

## 歷史背景

2018/4/11

研讀科學並不一定要了解其歷史背景，我當年學量化時老師也只是叫我們自己去看一下歷史背景的部分就好。然而，感覺上在學習複雜抽象的方程式的同時認識一下在當時這些實驗與理論發展的背景會增加一些學習的趣味性並且幫助我們了解這些理論或實驗的重要性。因此，這門課中我們將從量子化學發展的歷史背景講起。

十九世紀末時，由於古典力學的發展包括天體力學、電磁學、光學、熱力學、流體力學等已經非常成熟，有些科學家認為世界上所有的基本理論都已被發現，未來的科學研究除了解決一些小問題外只是將測量或計算做到多幾位有效數字罷了。這當然是過分樂觀的想法，畢竟當時科學界連原子結構以及銀河系的範圍都並不清楚。然而，當時誰也沒有想到為了解決這些所謂的小問題在接下來短短的二十多年間發展出了二套革命性的近代物理理論，那就是**相對論**與**量子力學**。這兩個理論徹底的改變了我們對自然界中物質、能量、空間、以及時間的看法。接下來我們將這段歷史過程中與量子化學比較有關的部分作一個簡單的介紹。

### 蒲朗克黑體輻射定率

任何物質都會放出各種頻率輻射線，也就是電磁波。經驗告訴我們當溫度愈高物質所放出的輻射線愈強，同時所放出的主要電磁波也愈偏向短波長的輻射線。所謂黑體 (Blackbody) 是首先由德國物理學家 Kirchhoff 在 1859 年所提出的一種理想的輻射放射物體，它可吸收所有波長的輻射線並在其內部達成完美的熱平衡。此種物體所放出的輻射線種類與強度只與其溫度有關而與所組成的物質種類無關。宇宙中的恆星如太陽的輻射性質也與理想的黑體十分接近。黑體輻射的一個特性是其輻射能量在低頻時很小，但隨著頻率上升而逐漸增加，在通過一個最高點後則會隨著頻率上升而降低。十九世紀末時科學家包括 Wien 及 Rayleigh 等人嘗試以古典物理學推導出這種能量分佈的關係但都未能成功。比如說 Rayleigh 及 Jeans 在 1900 年所得之結果為：

$$R(\nu) = \frac{2\pi kT}{c^2} \nu^2 \quad (1)$$

其中  $R(\nu) d\nu$  代表在  $\nu$  及  $\nu + d\nu$  的頻率範圍內單位時間單位黑體表面積所放出的輻射能量。但這個式子很明顯是錯誤的因為它預測輻射能量會隨著頻率不斷上升，這後來被稱為 Ultraviolet Catastrophe。在這裡值得一提的是從實驗的結果奧地利物理學家 Josef Stefan 在 1879 年指出黑體輻射的總能量與絕對溫度的四次方成正比，這後來被稱為 Stefan-Boltzmann law:

$$R = \sigma T^4 \quad (2)$$

實驗上  $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{-}^\circ\text{K}^4$ ; 而在 1894 年時 Wilhelm Wien 也發現在輻射能量分佈圖中，最強的輻射波長與絕對溫度成反比關係，這後來被稱為 Wien displacement law:

$$\lambda_{\max} T = 2.898 \times 10^{-3} \text{ m}\cdot^\circ\text{K} \quad (3)$$

西元 1900 年十月德國科學家 Max Planck 發現最新的實驗所測量出之  $R(\nu)$  可以用下式準確的描述：

$$R(\nu) = \frac{a \nu^3}{e^{b\nu/T} - 1} \quad (4)$$

其中  $a, b$  為兩個常數，可由實驗數據求出，但並不知道其背後的物理原理。蒲朗克嘗試了許多理論堆導後發現，如果假設黑體內部的帶電粒子振動能量是量子化的而不是如古典力學所描述的具有連續性的話，(4)式可以藉由熱力學理論推導而出。由此，蒲朗克在 1900 年十二月份發表了與實驗結果完全吻合的黑體輻射的能量分佈的推導。在蒲朗克的假設中，帶電粒子振動能量是振動頻率乘以一個常數(蒲朗克常數)的整數倍

$$E_\nu = n h \nu \quad (5)$$

配合上波茲曼能階分佈以及古典波動理論的波動密度分佈，蒲朗克得到與上述經驗式(4) 吻合的結果。

$$R(\nu) = \frac{2\pi h}{c^2} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (6)$$

蒲朗克也藉由實驗所得之  $a, b$  值推導出  $h$  及  $k$  的數值。在此之前波茲曼常數大都只是觀念上的符號並未曾被測量出精確的值。

在許多課本中輻射能量分佈常以黑體內能量密度來表示

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

這兩種表示法式一樣的，因為依據古典粒子動力學

$$R(\nu) = \frac{c}{4} \rho(\nu) \quad (8)$$

我們之前所提的 Stefan-Boltzmann law 及 Wien displacement law 也都可由方程式 (6) 或 (7) 推導出來。

現在一般都將蒲朗克稱為量子物理的始祖而將 1900 年看成是量子力學誕生的年份。然而，當時量子化的概念的接受度並不高，甚至包括蒲朗克自己也認為量子化可能僅是一種數學上處理的技巧罷了。這主要是由於古典力學中能量連續性的觀念早已根生蒂固在當時科學家的心目中。另外，當時科學界認為這頂多也只是在黑體輻射中一個特殊的現象罷了，而當時歐洲大部分的頂尖物理學家比較關注的是放射線與原子結構的理論。

例題一：請證明 (7) 式可寫成

$$\rho(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left( \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right) d\lambda \quad (9)$$

例題二：請由 (5) 式推導出 Wein Displacement law:

$$\lambda_{\max} T = \frac{hc}{4.965k} \quad (10)$$

例題三：請由(4)式推導出 Stefan-Boltzmann law:

$$R = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2} T^4 \quad (11)$$

提示：
$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$$

例題四：請證明在低頻處 (6) 式近似於 (1) 式

### 愛因斯坦對光電效應的解釋

第一位真正認識到能量量子化重要性的人是愛因斯坦 (Albert Einstein)，他在 1905 年時對光電效應提出了一個合理的解釋，這對後來科學界有極為深遠的影響。光電效應是在 1887 年由德國科學家 Heinrich Hertz 所發現。實驗上，若要有光電子產生，照射光的頻率必須要大於一個臨界值  $\nu_0$ ，不同金屬表面有不同的臨界值。若小於這個頻率光線的強度再強也不會有光電子產生。這顯然無法以古典物理中波動能量僅與振幅平方有關的定理來解釋。愛因斯坦認為在光電效應中，我們必須假設光是以一顆顆粒子

(光子) 的型態與金屬表面的電子進行作用，而每一顆光子的能量與其在電磁波型態中振動的頻率成正比，而其比例常數後來被發現與蒲朗克常數相同。

$$E_{\text{photon}} = h \nu \quad (12)$$

當光子的能量超過金屬表面的束縛能  $\Phi$  時才会有光電子產生。

$$h \nu = \Phi + \text{kinetic energy of photoelectron} \quad (13)$$

後來在 1916 年由 R. A. Millikan 精確的實驗也證明了 (12), (13) 式的定量關係。由此看來，不僅帶電粒子的振動能量是量子化的，連輻射線本身所帶的能量也是量子化的！愛因斯坦因為這項貢獻獲得了 1921 年的諾貝爾物理獎，然而有許多科學家認為他更重要的貢獻在於相對論的發明。

### 固體比熱與量子化

西元 1819 年法國物理學家 Dulong 與 Petit 提出所有簡單(單原子)固體的比熱均相等，約為  $25 \text{ J/mol K}$ 。這與後來古典動力學的預測非常吻合，因為如果每一個振動的平均能量為  $kT$  的話那麼一莫耳原子的振動總能量為  $3RT$ ，而比熱為內能對溫度微分，也就是  $3R$ 。1872 年以前幾乎所有的實驗結果都與此定律吻合。但當低溫裝置發明以後，許多科學家發現在低溫下簡單固體的比熱遠較高溫時為低，而當溫度趨近絕對零度時比熱似乎趨近於零。這現象困擾著當時許多知名的物理學家。1907 年愛因斯坦在一篇論文中提出若假設固體中原子的振動能量是量子化的如方程式 (5) 所示，則每一個振動的平均能量為

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (14)$$

由此所推導出之莫耳比熱為

$$C_{v,m} = 3R f^2$$

$$f = \frac{\theta_E}{T} \left( \frac{e^{\theta_E/2T}}{e^{\theta_E/T} - 1} \right) \quad (15)$$

$$\theta_E = \frac{h\nu}{k}$$

其中  $\nu$  為 原子在晶格中之振動頻率。此結果與實驗大致吻合，高溫時比熱趨近於  $3R$ ，而低溫時則趨近於零。由此，愛因斯坦證明，能量的量子化並不只是存在於與輻射線相

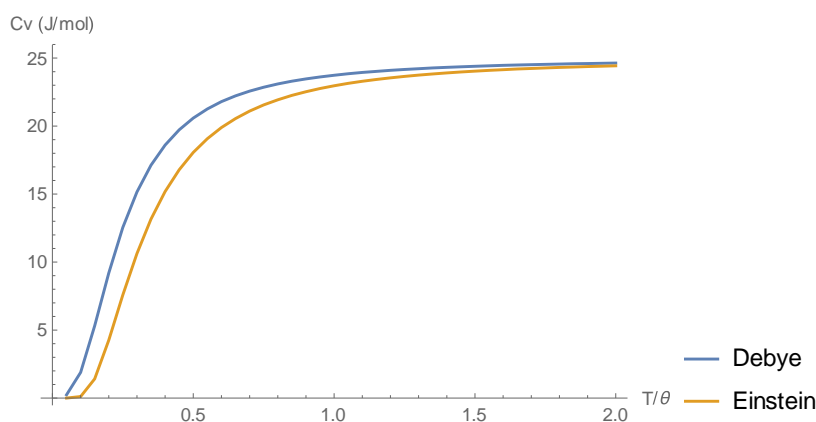
關的現象中，物質世界中粒子的運動能量也是量子化的。由於晶格中原子的振動頻率其實是有一個分佈的範圍 ( $0-\nu_D$ )，Debye 提出了以下的比熱修正公式：

$$C_{Vm}(T) = 3R f_D$$

$$f_D = 3 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (16)$$

$$\theta_D = \frac{h\nu_D}{k}$$

更能符合實驗的結果。



例題四：請由 (5) 式及波茲曼分佈推導出 (14) 式

例題五：請由 (14) 式及定容比熱的定義推導出 (15) 式

例題六：請由 (15) 式證明定容比熱在低溫時趨近於零。

例題七：HCl 的振動頻率為  $2886 \text{ cm}^{-1}$ ，請計算其平均振動能量。

## 波爾氫原子模型

原子的線性光譜暗示著原子所能擁有的能量也是量子化的。1910 年拉塞福 (Rutherford, b. 1871) 由  $\alpha$  粒子撞擊實驗的結果提出了現代的原子模型。在此模型中，原子絕大部分的質量是集中在非常小 ( $< 10^{-13} \text{ m}$ ) 帶正電的原子核中，原子核外圍的廣大空間裏則有帶負電的電子圍繞，維持原子的電中性。但依照古典電磁學理論，帶電粒子作加速度運動時會放出輻射線，使得電子不會有穩定的軌域。1912 年波爾 (Neils Bohr) 來到拉塞福實驗室並開始發展他的原子理論。在波爾的氫原子理論中，電子遵守古典物理定律並以圓周運動圍繞原子核，但與古典力學不同的是波爾假設在電子的運動中角動量是量子化的

$$l = mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad (17)$$

配合牛頓力學中圓週運動公式可推導出軌道半徑也是量子化的

$$r_n = a_0 \frac{n^2}{Z} \quad (18)$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m} \quad (19)$$

由此波爾推導出氫原子的能量為

$$E_n = \frac{-Z^2e^2}{8\pi\epsilon_0a_0} \frac{1}{n^2} \quad (20)$$

其中  $Z$  為原子核中的質子數， $a_0$  稱為波爾半徑，其值為 0.5292 埃。電子只能在這些軌道中運動，而若氫原子從高能階降到低能階時能量可藉由一個光子放出，則波爾的理論可以完全解釋氫原子光譜譜線的位置以及雷德堡 (Rydberg) 公式

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (21)$$

由方程式 (11), (17), (19) 可以推導出

$$R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2h^3c} \quad (22)$$

此與實驗值  $109678 \text{ cm}^{-1}$  完全吻合。雖然波爾的模型能成功的解釋氫原子光譜，但卻無法進一步推廣到多電子原子上，而且也不能解釋光譜的強度與在電磁場中譜線分裂的現象。畢竟，這只是由古典力學硬加入量子假設的理論。現代的量子理論要等到大約十年以後由新一代的物理學家共同發展出來。

例題五：請由 (17) 式及牛頓力學推導出 (18)–(20) 式。

例題六：請由 (22) 式推導出拉曼 (Lyman) 及帕爾瑪 (Palmer) 系列譜線之波長。

胡維平

國立中正大學

化學暨生物化學系

© Copyright 2018