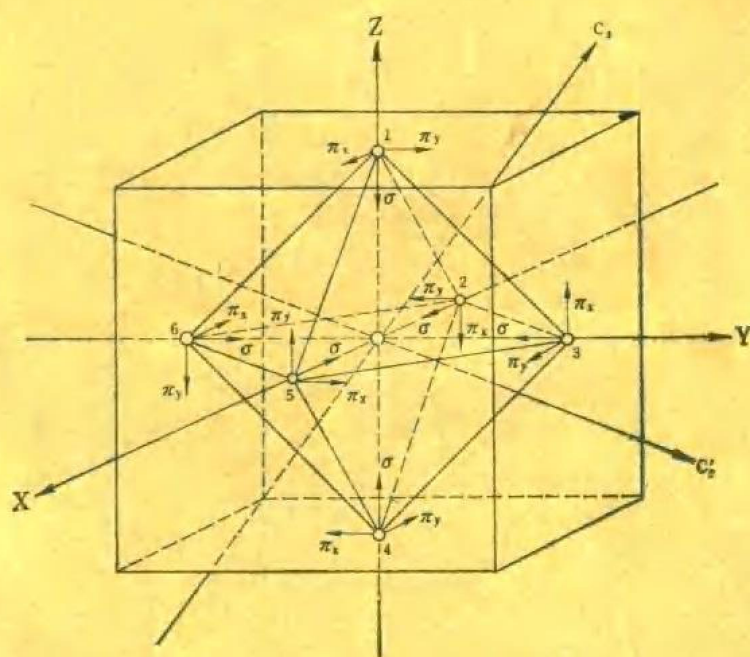


高等学校教材

物理化学

下册

王多禧 阎赓舜 编



地质出版社

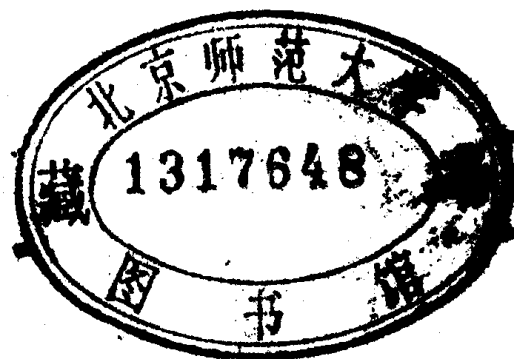
高等学校教材

物理化学

下册

王多禧 阎贻舜 编

JY11126/27



地质出版社

内 容 提 要

《物理化学》曾作为地质院校岩矿分析专业的试用教材于一九八〇年初版出版,本次修订是按新专业目录名称——工业分析专业的新教学大纲对原书进行了全面的修编。和初版相比,修订本有较多的扩充和改动——加强了经典热力学部分;改写了统计热力学和配位场理论;加深和拓宽了电化学、化学动力学和界面化学的部分章节;此外,还增添了胶体化学、群论基础、分子光谱和磁共振谱等内容。

本教材分上、下两册出版。

上册计十二章,包括:气态;热力学第一定律;热力学第二定律;溶液;相平衡;化学平衡;统计热力学基础;电解质溶液;原电池与电极过程;化学动力学;界面现象;胶体化学基础。

下册计九章,包括:量子力学基础;原子结构和原子光谱;价键理论;分子轨道理论;离子键和离子晶体;配位场理论;群论基础;分子光谱;分子的电性、磁性和磁共振谱。

本书可作为高等地质院校本科和专修科岩矿分析(工业分析)专业的教材,也可供地质、冶金、煤炭、化工、建筑等工业部门从事岩矿分析(工业分析)工作的科技人员参考。

本书由蒋馥华主审,经地质矿产部岩矿分析教材编审委员会于84年5月主持召开的审稿会议审稿,同意作为高等学校教材出版。

高等学校教材 物 理 化 学 下 册

王多禧 阎庚舜 编
责任编辑:蒋馥华

地质出版社出版
(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷
(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: $787 \times 1092^{1/32}$ 印张: $15\frac{1}{4}$ 字数: 354,000
1985年12月北京第1版·1985年12月北京第一次印刷
印数: 1—3,785 册 定价: 2.95 元
统一书号: 13038·教227

前 言

本书——《物理化学》曾作为岩矿分析专业试用教材于1980年初版。嗣后，专业名称改为“工业分析”，同时，计划教学时数由160增至260；为此，编者受地质矿产部岩矿分析教材编审委员会的委托，在总结过去几年各地质院校试用情况的基础上，按新教学大纲对原书进行了全面修订。

本次修订除在文字和编排上作进一步加工外，还在内容选择上力求反映岩矿分析（工业分析）专业的特点和实际，因此，和试用本相比有较多的扩充和改动——加强了经典热力学部分；改写了统计热力学和配位场理论；加深和拓宽了电化学、化学动力学和界面化学的部分章节；此外，还增添了胶体化学、群论基础、分子光谱和磁共振谱等内容。

书中所用各种量的符号和单位，一律采用国家标准局发布的包括GB3102.8—82《物理化学和分子物理学的量和单位》在内的基础国家标准，执行了84年国务院颁布的“法定计量单位”有关规定。

本书分上、下两册出版。上册计十二章，其中包括气态、热力学第一定律、热力学第二定律、溶液、相平衡、化学平衡、统计热力学基础（以上各章由武汉地质学院蒋毓华修订、编写，原编者黄启巽已调离该院）、电解质溶液、原电池与电极过程、化学动力学、界面现象、胶体化学基础（以上各章由成都地质学院陈达士修订、编写）。上册共需180学时，其中包括实验时数。

下册计九章，其中包括量子力学基础、原子结构和原子光谱、分子光谱、分子的电性、磁性和磁共振谱（以上各章由长春地质学院王多禧修订、编写）、价键理论、分子轨道理论、离子键和离子晶体、配位场理论、群论基础（以上各章由长春地质学院阎贻舜修订、编写）。下册共需80学时。

上述各章中，带有*号的部分，属于选讲内容，各校可根据具体情况酌情处理。

1984年5月，地质矿产部教材编委会主持召开了成都审稿会，对修订本初稿进行了评审。参加审稿会的编委会成员和武汉地质学院、长春地质学院、成都地质学院、西安地质学院、华东地质学院等校的代表提出了许多宝贵的修改意见；会后，编者据此进行了认真修改；并于1984年10月修订完稿。编者在此谨向上述有关同志表示衷心感谢！

限于编者的学识和经验，书中难免还有不少缺点、错误或疏漏之处，我们诚挚地希望使用本教材的同行和读者予以批评、指正。

编 者

一九八五年元月

目 录

第十三章 量子力学基础	1
§ 13—1 波粒二象性	1
一、从经典力学到量子力学	1
二、光的波粒二象性	2
三、实物粒子的波粒二象性	2
四、测不准关系	4
§ 13—2 薛定谔方程和波函数	6
一、薛定谔方程的建立	6
二、定态薛定谔方程	8
三、波函数	10
四、一维势箱中运动的粒子	12
§ 13—3 算符	15
一、算符的概念	15
二、算符的本征函数和本征值	16
三、算符与力学量	17
四、量子力学中力学量算符必须满足的条件	18
五、量子力学中力学量算符的本征值和本征函数的性质	19
习题	21
第十四章 原子结构和原子光谱	28
§ 14—1 单电子原子结构	23
一、氢原子和类氢离子的薛定谔方程	23
二、氢原子和类氢离子薛定谔方程的解	24
三、角动量	31
四、原子轨道和电子云的图象	34
§ 14—2 多电子原子结构	42
一、氢原子	42
二、中心力场近似方法	48
三、电子自旋和保里原理	50
四、核外电子的排布	55
§ 14—3 原子的状态和光谱项	56
一、自由原子的状态	56
二、原子的光谱项	59
三、碱金属的原子光谱	82
习题	63
第十五章 共价键理论 (一)——价键理论	65
§ 15—1 氢分子	65

§ 15—2 价键理论要点	71
§ 15—3 杂化轨道理论	74
§ 15—4 配价键和络合物的价键理论	82
§ 15—5 共价型原子晶体	86
习题	89
第十六章 共价键理论 (二)——分子轨道理论	91
§ 16—1 氢分子的单电子薛定谔方程及其解	91
§ 16—2 分子轨道理论	96
§ 16—3 双原子分子	101
§ 16—4 休克尔分子轨道法和共轭分子的结构	107
§ 16—5 电荷密度、键级、自由价和分子图	115
一、电荷密度	115
二、键级	116
三、自由价	117
四、分子图	118
§ 16—6 分子轨道对称守恒原理	119
一、前线轨道理论	120
二、能量相关理论	121
习题	123
第十七章 离子键和离子晶体	125
§ 17—1 离子键的静电理论	125
§ 17—2 离子晶体的晶格能	126
§ 17—3 离子半径	128
一、哥希密特离子半径	128
二、离子的晶体半径	129
§ 17—4 离子晶体的最简结构型式	131
§ 17—5 离子极化对键型和结构类型的影响	135
习题	137
第十八章 配位场理论	138
§ 18—1 中心离子 d 轨道能级的分裂	138
§ 18—2 晶体场稳定化能	141
§ 18—3 能级图	145
§ 18—4 络合物的分子轨道	149
§ 18—5 配位场理论的应用	155
一、络合物的电子光谱	155
二、络合物的磁性	156
三、过渡金属元素在自然界的赋存状态	156
四、原子间距离的变化规律	157
五、络合物的稳定性	158
六、络合物的动力学性质	159

习题	160
第十九章 群论基础	162
§ 19—1 对称群	162
§ 19—2 群的表示	168
§ 19—3 群论和量子力学	179
§ 19—4 群论在配位场理论中的应用	183
一、原子轨道能级的分裂	183
二、电子偶合时对简并度的影响	186
三、组成络合物的分子轨道	187
习题	190
第二十章 分子光谱	191
§ 20—1 分子光谱的一般介绍	191
§ 20—2 双原子分子的转动光谱	193
一、刚性转子模型及其转动能级	193
二、转动光谱	195
§ 20—3 双原子分子的振动光谱	197
一、谐振子模型及其振动能级	197
二、振动光谱	200
三、非谐振子模型	201
四、谱带的精细结构	203
§ 20—4 多原子分子的振动光谱	205
一、简正振动	205
二、选律和多原子分子的振动光谱	207
三、特征频率	207
四、影响特征频率变化的因素	208
习题	210
第二十一章 分子的电性、磁性和磁共振谱	211
§ 21—1 分子的电性	211
一、偶极矩和极化率	211
二、偶极矩的测定	212
三、偶极矩与分子结构	215
§ 21—2 分子的磁性	219
一、物质的磁性和磁化率	219
二、磁化率的测定	219
三、分子的磁矩与物质的磁化率	220
四、顺磁磁化率与分子结构	222
五、反磁磁化率与分子结构	223
§ 21—3 核磁共振	223
一、核的磁矩	224
二、核磁能级和核磁共振	225
三、化学位移	227

四、影响化学位移的因素	229
五、自旋偶合和自旋分裂	230
§ 21—4 顺磁共振	231
习题	232
附录一 哥希密特离子半径 (nm)	234
附录二 离子的晶体半径 (nm)	235
参考文献	236

第十三章 量子力学基础

§ 13—1 波粒二象性

一、从经典力学到量子力学

科学理论建筑在实验的基础之上，它的正确性由它所推导出的结论和客观的实验事实相一致而得到验证。实验验证的范围有一定的限度，因此科学理论也有它适用的范围。以牛顿三大定律为中心内容的经典力学是从我们日常生活中易于见到的、速度远小于光速的宏观物理现象中总结出来的，因此，它的适用范围也只能是宏观物理现象，也就是质量比一般分子或原子大得多而速度比光速小得多的物体的机械运动。对于速度接近光速而质量却很小的物体如分子、原子、电子等微观粒子的运动，经典力学就不适用了，这就要求我们寻找新的规律。

研究速度接近光速的运动规律的科学称为相对论力学。从相对论力学可以得到两个主要结论。其一是，物体的质量 m 和它的运动速度 v 有关，即速度愈大，质量也愈大，两者之间存在着下列关系：

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (13-1-1)$$

式中 c 是光速，等于 $3 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。 m_0 是物体在速度等于零时的质量，称为“静质量”。实践证明(13—1—1)式是正确的。以(13—1—1)式可以看出，当 $v \ll c$ 时，也就是在速度远小于光速的情况下，质量 m 就等于静质量 m_0 ，此时相对论力学还原为经典力学，这说明了相对论力学比经典力学的适用范围更广泛，它包括了经典力学，也就是说，经典力学是相对论力学在 $v \ll c$ 时的极限情况。从(13—1—1)式还可以看出，光速是极限速度，任何物体的速度都不可能达到光速，这是因为物体质量 m 的大小表明物体抵抗速度改变的能力大小。随着速度的增大，物体的质量也将增大，抵抗速度改变的能力便增强；当速度趋近于光速时，质量也就趋近于无穷大，欲再增加它的速度就是不可能的了。

对于具有一定质量的物体，动能将随着速度的增加而增加，这就是说：能，至少是动能，也和质量一样，起着抵抗速度改变的作用。既然两者都具有抵抗速度改变的能力，因此它们在数量间就应有一定的联系，相对论力学提出的第二个结论就是质能联系定律，即

$$E = mc^2 \quad (13-1-2)$$

式中 c 是光速。

研究微观粒子运动规律的科学称为量子力学。微观粒子运动规律有着两个基本特征：其一是量子化，也就是某一物理量的变化是不连续的，而是以某一最小的单位作跳跃式的改变；其二是波粒二象性，就是说微观粒子既有微粒性，又有波动性，也就是微观粒子运动规律的统计性。这是经典力学最难解释的现象，而量子力学则充分反映了微观粒子运动

的这两个特征，也就是说，直到量子力学建立，波、粒二象性问题才得到满意的解释。

二、光的波粒二象性

按照爱因斯坦 (Einstein) 的光子学说，一定频率的光的能量是不连续的，而是量子化的。每一种频率的光的能量都有一最小单位，称为光量子，或光子，可记为 E 。光的能量只能是 E 的整数倍， E 与光的频率成正比，即

$$E = h\nu \quad (13-1-3)$$

式中 h 为普朗克 (Plank) 常数。

另外，光子不但具有能量，而且还具有一定的动量，其大小为

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (13-1-4)$$

在上述两式中，等号的左边是描述微粒的物理量，即光子的能量 E 和动量 p ；等号的右边是描述波动的物理量，即光波的波长 λ 和频率 ν 。这就说明了微粒性和波动性是光的性质的两个侧面，两者间的关系通过普朗克常数 h 定量地联系起来。显然，这种联系不是偶然的。为了说明这种联系，我们进一步讨论表征微粒性的物理量，光子密度 ρ ，和表征波动性的物理量，电场强度或磁场强度之间的关系。我们从体能密度来考虑这个问题，所谓体能密度 U 即空间某点单位体积中的能量。从微粒的观点来看，光子密度 ρ 就是单位体积内光子的数目，而辐射的体能密度 U 应等于光子密度 ρ 乘以每一光子的能量，即

$$U = \rho E = \rho h\nu \quad (13-1-5)$$

从波动的观点来看，按照光的电磁波理论得知，在真空中电场的体能密度为 $\frac{E^2}{8\pi}$ ，磁场的体能密度为 $\frac{H^2}{8\pi}$ 。 E 和 H 分别表示电场和磁场的振幅，由于 E 等于 H ，所以可用 Ψ 来表示

E 或 H 。这样，电磁场的体能密度则为

$$U = \frac{E^2}{8\pi} + \frac{H^2}{8\pi} = \frac{\Psi^2}{4\pi} \quad (13-1-6)$$

(13-1-5) 式和 (13-1-6) 式作对比，也就是把两者统一起来，就可看到光子密度 ρ 与电磁场强度的振幅 Ψ 的平方成正比，即

$$\rho \propto \Psi^2 \quad \text{或} \quad \rho = k\Psi^2 \quad (13-1-7)$$

式中 k 是比例常数。从 (13-1-7) 式显然可以看出光的微粒性和波动性二者间的关系，也就是光具有波粒二象性。

三、实物粒子的波粒二象性

所谓实物粒子是指象电子、中子、质子等静质量不等于零的粒子。

波动性和微粒性二者的矛盾统一，首先在光的本性的研究上被确定下来。在光的二象性的启发下，1924年法国物理学家德布罗意 (L. de Broglie) 提出了大胆的假设。他指出，二象性并不特殊地只是一个光学现象，而是具有普遍的意义。他说：“整个世纪以来，在光学上，比起波动的研究方法来，是否过于忽略了粒子的研究方法；在实物理论上，是否发生了相反的错误呢？是不是我们把粒子的图象想得太多，而过分忽略了波的图象？”

从这种思想出发，德布罗意提出了实物粒子也具有波动性，并且认为联系光的波粒二象性的两式

$$E = h\nu$$

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

同样也适用于电子等实物粒子。他假定一束能量为 E ，动量为 p 的电子，与一个波长为 $\lambda = \frac{h}{p}$ ，频率为 $\nu = \frac{E}{h}$ 的波 Ψ 相当。

对于实物粒子来说，(13-1-4) 式中的动量应为

$$p = mv$$

m 为实物粒子的质量， v 是其运动速度。因此，(13-1-4) 式可改写为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (13-1-8)$$

(13-1-8) 式称为德布罗意关系式。由此式求得的波长称为质量为 m 速度为 v 的实物粒子的德布罗意波长。德布罗意关系式表明，对于实物粒子来说，在微粒性中渗透着波动性。

德布罗意的假设是否正确，究竟有无实际意义，关键在于能否得到实验的证实。1927 年德布罗意的假设分别被戴维逊 (Davisson)、革末 (Germer) 的电子束在镍单晶上的反射以及汤姆逊 (Thomson) 的电子衍射实验所证实。

汤姆逊的电子衍射实验示意图如图 (13-1-1) 所示。电子射线从发生器 A 以一定速度射出穿过晶体粉末射到屏 C 上，如同光的衍射一样，在屏上也出现了一系列明暗交替的环纹。这充分说明了电子具有波动性。进一步的研究表明，衍射环纹的分布规律取决于电子的动量，这就象光的衍射环纹的分布规律取决于波长一样。因此，具有某一动量的电子的衍射行为与具有某一波长的光的衍射行为相一致，故可用这一波长来描述电子的衍射行为。由某一个衍射环纹的半径 r 和屏 C 与晶体粉末间的距离 d 可计算出衍射角 θ ，然后再根据布拉格 (Bragg) 公式

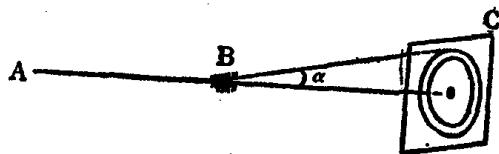


图 13-1-1 电子衍射示意图

$$2d \sin \frac{\theta}{2} = n\lambda \quad (13-1-9)$$

即可计算出电子衍射的波长 λ 。式中 $n = 1, 2, \dots$ 分别表示各同心圆。这样通过电子衍射计算出的波长和从德布罗意关系式计算出的波长完全一致。这就从实验上证实了电子具有波动性，而且德布罗意关系式是正确的，也表明了动量为 p 的自由电子的衍射行为与波长为 h/p 的平面波的衍射行为相同。因此可以说动量为 p 的自由电子的波长等于 h/p 。

我们知道，频率为 ν ，波长为 λ 沿着 x 方向传播的平面波可用下式表示

$$\Psi = A \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (13-1-10)$$

既然动量为 p 的自由电子的衍射行为与波长为 $\frac{h}{p}$ 的光的衍射行为相一致，故可将 $\lambda = \frac{h}{p}$ ，

$\nu = \frac{E}{h}$ 代入 (13-1-10) 式, 得

$$\Psi = A \cos \frac{2\pi}{h} (xp - Et) \quad (13-1-11)$$

上式就是描述自由电子行为的函数表示式, 并称之为德布罗意波。

进一步的实验表明, 不但电子射线, 而且质子射线, α 射线, 中子射线, 原子射线和分子射线等都有衍射现象, 也就是说这些微观粒子都具有波动性, 而且在其波长与动量间都存在着德布罗意关系。因此, 它们的运动状态可用一函数 Ψ 来描述, Ψ 称为波函数或状态函数。对于自由粒子, 描述它的波函数就是 (13-1-11) 式所示的德布罗意波。

四、测不准关系

宏观粒子的运动状态是用经典力学的方法, 即用坐标 r 和动量 p 来描述的; 而对于微观粒子, 由于它具有波动性, 经典力学的描述方法不能适用, 而需改用波函数 $\Psi(r, t)$ 来描述其运动状态。如果我们硬要用不能反映微粒波动性的经典力学方法来描写其状态, 那么, 我们将发现这种描述会带来不准确性。

测不准关系是由海森堡 (Heisenberg) 在 1927 年发现的。对沿 x 方向运动的粒子来说, 一般的表达式为

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2} \quad (13-1-12)$$

(13-1-12) 式就是著名的测不准关系式。它告诉我们, 微观粒子的坐标偏差和动量偏差的乘积永远等于或大于常数 $\frac{h}{2}$ 。也就是说, 如果微观粒子的坐标愈确定 (即 Δx 愈小), 则其动量愈不确定 (即 Δp 愈大); 反之, 若其动量愈确定, 则其坐标就愈不确定。进一步说, 如果粒子的动量完全确定 (即 $\Delta p \rightarrow 0$), 则其坐标就完全不确定 (即 $\Delta x \rightarrow \infty$); 反之也成立。总之, 微观粒子的坐标和动量不可能同时都有确定值 (即 Δx 和 Δp 不能同时都为零)。

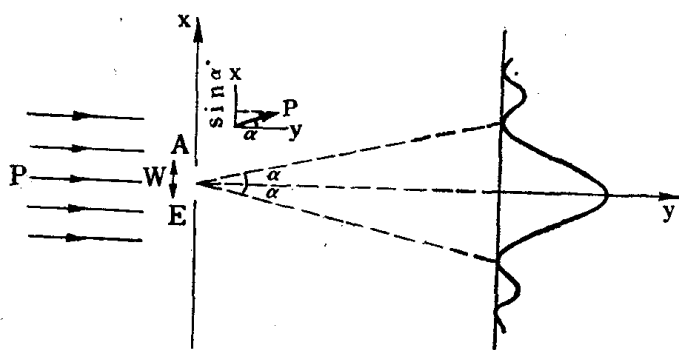


图 13-1-2 单狭缝衍射实验

对于三维空间来说, 测不准关系的表达式为

$$\begin{aligned} \Delta x \cdot \Delta p_x &\geq \frac{h}{2} \\ \Delta y \cdot \Delta p_y &\geq \frac{h}{2} \\ \Delta z \cdot \Delta p_z &\geq \frac{h}{2} \end{aligned} \quad (13-1-13)$$

应当注意, 所谓坐标和动量不能同时确定, 仅仅是对于它们相对应的分量来说; 对于不相对应的分量 (如 x 和 p_y), 测不准关系就不成立了, 即它们是可以同时有确定值的。

测不准关系所表明的微观粒子的坐标和动量不能同时有确定值, 是微观粒子不仅具有

粒子性而且还具有波动性的必然结果。我们可通过考察电子单缝衍射现象来证实这一点。这个实验如图(13—1—2)所示。电子流以动量 p 沿 y 方向前进,穿过狭缝 AE 后打在荧光屏上发生闪光。电子在穿过狭缝时的 x 坐标的不确定程度为

$$\Delta x = \frac{W}{2} \quad (13-1-14)$$

式中 W 为狭缝宽度。另一方面,电子在穿过狭缝前是沿 y 轴运动的,因而 $p_x=0$,这是一个确定的值。这样一来,似乎只要设法把狭缝弄得越窄,则 Δx 也就越小,我们就可以同时精确地测得通过狭缝时电子的坐标 x 和动量 p_x 了。然而事实并非如此。由于电子具有波动性,当它经狭缝后,不是直进落在荧光屏的中央,而是分散在各种方向,正因为如此,在荧光屏上出现的不是一个点而是衍射环纹,其强度分布如图中曲线所示。这就是说,电子在通过狭缝时其波矢 k 有不同的方向,即电子的动量 p_x 就有包括零值在内的各种不同的数值,因而动量 p_x 不再有确定值。即使我们只考虑衍射波的主要部分,即从狭缝中心到第一衍射极小的射线之间(即从 α 到 $-\alpha$ 之间)的范围,动量 p_x 的不确定程度应为

$$\Delta p_x = p \sin \alpha \quad (13-1-15)$$

和光的单缝衍射理论一样, α 应满足

$$\lambda = W \sin \alpha$$

式中 λ 为电子的德布罗意波波长。于是 p_x 的不确定程度为

$$\Delta p_x = \frac{p\lambda}{W}$$

由德布罗意关系 $p = \frac{h}{\lambda}$,上式可改写为

$$\Delta p_x = \frac{h}{W} \quad (13-1-16)$$

由(13—1—14)和(13—1—16)式,即可得到

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = \frac{h}{2} \quad (13-1-17)$$

在上面等式中我们只考虑到 p_x 在 α 到 $-\alpha$ 之间的不确定范围 Δp_x 的大小,如果把次级衍射也考虑进去,则 Δp_x 要比(13—1—16)式所指出的还要大,即 $\Delta p_x \geq \frac{h}{W}$,这样就可以得到

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2} \quad (13-1-18)$$

这就是测不准关系式的由来。在电子是一个一个地穿过单狭缝的情况下,上述的讨论仍然适用,因为只要到达屏上的电子数目足够多,是一样能显示出衍射环纹来。从上面的讨论可以清楚地看到,测不准关系的确是微观粒子的波粒二象性的必然结果,也是对用经典力学方法描述微观粒子状态的准确度给出了一个限制。这样就必然导致经典力学中的“轨道”概念不适用于微观粒子,因为“轨道”概念是以质点的坐标和动量可以同时有确定值为前提的。

有时应用经典力学的方法来描述物体的运动仍可以得出近似正确的结论。这是因为此时测不准关系所加的限制可以忽略。下面通过几个实例来说明这一问题。

〔例一〕 氢原子中的电子，其速度的数量级为 $10^6\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ，它的坐标的不准确度是原子的线度，即 $\Delta x \approx 10^{-10}\text{m}$ 。由测不准关系可算出电子速度的不准确度为

$$\Delta v_x = \frac{h}{2m \cdot \Delta x} \approx 6 \times 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

得到的数值与电子本身的速度已经差不多了，因此测不准关系不允许我们用经典力学的方法描述氢原子中电子的运动，而只能用量子力学的方法。

〔例二〕 空气中的尘埃其质量约为 $m = 10^{-15}\text{kg}$ ，这样的质量与原子、电子相比是属于宏观物体。今设其坐标的不准确度为 $\Delta x \approx 10^{-8}\text{m}$ ，这对于宏观现象而言，已算是相当的精确了。

根据测不准关系知

$$\Delta v_x = \frac{h}{2m \cdot \Delta x} \approx 5 \times 10^{-12} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

上述结果说明了，从宏观角度来看，尘埃的速度可以被精确地测定。因此，测不准关系所加的限制在此情况下是可以忽略的，也就是说可以用经典力学的方法来描述尘埃的运动。

〔例三〕 在阴极射线管中的电子速度一般为 $v = 10^5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。今设测量电子速度的精确度为千分之一，即 $\Delta v_x = 10^2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ，根据测不准关系可得

$$\Delta x = \frac{h}{2m \cdot \Delta v_x} \approx 6 \times 10^{-7} \text{ m}$$

从上面的数值 Δv_x 和 Δx 来看，它们都是很小的，所以都可以达到实验精确度的要求。也就是说，测不准关系所加的限制可以忽略。

由此可见，尽管电子是微观粒子，但在这个实验的精确度要求下，仍可近似地把它当作经典粒子来处理。

从上面三个例子可以看出，应用测不准关系可以检验经典力学适用的限度。能用经典力学处理的场合称为经典场合，也就是测不准关系实际上不起作用的场合，也就是普朗克常数 h 实际上可当作零看待的场合，因为普朗克常数 h 本身是一个很小的数量，对宏观现象来说， h 相对地近似看作零，此时波性不明显，因而可用经典力学的方法来处理。对于原子、分子中的电子的运动以及分子振动等问题，测不准关系式中的 h 则是一个不可忽略的数量，也就是说，测不准关系起着很大的影响，是经典力学不再适用的场合，常称为量子场合，因此必须用量子力学的方法来处理。

§ 13—2 薛定谔方程和波函数

一、薛定谔方程的建立

在经典力学中，质点的运动状态可由质点的坐标和动量来描述；质点的运动规律服从牛顿方程。这一规律是客观存在的，它从宏观物理现象中概括出来，而不是根据其他定理、定律经过逻辑推理和数学演绎的方法得来，其正确性是通过实践来检验的。

在量子力学中，对于微观粒子，由于它具有二象性，不能用坐标和动量来描述其运动状态，而要用波函数 $\Psi(r, t)$ 来描述。因此，反映微观粒子运动规律的就应当是 $\Psi(r, t)$ 对

时间的微分方程,也就是说,微观粒子的运动规律遵守波动方程。同牛顿运动方程一样,描述微观粒子运动规律的方程也不能根据其他定理、定律通过逻辑推理和数学演绎的方法得到,而只能从科学实践中概括出来,它的正确性,只能靠实践来检验。

为了建立微观粒子的运动方程,让我们首先来考虑一个特殊的情况,即看一看自由粒子波函数应满足什么样的微分方程。

根据德布罗意假设,一个动量为 P 、能量为 E 的自由粒子的运动状态可用一个平面波

$$\psi(r, t) = Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et - r \cdot p)} \quad (13-2-1)$$

来描述,式中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 。将上式的两边对时间 t 求一次偏微商,可得到

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \psi$$

或写成

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E \psi \quad (13-2-2)$$

再将 (13-2-1) 式的两边对 x 求二次偏微商,则得

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= A \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x - p_y y - p_z z)} \right] \\ &= -\frac{p_x^2}{\hbar^2} A e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x - p_y y - p_z z)} \\ &= -\frac{p_x^2}{\hbar^2} \psi \end{aligned}$$

同理有

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} &= -\frac{p_y^2}{\hbar^2} \psi \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} &= -\frac{p_z^2}{\hbar^2} \psi \end{aligned}$$

将以上三式相加,得

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi \quad (13-2-3)$$

令

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

并称之为拉普拉斯 (Laplace) 算符, (则13-2-3) 式可改写为

$$\nabla^2 \psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi \quad (13-2-4)$$

利用自由粒子的能量和动量的关系式

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (13-2-5)$$

式中 m 是粒子的质量, 所以 (13-2-4) 式可写为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E \psi \quad (13-2-6)$$

比较 (13-2-2) 和 (13-2-6) 两式, 则可得到微观自由粒子波函数所满足的微分方程, 即

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi \quad (13-2-7)$$

自由粒子仅是一种特殊的情况, 一般说来, 微观粒子通常是受到力场的作用。下面就建立处在这种力场中的微观粒子的波函数 $\Psi(r, t)$ 所应满足的微分方程。作为一种推广, 我们假定 (13-2-2) 和 (13-2-4) 两式仍然成立, 即

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi$$

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi$$

设粒子在力场中的势能为 $V(r)$, 在此情况下, 粒子的能量和动量的关系式则为

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (13-2-8)$$

将 (13-2-8) 式代入 (13-2-4) 式, 则有

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = [E - V(r)] \Psi$$

或

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V(r) \Psi = E\Psi \quad (13-2-9)$$

比较 (13-2-2) 和 (13-2-9) 两式, 可得到

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V(r) \Psi \quad (13-2-10)$$

这就是处在以势能 $V(r)$ 表征的力场中的微观粒子所满足的运动方程。如果作用在粒子上的力场是随时间 t 而变化的, 则上式的一般形式可写为

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V(r, t) \Psi \quad (13-2-11)$$

这个方程称为薛定谔 (Schrödinger) 方程, 就是我们要建立的微观粒子的运动方程, 它描述在势场 $V(r, t)$ 中的粒子状态随时间的变化, 通常也称为含时间的薛定谔方程。

薛定谔方程是一个线性微分方程, 因此如果 $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n, \dots$ 分别是方程的解, 那么它们的线性组合

$$\begin{aligned} \Psi &= C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 + \dots + C_n \Psi_n + \dots \\ &= \sum_n C_n \Psi_n \end{aligned} \quad (13-2-12)$$

也一定是方程的解。式中 $C_1, C_2, \dots, C_n, \dots$ 是任意常数。(13-2-12) 式的物理意义是: 如果 $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n, \dots$ 所描述的都是体系可能实现的状态, 那么它们的线性叠加 Ψ 所描述的也是体系的一个可能实现的状态。这就是量子力学中的态迭加原理。

二、定态薛定谔方程

在很多化学实际问题中, 作用在粒子上的力场是不随时间改变的, 即力场是以势能 $V(r)$ 表征的, 它不显含时间。这时薛定谔方程的形式为

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V(r) \Psi$$

在此情况下, (13-2-10) 式可用分离变量法来求解。为此, 令

$$\Psi(r, t) = \phi(r) \phi(t) \quad (13-2-13)$$

将 (13-2-13) 式代入 (13-2-10) 式可得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\phi(r) \phi(t)] = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 [\phi(r) \phi(t)] + V(r) \phi(r) \phi(t)$$

由于算符 ∇^2 仅是对 x, y, z 求偏微商而不涉及 t , 所以上式可改写为

$$i\hbar \phi(r) \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \phi(t) \nabla^2 \phi(r) + V(r) \phi(r) \phi(t)$$

等式两边除以 $\phi(r) \phi(t)$, 得

$$i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = \frac{1}{\phi(r)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(r) + V(r) \phi(r) \right]$$

很明显, 上式右边只是 r 的函数, 左边只是 t 的函数, 为了使上式成立, 必须等式两边恒等于某一个常数。令此常数为 E , 则上式可写为

$$i\hbar \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = E \phi(t) \quad (13-2-14)$$

及

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(r) + V(r) \phi(r) = E \phi(r) \quad (13-2-15)$$

(13-2-14) 式的解为

$$\phi(t) = C e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad (13-2-16)$$

式中 C 为任一常数。将 (13-2-16) 式代入 (13-2-13) 式并将常数 C 包含在 $\phi(r)$ 中, 则有

$$\Psi(r, t) = \phi(r) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad (13-2-17)$$

由于最后要对 $\Psi(r, t)$ 归一化, 所以把常数 C 包含在 $\phi(r)$ 中是可以的。

从上面的讨论可以看出, 当一个体系的势能 $V(r)$ 不随时间改变时, 该体系则有 (13-2-17) 式所表示的状态, 即波函数为一个空间坐标的函数 $\phi(r)$ 与一个时间函数的乘积, 而整个波函数随时间的改变由因子 $e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$ 决定。由这种形式的波函数所描述的状态称为定态。(13-2-17) 式所表示的波函数称为定态波函数。

如果粒子处于定态, 则其在空间各点出现的几率密度将不随时间而改变, 即

$$|\Psi(r, t)|^2 = |\phi(r) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}|^2 = |\phi(r)|^2 \quad (13-2-18)$$

这是定态的一个很重要的特点。在解决实际问题时, 我们感兴趣的往往不是 $\Psi(r, t)$ 本身, 而是其模的平方 $|\Psi(r, t)|^2$, 因此, 若粒子处于定态, 只要求出波函数的空间部分 $\phi(r)$ 就

完全够用了, 而不必再去考虑时间因子 $e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$ 了, 因为按 (13-2-18) 式, $|\Psi(r, t)|^2 = |\phi(r)|^2$ 。这就是说, 在定态, 粒子的状态可用不显含时间的函数 $\phi(r)$ 来描述。 $\phi(r)$ 通常称为振幅波函数, 或者就把它称为定态波函数。