

物理化学

下册

[美] F·旦尼尔斯 R·A·阿尔伯堤 著

PHYSICAL

CHEMISTRY

物 理 化 学

下 册

[美] F. 丹尼尔斯 R. A. 阿尔伯堤 著

林墀昌 陈天明 李俊钺 余秀芬 译

周念祖 校

3K513/24

上海科学技术出版社

内 容 简 介

本书是根据 F. 旦尼尔斯和 R. A. 阿尔伯堤合著的第四版《物理化学》后半部译出。全书包括量子化学, 原子、分子和晶体结构, 波谱学, 光化学和统计热力学等内容, 是一本与大学结构化学教科书内容较相近的教学参考读物, 可供大学理工科师生及与结构化学有联系的其他领域的科技人员参考。

Physical Chemistry
Farrington Daniels and Robert A. Alberty
Fourth Edition
John Wiley & Sons, Inc. 1975

物 理 化 学 下 册

【美】F. 旦尼尔斯 R. A. 阿尔伯堤 著
林捍昌 陈天明 李俊楠 余秀芬 译
周念祖 校

上海科学技术出版社出版
(上海瑞金二路 450 号)

在本书上海发行所发行 常熟文化印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 12 字数 281,000
1986 年 6 月第 1 版 1986 年 6 月第 1 次印刷
印数 1—5,300

统一书号: 13119·1317 定价: 2.25 元

目 录

第三篇 量子化学	1
第十二章 量子论	2
第十三章 对称性	33
第十四章 分子的电子结构	47
第十五章 分子光谱学	68
第十六章 磁共振波谱学	95
第十七章 统计力学	111
第十八章 光化学	132
第四篇 结构	144
第十九章 晶体结构与固态	145
第二十章 大分子	167
附录 单位与一般物理常数	185

第 三 篇

量 子 化 学

在本世纪初革新了物理学的量子论,对理解化学是必要的。诸如光谱、周期表的结构、分子的构型以及它们的性质等,若没有量子论是不可能理解的。在本篇的第一章中,我们考虑了量子论的历史发展及其在简单的理想体系中的应用,这些体系包括处于盒中的粒子、简谐振子和氢原子。但由于数学上的复杂性,要作出完整的处理是不可能的。鉴于简单的分子及其波函数具有对称性,所以接下去介绍了有关对称性的简单概念。

化学键合的本质和分子的结构,借量子论得到阐明。由于量子力学,本世纪前半期已成为我们对分子的了解增长得非常快的一段时期。极简单分子的某些性质可以通过计算而取得,并且比实验室中已测到的更准确。

有关分子结构和分子能级知识的最重要来源之一是波谱。例如,波谱提供了关于键长和键角、振动频率、离解能、偶极矩和位能曲线形状等方面的定量数据。由于核磁共振波谱和顺磁共振波谱在化学上的应用已变得如比之重要,因此,把它们放在另一章中讨论。

从波谱获得的有关分子的资料,加上统计力学的理论概念,为根据基本原理计算热力学性质提供了条件。理想气体的热力学性质很容易计算。但对于液体和固体,则由于分子间的相互作用,理论就比较困难了。

在这里叙述的所有概念都与光化学有关——光化学研究由于吸收电磁波而产生的化学反应。

第十二章 量子论

十九世纪后期,涉及到原子那样大小体系行为的许多实验事实,不能从经典力学来解释已经很明显了.在第九章中,我们已谈到气体的热容.1900年,普朗克在导出不同频率的空穴辐射强度公式时,曾假定电磁辐射是量子化的.普朗克的量子化概念于1905年被爱因斯坦用来解释光电效应,并在1924年被德布洛依用来预言粒子的波动性.玻尔于1913年提出了他的氢原子理论.海森堡和薛定谔于1926年发展了量子力学.量子力学对于理解化学已是惊人地重要.

本章我们将考虑量子力学应用于可以严格处理的简单体系,其中包括氢原子.也将考虑量子力学应用于多电子原子,但对它们不能得到分析的解.将量子力学应用于分子,放在第十四章中,即在下一章分析了分子的对称性之后再考虑.

12.1 物理常数

在量子力学中将会遇到的基本物理常数,概括在表12.1中.

表 12.1 用于量子力学的物理常数(在附录中将给出这些常数的准确值)

电子电荷	e	1.602×10^{-19}	库仑
电子质量	m_e	9.11×10^{-31}	千克
质子质量	m_p	1.673×10^{-27}	千克
普朗克常数	h	6.63×10^{-34}	焦耳·秒
第一波尔半径	a_0	5.29×10^{-11}	米
电离电位 H^*		13.61	电子伏特
里德堡常数*	R_∞/hc	109737	厘米 ⁻¹
真空中的光速	c	2.9979×10^8	米·秒 ⁻¹

* 对于无限大的核质量而言.

电子的电荷是 Millikan 用经典的油滴实验测得的.微细的油雾喷入处于两个电极间的恒温气室中.油滴粒子的半径可根据它落下的速度应用斯托克斯方程(节 11.1)计算.当加上电场后,油滴速度的增加或减少与电荷的正负及电场的方向有关.如果周围的空气被 X 射线所电离,则油滴往往获得一个气体离子,因此,它在电场中的速度就起了变化.从速度的最小变化值算出的电子电荷是 1.602×10^{-19} 库仑.

电子质量得自 J. J. Thomson 由电子束的偏转所测得的 e/m_e 值.

12.2 波动

由于量子力学建立在波的概念基础上,因此,回顾一下波动的某些方面是有益的.正如图 12.1 所表明的那样,电磁波是由方向相互垂直并垂直于传播方向的振荡着的电场和磁场所组成.它在真空中的传播速度用 c 来表示.

辐射的频率 ν 为每秒的周数,故等于辐射在一秒中所穿过的距离 c 除以波长.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (12.1)$$

频率的单位是赫兹 (Hz), 它等于每秒一周。

波数 $\tilde{\nu}$ 是每厘米的周数。

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (12.2)$$

式中的波长用厘米表示, 因此, 波数用厘米⁻¹表示。从式 12.1 和 12.2 得到 $\nu = c\tilde{\nu}$ 。在讨论光谱时, 波数比波长更有用。因为波数和频率一样, 与光子的能量成正比。沿着 x 方向运动的波, 当时间为 t 时的电场大小和磁通密度的大小, 从下式可得到

$$E_y = E_{y0} \sin \frac{2\pi}{\lambda} (x - ct) = E_{y0} \sin 2\pi (\tilde{\nu}x - \nu t) \quad (12.3)$$

$$B_z = B_{z0} \sin \frac{2\pi}{\lambda} (x - ct) = B_{z0} \sin 2\pi (\tilde{\nu}x - \nu t) \quad (12.4)$$

式中 E_y 是方向垂直于传播方向的电场大小值, 而 B_z 是垂直于以上两个方向的磁场大小值。符号 E_{y0} 和 B_{z0} 分别表示电场和磁场的最大值。

由于电磁辐射的波长变化范围很广, 因此, 使用了若干种不同的单位。在 X 射线、紫外线和可见光范围内, 埃 (10^{-10} 米 = 10^{-8} 厘米) 是最常用的单位。可见光的范围从约 4000 Å 延伸到约 8000 Å (400~800 纳米)。由于 Å 不是一种 SI 单位, 因此使用纳米 (nm, 10^{-9} 米) 单位的日益增多; 1 纳米 = 10 Å。由于测量波长的准确度要比测量米棒长度的准确度大得多, 因此, 现在米的长度规定等于真空中 ^{89}Kr 的某确定谱线波长的 1 650 763.73 倍。

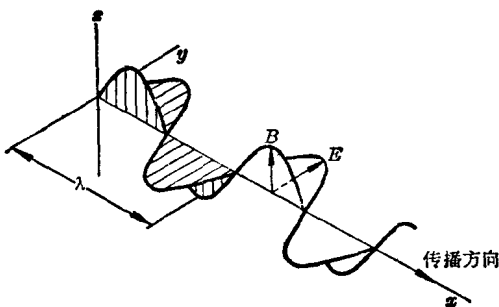


图 12.1 电磁辐射中的电场和磁场强度

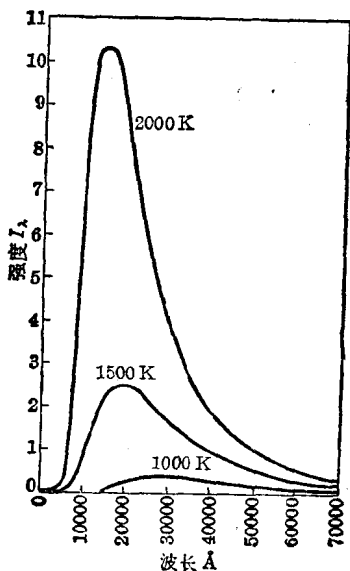


图 12.2 不同温度下, 从空穴发射出的辐射

(将给定波长区间的曲线下的面积除以 10^4 , 就得到每厘米²的空穴每秒内辐射出的此波长区间用卡表示的能量)

12.3 空穴辐射

热气体产生线状光谱, 但热固体却产生连续辐射。在相同温度下, 不同固体产生的电磁辐射可表现出相当不同的光谱分布。然而, 如果通过一个恒温的空心物体的壁上小孔来观察它内部产生的辐射, 就会发现其强度和波长的分布与构成空穴的物质种类、空穴的大小以及形状均无关。这种辐射往往称为黑体辐射, 但我们则称它为空穴辐射。

三种温度下空穴辐射的光谱分布表示于图 12.2 中。纵坐标为强度 I_λ , 它是这样定义的, 即把单位面积表面上, 波长在 λ 和 $\lambda + d\lambda$ 间的能量的发射率定为 $I_\lambda d\lambda$ 。

I_λ 的典型单位是瓦特·厘米⁻²·微米⁻¹, 而相应的 $I_\lambda d\lambda$ 的单位是瓦特·厘米⁻²。

总强度 I (单位时间内单位面积表面所辐射的能量) 为

$$I = \int_0^\infty I_\lambda d\lambda \quad (12.5)$$

若把空穴辐射的 I_λ 实验测定值代入式 12.5 积分, 就得到 $I = \sigma T^4$, 式中的 $\sigma = 5.69 \times 10^{-8}$ 瓦·米⁻²·开⁻⁴. 这个总强度定律被斯蒂芬从实验发现而后由波兹曼用热力学原理导出过. 但是所有企图在经典物理的基础上导出强度和波长关系的尝试都是不成功的.

12.4 普朗克的理论

普朗克曾在一个大胆假设的基础上, 提出一种关于空穴辐射强度的成功理论. 他假设: 在固体中的振子, 只能发射和吸收能量是 $h\nu$ 若干倍的辐射, 这里的 h 是一个常数(以后称作普朗克常数), 而 ν 是发射和吸收的辐射的频率. 因此, 振子不能辐射或吸收任意量的能量, 而仅能辐射或吸收大小为 $h\nu$ 的量子.

在这个假设的基础上, 普朗克导出

$$I_\lambda = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5 (e^{h\nu/kT} - 1)} = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)} \quad (12.6)$$

这个式子准确地表达了已知的数据. 式中的 c 是光速 (2.99792458×10^8 米·秒⁻¹), h 是玻耳兹曼常数 (1.380662×10^{-23} 焦耳·开⁻¹). 从已知数据, 他能够算出称为普朗克常数的数值. 它的最佳值是

$$h = 6.626176 \times 10^{-24} \text{ 焦耳} \cdot \text{秒}$$

普朗克于 1900 年 12 月 14 日把他的理论提交给柏林物理学会. 由于这种假设与当时的通常经验不一致, 因此, 普朗克本人曾努力地寻找另一些能使他导出式 12.6 的假设, 然而并不成功. 但是, 在 1905 年, 这种新的量子化的概念得到了爱因斯坦的进一步支持, 他用它来解释了光电效应.

12.5 光电效应

由于光的作用, 引起金属表面射出电子, 称为光电效应. 射出电子的能量可用图 12.3

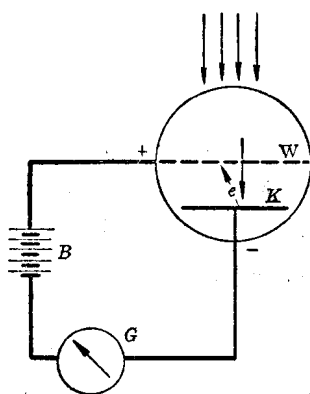


图 12.3 光电池和电路

所示的电路来测定.

装在高真空管中的接受器 K 涂上了一层钾或其他金属的膜. 管中的丝屏 W 通过电池 B 和灵敏电流计 G 而与接受器相连. 当接受器曝光时, 电子就从接受器上射出并被吸到带正电的屏上, 从而组成了回路. 电流计所指示的电流与每秒射出的电子数成正比, 而此电子数又与光的强度成正比.

人们发现, 要使电子从表面上射出, 则对指定的表面, 入射光的频率必须大于某一个所谓临阈频率值. 在频率大于临阈频率时, 射出的是具有过量动能的电子. 垂直于表面射出的电子的最高能量是可以测定的. 办法是把图 12.3 中电池的极性颠倒, 并测定当金属表面受光照射时, 要完全截止电流通过所需的电位差. 人们发现, 射出电子的最高速率与光的强度无关, 而仅取决于光的频率.

$$\frac{1}{2} m v^2 = h(\nu - \nu_0) \quad (12.7)$$

用经典物理学不可能理解这些结果. 按照经典的观点, 电场振幅的平方(即强度)与辐射能直接成正比, 因此, 较强的辐射预料会打出较高速的电子. 然而, 事实上对于单色光, 随着强度的增加, 射出的电子的速度并不改变, 而只是电子的数目增加了.

爱因斯坦假设光束的能量是以现在称为光子的能量子 $h\nu$ 的形式穿过空间的。用这个假设就可以解释以上这些效应。当光被金属所吸收时,光子的全部能量 $h\nu$ 就交给了金属内的一个电子。如果这个能量足够大,电子就可以越过金属表面上的位垒,而且还保留了某些能量作为动能。电子所保留的动能取决于打出它的光子的能量,因此也取决于其频率。射出的电子数取决于入射的光子数,因此也就是取决于光的强度。

通过对光电效应数据的分析, Millikan 算出了光子的能量与其频率之间的比例常数,而且发现它和从普朗克辐射方程所算出的数值很相符。基于光电效应的这种性质,必须把光看作具有二象性:在某些情况下它的行为象波,而在另一些情况下则象粒子。

12.6 线光谱

虽然空穴辐射是连续辐射,但另一些类型的光谱却包含有谱线。线光谱的本质不能用经典理论来解释。在寻找光谱规律的尝试中,已发现光谱线的频率可以用所谓“光谱项”之差来计算。在少数的光谱项之间取不同的差值,就可以解释光谱中不同的谱线。

最简单的光谱是氢原子光谱。图 12.4 表示了它的一小段。1885 年, Balmer 发现氢原子光谱可见光段的谱线波长 λ (或波数 $\tilde{\nu}$) 可用如下的一个简单关系式表示:

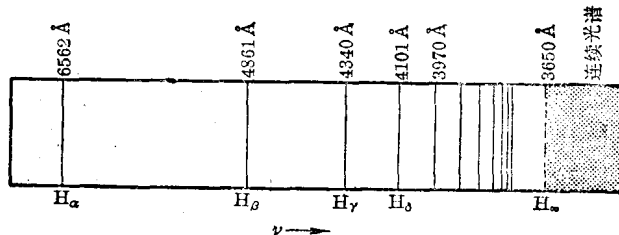


图 12.4 原子氢光谱中的 Balmer 系谱线。
(短于谱系极限的波长区呈现连续发射)(能级图见图 2.15)

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (12.8)$$

式中的 n_2 是一个大于 2 的整数, R 是雷德堡常数, 其值为 $109\,677.58 \text{ 厘米}^{-1}$ 。由于谱线波长的测量可以达到很高的精度, 因此可以很准确地确定 R 值*。

从式 12.8 可看出 n_2 不能小于 2, 否则 $\tilde{\nu}$ 将是无意义的负数, 它也不能等于 2, 否则 $\tilde{\nu}$ 将为零。当 n_2 比 2 大得比较多时, 对应的 $\tilde{\nu}$ 值也会变得较大。然而当 n_2 已经足够大时, 再进一步的增加所引起的 $\tilde{\nu}$ 的增加就很小了。当 n_2 趋于无限大时, $\tilde{\nu}$ 达到极限值 $\frac{1}{4}R$ 。如图 12.4 所指出的, 当波长短于谱系的这个极限时, 产生的是连续的辐射。

Balmer 公式的成功, 导致了进一步的探索, 并且已经发现了原子氢光谱的其他谱系, 它们可以用下式表示:

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (12.9)$$

式中的 n_1 也是一个整数。 $n_1=1$ 的谱系 (Lyman 系) 存在于紫外区; $n_1=3$ (Paschen 系), $n_1=4$ (Brackett 系) 或 $n_1=5$ (Pfund 系) 的谱系均处于红外区。重要的是要注意到光谱中的每条谱线都可以用两个光谱项 R/n_1^2 和 R/n_2^2 之差来表示。其他一些原子的光谱比较复杂, 但通常发现也可以用光谱项之差来表示光谱的谱线。用能量守恒原理就很容易理解这个概念。能量守恒原理要求

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (12.10)$$

式中 E_2 是原子或分子发射光子 $h\nu$ 以前的能量, 而 E_1 是发射光子以后的能量。这个方程

* 对于无限大的核质量, 雷德堡常数 R_∞ 为 $109\,737.3177 \text{ 厘米}^{-1}$ 。

是所有类型光谱的基本方程。

12.7 氢原子的玻尔理论

1911年,卢瑟福根据薄金属膜偏转了 α 粒子,断定原子中包含着一个带正电荷的小核。核的正电荷数定义为原子序;在中性的原子中,绕核的电子数也等于原子序。

1913年,玻尔在量子论的基础上成功地发展了一种氢原子光谱理论。玻尔假定氢原子中,轨道电子的角动量只能是数量为 $\hbar$ 的角动量量子的整数倍,因而与经典力学作了完全的决裂。 $\hbar$ 称为 $\hbar$ -bar,其数值是 $\hbar/2\pi$ 。玻尔假定电子是在一个绕着带正电荷的核的圆形轨道中运动。我们现在已经知道,轨道电子并不是以这种方式行动。尽管如此,玻尔还是能够得出类氢原子(即只有一个电子的原子)能级的正确表示式。他也能算出类氢原子的大小;

他算出氢原子内层轨道半径是 0.529×10^{-10} 米。

从玻尔理论算出的氢原子中的电子能级,概括在图12.5中。Lyman系的谱线是由于电子从量子数为2, 3, 4...的轨道跳入最低允许轨道($n_1=1$)而产生的。Balmer系的谱线是由于电子从较大的轨道落入第二轨道($n_1=2$)而产生的,等等。各轨道的能量,可以用若干种方式来表示。在图12.5的右边,以波数来表示的能量指的是:当一个电子从无限远的距离落入一个指定的轨道,而且不具有初始动能时所产生辐射的波数。光谱中任何谱线的波数 $\tilde{\nu}$ 可以由标在图右的有关的两能级值相减而得。因此, Balmer系的第二根谱线是电子从第四轨道落入第二轨道所致,因而其波数为 $27420 - 6855 = 20565$ 厘米 $^{-1}$ 。

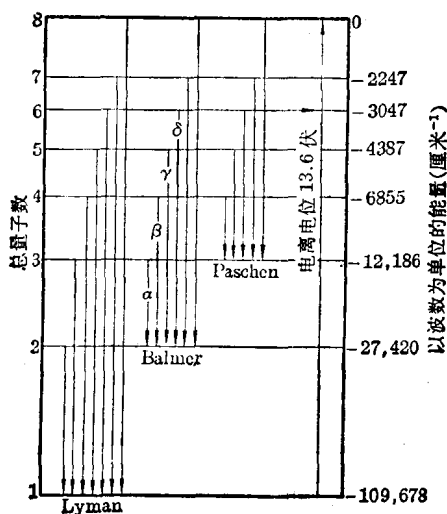


图 12.5 从玻尔理论算得的氢原子能级
(电离电位将在 12.26 中讨论)

由于具有正的总能量的电子(即“游离的电子”)落入氢原子轨道所致。正值的能量不是量子化的,因此,电子能量的损耗可以是连续的,导致了连续辐射的发射。因此,在光谱系中发射谱线的“会集极限”就对应于电子的完全分离,亦即对应于原子电离为带正电的离子和一个自由电子。当吸收光时,由于吸收了能量子,电子就跃迁到一个较高的能级,甚至于离解。

尽管玻尔理论在说明氢原子和类氢原子的光谱方面取得很大成功,但试图将它推广到多电子原子的光谱方面去却不成功。玻尔理论把明显是任意的假定引入到经典力学中去,也被认为是不满意的。探讨更普遍的理论,导致了量子力学,它提供了一种关于氢原子的相当不同的图象。

12.8 德布洛依关系式

各种涉及到光的实验看来需要有两种矛盾的、有关光本质的观点:衍射现象看来需要波的图象,而光电发射却暗示了类粒子的性质。光的这两种形象可以统一如下:辐射场中的能量仅以基本单位(“光子”)的倍数出现,它与频率或波长的关系如下式:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (12.11)$$

把 m 作为光子的质量, c 为光速,光子的动量 $p=mc$ 可以从爱因斯坦的能量表示式 $E=mc^2$

算出.

$$p = mc = \frac{E}{c} \quad (12.12)$$

代入式 12.11 中得

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (12.13)$$

1924 年, 德布洛依提出这个关系式也可用于物质粒子. 即动量为 p 的粒子具有波的性质, 其波长由下式给定:

$$p = mv = \frac{h}{\lambda} \quad (12.14)$$

式中 v 是粒子的速度. 以这种方法算出的粒子波长称为德布洛依波长. 德布洛依提出的这种物质的类波性质于 1928 年为 Davisson 和 Germer 所证实. 他们用电子冲击镍晶体的表面, 获得了一张衍射图.

12.9 海森堡测不准原理

1927 年, 海森堡*指出, 某些可同步作出的物理测量, 其准确度有一个根本的限制. 这种限制适用于某些动力学变量(坐标、速度、角动量、能量、时间)的多种组合, 它们具有作用的物理量纲, 即质量·长度²·时间⁻¹, 并可用以下关系式来表示:

$$\Delta q \Delta p \geq h/4\pi \quad (12.15)$$

$$\Delta E \Delta t \geq h/4\pi \quad (12.16)$$

式中 Δq 是位置的方均根测不准度, Δp 是动量的方均根测不准度, Δt 是时间的方均根测不准度, 而 ΔE 是能量的方均根测不准度.

由于 h 值很小, 这种测不准对于宏观物体是不能觉察的, 但对于电子、原子和分子, 海森堡关系式是很重要的. 海森堡测不准关系式指出, 要探询电子在原子内的精确位置和精确的速度是没有意义的.

重要的是要了解式 12.15 和 12.16 中的测不准度并不是“实验的误差”, 比如说是与一种实验装置的特性有关, 而是在任一测量过程中所固有的. 例如, 假定运动着的电子位置是用光对它进行照射即用光子去轰击它来进行测量, 那么就必需使用短的波长来精密地确定电子的位置, 但这将造成光子的动量 h/λ 大到与电子撞击, 致使电子大大地偏离原路线, 因而, 其原始速度将变得很不准确. 因此, 增加电子的位置准确度, 就意味着减少它动量的准确度, 与式 12.15 相符.

电子受到光子撞击时的运动就是康普顿效应. 康普顿用能量约为 20 千电子伏特的 X 射线照射了碳和另一些轻元素. 它发现被原子的电子在特定的角度上所散射出的 X 射线具有低于入射线而明显确定的频率. 观察的波长和在光子与电子作双粒子碰撞的假定基础上, 所导出的方程式精确地相符. 能量和动量守恒定律导出正确描述实验结果的表示式, 即光子的动量为 $p = h/\lambda$, 而能量为 $E = h\nu$.

12.10 薛定谔方程式

量子力学于 1926 年为 H. 海森堡和薛定谔分别独立地所发展. 海森堡的方法被称为矩阵力学, 而薛定谔的方法被称为波动力学. 虽然这两种方法表现不同, 但可以证明它们在数学上是等效的. 我们将仅考虑应用波动概念的薛定谔形式.

* W. Heisenberg, Z. Physik 43, 172(1927).

对于一个质量为 m 、并位于 x 的函数的位能 V 中作一维运动的粒子，其薛定谔方程式为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0 \quad (12.17)$$

此式的解 ψ 称为波函数，它表达了体系处于稳定态时所有的可知性质。所谓稳定态指它不随时间而改变。

每一个粒子或粒子的聚集体(例如一个氢原子或甚至于一摩尔的气体分子)都有一个量子力学的波函数，描述体系的状态。波函数 ψ 与粒子的坐标有关(N 个粒子需要 $3N$ 个坐标)而且可以与时间有关。波函数本身并不具有简单的物理意义，而且事实上它可能包含虚数部分。波函数 ψ 与其复共轭 ψ^* 的乘积与粒子的几率密度 ρ 成正比(函数的复共轭是用 $-i$ 取代 i 而得到的, $i = \sqrt{-1}$)。几率密度 ρ 是这样定义的, 即一个粒子处于小体积 $dx dy dz$ 中的几率用 $\rho dx dy dz$ 来表示。几率密度以前已结合着动力学理论(节 9.2)叙述过了。对包含一个粒子的整个体积, 几率的积分是一

$$\int \rho d\tau = 1 \quad (12.18)$$

因为粒子在整个体积里的几率是一。符号 $d\tau$ 表示微分体积。式 12.18 称为几率密度 ρ 的归一化条件。

用几率来解释波函数, 是和海森堡测不准原理相一致的。由于不可能同时知道粒子的位置和速度, 我们只能考虑粒子处于某一体积元中的几率。几率密度为

$$\rho = \frac{\psi^* \psi}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (12.19)$$

如果分母中的积分是一, 就说波函数是归一化了。

虽然对任何值的能量 E , 薛定谔方程都有两个独立的解(因为它是一个二次方程式), 但它们的大多数从物理概念上说是不能接受的。 $\psi^* \psi$ 被解释为几率密度要求它必须是单值的, 并具有有限的积分值, 这些边界条件通常只有某些不连续的能量才会满足。

12.11 算符

在量子力学中, 力学量用算符表示。算符是用来描述一种数学操作, 而这种数学操作是被用到一种函数上以获得一个新函数的。简单的算符有 c , x , d/dx 和 d^2/dx^2 ; 它们分别指乘以常数 c , 乘以变量 x , 对 x 微分和对 x 的两次连续微分。在量子力学中, 每一个可观测的量, 如 x 坐标, x 方向上的动量、能量和角动量, 都有一个对应的算符。

应用算符表示薛定谔方程式, 为方便, 沿用了经典的表示法, 即把体系的能量用动量和坐标来表示。这种函数在经典力学中称为哈密顿函数, 并用 H 表示。如果体系的位能 V 仅与坐标有关, 则

$$H = T + V \quad (12.20)$$

式中的 T 为动能。人们不用卡氏坐标而用其他坐标来表示 T 和 V 可能更方便; 例如, 在描述分子的振动时, 就可利用每一原子离开平衡位置的位移来表示。

量子力学算符是从可观测量的经典表示式按照明确的规则得到的。对于卡氏坐标, 这种变换表示为

$$x \rightarrow \hat{x} \quad (12.21)$$

$$p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (12.22)$$

例如, 让我们考虑一个质量为 m 的粒子, 沿 x 方向在位能 V 中运动, 而位能仅与 x 有关, 则经典哈密顿函数 H 为

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + V \quad (12.23)$$

因而, 一个被限制在 x 方向上作运动的粒子, 其相应的量子力学算符是

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \quad (12.24)$$

此算符 $\mathcal{H}$ 称为哈密顿算符.

如果粒子可以作三维运动, 则

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V \quad (12.25)$$

于是, 哈密顿算符为

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \quad (12.26)$$

算符必须作用于一个函数, 在量子力学中, 这个函数就是波函数. 运用哈密顿算符 $\mathcal{H}$ 于一个体系的波函数, 根据下式得到它的能量 E

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \quad (12.27)$$

将式 12.24 代入式 12.27 中, 证明它和式 12.17 即一个粒子沿 x 方向运动的稳定态薛定谔方程式是相同的.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V\psi = E\psi \quad (12.28)$$

对于一个作三维运动的粒子, 则

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V)\psi = 0 \quad (12.29)$$

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V)\psi = 0 \quad (12.30)$$

这里的第二式是用拉普拉斯算符 ∇^2 表示的

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (12.31)$$

正如以前所述, 在这些方程式中, 波函数 ψ 仅对某些 E 值才是物理上合理的 (单值、连续, 而且函数平方的积分是有限值). 这些 E 值称为本征值, 而相应的波函数称为本征函数. 本征值是所考虑体系的稳定能态.

通常, 如果 α 是一个算符, a 是一个常数而 f 是一个函数, 并且如果 $\alpha f = af$, 则称 f 为具有本征值 a 的 α 的本征函数.

例 12.1 证明函数 $\psi = ce^{ax}$ 是算符 d/dx 的本征函数, 并求其本征值, 式中的 a 是常数.

$$\frac{d}{dx} (ce^{ax}) = cae^{ax} = a\psi$$

因此, 本征值是 a .

量子力学提供了计算观测量平均值的方法. 一个观测量的平均值是一系列数值的平均, 如果给定的实验重复多次而且每次实验体系的起始状态都相同, 就会得出一系列数值.

平均值称为期望值并用 $\langle B \rangle$ 来表示, 它可由下式给出:

$$\langle B \rangle = \int \psi^* \mathcal{B} \psi d\tau \quad (12.32)$$

式中的积分扩展至全部空间, ψ 是归一化的波函数, 而 $\mathcal{B}$ 是对应于观测量 B 的量子力学算符。例如, 如果我们对一个粒子的 x 坐标平均值感兴趣, 我们将运用

$$\langle x \rangle = \int \psi^* x \psi dx \quad (12.33)$$

如果式 12.32 中的 ψ 是具有本征值 b 的算符 $\mathcal{B}$ 的本征函数, 则

$$\mathcal{B}\psi = b\psi \quad (12.34)$$

把这个关系式代入式 12.32 中, 我们得到

$$\langle B \rangle = b \int \psi^* \psi d\tau = b \quad (12.35)$$

式中的 b 因为是常数, 所以放在积分号之外。由于波函数已归一化, 所以积分等于一。因此期望值就是本征值。

我们现在将讨论四种简单体系的薛定谔方程式的解: (1) 在盒内的粒子, (2) 简谐振子, (3) 刚性转子, (4) 氢原子。这些实例说明了量子力学的论断和经典力学的论断是如何的不同。

12.12 一维盒内粒子的量子力学处理

原子内一个电子的最简单问题是一个受到限制只在 x 方向作距离为 a 的运动的电子的波函数计算。在长度 a 之内, 位能取为零, 而对其他 x 值, 位能为无限大。这个模型与电子受束缚于小空间内的原子有关。

为了确定粒子位于 $x=0$ 和 $x=a$ 之间且 $V=0$ 时的波函数, 式 12.17 可以写为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0 \quad (12.36)$$

此式的解是

$$\psi = A \sin\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} x + A' \cos\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} x \quad (12.37)$$

可以把它代入式 12.36 来证明它。常数 A 和 A' 的值放在后面计算。

由于在盒外的位能为无限大, 在盒外找到粒子的几率必须是零*。为了避免波函数在 $x=0$ 和 $x=a$ 处中断, 在这些点它必须为零。为了满足在 $x=0$ 处的边界条件, 式 12.37 中的常数 A' 必须取零。只有

$$\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} a = n\pi \quad (12.38)$$

才满足在 $x=a$ 处的边界条件**。式中的 n 为整数。按照此式, 盒中粒子的能量可得出如下

$$E = \frac{\hbar^2 n^2}{8ma^2} \quad (12.39)$$

一个在直线上两点之间运动的粒子, 只能具有这个 n 是整数值的方程式所给出的能量, 而

* 如果粒子处于盒外而波函数不是零, 则除非粒子具有无限大的能量, 否则式 12.17 将不会被满足, 但这是不可能的。

** 由于在 $x=0$ 和 $x=a$ 处位能的无限跃迁, ψ 对 x 曲线在 $x=0$ 和 $x=a$ 处的斜率出现不连续性。在自然界里不存在无限大的位垒, 真实体系的波函数随着距离的增加而减少到零, 在波函数的一级微分中不存在不连续性。

一个完全自由的粒子,却可以具有任意的能量.这种不连续的能级,是束缚粒子薛定谔方程解的特征.在经典力学的基础上,是不能期望有这种不连续的能级的.

最低能级($n=1$)是 $E=\hbar^2/8ma^2$, 粒子至少必须具有这样大的能量.每当一个粒子受约束于一个有限的范围内时,都会有“零点能”,如果不这样,测不准原理就会被违背*.如图 12.6a 所示,依次较高的能级是这个能量的 4 倍($n=2$)和 9 倍($n=3$).波函数也迭加在这个图上,并且我们可以看到波长等于 $2a/n$.从式 12.39 很明显地看出,如果盒子越大或粒子越重,则能级将较低且能级间相距将较近.

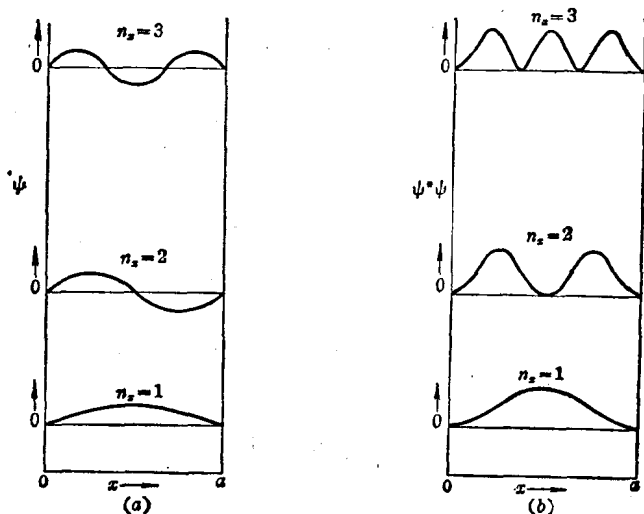


图 12.6 (a)波函数 ψ ; (b)盒中粒子的最低三个能级的几率密度函数 $\psi^*\psi$
(曲线位于不同的纵向高度上,它们对应于不同能级的能量.当结点数增加时,能量也增加)

式 12.37 中的常数 A 用归一化波函数来计算. 式 12.37 可以借引入式 12.38 而用量子数改写成

$$\psi = A \sin \frac{\pi x n}{a} \quad (12.40)$$

粒子处于 $x=0$ 和 $x=a$ 之间的几率当然是一,这在数学上是用积分这整段距离上的 $\psi^*\psi$ 来表示:

$$1 = \int_0^a \psi^* \psi dx = A^2 \int_0^a \sin^2 \frac{\pi x n}{a} dx = \frac{A^2 a}{\pi} \int_0^\pi \sin^2(n\alpha) d\alpha \quad (12.41)$$

式中的 $\alpha = \pi x/a$. 由于 ψ 是一个实函数, $\psi^*\psi$ 简化为 ψ^2 , 因此

$$\int_0^\pi \sin^2(n\alpha) d\alpha = \frac{\pi}{2} \quad (12.42)$$

我们就得到 $A = (2/a)^{1/2}$, 因此一维盒中粒子的最终波函数为

$$\psi = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin \frac{\pi x n}{a} \quad (12.43)$$

将式 12.43 平方所求出的几率密度用 $\psi^*\psi$ 表示,并按不同的量子数 n 画在图 12.6b 中.

* 盒中粒子的零点能是符合海森堡测不准原理的要求的. 因为 $\Delta x \approx a$, 所以 $\Delta p \approx \hbar/a$, 式中 $\approx$ 号意即近似相等. 这样 $\Delta E = (\Delta p)^2/2m \approx \hbar^2/2ma^2$, 数量级是正确的.

如果两个不同的波函数用于式 12.41 中, 则

$$\begin{aligned}\int_0^a \psi^* \psi' dx &= A^2 \int_0^a \sin \frac{\pi x n}{a} \sin \frac{\pi x n'}{a} dx = \frac{A^2 a}{\pi} \int_0^{\pi} \sin(n\alpha) \sin(n'\alpha) d\alpha \\ &= 0 \quad \text{如果 } n \neq n'\end{aligned}\quad (12.44)$$

当这样一个积分等于零时, 函数 ψ 和 ψ' 称为是正交的。对应于不同能量本征值的薛定谔方程的解, 往往是正交的。

12.13 平均值和对应原理

按照波尔的对应原理, 当量子数很大时, 量子力学必然产生和经典物理相同的结果。这可以用盒内的粒子作说明。一个处于大尺寸盒内的粒子, 其能级变得如此之靠拢, 以致它们表现出与经典力学相一致的连续性。

让我们用量子力学和经典力学对盒内粒子的平均位置 $\langle x \rangle$ 和均方位置 $\langle x^2 \rangle$ 作一个比较计算。按照式 12.32, 这些平均值可计算如下:

$$\langle x \rangle = \int_0^a \psi^* x \psi dx = \int_0^a x \frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi x n}{a} dx = \frac{a}{2} \quad (12.45)$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_0^a \psi^* x^2 \psi dx = \int_0^a x^2 \frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi x n}{a} dx = \frac{a^2}{3} \left(1 - \frac{3}{2n^2 \pi^2} \right) \quad (12.46)$$

在经典的情况下, 一个具有固定能量的粒子, 处在盒中所有位置的几率都相同, 我们说它的几率密度 $\rho(x)$ 等于 $1/a$, 因此

$$\int_0^a \rho(x) dx = 1 \quad (12.47)$$

其经典的平均位置和均方位置为

$$\langle x \rangle = \int_0^a x \frac{dx}{a} = \frac{a}{2} \quad (12.48)$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_0^a \frac{x^2}{a} dx = \frac{a^2}{3} \quad (12.49)$$

因此, 对于经典力学和量子力学, 平均位置是相同的, 而当量子数接近于无限大时, 利用式 12.46 从量子力学算出的均方位置, 趋近于经典力学的结果。

12.14 三维盒内的粒子

一个三维矩形的位阱, 阱外到处的位能都是无限大, 则它的薛定谔方程很容易解出。式 12.29 形式的薛定谔方程, 可以利用将它的波函数写成三个函数的乘积而解出, 这三个函数每一个都只与一个坐标有关。

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (12.50)$$

把它代入式 12.29 的 ψ 中并除以 $X(x)Y(y)Z(z)$, 则我们得到

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} + \frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} \right] = E \quad (12.51)$$

因为在盒内 V 到处都为零, 如果把能量写成与三个坐标有关的三个分量的和, 则

$$E = E_x + E_y + E_z \quad (12.52)$$

而且由于函数 $X(x)$, $Y(y)$ 和 $Z(z)$ 各自是相互独立的变量的函数, 因此, 式 12.51 可以分成三个方程式。例如, 如果 y 和 z 保持为常数, 则式 12.51 左边的第二项和第三项将为零。因为 E 是常数, 所以第一项必然是常数。我们称此常数值为 E_x 而得到式 12.53a。同理, 得到式 12.53b 和 12.53c。这里, 重要的数学结果是把一个偏微分方程转化成三个常微分方

程,因而可以很容易解出:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} \right] = E_x \quad (12.53a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} \right] = E_y \quad (12.53b)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} \right] = E_z \quad (12.53c)$$

这些方程式正象式 12.36, 因此, 可用同样方法解出并得到

$$X(x) = A_x \sin \frac{n_x \pi x}{a} = A_x \sin \left(\frac{2mE_x}{\hbar^2} \right)^{1/2} x \quad (12.54a)$$

$$Y(y) = A_y \sin \frac{n_y \pi y}{b} = A_y \sin \left(\frac{2mE_y}{\hbar^2} \right)^{1/2} y \quad (12.54b)$$

$$Z(z) = A_z \sin \frac{n_z \pi z}{c} = A_z \sin \left(\frac{2mE_z}{\hbar^2} \right)^{1/2} z \quad (12.54c)$$

式中的 a , b 和 c 分别为 x , y 和 z 方向的边长, 而 n_x , n_y 和 n_z 是量子数. 因此每个坐标有一个量子数.

容许能级为

$$E = \frac{n_x^2 \hbar^2}{8ma^2} + \frac{n_y^2 \hbar^2}{8mb^2} + \frac{n_z^2 \hbar^2}{8mc^2} \quad (12.55)$$

如果盒子的任何两边长之比都不成整数比, 则量子数 n_x , n_y 和 n_z 的任何组合, 其能级都不相同. 但如果有些边长的比值为整数, 则三个量子数的若干种不同组合, 却可得到相同的总能量. 这种能级称为简并能级, 其简并度等于与给定能级有关的独立波函数的数目. 了解简并能级, 对以后的计算, 是很重要的.

12.15 简谐振子

简谐振子的量子力学处理, 对于了解分子的振动是必要的. 为了提供一种对比, 在用量子力学观点考虑简谐振子之前, 将先用经典的观点来考虑它. 在一个简谐振子内, 使粒子恢复它的平衡位置所需的力, 与它离开平衡位置的位移成正比, 因此

$$力 = -kx \quad (12.56)$$

式中 x 是离开平衡位置的距离, k 是引力常数. 式的负号是必需的, 因为, 当离平衡位置的距离是正值时, 力处于负 x 的方向. 当粒子位于平衡位置时, 力为零.

这种类型的力可用位能 V 的负梯度来表示.

$$力 = -\frac{\partial V}{\partial x} = -kx \quad (12.57)$$

积分之, 得到

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (12.58)$$

如果取积分常数为零, 则当 $x=0$ 时, $V=0$. 因此, 画出简谐振子的位能 V 对位移 x 的曲线, 呈图 12.7a 所表示的抛物线状. 一个小物体在抛物线形状的井中作无摩擦的滑动, 进行的就是简谐运动. 当它滑过最低点时, 速度最大而位能最小. 当它滑上另一边时, 动能就转化为位能. 当粒子位于振动的两个最高点的任一点时, 其速度为零, 而总能量就是位能.

式 12.57 中的力, 可以等于粒子的质量乘以加速度, 因此

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx \quad (12.59)$$