

萬有文庫

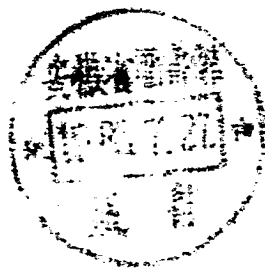
第一集一千種

王雲五主編

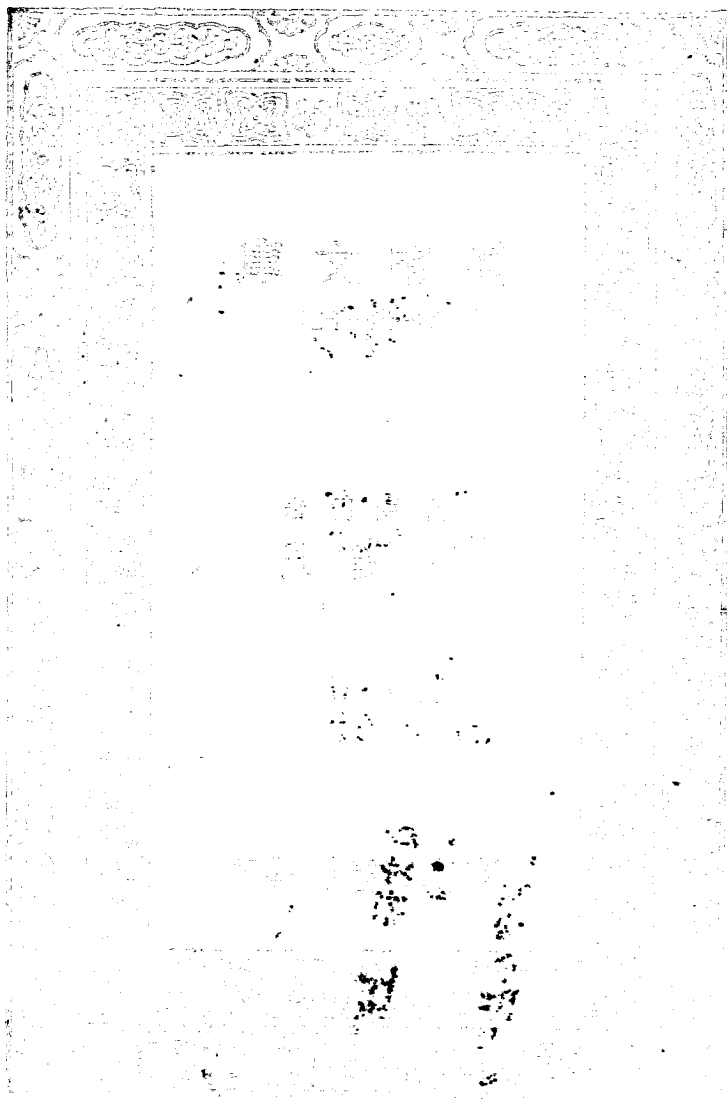
化學與量子

片山正夫著

鄭貞文譯



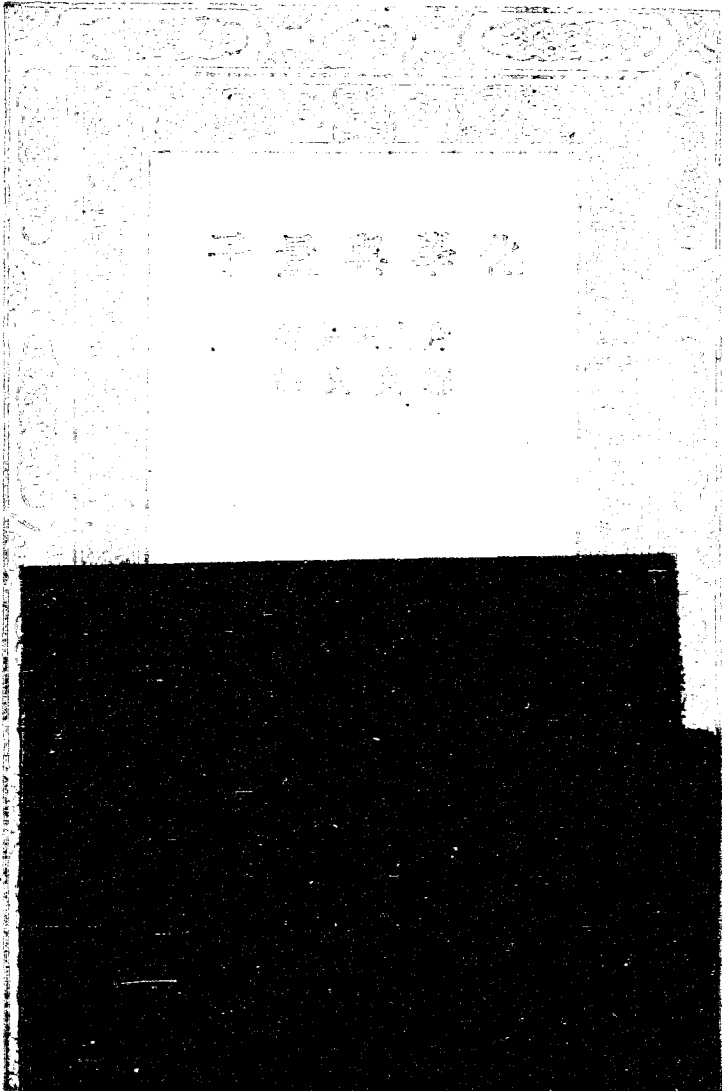
商務印書館發行



2121.6

u) 7/462

040439



# 化學與量子

## 目次

一 量子——質量量子·····	一
二 化合力之量子·····	三
三 電量子·····	五
四 遲度之最下限·····	九
五 作用量子·····	一二
六 能量子·····	一六
七 分子熱之量子·····	二〇
八 固體之分子熱·····	二五

九	固體之熱率	三〇
十	光子	三五
十一	波動力學之端緒	三九
十二	一次元之波動力學	四六
十三	多次元之波動力學	五六
十四	自新量子論到化學	六四

# 化學與量子

## 一 量子——質量量子

自然科學上所用的量，例如時間、體積、壓力等常視為連續的可變的東西，因為將一量視作獨立變數，以他量視作函數而微分之，便可以見到連續性的緣故。因為要行實驗，所以先定一個單位，和這單位相比以表示某量的值。這個單位，可以任意選定，只求其適於實用上的便宜而已。

然而有時，量的可變的值，有個最小限度，在這個值以下的變化，不入於我們的實驗的認識之內，這量有時成爲不連續的變化了。最初提出這種思想的，是關於質量方面，道爾頓 (Dalton) 的原子說便是。物質由不可分而可視為單位的一種小粒子即原子而成，自古便有此說。這不可分三個字，到底是說怎麼東西的不可分呢？他的意義殊屬漠然。道爾頓首先將原子和質量連在一起，唱各元素由有一定的質量和性質的不可分的原子而成。即就質量而論，天然的各元素都有一定而不

可分的單位存在，質量變時，常以這最小單位的整數倍而變。

如此，就一量而論，由自然科學的原則，有自然的一定不可分的最小限區分存在時，稱爲此量的量子 (quantum 一作 elementary quantum)。所以道爾頓的原子說便是質量的量子說。爲原子說基礎的質量量子，各元素各有不同的值，沒有普遍的值。與此相反，以下所述電的量子即如電子的電荷那樣東西，無論就那一種的帶電物體而說，常有一定的普遍的值。如此的量子稱爲普遍量子 (universal quantum)。

就普遍量子而言，只要知道實際的值，無論什麼時候都可適用。至於元素的質量量子便發生各量子的比怎樣和各量子的絕對值幾何的二個問題。所謂原子量這東西，是表示各質量量子的比，其標準完全可以任意選擇，便宜上以氧的十六分之一爲單位。而且具體的應用之時，本來沒有次元的原子量的比，附上質量的次元。在以克 (gram) 爲單位時，稱爲各元素的克原子。其次質量量子的絕對值即各個原子的質量，如知一克原子中有幾個原子時，便屬可以解決的問題。此數稱爲阿佛加特羅 (Avogadro) 的常數。今日認下列的值爲最近於正當：

阿佛加特羅常數

$$N_A = 6.06 \times 10^{23} \text{ 個}$$

此常數在德國的文獻裏面稱爲洛士密特 (Loschmidt) 常數。此數所以表示重要的原因，是爲有名的阿佛加特羅提有氣體在同溫度同壓力之下同體積中含有同數的分子之說，就這數值計算，最初得近似的值的，便是洛士密特。此後常用  $N_A$  的符號表示此數，預爲約束，不再聲明。由此知原子量爲  $A$  的元素的一個原子由  $\frac{A}{N_A}$  克的質量量子所成，而分子量爲  $M$  的化合物的一個分子有  $\frac{M}{N_A}$  克的質量。

## 二 化合力之量子

質量存有量子的組織的事，既已明瞭，其次便生原子間的化合力也爲量子的思想。甲乙二種原子化合而成分子時，甲和乙各以整數個而組合是當然的事，即所謂倍比的定律是也。如僅乙附於甲，則一個的甲能附幾個的乙雖似任意可以變更，然實際上有着簡單的制限，毋庸說明。



由此事實，化學者以爲各原子所屬的化合力，恰如附有數條的絲。將與一氫原子所能化合的力，定爲單位，以爲只有二倍三倍等的化合能力。這就是原子價的思想，最大的值不到八以上。化學構造式上，以一條的絲表一原子價，表諸原子結合的狀態。他的配置認爲是立體的結合。

然而通常力這東西，可視作爲所謂力場而存在於空間的，其狀況可用力線表示，力線的單位原可任意選擇，把他看做一條的絲，以不可分的單位而作用，好像是很不自然的事。實際上原子的化合力——縱使認爲已經飽和的化合物，例如氟化鉀  $KF$  和三氟化硼  $BF_3$ ，也不是全沒有化合力的，還能相互化合而生硼氟化鉀  $KBF_4$ 。此種事實成爲偉爾納 (Werner) 副原子價說的基礎。其他有機化合物，如不認爲原子價以下的分力作用，不能說明的事實很多。又如食鹽等結晶內的原子配置，由用 X 線的研究，可以明瞭地表顯出來。如氯化鈉  $NaCl$  的一個的鈉  $Na$  的周圍有六個的氯  $Cl$ 。而且那一個鈉和那一個的氯化合沒有區別，可視爲原子價的一部分互相結合。由此等事實，不能否定原子間化合力的場上，力線量子必以不可分的狀態而存在了。然就大局而論，化合力是以氫的化合力的整數倍而作用，也不能不仍行承認。

這化合力是那樣性質的東西呢？依化學發達的時期，意見種種不同。認為是電的關係，最初大成功的人，當推德斐（Davy）氏。他的思想以為由鈉等鹼金屬，可以遊離出來。更進一步，使此說發展的人，是柏稷利烏（Berzelius）氏。以為一切化合是由陰陽的力而成，而建所謂化合的二元說。其後有機化合物的研究愈盛，知陰性的氯和陽性的氫，確實地容易置換，二元說頗難維持，而一元說遂呈優勝之勢。就化合物全體而觀，都有相當於上述兩說的東西存在。在分子內明有陰陽的區別的——例如有一分子結晶水的氯化鉀（ $KCl \cdot H_2O$ ）等鹽類型的東西，稱為有極性化合物；如碳化氫等原子的陰陽難別的東西，稱為無極性化合物。這兩型的化合力，大體上以量子的而作用的一事，到底有何意義，是一個重要的問題。在有極性時，可以單歸於電子的移管；在無極性時，須由最後一節新量子力學之助，纔能得解決的端緒。

### 三 電量子

原子的化合，是電的關係，如用充分的電力可使化合分離而遊離元素，這是德斐氏思想的根

本。這變化便是電解，他的門人法刺第 (Faraday) 關於此事定有有名的定律。法刺第的電解定律，約言之，物質和電以必然的關係而變化時，量的中間，和物質化合時完全相同，亦成立定比、倍比、互比的定律。所以質量如果是由量子的組成，那麼，電量也由電子的組成，應有一個不可分的單位了。此事誰都注意，赫爾姆霍斯 (Helmholtz) 等早就唱道電也有原子的構造的事了。

一定波長的景線，在磁場上僅分爲波長不同的數線，此事由最曼 (Zeeman) 發見，如果視作電的最小粒子迴轉於原子裏面，則其理可以說明。我們在這裏纔發見最小的電量。其後由湯遜 (J. J. Thomson) 陰極線的研究等確實認電子的存在。電子表陰電的量子，他的電量  $e$ ，以下舉的值，認爲最近於正確：

電子電荷： $e = 4.774 \times 10^{-10}$  靜電單位

如欲將此值改爲電磁單位，當以光速度  $2.999 \times 10^{10}$  除之，如更欲改爲實用單位「庫倫」，以十乘之便可。

$$e = 1.592 \times 10^{-19} \text{ 庫}$$

由法刺第定律一克原子的輕氫和九六四九四庫相當。如以  $F$  表之，則一  $F$  中的電子數如下：

$$\frac{96494}{1.592 \times 10^{-19}} = 6.061 \times 10^{28} = N_A$$

此數在理當和一克原子中的氫原子數相等，即為阿佛加特羅常數。而且  $N_A$  的值以此法所得的最為正確。

原子價的單位，是和氫一個的化合力。在有極性的化合，由電解的事實，明知每氫一個常和電子一個的移管相伴。所以化學者以為力線好像有量子那樣，是指力線所發的基點有量子的組成的意思。例如食鹽  $\text{NaCl}$  由鈉  $\text{Na}$  移一個電子於氯  $\text{Cl}$ 。由此所生的陽離子形的鈉和陰離子形的氯之間，有電力作用。此物如實際上成為氯化鈉  $\text{NaCl}$  的蒸氣分子時，則其分子成為自備有陰陽極的雙極子 (dipole)。力線的主要部分在兩極之間，但其一部分亦散在於分子外。此分子外的力場由他分子的引力等生種種的影響。如此，電子存於中性原子之內而為組成的一要素。如上所述，易和他物作用的電子，稱為原子價電子。

電子如欲變其運動的狀態，必須相當的力，即所謂慣性是也。於是乎有質量。此慣性的質量，由現在速度而變，速度小時，可視作和靜止質量同值。電子的靜止質量如下，約和氫原子的一八五〇分之一相當。

電子靜止質量：

$$M = 9.02 \times 10^{-28} \text{ 克}$$

陰電之中，如有電的量子存在，那麼就陽電而論，也應該有電的量子了。通常所謂陽性，可以作陰電子不足的意義解釋。然就本質而論，陽電子到底何物，是重大的問題。現在無論如何不能發見和陰電子對稱的東西，即帶電相反而其他性質全同的東西。陽電的量子，常和很大的質量結合而存在，其最小質量便是氫的陽離子。拉得福特 (Rutherford) 發見複雜的原子受強烈的破壞作用時，有由原子內發生氫離子的事。故可認為構成原子的一要素，因此多數學者承認氫陽離子為陽電子。又稱爲質子 (proton)。陰陽兩電子的關係，更含有根本的重大問題，在最新量子力學的傾向也可窺見。

和電量子的不可分性一樣，還有重要原則成立如下：

#### 自然界上電的量子數一定不變

此和從前的質量不變定律可相交代。由今日而觀，質量就原則上當視為可變的東西，唯物質中的電量子常相轉移而不滅而已。陽電子和陰電子遭遇，不向外部生電的作用時，由適當的方法，亦可使各電子回復。物質不滅，是表陰電子和陽電子的不滅。物質的量如以慣性質量表示，則為不定；如以電量子數表示，則一定不滅。原子序即表示核外的電子數，質量數 (mass number) 例如氧的一六、溴的七九·八一等和陽電子的數相當。

#### 四 遲度之最小限

單位時間內所變的長，稱為速度。其逆數即變移單位的長時所要的時間，稱為遲度。此等的量，實質的有限存在麼？要討論這個問題，非先就時刻的根本着想不可。欲知甲乙二點同時刻的方法，常識上認為適當的，是取同型的時計兩個，把他對好分擔到甲乙二點而觀測。然而觀測之後，把時計攜來比對，縱使沒有差錯，但也不能保在途中沒有快慢，所以不算嚴密。那麼，除由乙點給甲點

以時刻的信號外沒有別法。但此時實際上不能用光在甲乙間進行的時間以內的精密度來表示其為同時刻。

今如欲由直接信號法而定由甲點向乙點的光的速度時，因信號和光同時達於乙點，故光在甲乙間不須進行的時間，其遲度為零，其速度為無限大。然如置鏡於乙點，由甲至乙，由乙反射於甲而測其迴光的時間，如反射面受光的作用而變其方向之際可視為不需時間時，則光的速度可得有限的值。如欲融和此二結果，不關於光源和觀測者的相對的運動如何，以光的速度為一定不變最為適當。常識上光的速度，似和光源的相對的速度組合而變，此處所以視為不變者，以前者視作無限大的緣故。即由此思想是認速度的最大限，而附與遲度以最小限。其值大約如下：

光速度

$$c = 3 \times 10^{10} \text{ 厘米/秒} \quad \text{遲度最小限} = \frac{1}{3} \times 10^{-10} \text{ 秒/厘米}$$

如果一切遲度是光遲度的整數倍，那便成為遲度量子了。然而事實上不然。如果有一件東西和光有類似的作用，可以遮斷，或可反射，而且比光有更大的速度時，那就用此可以使和以上同樣的說成立，可是自然界裏面不能發見這個東西。

光速度一定的說，引導所謂相對原則，在相互成等速運動的二系內，時間和長的單位如適當變更，則兩系可以全同的型式而表各運動。這是愛因斯坦 (Einstein) 的特別相對原則，這裏不能詳細討論。僅就其結果中關於化學者常視爲必要的事項，即質量和能的關係，簡單記之如下：

質量之值，以速度除運動量而定。即謂以速度除力積亦可。如此所定的質量  $m$  依相對的原則，由現在速度  $v$  和光速度  $c$  的比變化如下：

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (m_0 \text{ 是靜止質量}) \quad (4.1)$$

$m_0$  是  $v$  爲零時的質量，即靜止質量。 $v$  小時右側的分母幾等於一，原則上  $v$  增則  $m$  亦增， $v$  如爲光速度時，則  $m$  成爲無限大。

由外力的勢能其值爲  $\Phi$  的物體，所有的全能，以  $U$  表時，則  $U$  的值由現在質量  $m$  和光速度  $c$  而定：

$$U = mc^2 + \Phi \quad (4.2)$$



即  $U = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} + \Phi$  靜能  $U_0 = m_0 c^2 + \Phi$

故

$$U - U_0 = m_0 c^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right)$$

0.1 小時，上式大略如下：

$$U - U_0 = m_0 c^2 \left( 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{v^2}{c^2} - 1 \right) = -\frac{1}{2} m_0 v^2$$

即由運動所增的能，和普通動能的形式一致。

## 五 作用量子

真空中有異性同量帶電  $J$  的甲乙兩物體，假定其間的重力可視為零，只由電的引力，以甲為

中心乙成圓運動於其周圍。如以  $r$  表甲乙間的距離，則相互的引力爲  $\frac{J^2}{r^2}$ 。又如以  $m$  表乙的質量，以  $v$  表速時，則所謂遠心力爲  $\frac{mv^2}{r}$ 。此兩者相等，得關係如下：

$$\frac{J^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

故

$$\frac{J^2}{v} = mv^3 \quad (5.1)$$

$v$  和  $r$  的相乘積，其意義如下：在時間  $dt$  之間，乙移動  $vd t$  的距離，在圖上以  $ab$  表之。以  $r$  乘之，則得  $Oabc$  的四邊形，其二分之一和  $Oab$  三角形的面積相等。即  $\frac{1}{2}rvdt$  於  $dt$  時間內表以中心爲尖端所畫的面積， $\frac{1}{2}rv$  表單位時間內所畫的面積，即面積速度。在圓運動當然有一定的值，即在一般的之橢圓運動，面積速度有一定之值一事，是有名的刻卜勒 (Kepler) 的法則之一。世所共知。

$mvr$  與面積速度和質量的積為比例， $mv$  的運動量與  $r$  成直角，其相乘積稱為運動量能率 (moment of momentum)，又稱角運動量 (angular momentum)。如以  $v$  表角速度，則  $v$  與  $vr$  相等，角運動量可以  $mvr^2$  表之。面積速度一定，就一定質量而說，是表示角運動量一定的意思。這個定理，無論在圓運動，或在橢圓運動，凡由以一點為中心而作用之力所成之週期的運動，一般皆能成立。

(5.1) 式的右側，表示角運動量，左側是以速度除電量的二乘。然電量因有量子存在，故右側的分子不小於  $e^2 = 4.7742 \times 10^{-20}$ 。又速度的逆數即遲度，亦有最小限，其值不能小於  $\frac{1}{3} \times 10^{-10}$ 。故角運動量的最小限約為  $7.6 \times 10^{-30}$  c. g. s.

在上例的圓運動，如以  $\theta$  表一周所要的時間，則其速  $v$  為  $\frac{2\pi r}{\theta}$ 。故 (5.1) 式可改書如下：

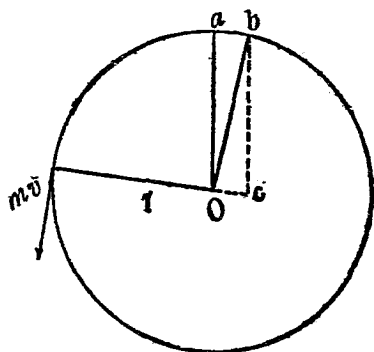


圖 一 第

$$\frac{J^2}{v} = mv \frac{v\theta}{2\pi}, \quad \text{又} \quad 2\pi \frac{J^2}{v} = mv^2\theta$$

此式的右側，是以  $\theta$  乘普通動能的二倍。就式的兩側，想到最小限，即  $J$  爲  $e$ ， $v$  爲光速  $c$  時，則右側爲以週期  $\theta$  乘  $mv^2$ 。然由 (4.2) 式  $mv^2$  是置外力於不顧，只由物的存在所有的能，可以稱爲自存的能。以時間乘能所得的量，在力學上稱爲作用 (action)，即在此週期的運動，一週期中，的作用，不小於最小限之角運動的  $2\pi$  倍。此值由前述的計算，約爲  $4.78 \times 10^{-29}$  c. g. s.

以上僅就角運動和作用，述其有最小限存在，由此看來，可以推想角運動量和作用，皆以量子的而變。實際上自入二十世紀以來，作用量子的存在由蒲郎克 (Planck) 所唱道，漸次於自然科學的全體上惹起一大變革。測定作用量子的值的方法，次節當述之，其值如下（又通常以  $h$  表之）

$$\text{作用量子} \quad h = 6.55 \times 10^{-27} \text{ c. g. s. (厄} \cdot \text{秒)}$$

此實測的值，約爲依照上所推算之作用的最小限的一三五倍。再就上述之推算想來，認爲最小限時，是假定電子以光的速度而運行。本來像電子那樣小的東西，運動時其勢能能否保持確實

的實驗的概念，大應考慮，近時所發展的新量子力學，便是由此疑問爲出發點。就電子的運行而論，個個的軌道在吾人的認識之外。只有統計的結果，能够實驗。所以推論的結果全和從前異趣。最近愛丁頓 (Eddington) (1) 由新量子力學，推論作用量子，以爲作用量子當以  $4(16^2 + 16)$  卽 136 乘上述之推算值。此論文非常難解，如果其說正確，那麼，這一三六的數，與舊說推算值和實測值的比——卽 135，幾乎一致，實爲可驚的結果。

(1) 見 Proc. Roy. Soc. London, A 112 (1929), 358

## 六 能量子

相對原則，提倡質量和自存能成爲比例。平易說起來，質量是能的團聚。所謂物質存在，卽說那個地方有能存在。靜止質量，如果照原子說所述的有量子的組成，那麼自存能亦應有量子的組成了。所以能有量子存在，並非不可思議的事，但以上所述，不過把同一的事換句話來說而已，對於欲求新關係上沒有用處。

一面由用量子的說，對於週期運動知有能量子的存在。如以  $\theta$  秒表週期，則其逆數是一秒間的週期數，就振動而說時，其振數以  $\nu$  表之。由前節知  $m_0 v^2 g$  的作用，有  $h$  的量子存在。這裏有一物體，在通過平衡點的直線上，作單一調和的振動。當通過平衡點時，只有動能，其值達於最大值，當在振幅的兩端時，只有勢能，其值和最大動能相等。就一週期平均而論，勢能和動能相等一事，容易證明。即此時有自存能中一部分的動能和必然的結合的勢能。由靜止平衡狀態和振動狀態之差所定的振動能為動能的二倍，即  $m_0 v^2$ 。所以在振動時，此振動能以  $\frac{1}{2} h \nu$  即  $h \nu$  的量子的整數倍而變。如就振動體的全能着想，應更加  $m_0 v^2$  之值等，但此是不變的量，和振動能的變化無關。量子說是指變化的關係，至於能的絕對值應加何種常數，應隨各別的狀況而定。

屬於光的種類的東西，總稱為輻射。這可認為或種振動，可想做進行方向和在直面之平面內的單一調和振動，在這個面內混存有種種方向不同的東西。所以光能各與振數  $\nu$  相當，而由不同的  $h \nu$  之能量子而成立。直接證明此事實的一例，便是光電效果 (photoelectric effect)。這是指光射到金屬面等時，即帶陽電而說。因為金屬善能導電，故認其內存有遊離電子。這電子由光的作

用而被驅出時，則失卻陰電，其結果即生陽荷。飛出的電子，即所謂光電子之動能的最大值，由測定恰可相償引住電子，使陰電不致洩去的電位  $E$  而決定。這實驗要巧妙的裝置，密立根 (Millikan) 得可以信用的實驗結果而告成功。如果光能是連續的東西，那麼，只要用了強光，不論波長如何，都應生光電效果，實際上光電子的動能只由光的振數  $\nu$  而變。就各種金屬而論，在一定振數以下之光時全無光電效果。如用振數過小的光，雖強，和與用多數的雜兵一樣同歸無效，振數適當較大的光，好似勇士，縱使一騎，也能將電子驅出。

引住光電子的電位  $E$  和所用的光的振數  $\nu$  間的關係，可以完美的直線表之。

$$E = a\nu - a\nu_0 \quad (a \text{ 是普遍常數})$$

$a$  屬於直線式的常數， $\nu_0$  即  $E$  為零時電子沒有動能，恰和沒有光電效果時的振數相當。 $\nu$  是將電子由金屬內驅出表面時必要的振數，隨金屬而各不同。 $a$  則無論何種金屬，和在如何的振數範圍，是普遍的恆定值。

光振動的能，雖是量子的東西，但如果有的相當於這量子的任意整數倍的能時，小的振數裏面

也有大的能存在，譬如雜兵之中亦出勇士，在理不得如上的結果。故光振動是一種特別的東西，振數  $\nu$  的東西祇有  $a$ ，一定量的能。這  $a$  如認為作用量子，則和他方面所定的  $h$  的值善能一致。上述的方法，是決定作用量子最精密的方法。

$$E = h(\nu - \nu_0)$$

將種種的決定法平均起來， $h$  的值得  $6.55 \times 10^{-27}$  厄·秒，前已說過。

作用量子  $h$ ，不關於振數的大小，是普遍的一定之自然常數。能量子當然和振數比例而變，恰和質量量子隨各元素而不同一樣。在直線的進行之物再歸於同位置的運動，不成為週期的，故可視為無限週期即振數為零的振動。此時能量子為零，能則連續的而變。標準狀態的氣體中的分子運動，可視為屬於此，如溫度甚低，則問題便複雜了。

能量子是振動體的自存能和必然的相附而變關於勢能的量子。一般的由外力而生的勢能，決不隨量子的而變。例如在水平面內振動的東西，運到高處則勢能增加，其值完全連續的可以任意而變，是自明的事。



## 七 分子熱之量子

由前所述，能有不連續之量子的變化，是當然的事。至二十世紀之初為止，無論何人都信以為是連續的變化。就上述質點的直線運動而論，自是正確。如將氣體分子看做質點，分子因偶然給與的動能，成爲飛行狀態而存在。由統計的結果，就全系而論，有一定的溫度、壓力和體積。合成質點速度的三座標軸的方向分速度，各獨立可變，稱爲質點有三個自由度。 $n$ 個的質點集團有 $3n$ 自由度。

氣體分子的三分速度，平均上各方向有相等之值，不俟數式證明，可以承認。所以速度的自乘與爲常數之質量成爲比例的動能，平均也沿三座標軸而分量相等。在理想氣體分子說，知壓力 $p$ 可以下式表之：

$$p = \frac{1}{3} \frac{1}{N} N_A m v^2$$

$V$  表一克分子的體積， $\frac{N}{N_A}$  表單位體積中的分子個數， $m$  表分子一個的質量， $v^2$  表速度自乘的平均值。

又就一克分子而論，如以  $RT$  表  $pV$ ，則得關係如下：

$$\frac{1}{3} N_A m v^2 = RT$$

$$\therefore \frac{1}{3} \left( \frac{1}{2} m v^2 \right) = \frac{1}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{1}{2} kT \quad (7.1)$$

$\frac{1}{2} m v^2$  是分子的平均動能，如均分於三自由度，則各得  $\frac{1}{3}$ 。故一自由度有  $\frac{RT}{2N_A}$  的動能。以  $N_A$  除  $R$  所得的值是每一個分子的氣體常數，稱為波爾茲曼 (Boltzmann) 常數，通常以  $k$  表之。

$$\text{波爾茲曼常數} \quad k = \frac{1.986 \times 4.186 \times 10^7}{6.06 \times 10^{23}} = 1.372 \times 10^{-16} \text{ g. g. s.}$$

在理想氣體，由分子間的引力所生的勢能，可以不顧。又在單原子的分子，其自由度亦可視為

三、故一克分子的能  $U$  如下：

$$U = N_A \frac{3}{2} kT + \epsilon = \frac{3}{2} RT + \epsilon$$

$\epsilon$  表示原子的固有能之附加常數，和溫度無關。每溫度一度一克的能所變的比例，即為恆容比熱，故恆容分子熱  $C_v$  如下：

$$C_v = \frac{3}{2} R$$

成為理想氣體的分子多可視為由二個互相結合的原子所成，如淡氣  $H_2$ 、養氣  $O_2$  分子等與此相近。單由二個原子的集合是有六個的自由度，其間所結的線長如一定不變，則可變量減了一個，只有五自由度。故動能如均分於各自由度則如下：

$$U = \frac{5}{2} RT + \epsilon \quad C_v = \frac{5}{2} R$$

如二個原子連線的長非全不變，乙原子對於甲原子如為調和振動，則有動能和同量的勢能

的自由度。如適用以上的能之均分，則其結果如下：

$$U = \frac{7}{2}RT + \epsilon, \quad C_p = \frac{7}{2}R$$

如此推論氣體一克分子的能以  $\frac{1}{2}RT$  的整數倍而變，分子熱成爲  $\frac{1}{2}R$  的整數倍。如分配於一個分子，則其熱容量有  $\frac{1}{2}R$  的比熱量子存在。

又以恆壓測分子熱時，比於恆容，一克分子每溫度一度膨脹時，多吸收與功  $R$  相當的熱，故恆壓分子熱  $C_p$  關係如下：

單原子的分子  $C_p = \frac{5}{2}R, \quad \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$  例如氫 A, 銻 Hg

二原子固定分子  $C_p = \frac{7}{2}R, \quad \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5}$  例如氮  $N_2$ , 氧  $O_2$  (7.2)

二原子振動分子  $C_p = \frac{9}{2}R, \quad \frac{C_p}{C_v} = \frac{9}{7}$  例如溴  $Br_2$ , 碘  $I_2$

此等關係，就右側例示的物質，在常溫附近，大約和實驗一致。由此關係，可知一分子含有幾個原子，由分子量決定原子量時，效用甚大。氫 A 氛 N<sub>2</sub> 等稀氣元素不生化合物，只有用此方法而定原子量。

固態的單體，各原子可認為以結晶格子中的平衡點為中心，而有三自由度的振動。各自由度動能與勢能相等，據能之均分則，知分子熱為量子  $\frac{R}{2}$  的整數倍，故得如下之關係：

$$U = \frac{6}{2}RT + \epsilon, \quad C_v = \frac{6}{2}R$$

此時恆壓比熱  $C_p$  與恆容比熱  $C_v$  的關係複雜，實際上  $C_p$  較於  $C_v$  多百分之幾。 $R$  約每度二「卡」故  $C_v$  約為六，而  $C_p$  則六稍多。普通固體的比熱以由恆壓測定為便，實測的結果，大多數固態單體的原子熱在六·四附近。此結果與上之推論一致，稱為度隆彼蒂德定律 (Dulong-Petit's law)。古時當十九世紀初半，在柏稷利烏 (Berzelius) 時代，已用為決定原子量的標準法，至為重要。即以一克的比熱除 6.4，便得略與原子量相近之值。

據上述動能均分於任何自由度的原則，知一個分子熱至一度所需的熱量可生  $\frac{1}{2}kT$  的量子。其推論的結果大體得正當的值，在從前甚有效用。

然據精密觀察，氣體的分量熱，隨溫度上昇徐徐增加。依均分則，應為  $\frac{1}{2}kT$  之整數倍，和溫度無關，然事實上與此相反。著名輕氣的例在常溫附近  $0^\circ$  約為五，溫度愈低愈減，在液態氫的沸點則約為三，變化似單原子的分子。此事實至最後節所述由新量子力學纔得正當的解釋。氣體分子熱的一般論至不容易。總之，在振動迴轉等的週期的運動，常有能量子存在，唯量子的值甚小時，例如振動甚緩，甚小時，則能可視為連續的變化而計算，亦無大誤，而得近於正當的結果。

即就固體的原子熱，實測值和均分則大異之時，亦數見不鮮。如次節所述之狀況，比較的可以簡單解決。如此，可稱為分子熱之量子說的過去論法，由能從不連續的而變的量子說正其誤謬，是極饒有興趣的事。

## 八 固體之分子熱

固體的分子熱及原子熱，如就量子說論之，多數的金屬爲正方晶形，其中所起的原子振動，可假定其由三自由之力的平均作用而起。於一自由度的方向，以振數  $\nu$  而動的振動原子，依量子說，知其有  $2\nu + 1$  ( $n$  指整數) 的能。 $E$  是能的附加常數，其一部分由新量子力學纔得合理的而定。總之， $E$  無論何部分，都是常數，和溫度無關。今就一定的  $\nu$  而論，能有  $E, \nu + E, 2\nu + E$  等存在，算出其平均的值，則得以  $\nu$  振動的平均能  $U_\nu$ 。這計算有數種方法，舉其結果如下：

$$U_\nu = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + E \quad (8.1)$$

$\nu$  較小時或  $T$  甚高時，則得如下的關係：

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = 1 + \frac{h\nu}{kT} - 1 = \frac{h\nu}{kT}$$

$$U_\nu = kT + E$$

即將附加常數除外，僅關於溫度的部分爲  $\frac{1}{2}kT$  的二倍，和前節所得的結果一致。若甚低時或  $\nu$  甚大時，上式的分母亦大， $D_\nu$  成爲幾與  $E$  相等的常數。

其次固體中的原子振數，不限於一種，不能不想像其爲多種。此時可準普通物體的振數，簡單着想，求振數在  $\nu$  及  $\nu + d\nu$  間的數。一次元的振動體例如弦那樣，波長在弦長二倍之間時只有整數個加入的振動成立。即一定波長以上的數，和波長爲反比例，和振數爲比例。由此推之，知振數  $\nu$  以下的波數  $N_\nu$ ，在平面體與  $\nu^2$  爲比例，在立方體與  $\nu^3$  爲比例。

$$N_\nu = c\nu^3 \quad dN_\nu = 3c\nu^2 d\nu$$

據得排 (Debye) 的學說，固體中如有物質的振動存在，其波長不小於原子間的距離，故其振數有一定的最大值  $\nu_m$  存在。故如就一克原子着想，其中振動狀態的數可以  $c\nu_m^3$  表之，但一克原子中自由度的數爲  $3N_A$ ，此即表示一切運動狀態的數。故得關係如下：

$$3N_A = c\nu_m^3 \quad \therefore \quad c = \frac{3N_A}{\nu_m^3}$$



故屬於 $\nu$ 及 $\nu + \nu'$ 間自由度的數與能 $dU$ 如下:

$$dN_{\nu} = \frac{9N_A}{\nu^3} \nu^2 d\nu$$

$$dU = \frac{9N_A}{\nu^3} \left( \frac{h\nu^3}{\nu^3} + E\nu^2 \right) d\nu$$

$$\left( \frac{h\nu^3}{kT} - 1 \right)$$

將 $\nu$ 由0至 $\nu_0$ 爲止而積分之，則得一克原子的能 $U$ 。然此積分不能以有限數之項簡單表示，故不能不以積分的原形使用。

欲得恆容原子熱將 $U$ 就 $T$ 而微分之即可。 $U$ 之中除 $\nu$ 、 $\nu_0$ 、 $E$ 、 $T$ 之外都是普遍常數。今於恆容時不爲功而增加溫度，是與不變原子間的距離使振動的振幅增大而增加熱運動相當。如準擺的例着想，如發生振動的力相同，則不論振幅如何，皆有等時性。在恆容時因有同樣的力作用，故雖振幅增溫度昇，而原子振數可視爲不變。即 $\nu$ 與 $\nu_0$ 可認爲與 $T$ 無關係的常數。 $E$ 本與 $T$ 無關，故畢竟將 $U$ 微分之時，只將其中的 $T$ 視爲可變數而計算便可。如此於 $U$ 之積分的原形，就 $T$ 微分

之，則得結果如下：

$$C_v = 3N_A k \left[ \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \right]$$

這裏可用如下的略符：

$$x = \frac{h\nu_m}{kT}, \quad y = \frac{h\nu}{kT},$$

上述原子熱，也不能用有限數的項表示，如溫度高時或  $\nu$  小時，將上式中的分母展開計算，則括弧內為一， $C_v$  成  $3N_A k$  即為  $3R$ 。又溫度低而  $x$  甚小時，積分限界視作無限大亦可，又括弧內的第二項消滅，第一項為級數容易積分。其結果如下：

$$C_v = 223.8 \frac{(kN_A) h^3}{h^3 \nu_m^3} T^3 \quad (T \text{ 小或 } \nu_m \text{ 大}) \quad (8.2)$$

此式中  $T$  以外都是常數，如在低溫度，表示  $C_v$  和  $T^3$  為比例。此等結論，均和實驗的結果一致。多數的金屬和鹽類，在常溫時原子熱近於六，在液態空氣的溫度以下，比熱急減將近於零。這些各

有相近的值 $\gamma$ ，如於低溫求測定之 $C_v$ 與 $T^3$ 的比，因 $\gamma_1, \gamma_2$ 等的普遍常數世所熟知，故能算出 $\gamma$ 的值。此值大抵爲 $10^{12}$ 桁的東西，融點愈高分子容愈小時愈大。碳素自古卽知其大出於度隆彼蒂德定律之外。金剛石的比熱實際上在液體空氣的溫度已小至不能實測。此卽表示 $\gamma$ 甚大，約爲 $10^{12}$ 桁。如金剛石那樣融熱高而分子容小原子距離近的東西，將各原子引歸平衡位置的回復力甚強，振數當增，原是意中的事。

要之，如想到能量子存在，則振動原子的比熱，自然有溫度的函數加入，決不作 $\frac{1}{2}k$ 的整數倍。在低溫則比熱將近於零。卽就氣體的分子而論，自有原子相互的振動和分子全體的迴轉等的週期運動，所以依能量子的思想，溫度上昇則比熱增加，降下則急低降。但其數式的研究，則甚困難。

## 九 固體之熱率

熱率 (entropy,  $S$ ) 者，以可逆的變化的潛熱和絕對溫度的比而測其變化的量。例如以沸點絕對溫度除蒸發熱，則得氣體液體間熱率之差。比熱或分子熱歸於由溫度變化所吸收的熱量

即對於潛熱而言，可稱為顯熱的量，如以  $Q$  表熱量時，則得關係如下：

熱率的變化

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

比熱或分子熱

$$0 = \frac{dQ}{dT}$$

然比熱如不指定測定的方法，則意義不定。熱率只要定了始點和終點，則不論途中的方法如何，可得一定的值。就僅由膨脹而施功的系而論，如用熱率以表熱力學的原則，其結果如下：

$$dU \stackrel{\text{可逆}}{=} TdS - pdV$$

$$\stackrel{\text{不可逆}}{=} TdS - pdV$$

亦可改書如下：

$$d(U - TS) \stackrel{\text{可逆}}{=} -SdT - pdV \quad (9.1)$$

$U - TS$  稱為赫爾姆霍斯(Helmholtz)的遊離能。此量如上式所示，恆溫即  $dT = 0$ ，恆容即  $dV = 0$  時，無論如何變化，決無增加的事。此量指定變化的方向，是決定化學變化的親和力之

必要的量之一，計算之時，除易知的  $U$  和  $T$  外，還要知道熱率  $S$ 。

欲由分子熱求分子熱率，就恆容變化着想，則得關係如下：

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \frac{dQ}{dT} dT \quad (\text{恆容})$$

此處的  $\frac{dQ}{dT}$  是恆容分子熱  $C_v$  的意。故積分之則得下式：

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_v}{T} dT$$

然據得排的學說，固體的  $C_v$  在低溫度和  $T^3$  為比例，所以  $\frac{C_v}{T}$  在絕對零度為零。這個結論祇要是恆容，無論採如何體積，都能成立，所以計算固體體積時以零度為基點，可將熱率都視為零。換句話說，由分子熱計算熱率時，可視積分恆數為零。即

$$S = \int \frac{C_v}{T} dT \quad (9.2)$$

如爲氣體，則全不可如此。今採由單原子而成分子的理想氣體一「摩爾」以絕對溫度  $T$  及分子容  $V$  爲獨立變數着想。如  $V$  一定而溫度變爲  $dT$  時，熱率的變化如下：

$$dS_0 = \frac{C_v}{T} dT \quad (\text{恆容})$$

如溫度一定而  $dV$  膨脹時，因依理想氣體的性質恆溫時熱率一定，故所施的功和熱的吸收可以抵償。故如以  $T$  除功則爲  $dS_1$ ，而得如下之結果（此處  $p$  表壓）：

$$dS_1 = \frac{1}{T} p dV = \frac{1}{T} RT \frac{1}{V} dV = \frac{R}{V} dV \quad (\text{恆溫})$$

故兩變數俱變時，熱率變化如下：

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

在單原子的分子， $C_v$  可視爲與溫度無關， $R$  亦爲不變恆數，故上式即可積分。

$$S = C_v \ln T + R \ln V + S_1 \quad (9.3)$$

$S_1$  是  $S$  的積分常數， $T=1$ ， $V=1$  時和  $S$  相當於絕對零度  $1/2 N$  為無限大，如以此為基點，則氣體的熱率成為莫名其妙。故氣體的熱率，非用其他適當的方法計算不可。對此目的上得的固體性質，能給以最適當的方便。

就一固體測定其低溫度的比熱，而定  $v_m$  時，如將得排的式展開，則可得任意溫度的固體分子熱  $C_{vib}$ ， $C_{vib}$  及  $S_0$ 。如此則此固體可將理想氣體的蒸氣使達於以隨手的壓力所發的溫度。在此溫度，如將一克分子的固體可逆的使他氣化時，以  $T$  除其分子氣化熱，便知  $S$  的增加。即得在此溫度而有此壓的氣體分子的熱率  $S$ 。

$$S = \int \frac{C_{vib}}{T} dT + \frac{H}{T}$$

如此由實算的氣體熱率  $S$  及此狀態的  $V$  和  $T$ ，由 (9.3) 式能求氣體  $S$  之積分恆數  $S_1$ 。即於絕對零度如視固體熱度為零，則氣體之熱率恆數  $S_1$  亦定，可以算出任意狀態之氣體恆數的值。

假定一化學變化能在所與的溫度發生，如原系及生成系由此變化均能保其體積不變時，則

變化必由減少  $U-TS$  之遊離能的方向而起。前已述過。如原系生成系的  $U-ST$  相等則不起變化，兩系保其平衡。故由此量之差能測此化學系的親和力。此化學系如僅由純固體及理想氣體而成時，則如前述可知各物質的熱率  $S$ 。而  $U$  的增加，和在恆容實際上化學變化進行時吸收之熱量  $Q_0$  相等。故此化學系  $U-TS$  的總差，由恆容吸熱量  $Q_0$  的測定和與熱量或熱率有密接關係的各分子熱測定。材料如果充足，則可由計算而得。換句話說，由量子說所導之固體分子熱之特異性質，給與算出由反應熱量與諸分子熱之親和力的方法。這是有名的捏隴斯特 (Nernst) 熱定理的大概。在使用實數上雖還有採用若干便宜的近似的方法的必要。但原則上處理化學親和力及化學平衡上，實齋我們以一劃分時代的之進步。

## 十 光子

能量子說對於輻射的性質，認有特殊的關係。由光電子的研究已知輻射雖可視為振動。振數為  $\nu$  的東西，沒有  $h\nu$ ,  $2h\nu$  等能，只有  $h\nu$  一定的能。由此能可驅出電子看來，可見其是集中於微



小的部分，而非擴於波面，恰和一粒子的狀態可以相比。愛因斯坦氏由此等事實以爲光是光量子的原子的集合，這說一時雖已停頓，但近時有回復的趨勢。

質量  $m$  的粒子，有  $mc^2$  的自存能，故可視爲和他的能量子相等：

$$mc^2 = h\nu$$

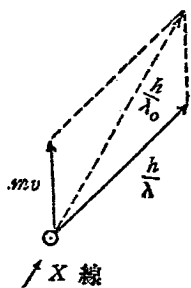
這  $m$  是光以光速度進行而生的質量，靜止質量可視爲零。如果是有限的靜止質量，那麼在光速度時應當成爲無限大的質量了。由上式知運動量的值如下：

$$mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

這裏  $\lambda$  是表示光的波長，和  $\frac{c}{\nu}$  相等。

輻射是有  $\frac{h}{\lambda}$  運動量的原子的東西，由有名的康普吞 (Compton) 的實驗明白表示。將波長甚小的輻射的 X 線，使由石墨等的結晶射散，則一部稍大於元 X 線的波長，又比較觀測的方向稍偏

的波長成爲各異的新線而現。如注意實驗，則同時見有因方向而速度不同的電子飛出。散射光雖偏，但其波長變動，且因方向而各異一事，單將輻射看做波動不能說明。X線由光子而成，和石墨中的遊離電子衝突，其初有  $\frac{h}{\lambda_0}$  運動量的東西，變爲  $\frac{h}{\lambda}$ ，同時電子被逐飛出，生運動量  $\frac{mv}{v}$ 。此等之間假定如圖那樣運動量合成的法則能够成立，則能說明實驗的結果。 $\lambda$  的值較大於  $\lambda_0$ ，及這些的差由散射的方向而異，是當然的事。此事是由以信率爲基礎的量子力學立論纔屬正當，但方向的問題，無論如何，都得同一的結果。故康普吞的實驗，無論如何，可認爲輻射有原子的性質的證明。



圖二第

如此將輻射視爲有  $\frac{h\nu}{c}$  運動量的原子的東西時，將他稱爲光子 (photon)。光的粒子說自牛頓時代以來便已提倡，但因不能說明光的干涉迴折等事，所以變爲波動說。例如光通過於薄層而反射，起了干涉有失去的部分，是說這種的光子反射回來和以後進行的光相殺而皆滅亡，成爲如

此不可思議不自然的結果。如果承認光子的存在，而欲除這個矛盾，當以為光含有無數的光子。光的振幅，由那地方所存在的光子的信率大小而變。成零一事是表示那裏沒有光子存在的機會。即波動說和粒子說，當以信率的思想為基礎，纔能互得融合。至光子存在的信率可由表波動的函數的振幅而算出。

一個複雜的振動，可由多數的單一調和運動合成而表示，是熟知的事。這時各成分振動的振幅的自乘表示振動的強度，振動體則和該振動的信率為比例。

康普吞效果對於電子運動的觀察，亦指示應行考慮之點。推定電子的大是約  $10^{-13}$  厘米的東西。欲觀察這樣小的東西，須用比他波長較小的光。 $X$  線通常有約  $10^{-10}$  厘米的波長，欲達上述的目的，須用更短的波長，例如非用由放射性元素所生  $\gamma$  線這一種的東西不可。假定縱有能感這光的眼，因為波長愈小，光子的運動量愈大，則光蹴飛所欲觀測的電子愈烈。所以不能就這樣的電子運動量直接觀測。如用波長大而光子的運動量小的東西，則雖蹴飛的事較少，而電子的位置亦不易見。要之，電子的運動量和位置座標，同時不能正確觀測。將座標  $x$  乘運動量  $m v_x$ ，則與運動量能率

或作用的次元相同。畢竟作用的精密度有制限，在某值以下不能區別。前於第5節假定角運動量不出於 $\frac{1}{2}$ 。以下終能導出作用量子，恰和上述的結果一致。

## 十一 波動力學之端緒

一千九百二十五年亥孫堡 (Heisenberg) 以爲運動量和位置座標的積伴有量子的誤差，所以原子內的事情，只能以直接可以實測關於景的數值爲根據而論，編出量子力學。同年得布洛利 (de Broglie) 將粒子說和波動說結合，付與電子以波動性，提出一新機軸，其後士列丁格 (Schrodinger) 更加一般化而作所謂波動力學。不論那一說都得同一的結論。概念的基礎以量子力學爲確，由此出發而導出波動力學。但因波動力學的形式易於理解，且便於運用，故頗喧傳一時。

如果輻射振動可附與以粒子性，那麼如電子那樣粒子的東西，可附與以波動性了。波動力學的端緒，便是由此思想啓發。即輻射如有 $\frac{1}{2}$ 運動量，那麼運動量  $mv$  的粒子，可以想像其有由下式所定的波長  $\lambda$  的波動性。

$$mv = \frac{h\nu}{\lambda} \quad (11.1)$$

這裏  $m$  表現在質量， $v$  表實物的速度。

成爲陰極線的電子有由極間適用的電位差而定的運動量。就一萬二萬「弗」左右由 (11.1) 式計算  $\lambda$  大抵和普通的 X 線相似，約爲  $10^{-9}$  厘米的值。這想像的波和 X 線波長雖近而性質則大異。X 線差能通過物質而吸收甚少，而電子的運動則易爲物質的薄層所阻止，如果有波，則透過少而易被吸收。故須用極薄的結晶膜，纔能够明瞭地檢其有無。近時日本的西川菊池兩氏和歐美的其他少壯學者由實驗的證明電子的波動性。故上式所示的假定，就電子而論，可以認爲正當。但僅這些假定，則下述關於相對原理的事項不含有在內。

欲論這不可思議的波的振數和速度等，非假借相對原理的助力不可。以  $u$  表這波的速度，無論本質如何，下列關係都能成立：

$$\frac{u}{c} = \frac{\nu}{n}$$

由相對原理，知自存能如下：

$$m_0c^2 = h\nu$$

$$mv = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{v}$$

然

$$\therefore \frac{c^2}{v} = \nu, \quad \frac{c}{v} = \frac{\nu}{v}$$

實物速度  $v$  常小於  $c$ ，故波的速度非大於  $c$  不可。相對原理視光速度為最大限度，今以此為基礎，竟有較大於超光速度的波出來了。故此波不能認為自然界上所有的物質的的東西，推論的結果，是應屬於某波動函數的速度。

上節對於光子，曾說欲以光由光子而成而說明其波動性時，當以光子存在的信率，視為波動函數便可。那麼就電子而論，電子的存在信率，如亦可歸於某波動函數，則和輻射時的情形相同。但輻射時能和光波同時進行，屬於電子的波以超光速度進行而表能的中心的電子以較小於光的速度而進行而已。光在真空中進行之時，無論振數如何，都以同速度而進。故有接近的振數，位相相

合的，始終相合而保其振幅，得成爲能的中心。如果因爲振數稍差而速度亦差時，隨着進行而位相相違，則同一的波不能保同一的能。故如僅着眼於能的中心點，則不能不由先發的波，依次移於後發的波，所以能的速度較小於波的速度，亦屬於當然的事。屬於電子的波比於光波在同媒質中甚易爲所吸收的事，前已說過。又光波於吸收的部分附近，因振數而屈折率大異，因而速度亦異，亦爲熟知的事。由此推之，屬於電子的波，比於光波，可想像其因振數而速度易生不同。故爲能的中心的電子速度，即甚小於波的速度，亦不足怪。

電子和其他的粒子，如上所述，都可附與波動性，這種的波，認爲物質波。然而此波不能認爲物質的存在，因其表示能的中心點的存在信率的關係，無寧稱爲信率波爲宜。

由得布洛利的學說所得重要的結果之一，是關於電子的圓形運動。今以氫原子爲例。假定他的陽性中心核，質量甚大幾於不動，其周圍一個電子，受庫倫定律的引力，畫圓形軌道，以一定的速度 $v$ 而動。

如以  $mv$  表此電子的運動量，則屬於此的信率波，有  $\frac{h}{mv}$  的波長。如以爲這波變更方向沿着

軌道而前進則不問速度如何，其結果終為週期的。一周之後，如欲全復原狀，則其軌道的長，非為波長的整數倍不可。恰如波進行於輪形的溝中一樣。故如以  $r$  表軌道的半徑，則得關係如下：

$$2\pi r = n \frac{h}{mv} \quad (n \text{ 表整數})$$

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (11.2)$$

此結果是說角運動量有與作用量子  $h$  的  $\frac{1}{2\pi}$  相當的量子，即為第 5 節所述關於作用量子的原則。即以一定的信率波使屬於等速電子，和角運動量的量子說相當。以其中的一事為前提，可以導出其他的一事。以波動說為基礎，圓形軌道如果能够成立，那麼祇有角運動量為  $\frac{h}{2\pi}$  的整數倍那樣的半徑方可，其他的大小都不能成立。此假定在有名的波耳 (Bohr) 的學說，毫不加以說明，視為根本的原則，今由波動說纔得附與以內容。

更進一步，認一分子為能的中心點，使一切相當於其運動量的信率波屬之。在理想的純氣體，分子是同種的東西，運動量的大小，即示速度的大小。而有大小種種速度的分子便是指混有大小



種種的波長及振數的信率波而言。其中取速度為  $v$ ，屬於此的信率波的波長為  $\lambda$ ，振數為  $\nu$  的東西着想，則得下式：

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

如以  $m_0$  表靜止質量時，則這分子的自存能如下：

$$m_0 c^2 + \frac{1}{2} m_0 v^2 = h\nu$$

又可書如下：

$$m_0 c^2 = h\nu_0 \quad \frac{1}{2} m_0 v^2 = h\nu' \quad h\nu = h\nu_0 + h\nu'$$

今取與速度  $v$  有平行面的立方體，以  $l$  表一邊的長，假定此分子往復於其中，則一往復須  $\frac{2l}{v}$  秒，每秒成爲  $\frac{v}{2l}$  的週期。此週期的運動的作用如視爲  $h$  的整數倍  $nh$  而計算時如下：

$$\frac{1}{2} m_0 v^2 \frac{2l}{v} = nh$$

$$\therefore m_0 v = n \frac{h}{l}$$

$m$  和  $m_0$  實際上可視為相等，又  $l$  如與  $\lambda$  相等，則  $n$  為最小整數即  $1$ ， $\frac{v}{2l}$  成爲

$$\frac{v}{2l} = v' = \frac{1}{h} (h\nu - m_0 c^2)$$

故信率波的波長  $\lambda$ ，有橫斷以此爲一邊的立方箱以現在速度  $v$  而往復的週期的運動的能量子，與分子的動能相等那樣的長。此時的關係如下：

$$h = m_0 \lambda = m_0 v l$$

$h$  是不能更分割的值。故就各分子而論，含此分子的立方形的一邊和運動量的積有最小限的量子，便是  $h$ 。此事由次元的關係，即時可以承認。在此處與前述的角運動量，物理的意義不同。此結論在論極低溫度的氣體時大受影響。以此爲基礎可由理論的算出單原子分子的熱率常數。對於德隴斯特的熱定理的關係，有重大的意義。

## 十二 一次元之波動力學

前節曾就有一定速度的粒子，而想像可以代表之一定波長的波動。更進一步，非就時刻變更速度因而有種種外力作用而生勢能之時着想不可。這裏請先簡單記述一次元的調和運動以為前提。

此種運動，是將等速運動投影於一軸上，以  $\theta$  表與振動方向成直角的軸和方向半徑所成的角，——即所謂位相。時刻為零時，如振動體通過於中心點，則變位  $S$  可以下表表之：

$$S = A \sin \theta$$

$A$  是最大變位，即為振幅。振數  $\nu$  和圓運動每秒的迴轉數相當，故每秒為  $2\pi\nu$  的迴轉速度。故  $\theta$  等於  $2\pi\nu t$  而得下式：

$$S = A \sin (2\pi\nu t)$$

此波如以  $u$  的速度進行，中心點進至  $x$  的距離時始在此點振動，則較原點遲後  $\frac{x}{u}$  秒，故此

處的變位如下：

$$S = A \sin \left[ 2\pi\nu \left( t - \frac{x}{u} \right) \right] = A \sin \left[ 2\pi\nu t - \frac{2\pi\nu}{u} x \right]$$

圖中以單矢表出發點的振動，在  $t$  時刻自  $c$  點至  $Oa$  線上所下垂線的點表示變位。在  $x$  點有  $\angle Oca$  角的位相差違，故由  $c$  如下垂線於與  $Oa$  為直角之  $Oa'$  線上時，則得此時刻的變位。

今以  $t$  為一定，欲知  $S$  由  $x$  所生的變化關係時，就上式依次採  $x$  的偏微分，則得式如下：

$$\frac{\partial S}{\partial x} = -A \frac{2\pi\nu}{u} \cos \left[ 2\pi\nu \left( t - \frac{x}{u} \right) \right]$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} = -A \frac{4\pi^2\nu^2}{u^2} \sin \left[ 2\pi\nu \left( t - \frac{x}{u} \right) \right] = -\frac{4\pi^2\nu^2}{u^2} S$$

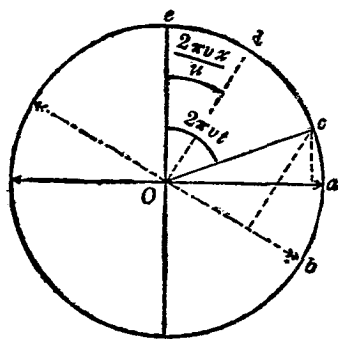


圖 三 第

即

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + 4\pi^2 \left( \frac{v}{u} \right)^2 S = 0$$

如求表此微分關係的方程式的解答，則可歸於最初的式，此時將時間看做不變置於問題之外。故能得不含有  $t$  的解答。  $S$  的最大值，任意定為  $a$ ，如以  $k$  為一恆數，則下式有此解答，可由逐次微分知之。

$$S = a \sin \left( k - \frac{2\pi v}{u} x \right)$$

如於基點即  $x = 0$  之處採取變位  $S$  為零的時刻，則  $k$  亦為零。

$$S = a \sin \left( - \frac{2\pi v}{u} x \right)$$

由前圖知  $a$  表圓的半徑， $\frac{2\pi v}{u} x$  表方向迴轉的角。故上的解答表振幅的大小和方向，稱為複素振幅。即由上偏微分方程式的解答，而得複素振幅。

以上是調和振動的簡單的性質，今以屬於粒子的信率波屬於此種，這粒子有  $\frac{h\nu}{u}$  的運動量。

欲各個定信率波的振數  $\nu$  及其速度  $u$ ，固依據相對原理。但  $\frac{u}{\nu}$  即波長  $\lambda$  可以實測，不必由相對原理推定。故可全離開相對原理得如下的關係：

$$\left(\frac{\nu}{u}\right)^2 = \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 = \frac{m_0^2 v_0^2}{h^2} = \frac{2m_0}{h^2} \left(-\frac{1}{2} m_0 v^2\right)$$

$\frac{1}{2} m_0 v^2$  是動能，通常可以全能  $E$  及势能  $V$  的差表之。如知外力的性質，則  $V$  即可得而知，在  $E$  不變之時，以  $E - V$  表示動能較為方便。得式如下：

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + 4\pi^2 \frac{2m_0}{h^2} (E - V) S = 0$$

如  $E$  一定而  $V$  由位置而變時，則運動量亦變，信率波的波長及速度，時時刻刻在變化之中。此時在各點亦可適用上式。又因已非表示物質的振動，故可用  $\psi$  的符號以表  $S$ ：

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (12.1)$$

這是士列丁格的波動力學適用於一次元的形式。這種的式稱為波動力學的波動方程式 (Wave

equation)。

試應用此式以檢振數為  $\nu$  的單一調和振動，質量為  $m$  的信率波。如前所述由中心點的距離  $s$  可以下式簡單表示。全能一定，故動能及勢能的形式即可得而知。

$$s = A \sin \theta = A \sin (2\pi \nu t)$$

此點的速度  $v$  如次：

$$v = \frac{ds}{dt} = 2\pi \nu A \cos \theta$$

$$\therefore \frac{1}{2} m v^2 = 2\pi^2 \nu^2 A^2 m \cos^2 \theta$$

在中心點  $\cos \theta = 1$ ，其時勢能為零，故全能  $E$  如下：

$$E = 2\pi^2 \nu^2 m A^2$$

此式甚明。振幅不定，則  $E$  的實際的值亦不能知。縱說如此，但  $E$  的值常保一定，如動能減則勢能增，在振幅的邊端全為勢能。故在任意點  $S$  的勢能  $V$  可由  $E$  減去  $\frac{1}{2} m v^2$  即得：

$$V = 2\pi^2 v^2 m A^2 - 2\pi^2 v^2 m A^2 \cos^2 \theta = 2\pi^2 v^2 m A^2 \sin^2 \theta$$

如以  $s$  的值代入，則得下式：

$$V = 2\pi^2 v^2 m s^2$$

此值不含有  $A$ ，如指定  $s$ ，則能知各點的勢能。

將此  $V$  代入於波動式 (12.1)，則得下式：

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial s^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - 2\pi^2 v^2 m s^2) \psi = 0$$

今改以  $x$  表變數時，則如下：

$$\frac{4\pi^2 m v}{h} s^2 = x^2, \quad \sqrt{\frac{4\pi^2 m v}{h}} ds = dx$$

$$\therefore \frac{4\pi^2 m v}{h} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \left[ \frac{8\pi^2 m}{h^2} E - \frac{4\pi^2 v m}{h} x^2 \right] \psi = 0$$



即

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \left( \frac{2E}{h\nu} - x^2 \right) \psi = 0 \quad (12.2)$$

欲求此式之一般解答，須用複雜的數學方法。現舉解答的一二例如下：  
今假定  $\psi$  為如下特別之形逐次微分之：

$$\psi = ke^{-\frac{x^2}{2}}, \quad (k \text{ 是任意常數}) \quad \alpha = 2\pi \sqrt{\frac{m\nu}{h}}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = ke^{-\frac{x^2}{2}} (-x) = -\psi x$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{\partial \psi}{\partial x} x - \psi = \psi(x^2 - 1)$$

即

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + (1 - x^2)\psi = 0$$

此與前述的微分方程式(12.2)以  $\frac{2E}{h\nu} = 1$  之時相當。故在此時上記的  $\psi$  即為解答。

其次以 
$$\psi = ke^{\frac{-ax^2}{2}}$$

則 
$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = -ax + \frac{\psi}{a}$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \psi(a^2 - 3)$$

此是以  $\frac{2E}{h\nu} = 3$  時的解答。如此  $\frac{2E}{h\nu}$  等於 1, 3, 5 等奇數時，可得妥當的解答。否則沒有妥當的解答，在這裏不能證明。如此微分方程式中的常數，限於有特別的值時，可得適當的解答。此等值即前例的 1, 2, 3 等稱為此方程式的特宜值 (Eigenwert (德語)) 與此對應的解答即如前例的

$e^{-\frac{ax^2}{2}}$  等稱為特宜函數 (Eigenfunktion (德語))

在波動方程式，依能的保存律，一定的  $E$  的值，成爲常數入於其中。 $E$  的值可由這方程式的特宜值決定。在上例則得下式：

$$E = \frac{2m-1}{2} h\nu \quad (n \text{ 是整數})$$

此是表示調和振數的能以  $h\nu$  的整數倍而變，並示最後殘存的能爲  $\frac{1}{2} h\nu$ 。於前第 8 節以  $n h\nu + E$  表一自由度的振動能者，是指附加常數  $E$  之內含有  $\frac{1}{2} h\nu$  的意。在原子振動，最低溫時能量子大減，縱  $h\nu$  的數爲零，在理還餘有  $\frac{1}{2} h\nu$ 。故稱爲零點的能。

其次欲解答波動方程式，如前例所述可使附任意常數如  $k$ 。如此值不定，則不能得具體的解答。原來上記波動方程式的形式，是就屬於物質的信率波的振動將時間  $t$  置於問題外而微分的結果。如解此式，則得振幅，已如前述。故特宜函數，是表各各相應於特宜值的振幅的意義。而且與前就光子所述的相同，振幅的自乘與存在信率爲比例。如果即欲以此表示存在信率，那麼將  $\psi^2$  就全體看來選定爲一便可。在上述的例， $\psi$  由  $s$  方向的各點而定。其變化僅發生於  $s$  的方向，而且不含

虛數，故得書之如下：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^2 ds = 1$$

就上例所與的特宜函數，如使適用此條件則如下：

$$n=1, \quad \psi = ke^{-\frac{x^2}{2}}, \quad \frac{4\pi^2 m v^2}{h} s^2 = \sigma^2$$

由積分的公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\therefore \int_{-\infty}^{\infty} \psi^2 ds = k^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = k^2 \sqrt{\frac{\pi h}{4\pi^2 m v}}$$

如以此爲一則  $k$  的值如下：

$$k = \left( \frac{4\pi^2 m v}{h} \right)^{\frac{1}{2}}$$

如此附與  $\psi$  以一定條件而定其值，稱爲規準 (normalize)。其必要的係數  $k$ ，稱爲規準係數。規準的結果，生如下的意義。將振動體的存在信率，積方向的全長而定爲一的事，是表示此線上確有一個存在，此時  $s$  與  $s+ds$  之間，存在的信率可以  $\psi^2 ds$  表之。

### 十三 多次元之波動力學

前節是就一個的東西，例如電子爲一次元的運動時而觀，如假定這電子能在  $x, y, z$  三次元的空間而動時，則波動方程式如下：

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (13.1)$$

又就二個的電子着想，則更有關於  $x', y', z'$  的二階級微分加入而爲六次元的波動方程式。 $\psi$

是和由六個變數所支配的波的振幅相當，已和常識的所謂的波全異。又如將相對原理就數式的處理時，在某種意義上時間和空間座標對等，可視為四次元的波動方程式。凡微分方程式愈複雜則愈難解答，多留未決的問題。這裏就氫原子而論，對於三次元的波動方程式的解答，舉最簡單的  
 一一例爲止。

氫原子由陽核和一個的陰電子而成。電荷相等，其間力的作用認爲從庫倫的定律。本來是關係於二個東西的問題。今近似的假定陽核是靜止，以爲座標的基點採用三次元的波動方程式。電子的勢能  $V$ ，與陽核的距離爲  $r$  時則如下：

$$V = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^2}{r} d\tau = -\frac{e^2}{r}$$

$$\therefore \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (13.2)$$

一千九百十三年有名的波耳曾以依據庫倫定律的力爲基礎，以爲電子是圓運動，假定角運動量的量子而定其可以成立的諸軌道，表示穩定氫原子的軌道半徑  $a$  有如下的值：

$$\alpha = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ 厘米}$$

如果最初想定有明白圓形軌道的存在，可由附與電子以波動性，能達這個結果，前於波動力學的端緒上已經述過。然進一步，本來就電子而論，將位置及運動量同時指定，實際上沒有意義。一般波動力學不過各就其位置欲求其存在信率而已。

今以  $\alpha$  表上記的數值，書如下式而逐次微分之：

$$\psi = k e^{-\frac{r}{\alpha}}$$

$r$  是由核的距離，其值如下：

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\therefore \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{\alpha} e^{-\frac{r}{\alpha}} \right) = -\frac{1}{\alpha^2} \frac{\partial r}{\partial x} e^{-\frac{r}{\alpha}} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{\alpha} \right) e^{-\frac{r}{\alpha}}$$

$$= -\frac{1}{\alpha^2} \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} e^{-\frac{r}{\alpha}} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{\alpha} \right) e^{-\frac{r}{\alpha}}$$

$$+ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{1}{\alpha} \right) e^{-\frac{r}{\alpha}} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{1}{\alpha} \right) e^{-\frac{r}{\alpha}}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \psi \frac{1}{a^2} - \frac{\psi}{a} \frac{3}{\sqrt{a^2 + y^2 + z^2}} + \frac{\psi}{a} \frac{1}{\sqrt{a^2 + y^2 + z^2}}$$

$$= \psi \left( \frac{1}{a^2} - \frac{2}{a^3} \right)$$

以  $a$  的值代入，將  $\frac{8\pi^2 m a^2}{h^2}$  括出改書之，則得下式：

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( -\frac{2\pi^2 m a^4}{h^2} + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

即在波動方程式 (3.2)  $B$  有如下的特宜值時，假定的  $\psi$  便是解答。

$$B = -\frac{2\pi^2 m a^4}{h^2} = -\frac{e^2}{2a}$$

其次如欲以  $\psi$  爲規準，由上述的原則，非就其自乘  $\psi^2$  變化所得各座標  $x, y, z$  全體而積分之，使等於一不可。

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 dx dy dz = 1$$



這是全空間的積分，和將球殼  $\frac{4\pi r^2}{4}$  就  $r$  積分相同：

$$\int_0^{\infty} k^2 e^{-\frac{2kr}{a}} \frac{4\pi r^2}{4} dr = 1$$

此積分爲  $k^2 \pi a^3$ ，故規準因子  $k$  如下：

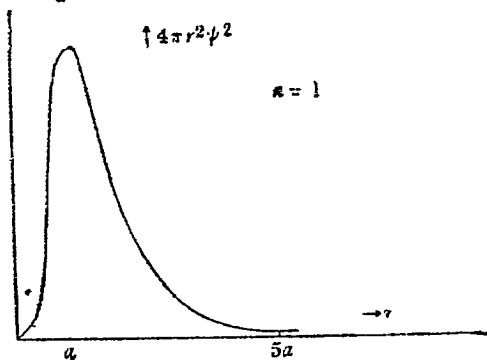
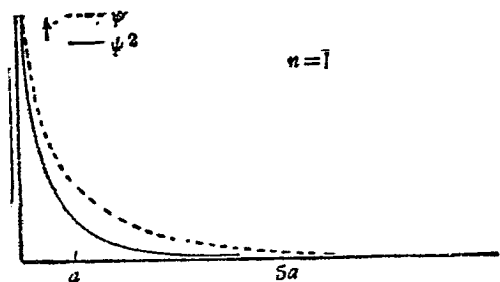
$$k = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}$$

此時規準特宜函數可以下式表之：

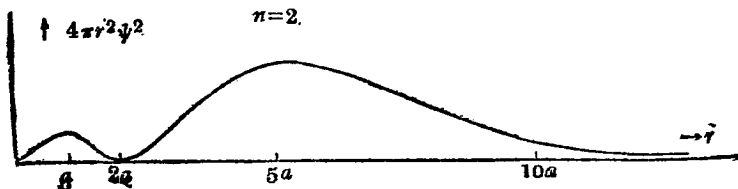
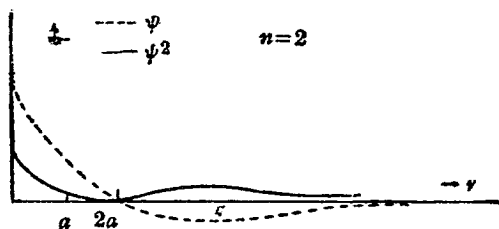
$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}}$$

又如書作

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r}{2a}} \left( 2 - \frac{r}{a} \right) \frac{1}{\sqrt{32}}$$



甲 圖 四 第



乙 圖 四 第

則得與次式所定的特宜值對應的解答。

$$B = -\frac{r^2 m e^4}{2h^2} = -\frac{e^2}{2a} \frac{1}{2a}$$

$B$  是負號，所以特宜值的關係如次：

$$B = -\frac{e^2}{2a} \frac{1}{n^2} \quad (n \text{ 是整數})$$

如  $n = 2$  時則  $\psi$  不止一種。還有兩種可以滿足。如  $n = \infty$  以上，則特宜值解答的數依次而增。在此二例，於縱軸上取  $\psi$ ,  $\psi^2$  及  $4\pi r^2 \psi^2$ ，於橫軸上以  $a$  —— 即波耳的最小半徑為單位而截取其長，大略示之如第四圖甲乙。

$n = 1$  時點線所示的  $\psi$  與  $\frac{1}{r}$  為比例， $r$  大則速減，至無限大則為零。如自乘之，則其值隨  $r$  的增加所減的比例愈急，而成實線所示的樣子。依  $\psi^2$  的意義，全空間只有一個電子時，他在  $4\pi r^2 dr$  容積子內的機會當然為一，可以  $\psi^2 da r^2 dr$  表示。即  $\psi^2$  可說是單位容積所分的信率密度。如以

乘之，則表單位厚的球殼中的存在信率。距陽核  $r$  及  $r + \Delta r$  之間的機會由  $4\pi r^2 \psi^2 \Delta r$  表之。此值如圖所示在  $s \parallel 0$  及  $s \parallel \pi$  時爲零，成爲有一個最大值的山形。其頂點恰在  $s \parallel \frac{\pi}{2}$  之處。故電子在半徑  $a$  球面上的機會最多，如以該半徑的圓運動爲代表，也能表示其大意。此卽波耳的思想。此時原子成扁平的煎餅形。量子力學的結果，如上圖那樣以立體的球形表示，是正當的事。

$s \parallel 2\pi$  時與此相當的  $\psi$ ，與  $\frac{1}{2a} \left( 2 - \frac{r}{a} \right)$  爲比例，故  $s \parallel 2\pi$  時  $\psi$  成爲零， $r$  更大時  $\psi$  爲負

號，如點線所示。如自乘之，以示信率密度，則符號常爲正號，故如實線所示得有一谷及頂的曲線形。次如求由中心僅關於距離的信率，以  $4\pi r^2 \psi^2$  乘  $\psi^2$ ，則如圖所示，得一谷及二頂點，恰如連山的曲線。卽電子存在機會最多的距離，比於  $s \parallel \pi$  時，大至數倍，其他近於中心的距離，存在信率亦多。卽此時電子以存在於大小二重的球殼上爲主。依波耳的說，可視爲長徑恰合短徑兩倍的橢圓軌道。兩說的對應，不如  $s \parallel \pi$  時那樣恰巧。但就  $s \parallel 2\pi$  而論，此外尚有  $4\pi r^2 \psi^2$  於  $r = 2a$  之處有頂點，和波耳第二圓形軌道對應的種類，亦可解答，但因方向半徑的經緯度問題複雜，故不詳述。

在波耳的學說，就一個電子能明確確定其軌道。在波動力學及量子力學雖不加以否定，但實際認為不可定的東西，只以適當的函數，表電子存在信率為主意而已。其結果如上例可以明瞭，電荷以 $\psi^2$ 的密度彌漫於各方，這個表現稱為電荷雲 (charge cloud) 或敷塗電子 (smeared electron)。依波耳之說，氫原子如煎餅那樣是平面的。依波動力學則中心的周圍，有幾重的新棉故棉裹着，是輪廓不明立體的的東西。

依波耳的軌道說，電子不如行星那樣週期的運行，反如彗星那樣以雙曲線的面飛去時，對於運動是否量子化，一些沒有指示。在波動力學全能 $E$ 為負號時，即常為正號的動能小於負號的勢能時， $E$ 的特宜值，僅限於與 $n^2$ 為反比例時可以成立。反之， $E$ 為正號時，不生不連續的特宜值，指示能可全依連續的而變。關於此微分方程式的解答，雖此書不能詳述。但其結果，對於電子欲由原子飛去的狀態時——例如光電子飛出等的研究，有最重要的關係。

## 十四 自新量子論到化學

上節的波動方程式，其基礎不含相對原理，已如前述。無論取直角座標  $x, y, z$ ，或極座標  $r, \theta, \psi$ ，凡一質點可向三座標的方向任意而動，故有三自由度。相對原理，在此意義，視時間座標與位置座標爲對等，如採此種思想，則自由度當增爲四。由舊式思想，位置座標與質量完全獨立，依相對原理的結果，如視質量爲可變，則說有四自由度，雖不完全，於義亦覺可通。由量子說如將運動量能率或作用使成量子化，則支配此作用的各變數亦應有指示量子關係的整數存在。實際上在上記三次元波動方程式的一般解答，三種整數成爲必要。能  $E$  只由一個的整數  $n$  而定，此  $n$  稱爲主量子數，此外有稱爲列量子數的  $l$ ，第一磁量子數  $m_l$ 。如着想到相對原理，則還要增加一量子數。

上記  $n, l, m_l$  的三量子數，由依據波耳說的景的研究而定。由能別克 (Uhlenbeck)及高士密特 (Goudami)加以補充，提出電子以  $\frac{h}{4\pi m_e r}$  的角運動量自轉，有小磁石那樣作用的假定。這旋轉電子 (spinning electron) 的說，最爲適切便利而被歡迎。這旋轉如果也是獨立的，那麼更要增加一自由度了。然諦刺克 (Dirac)由新量子力學的深奧研究，以相對原理爲基礎而解釋。依氏之說，電子爲速度一定的運動時，僅和各速度相應而變其質量。否則還要以相當於所謂旋

轉電子的小磁石爲基礎而生和他相等的能。由此學說推論最屬於根本的，通常則如前所述，用不顧相對原理的波動方程式求解，而後附加電子的旋轉着想，較爲簡單。畢竟無論質量的變化與旋轉，都由相對原理而生，祇爲一自由度而起。可用第二磁量子數或旋量子數，以爲代表。電子的角運動量，恰和量子 $\frac{h}{2\pi}$ 的二分之一相當，故爲 $\frac{h}{2}l$ 。

如此一電子的狀態，可由 $n, l, m_l, s$ 四量子數而定；由此可將電子分類。由各量子數間的關係及週期系中各元素之電子圈的狀態，而說明一族元素之化學的類似，開化學現象的根本之途，是世所周知的事實，故略而不述。唯欲定此等電子的數，有必要的共通原則，稱爲包利 (Pauli)的禁制者，堪以注目。即 $n, l, m_l, s$ 四量子數，共爲同一狀態的電子，只有一個。就電子而論，何以成立此種自然法則，和新量子論全無關係，亦無何以能成立此種禁制的學說。

但在波動力學，有與包利的限禁相應的事實發見。氦在穩定的狀態，於 $n=1, l=0, m_l=0$ 的狀態，有二個電子，其景無論如何不能以波耳的學說說明，成爲一難問題。此事由新量子論始獲解決。其理論先求決定 $a$ 及 $b$ 二電子的信率關係的特宜函數，而得二樣的形式。甲爲將 $a$ 與 $b$ 交

代而其值不變，稱爲對稱特宜函數。乙爲如  $a$  與  $b$  交代則其符號即變，稱爲非對稱特宜函數。但用此推論的普通波動力學，不含相對原理，沒有想到：量子。在上述二種形式之中，非對稱函數係指  $a$  與  $b$  全爲同一狀態，不過於交代時符號變更而已。欲滿足此要求，當然應置函數爲零，而此狀態的存在信率亦爲零。即適於否定  $a$  與  $b$  爲同狀態的包利原則。然對稱的者與此相反，故應棄去。如更以  $a, b$  電子的旋轉電子爲相反，而各爲  $\uparrow$  及  $\downarrow$  以表示狀態之差，而加以修補，則唯有此時可採用對稱函數。如上述二種解答形式的差，對於由新量子論以處理化學的問題，有甚重要的意義。總之，對於電子的問題，如加入  $s$  考慮而定終局的函數，只有非對稱的時可以容許。

氫原子二個存在於某距離時，這二原子應否相引成一分子的問題，海特拉 (Heitler) 氏及倫敦 (London) 氏與日本的杉浦氏都曾加以研究。此時亦如氫那樣有二個電子，各有相互的斥力，及由兩陽核引力的勢能。座標是有三自由度的二種，非六個不可。這波動方程式不能由正面解答，非用近似法而計算不可。其內容雖與氫不同，但形式則甚類似，亦對於特宜函數，有對稱的 ( $\alpha$ ) 及非對稱的 ( $\beta$ )，與此相當各得不同的能  $E_{\alpha}$  及  $E_{\beta}$  的值。即二原子在所與的距離，不只有唯一



的 $B$ ，有二種的 $B$ 可以成立。非對稱的 $B$ ，常爲正號，力常向反撥的方向而作用。只有對稱的的 $B$ ，符號可變，二陽核如不極端接近，則有引力作用。

氫原子的陽核，似爲陰性電荷雲所包圍，兩個陽核雖甚接近，亦以電荷雲間的反撥力爲主而表現，是容易理解的事。然在量子力學，所以想到電荷雲，是認電子無論在空間中如何部分都有存在的機會，故二原子的電荷雲，不能不有互相融合的事。如果二電荷雲合而成共通的電荷雲而圍着二陽核，那麼成爲分子狀態時，可以感到。在此共通電荷雲中沒有 $a$ 、 $b$ 電子的區別，故 $a$ 、 $b$ 縱使交代，也無變化；成爲對稱的函數，也是當然的事。

然依包利的原則，二個全同狀態的電子不能存在，故如仍照上述結果，則對稱函數不能適用。氫原子接近之際，非只成爲非對稱函數，不能結合成爲分子不可。但如附與電子以旋轉性，使二電子的旋量子數符號相反，狀態全不相同，故上之對稱函數得有可以容許的結合。又在分子的全體而言，旋轉作用互相取消，全體上不生何等的變化。電子的旋轉，如上所述由相對原理纔得合理的說明，畢竟在包利原則成立之下如氫原子二個欲作分子，可說不用相對原理不能說明。

以上的結果簡單說來，電子在原子內的狀態，及支配此狀態的量子數，關於旋轉之外，且須完全同一，纔能生各個所屬的原子間的結合。就原子價而論，如上所述，在有極性的化合物，由反對的電荷而起結合，此節固易於理解，至於無極性的化合物，則理解甚難。如氫分子是無極性化合物的最簡單的代表物，如從上述量子力學考察，則可理解。這無極性或均極性的化合，是由自旋而相反的同態電子所支配。

倫敦氏擴張此種思想，以說明諸元素的原子價。元素有和原子同數的電子。主量子數  $n$  爲一的，在氫有一個，和其他原子中同種反旋的東西能成均極性的化合。其次在氦  $1s^2$  原子  $2s^2 2p^1$  的有二個。由包利原則以反旋性互爲均極性的化合而飽和，沒有和他原子結合的性質。氮  $2s^2 2p^3$  更增加有  $3s^2 3p^3$  的東西八個，有四對的反旋性電子亦全無合力。如此二電子成爲同種反旋的一對時，和原子價沒有關係，其餘生原子價。不成爲對的電子的數，和景的單線，雙子線，三子線等的原因，有密接的關係。由檢查元素的景線的多子性，知非對電子的數。因此可定均極性原子價。其結果，例如氮  $N$  的原子價可變爲一，三，五，七，而沒有  $2s^2 2p^3$  以上電子的氮  $F$  祇有一價。此說在化學上最

有興味，且最重要，大有研究的餘地。

即就既成分子的性質而論，量子力學也大有所開拓。舉氫分子爲例，所謂分子運動之中，不只有重心運動，不能不想到且及且相結的線迴轉的事。迴轉本是一週期運動，其能和作用量子有如何關係，可由波動方程式解決，由此可指示迴轉量子數。波動方程式附與信率的波動函數於質點，各質點無論何點都能存在，且認二個可以互相交代。而氫分子 $H_2$ 中二陽核的關係，恰可和求二電子的關係同一處理。其結果得對稱的及非對稱的的解答。而檢查氫的帶景中起因於分子的迴轉的部分知其有對稱的和非對稱的的東西存在。屬於前者的部分稱爲「異氫」(para hydrogen)，屬於後者稱爲正氫(ortho hydrogen)。異氫的迴轉量子數爲零，二，四等偶數；正氫的迴轉量子數爲一，三，五等奇數。即由最小的量子依次比較，則正氫量子數常多而能亦富。又由相對原理推論，質子亦與電子相同，應附與以自旋性，其方向在異的則二個相反，在正的則相同。

函數形式

量子數

自旋

異氫

對稱

0, 2, 4, …

○○

正氫

非對稱

1, 3, 5, ...

QQ

在常溫時異的狀態和正的狀態以三與一的比例而存在，可由景的性質知之。登尼遜 (Denison) 假定這兩種的比例在短時間內不因溫度而變化，計算分子的動能由溫度而變的關係，而算出氣態氫的比熱。原來輕氣的分子熱，如前所述，在低溫大減，其定量的說明甚為困難。如由上述的方法算出，則和實測得一致的結果，而能說明其變化。

最近勞荷斐爾 (Bonhoeffer) 及哈特克 (Harteck) (1) 確證這二種氫的實在，並研究其相互的變化。即將液態的氫於低溫之下使吸着於適當的碳素，則全部成爲異氫。將所成的異氫於常溫放置一週間，則約一半變爲正氫。

異氫和常態的氫——即正氫三異氫一的混合物，蒸氣壓的差表示如下：

絕 對 溫 度	異 氫 蒸 氣 壓	常 態 蒸 氣 壓
二〇・三九	七八七 耗	七八〇 耗
二〇・二六	七六〇 耗	

一三·九五	五七·〇 耗	五三·九 耗
一三·八三	五三·〇 耗 (異氫凝固點)	
		(常態氫的凝固點)

即異氫蒸氣壓對數的傾度較小，蒸氣熱較常態的氫約少一萬分之六十五(0.65%)。

就上舉少數的例而觀，亦足以見新量子論的結果，對於化學直接的部分有重大的開拓，其將來所齎的效果實在不可豫測。數學的的處理，常甚困難，縱是大理論家，也不能將具體的問題，直接由正面解決，極感苦痛。但化學者即使僅能諒解其定性的意義，在現時學界的形勢上，也極必要。

(1) ZS. f. Phys. Chem. B. 4(1929), 113.

一九，八一六，譯於莫千山。

編主五雲王  
庫文有萬

種千一集一第

# 子量與學化

譯文貞鄭 著夫正山片

號一〇五路山寶海上  
五雲王 人 行 發  
路 山 寶 海 上  
館 書 印 務 商 所 刷 印  
埠 各 及 海 上  
館 書 印 務 商 所 行 發

版初月四年十二國民華中  
究必印翻權作著有書此

The Complete Library  
Edited by  
Y. W. WONG

CHEMISTRY AND QUANTUM  
BY M. KATAYAMA  
TRANSLATED BY C. W. CHENG  
PUBLISHED BY Y. W. WONG  
THE COMMERCIAL PRESS, LTD.  
Shanghai, China  
1931  
All Rights Reserved

1  
3

040439



2121.6

1 角 7 册