用电子衍射的实验所证实。图7-3是在金箔上电子衍射的图样,和光产生的衍射环纹一样。这是电子具有波动性的生动证明。用布拉格(W. 和 L. Bragg)公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 计算电子射线的波长 λ , d 是晶体的点阵平面间距,



图 7-3 金箔的电子衍射图样

θ 是衍射角, $n=1, 2, 3 \cdots$ 分别对应于各同心环纹, 由此所得 λ 与式(7-8)按电子的动量 mv 算得的一样。这就从实验上证明了德布罗意关系式。后来陆续证实: 质子射线、中子射线、 α 射线、原子射线和分子射线都有衍射现象, 而且都符合德布罗意关系式。由此微观粒子的波动性得到了完全的肯定。

§ 7-3 测不准关系

在经典力学中, 通常用粒子的坐标和动量来描述它的运动状态, 坐标和动量可以同时准确地测定。微观粒子具有波粒二象性, 实践表明, 不能同时准确测定坐标和动量。这个规律称为测不准关系。

为了说明测不准关系, 我们研究电子束通过单狭缝所引起的衍射。见图 7-4。设想一束电子以一定的速度 v 沿着 Ox 方向运动, 当遇到一具有宽度为 Δy 的缝隙的屏 AB 后, 电子束改变方向并在屏 CD 上产生衍射花样, 其强度分布如图中曲线所示。零级最强处, 衍射角为零。最弱处 y_1 , 衍射角为 φ 。按波动理论, 这时

电子由狭缝两端 E 与 F 到达 y_1 点的程差 FG 应等于电子射线的波长 λ , 由 E 和 H 间运动至 y_1 的电子与由 H 和 F 间运动至 y_1 的电子的程差则为 $\lambda/2$, 它们的相位正好相反, 强度互相抵消。以公式表示,

$$FG = FE \sin \varphi = \Delta y \sin \varphi = \lambda$$

或 $\sin \varphi = \lambda / \Delta y \quad (7-9)$

如果试图根据衍射花样提供的信息来描述当电子飞过狭缝那一瞬间电子在 Oy 方向上的坐标和动量, 我们应当说, 它的坐标在 Oy 以内, 或者说坐标的误差是 Δy , 而它在 Oy 方向的动量

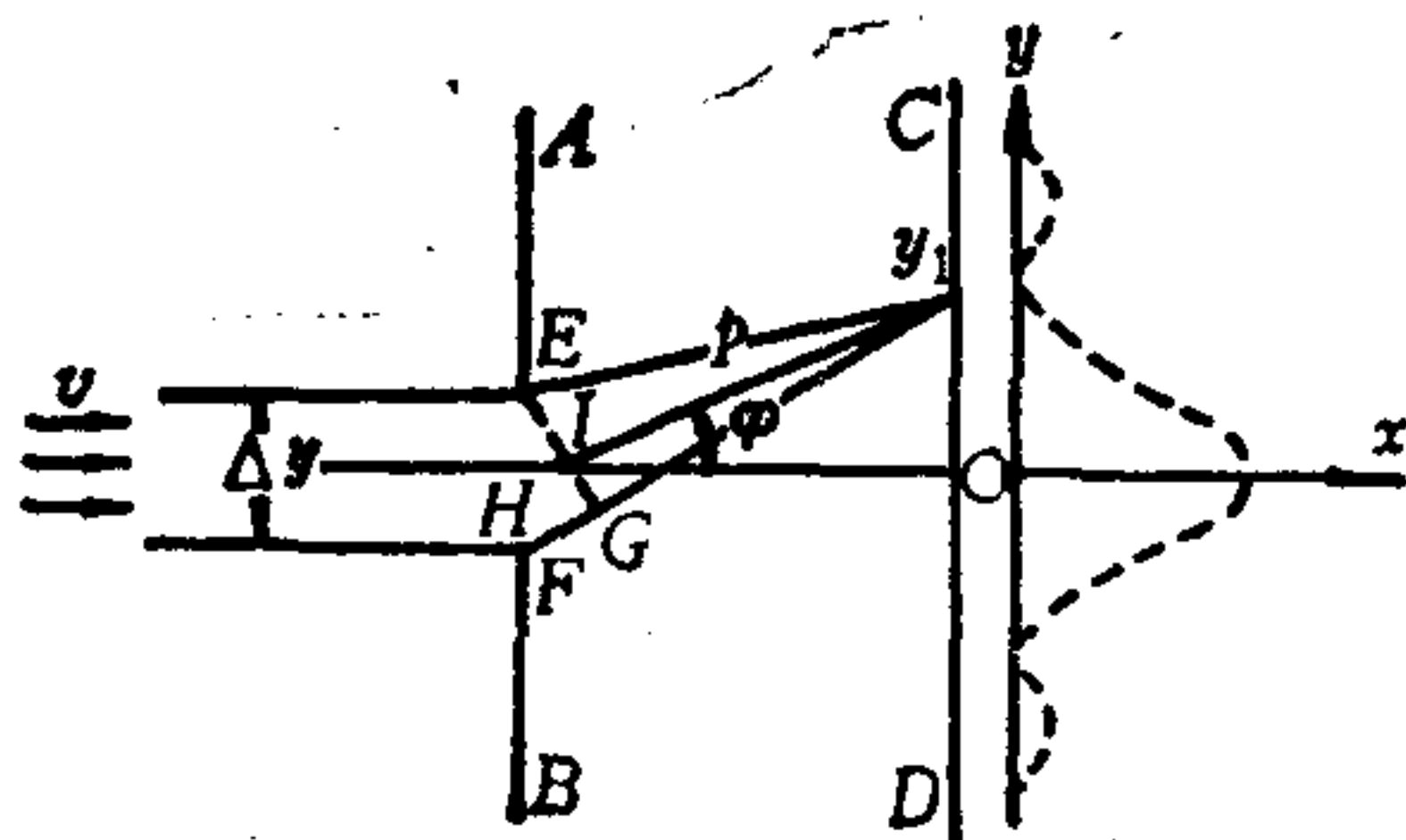


图 7-4 狭缝衍射现象

分量(作为近似, 考虑中心至 y_1 的衍射)应介于 0 与 $p \sin \varphi$ 之间,

$$0 \leq p_y \leq p \sin \varphi$$

式中 $\sin \varphi = \lambda / \Delta y$, 因此动量分量的误差为

$$\Delta p_y \approx p \sin \varphi = p \lambda / \Delta y$$

根据德布罗意关系式, 微观粒子的动量 $p = h / \lambda$, 代入上式可得

$$\Delta p_y \cdot \Delta y \approx h$$

若将次级衍射也考虑在内, 则

$$\Delta p_y \cdot \Delta y \geq h \quad (7-10)$$

将此式推广至广义坐标 q 与相应的广义动量 p , 得

$$\Delta p \cdot \Delta q \geq h \quad (7-11)$$

这就是测不准关系的表达式。它是在 1927 年, 由海森堡(W. Heisenberg)提出的。这个式子告诉我们, 微观粒子的坐标与动量不能同时准确确定, 它们的误差, 按式(7-11)相互依赖。如果要准确确定坐标即 $\Delta q = 0$, 按式(7-11), 动量就完全不能确定, $\Delta p = \infty$; 反之亦然。

测不准关系的另一种表达式是：

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h \quad (7-12)$$

它表示观察微观粒子时，能量和时间也不能同时准确确定，它们的误差按式(7-12)相互关联。

虽然测不准关系是从微观粒子的性质得出的，原则上也应适用于宏观物体，但这时误差值 Δq 与 Δp 相对于宏观的坐标与动量是如此之小，以致完全可以忽略。例如测定一个质量为 10^{-9}kg 的小颗粒的位置，精度达到 10^{-6}m ，按式(7-11)，动量的误差 $\Delta p = h/\Delta q = 0.66 \times 10^{-33}\text{J}\cdot\text{s}/1 \times 10^{-6}\text{m} = 0.66 \times 10^{-27}\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ，速度的误差 $\Delta v = \Delta p/m = 0.66 \times 10^{-27}\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}/1 \times 10^{-9}\text{kg} = 0.66 \times 10^{-18}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ，可见微不足道。但是对于原子中的电子，原子的半径为 10^{-10}m 数量级，电子的质量为 $0.9 \times 10^{-30}\text{kg}$ ，相应的速度误差 $\Delta v = (0.66 \times 10^{-33}/1 \times 10^{-10})/0.9 \times 10^{-30} = 7.2 \times 10^6\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ，这就不容忽视了。

应该指出，测不准关系的发现并没有限制我们认识微观世界的可能性，而仅仅指出：用经典的物理学方法，即用坐标与动量来描述微观粒子时，它的适用性的限度。微观粒子由于具有微粒与波动的二象性，本质上已不同于一般宏观粒子，它有它本身的规律，必须用本质上不同于经典力学的理论，即量子力学，来进行研究。

§ 7-4 量子力学的基本方程——薛定谔方程

微观粒子包括光子都具有二象性。如果从波动来考察，例如沿 x 轴传播的平面简谐波，可用下式来描述它的运动，

$$\Psi = A \cos[2\pi(x/\lambda - \nu t)] \quad (7-13)$$

式中 Ψ 称为波函数，对光来说，即电场与磁场强度， A 是振幅， t 是时间， Ψ^2 则正比于辐射的能量密度。以德布罗意式(7-8)， $\lambda = h/p$ 和普朗克式(7-2)， $E = h\nu$ 代入式(7-13)，得

$$\Psi = A \cos[(2\pi/h)(px - Et)] \quad (7-14a)$$

或以复数形式表示,

$$\Psi = A \exp[i(2\pi/h)(px - Et)] \quad (7-14b)$$

这两个式子兼顾了微观粒子的微粒性和波动性,可以用来描述微观粒子的运动,相应地 Ψ^2 则正比于微粒的密度。当然,实际物质波很少是平面波,波函数的形式比式(7-14)要复杂得多。

式(7-14)表示了波函数与动量、坐标、能量、时间的相互关系。但是测不准关系已经告诉我们,不可能同时准确测定动量与坐标(以及能量与时间)。就拿上述平面波来说,如果动量完全确定即具有一定的波长,这一平面波就将在 $x = -\infty \sim +\infty$ 的整个一维空间中展开,以至完全无法确定微粒的位置;如果位置完全确定,这意味着仅在这一位置具有很大的辐射而在所有其它位置振幅均为零,在波动学中这种状态可用无数不同波长的平面波叠加而得,这时,波长或动量就又完全不确定了。这一切表明,对于物质波波函数变化规律的研究,只能建筑在动量和坐标这两套变量(以及能量和时间这两套变量)中的任何一套之上。这是两种互不相容的不同的表象方法。在本节建立量子力学基本方程的过程中,我们选择坐标与时间作为变量,即将波函数表达为坐标与时间的函数, $\Psi = \Psi(x, y, z, t)$ 。在此基础上,将德布罗意物质波的概念与波动方程相结合,建立薛定谔方程。具体过程如下:

根据经典物理学原理,在三维空间传播的一切波动过程都遵守下列波动方程:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{1}{v^2 \lambda^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (7-15)$$

∇^2 称为拉普拉斯(Laplace)算符。

现在设法将变量分离。设 Ψ 是两个相互独立的函数 ψ 与 ϕ 的乘积,其中 ψ 只是坐标的函数, ϕ 仅是时间的函数,

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot \phi(t) \quad (7-16)$$

这一假设的物理意义是： ψ 的振幅，包括振幅为零的节点，将不随时间而变。换句话说，式(7-16)是驻波的波函数。作出这一假设是考虑到一个稳定的轨道或定态应与驻波相联系。将式(7-16)代入式(7-15)，得

$$\frac{\lambda^2}{\psi} \nabla^2 \psi = \frac{1}{v^2 \phi} \frac{d^2 \phi}{dt^2} \quad (7-17)$$

上式的左边仅是坐标的函数，右边仅是时间的函数。由于坐标和时间都是独立变数，要使等式成立，等号两边必须是同一个常数。

◆此常数为 $-\alpha^2$ ，分别可得下列等式：

$$\frac{\lambda^2}{\psi} \nabla^2 \psi = -\alpha^2 \quad (7-18)$$

$$\frac{1}{v^2 \phi} \frac{d^2 \phi}{dt^2} = -\alpha^2 \quad (7-19)$$

或

$$\frac{d^2 \phi}{dt^2} + \alpha^2 v^2 \phi = 0 \quad (7-20)$$

这一微分方程的解为：

$$\phi = e^{-i\alpha v t} \quad (7-21)$$

它是一个简谐函数，当 $t=0, \frac{1}{v}, \frac{2}{v}, \dots$ ，时，函数值应相等，即

$$\phi(0) = \phi\left(\frac{1}{v}\right) = \phi\left(\frac{2}{v}\right) = \dots \quad (7-22)$$

已知

$$e^{-i\alpha v t} = \cos \alpha v t - i \sin \alpha v t$$

所以要满足式(7-22)， α 必须等于 2π ，代入式(7-18)，得驻波波动方程，

$$\nabla^2 \psi + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \psi = 0 \quad (7-23)$$

式中 ψ 是不含时间的波函数。

设微粒的总能量为 E ，动能为 $\frac{1}{2}mv^2$ ，位能为 V ，则

$$\frac{1}{2}mv^2 = E - V, v = \sqrt{\frac{2(E - V)}{m}}$$

代入德布罗意关系式 $\lambda = h/mv$, 得

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{m^2 v^2} = \frac{h^2}{2m(E - V)}$$

将上式代入式(7-23), 得到物质波的波动方程:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (7-24)$$

此式即为不含时间的薛定谔方程。方程表示一个质量为 m 的微粒, 在位能为 V 的力场中运动, 当处于稳定状态时, 可以用不含时间的波函数 ψ 来描述, 这个波函数必须满足以式(7-24)表示的薛定谔方程。在一定条件下, 求解薛定谔方程, 可得一系列不同的波函数 $\psi_1, \psi_2, \dots$, 其中的每一个解都表示微粒在位能 V 作用下的一个可能的稳定运动状态。

薛定谔方程的另一种写法是:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi + V \psi = E \psi$$

令

$$H \equiv -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \quad (7-25)$$

则

$$H\psi = E\psi$$

H 称为哈密顿(Hamilton)算符, 算符在数学上是将一个函数转化为另一个函数的运算符号。式(7-26)是以算符形式表达的薛定谔方程, 它表示: 当 H 作用于 ψ 上后, 等于粒子的总能量 E 与 ψ 的乘积。

若微观粒子不处于稳定状态, 就要使用含时间的薛定谔方程, 根据式(7-16)和(7-21), 含时间的波函数为:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \phi(t) = \psi e^{-2\pi i \nu t} \quad (7-27)$$

因为 $E = h\nu$, 所以上式可改写为

$$\Psi = \psi e^{-\frac{2\pi i}{h} Et}$$

将式(7-26) $H\psi = E\psi$ 两边各乘以 $e^{-\frac{2\pi i}{h}Et}$, 得

$$e^{-\frac{2\pi i}{h}Et} H\psi = e^{-\frac{2\pi i}{h}Et} E\psi$$

即

$$H\Psi = E\Psi$$

将式(7-27)对 t 求导, 得

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{2\pi i}{h} E\Psi$$

所以

$$H\Psi = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (7-28)$$

这就是含时间的薛定谔方程, 讨论辐射问题时会用到它。

上面通过将德布罗意波的概念与波动方程相结合, 建立了量子力学中最基本的方程——薛定谔方程, 近代的大量实验事实表明, 它能够正确地描述微观粒子的行为。但是应该指出, 上述建立过程并不是什么证明。量子力学也和其它许多学科一样, 建立在若干基本假定的基础之上, 从这些基本假定出发, 可以推演出量子力学的整个体系。下一节简要介绍这些基本假定。

§ 7-5 量子力学的基本假定

(1) 微观粒子的运动可以用波函数 Ψ 来描述。波函数具有下列特性:

i. Ψ 具有单值、有限和连续可微的性质。如果选取坐标和时间为变量, Ψ 应该是空间和时间的单值而又是有有限函数, 这样它才有确定的意义。连续可微则意味着 Ψ 还应有确定的一阶导数和二阶导数。

ii. Ψ 与其共轭复数^① Ψ^* 的乘积 $\Psi\Psi^*$, 或 Ψ 模数的平方 $|\Psi|^2$ ($\Psi\Psi^* = |\Psi|^2$), 代表微粒出现的几率密度。如选取坐标和

^① 如果复数 $z = x + iy$, 则共轭复数 $z^* = x - iy$, 相应的模数 $|z| = \sqrt{zz^*} = \sqrt{x^2 + y^2}$