



国家精品课程配套教材

结构化学

景欢旺 编著



科学出版社

国家精品课程配套教材

结构化学

景欢旺 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书由兰州大学教材建设基金资助,是国家精品课程配套教材之一。全书分为七章,涵盖结构化学基本内容,介绍量子力学和波粒二象性概念;求解薛定谔方程得到原子轨道和能量;求解氢分子离子推出分子轨道理论,并用其处理不同类型分子的结构问题;介绍分子对称性及其判断方法和应用;讲解各类分子光谱及其磁光谱的产生和分析原理;讲解晶体的结构特性及其键型变异规律,晶体的 X 射线衍射和应用等。

本书讲解深入浅出,数理模型清晰,强调对概念的理解,有一定特色,可供高等学校化学、材料化学、应用化学等专业使用,其他相关专业也可参考。

图书在版编目(CIP)数据

结构化学/景欢旺编著. —北京:科学出版社,2014.6

国家精品课程配套教材

ISBN 978-7-03-040728-3

I. ①结… II. ①景… III. ①结构化学—高等学校—教材 IV. ①O641

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第109253号

责任编辑:张景霞 / 责任校对:邹慧卿

责任印制:阎磊 / 封面设计:迷底书装

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印装有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年6月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2014年6月第一次印刷 印张:15 1/4

字数:375 000

定价:46.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

为中华之崛起而读书。

——周恩来

前 言

本书根据作者在兰州大学教授结构化学时所用讲义及教学体会编写而成。

结构化学是研究原子、分子及晶体的微观能级和立体结构及其结构与宏观性能关系的科学。结构化学的理论基础是量子力学。

结构化学发端于20世纪50年代末,当时量子力学刚刚诞生30余年。徐光宪院士编著的《物质结构》第一版于1959年出版发行。这本优秀的经典教材是结构化学课程的基础。结构化学是将物质结构与结晶化学合并的新课程,在20世纪80年代形成。结构化学的基本概念(除结晶化学外)在国外是纳入物理化学和量子化学课程中进行教授的。结构化学课程的基本内容包含四部分:量子力学基础、原子结构、分子结构和晶体结构。

结构化学不仅是大学化学一门重要的基础课,而且是一门提高课。它包含两个核心内容:一是描述单个电子运动规律的波函数,即原子轨道和分子轨道,它们所描述的正是微观粒子的运动规律;二是分子和晶体中原子的空间排布。轨道能级的高低是由量子力学原理经数学运算严格解出的,它的真实存在被相应的光谱实验所证实。同时轨道能级的概念也是各类光谱实验的理论基础。原子轨道相互作用组成分子轨道,决定了分子的能级结构,也给出其空间结构。人们对化学反应原理和化学键本质的理解正是从轨道相互作用开始的。

结构化学有两大教学目的:一是培养学生思考问题的方法——从微观的角度理解和认识分子与物质的化学性质和化学反应原理;二是启迪学生提高发现和解决问题的能力,并为进一步学习量子化学打下良好的基础。为达此目的,本书将介绍量子力学中的微扰法,并用来处理原子光谱和分子光谱。

作者有幸师从国家级教学名师钱伯初教授学习量子力学;师从潘毓刚和彭周人教授学习量子化学;跟随李笃和李炳瑞教授,长期从事结构化学教学工作;从他们身上,不仅学到了科学知识,而且学到了好的教学方法。希望本书能够传承老师们的思想精华。

景欢旺

目 录

前言

第 1 章 量子力学基础	(1)
1.1 经典物理的局限及对策	(1)
1.1.1 黑体辐射与量子概念	(1)
1.1.2 光电效应与光的波粒二象性	(2)
1.1.3 氢原子光谱与玻尔模型	(3)
1.1.4 实物微粒的波粒二象性	(5)
1.1.5 测不准关系	(7)
1.2 量子力学基本假设	(8)
1.2.1 假设一 状态与波函数	(8)
1.2.2 假设二 力学量与算符	(9)
1.2.3 假设三 薛定谔方程	(11)
1.2.4 假设四 态叠加原理	(12)
1.2.5 假设五 泡利原理	(13)
1.3 箱中粒子的薛定谔方程	(13)
1.3.1 一维势箱与零点能	(13)
1.3.2 三维势箱与简并态	(15)
习题	(17)
第 2 章 原子结构	(19)
2.1 单电子体系的薛定谔方程	(19)
2.1.1 玻恩-奥本海默近似	(19)
2.1.2 坐标变换与变量分离	(20)
2.1.3 Φ 方程的解	(22)
2.1.4 Θ 方程的解	(24)
2.1.5 R 方程的解	(26)
2.1.6 本征态和波函数	(29)
2.1.7 Y 方程的解与电子的角动量	(31)
2.1.8 原子轨道的图像	(36)
2.1.9 电子云与径向分布函数	(36)
2.2 多电子原子的薛定谔方程	(39)
2.2.1 单电子近似	(40)
2.2.2 中心力场模型	(40)

2.2.3	屏蔽模型	(40)
2.2.4	哈特里-福克自洽场方法	(41)
2.2.5	维里定理	(41)
2.3	电子自旋	(42)
2.3.1	自旋波函数、空间波函数和全波函数	(42)
2.3.2	全同粒子和斯莱特行列式	(42)
2.3.3	电子自旋与物质的磁性	(43)
2.4	原子光谱与原子光谱项	(45)
2.4.1	原子光谱精细结构	(45)
2.4.2	微扰法与相对论效应	(46)
2.4.3	原子中电子的组态和状态	(49)
2.4.4	原子光谱项与能级	(49)
2.4.5	单电子原子光谱项	(49)
2.4.6	多电子原子光谱项	(51)
2.4.7	塞曼效应	(54)
2.5	X射线光电子能谱	(57)
2.5.1	X射线的产生	(57)
2.5.2	X射线光电子能谱	(57)
2.5.3	俄歇电子能谱	(59)
2.6	元素的周期性与原子的电负性	(60)
2.6.1	元素周期表	(60)
2.6.2	原子轨道能级	(60)
2.6.3	原子的电负性	(61)
2.6.4	电负性的光谱定义	(61)
	习题	(61)
第3章	分子结构	(63)
3.1	H_2^+ 的薛定谔方程及其解	(63)
3.1.1	H_2^+ 的薛定谔方程	(63)
3.1.2	变分原理与线性变分法	(64)
3.1.3	线性变分法求解 H_2^+ 的薛定谔方程	(65)
3.1.4	成键、反键轨道与共价键的本质	(68)
3.1.5	H_2 的薛定谔方程及其解	(69)
3.2	分子轨道理论	(71)
3.2.1	分子中的单电子波函数	(71)
3.2.2	原子轨道线性组合为分子轨道 MO-LCAO	(72)
3.2.3	成键三原则	(72)
3.2.4	分子轨道理论与价键理论比较	(74)
3.3	双原子分子结构	(76)

3.3.1 同核双原子分子	(77)
3.3.2 异核双原子分子	(80)
3.4 饱和分子结构	(83)
3.4.1 杂化轨道理论	(83)
3.4.2 离域分子轨道与离域键	(95)
3.4.3 定域分子轨道与定域键	(98)
3.4.4 定域和离域分子轨道的关系	(99)
3.5 共轭分子结构	(100)
3.5.1 丁二烯的 π 电子薛定谔方程	(100)
3.5.2 休克尔分子轨道法求解	(101)
3.5.3 电荷密度、键级、自由价和分子图	(105)
3.5.4 其他离域 π 键	(106)
3.5.5 共轭分子与光催化	(107)
3.6 缺电子分子的结构	(110)
3.6.1 三中心两电子键与硼烷分子结构	(110)
3.6.2 其他缺电子分子	(112)
3.6.3 缺电子化合物与路易斯酸	(114)
3.7 配位化合物结构	(115)
3.7.1 定域分子轨道方法	(115)
3.7.2 分子轨道方法	(117)
3.7.3 配位场方法	(120)
习题	(122)
第4章 分子的对称性	(124)
4.1 对称图形、对称操作与对称元素	(125)
4.1.1 旋转与旋转轴	(125)
4.1.2 反映与对称面	(125)
4.1.3 反演与对称中心	(126)
4.1.4 旋转反演与反轴	(126)
4.1.5 旋转反映与映轴	(126)
4.1.6 对称元素组合规则	(128)
4.2 分子点群	(128)
4.2.1 群论的概念	(128)
4.2.2 对称操作的矩阵表示	(129)
4.2.3 分子点群的分类	(130)
4.2.4 分子所属点群的判断	(135)
4.2.5 群的表示	(135)
4.3 分子对称性和性质的关系	(140)
4.3.1 分子对称性和偶极性	(140)

4.3.2 分子对称性和旋光性	(141)
4.4 分子轨道对称性与反应机理	(142)
4.4.1 前线分子轨道理论	(142)
4.4.2 分子轨道对称守恒原理	(144)
习题	(147)
第5章 分子结构分析原理	(148)
5.1 分子中的量子化能级	(148)
5.2 分子光谱	(149)
5.2.1 转动光谱	(149)
5.2.2 振动光谱	(152)
5.2.3 振动-转动光谱	(156)
5.2.4 红外光谱	(156)
5.2.5 拉曼光谱	(158)
5.2.6 紫外-可见吸收光谱	(160)
5.2.7 荧光和磷光发射光谱	(161)
5.2.8 紫外光电子能谱	(162)
5.3 核磁共振谱	(166)
5.3.1 原子核自旋	(166)
5.3.2 核磁塞曼效应	(167)
5.3.3 核磁共振谱	(168)
5.4 电子顺磁共振谱	(171)
5.4.1 电子顺磁塞曼效应	(171)
5.4.2 电子顺磁共振谱的精细结构	(171)
5.4.3 电子顺磁共振谱的超精细结构	(171)
习题	(173)
第6章 晶体结构	(175)
6.1 晶体的结构特征与性质	(175)
6.2 晶体与点阵	(176)
6.2.1 点阵的概念	(176)
6.2.2 平移群	(178)
6.2.3 晶胞与分数坐标	(179)
6.2.4 晶面与晶面指标	(179)
6.3 晶体的对称性	(181)
6.3.1 宏观对称性	(181)
6.3.2 微观对称性	(181)
6.4 晶体的分类	(182)
6.4.1 化学键分类	(182)
6.4.2 晶胞参数分类	(183)

6.4.3 点阵格子分类	(184)
6.4.4 点群分类	(186)
6.4.5 空间群分类	(187)
6.5 金属晶体和能带理论	(189)
6.5.1 等径圆球密堆积模型	(189)
6.5.2 堆积型式与原子半径	(190)
6.5.3 合金结构	(192)
6.5.4 自由电子模型	(195)
6.5.5 能带理论	(196)
6.6 离子晶体	(196)
6.6.1 不等径圆球堆积与离子半径	(197)
6.6.2 典型离子晶体结构	(198)
6.7 共价晶体	(203)
6.7.1 金刚石晶体结构	(203)
6.7.2 氧化锆晶体结构	(203)
6.7.3 硫化锌晶体结构	(203)
6.7.4 氧化硅、硅酸盐及分子筛晶体结构	(204)
6.8 分子晶体	(206)
6.8.1 单原子分子晶体结构	(206)
6.8.2 干冰晶体结构	(207)
6.8.3 C_{60} 晶体结构	(207)
6.9 混合键型晶体	(207)
6.9.1 石墨晶体结构	(207)
6.9.2 CdI_2 晶体结构	(208)
6.10 戈尔德施米特结晶化学定律	(209)
6.10.1 范德华力与原子的范德华半径	(209)
6.10.2 离子键与晶格能	(211)
6.10.3 玻恩-哈伯循环	(212)
6.10.4 离子的极化性能与键型变异规律	(212)
6.10.5 戈尔德施米特结晶化学规律	(213)
习题	(213)
第7章 晶体结构分析原理	(215)
7.1 X射线在晶体中的衍射	(215)
7.1.1 劳厄方程	(215)
7.1.2 布拉格方程	(216)
7.2 衍射强度与系统消光	(217)
7.2.1 晶体的衍射强度	(217)
7.2.2 点阵的系统消光	(218)

7.3 照相法	(220)
7.3.1 劳厄照相法	(220)
7.3.2 旋转照相法	(220)
7.3.3 粉末照相法	(221)
7.4 衍射仪法	(222)
7.4.1 粉末衍射仪法	(222)
7.4.2 单晶衍射仪法	(223)
7.5 物相分析方法	(224)
习题	(227)
参考文献	(228)
附录	(229)
附录 1 物理常数表(2010 年)	(229)
附录 2 元素周期表	(230)
后记	(231)

当你工作和学习在实验室和图书馆的宁静中时,首先问自己:我为自己的学习做了什么?当你学有所成时,再问自己:我为祖国做了什么?有一天,你会因自己为人类的进步作出的些许贡献而感到自豪和幸福。

——巴斯德(L. Pasteur)

第 1 章 量子力学基础

(Principles of Quantum Mechanics)

1.1 经典物理的局限及对策

(The limitation of classical physics and solutions)

上溯到 19 世纪末,物理学已经发展到比较完美的阶段:描述物体运动规律的牛顿力学;描述光运动规律的电磁波理论;描述热-功转换规律的热力学及热力学统计物理等。人们可以运用这些理论,对常见的物理现象给予圆满的解释和预测。这些物理理论的共同特点是连续性概念:物体携带的能量是连续的,大小从零到无穷大;运动轨迹是连续的,子弹的弹道是连续的和位置可预测的;星球的运动轨迹也是连续的和可预测的;光波的运动也是连续的;热量传递和热-功转换也是连续的;等等。但是,仍然有四个物理现象不能解释:黑体辐射、光电效应、氢原子光谱和高速运动的物体不服从牛顿定律。

1.1.1 黑体辐射与量子概念(Blackbody radiation and quantum concept)

黑体是可以吸收任意波长光波的物体,即吸收波的波长是连续的。一个简单的黑体可以用金属块来代替。实验表明,黑体受热时释放电磁波的频率有极值,有起始和终止,是不连续的(图 1-1)。这与经典物理的连续性概念相悖。

为了解释这一物理现象,许多物理学家对其进行了深入研究,他们尝试用经典物理的各种理论对黑体辐射进行解释,但均以失败告终。1900 年,年轻的德国物理学家普朗克(M. Planck)首次提出黑体辐射电磁波的能量是不连续的,分立的。它们是由于黑体内原子做简谐振动而将振动的势能以 $E = nh\nu$ ($n=1,2,3,\dots$) 的光波能量

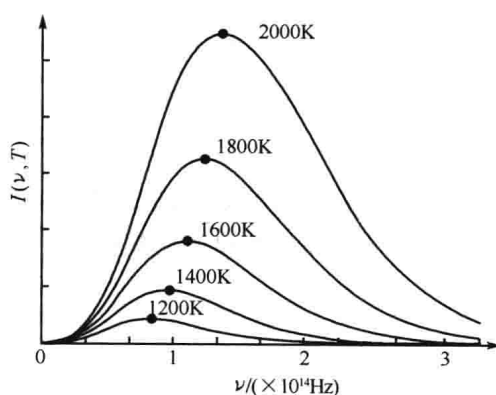


图 1-1 黑体辐射示意图

形式放出[Annalen der Physik,1900,1(4):719-737;Annalen der Physik,1901,(4):553]。由统计物理学知识可以得到振子的平均能量为 $\bar{\epsilon}(\nu, T) = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$;那么,黑体辐射中单位频率的体积能量密度分布为

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)} d\nu \quad \text{J}/(\text{m}^3 \cdot \text{Hz}) \quad (1.1)$$

或写成黑体辐射单位面积的辐射强度为

$$I(\nu, T) = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2 (e^{h\nu/kT} - 1)} \quad \text{J}/\text{m}^2 \quad (1.2)$$

这一公式与实验结果高度一致,说明黑体吸收和辐射时能量是不连续的,是量子化的;而不是像经典物理学中具有连续性的特征。公式中的常量 h 称为普朗克常量,大小为

$$h = 6.626\ 196 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$$

普朗克因首次提出能量量子化(energy quantization)的概念,突破了经典物理的概念,解放了物理学家的思维定式,为即将到来的量子风暴打下了坚实的基础,从而荣获了1918年诺贝尔物理学奖。

1.1.2 光电效应与光的波粒二象性(Photoelectric effect and wave-particle duality of light)

实验表明,对于某种金属只有当照射光的频率大于等于某一值(称为临阈频率 ν_0)时,才能产生光电流;频率小于阈值时,无论光强多大均不能产生光电流。光生电子的动能 T 与照射光的频率成正比。图1-2是测试光电效应的电路示意图,所加电压为反向电压,即阻止光电流产生的电压,又称遏止电压 U ;

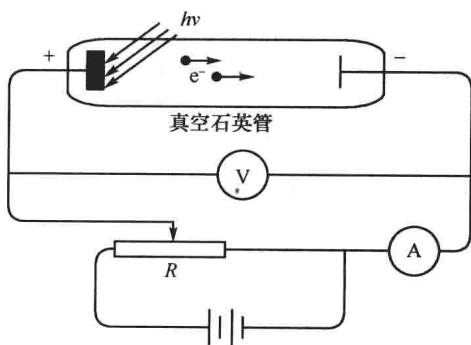


图1-2 测试光电效应的电路示意图

显然,当 $\nu = \nu_0$ 时, $U = 0$, $eU = \frac{1}{2} m v^2$ 。这一现象

不能用经典物理学关于光的电磁波理论进行解释,因为经典光波的能量正比于光的强度即振幅,而与光的频率无关。

为了解释这一实验现象,1905年爱因斯坦(A. Einstein)发展了普朗克的量子概念,他认为光是一种粒子即光子,它具有能量、质量和动量等粒子特性:

$$E = h\nu \quad (1.3)$$

由于光的静止质量为零,而运动物体的质速关系式(同年,爱因斯坦为解释高速运动的物体不服从牛顿力学规律而在其狭义相对论中提出)

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (1.4)$$

不能应用到光子,但是可以用他在狭义相对论中提出的质能关系式 $E = mc^2$,则有光子的质量为

$$m = E/c^2 = h\nu/c^2 = h/(\lambda c) = h/(\lambda^2 \nu) \quad (1.5)$$

光子的动量为

$$p = mv = mc = \frac{E}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1.6)$$

那么,光的强度就是单位体积内光子的个数,即光密度。

众所周知,光的电磁波理论可以完美地解释光的传播、衍射和干涉等性质。因此,光本身就on应该具有波动性和粒子性的属性,称为光的波粒二象性。连接这两种属性之间的纽带就是普朗克常量 h 。这可以非常清晰地从式(1.3)、式(1.5)和式(1.6)中看到:左边是粒子特性(E, m, p),右边是波动特性(λ, ν)。

用爱因斯坦的光子假说可以完美地解释光电效应:当光线照射到金属板上时,一个电子吸收一个光子,能量增加 $h\nu$ 。而电子在金属中受到金属原子的束缚,即电子有逸出功 ϕ 。显然,只有当电子增加的能量大于等于其逸出功时,才能逃离金属本体而成为自由电子;光子的频率越高,能量越大,激发出自由电子的能量(动能)就越大,即

$$T = \frac{1}{2} m_e v^2 = eU = h\nu - \phi \quad (1.7)$$

运用式(1.7),将光生电子的动能对光的频率作图(图1-3)得一条直线。可知,其斜率即为普朗克常量 h ,在 x 轴上的截距为临阈频率 ν_0 ,在 y 轴上的截距为相应金属的逸出功 ϕ 。

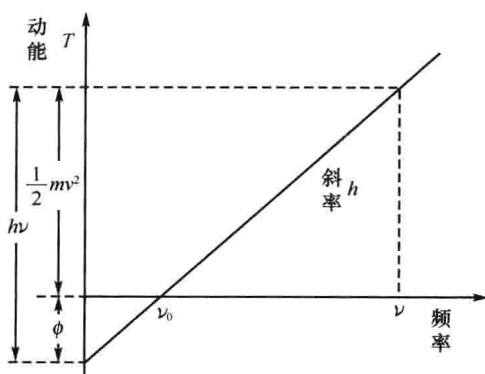


图 1-3 光电效应的爱因斯坦解释

爱因斯坦也因为他的光子理论而荣获 1921 年诺贝尔物理学奖。

1.1.3 氢原子光谱与玻尔模型 (Atomic spectra and Bohr model of hydrogen)

早在 1885 年,巴尔默(J. J. Balmer)根据科学家已经发现的可见光区 14 条氢光谱线(由氢灯作光源,棱镜分光观察得到)总结出了一个经验公式:

$$\bar{\nu} \equiv \frac{1}{\lambda} = \frac{4}{B} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (1.8)$$

式中, $B = 364.56 \text{ nm} = 3.6456 \times 10^{-7} \text{ m}$, 是经验常数。

四年后,1889 年里德伯(J. R. Rydberg)提出了一个更普遍的描述氢光谱线的公式:

$$\bar{\nu} \equiv \frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = T(n) - T(n') \quad n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots; n' > n \quad (1.9)$$

式中,里德伯常量 R_{H} 当时为 $1.09677 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$; $T = \frac{R_{\text{H}}}{n^2}$ 为谱项。

可见,人们从氢原子的光谱,已经认识到光谱的分立特性是由其内在的、客观存在的分立谱项决定的。但是,为什么呢?

为了解释此公式的来源及其正确性,玻尔(N. Bohr)于 1913 年修正了卢瑟福(E. Rutherford)关于原子结构的假说,提出了关于原子结构的玻尔模型。

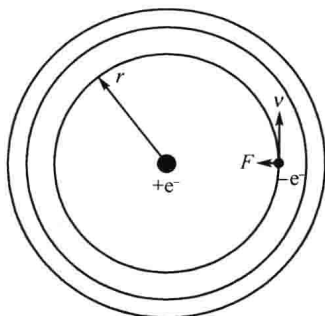


图 1-4 氢原子的玻尔模型

(1) 定态条件:电子围绕原子核做匀速圆周运动(轨道),并规定电子只能处在分立的轨道上,且不会辐射电磁波(图 1-4)。此时,按照经典力学可以写出电子做圆周运动的向心力(类似于绳子的张力)为 $F = m_e \frac{v^2}{r}$,这个力显然是由正、负电荷之间的库仑吸引力提供,即

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \quad (1.10)$$

则电子的总能量为

$$E = T + V = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.11)$$

(2) 频率条件:当电子从一个轨道跃迁到另一个轨道时,将吸收(或放出)能量为 $h\nu$ 的电磁波(爱因斯坦的光子, Einstein's photon)

$$h\nu = E_{n'} - E_n \quad (1.12)$$

改写为波数的形式

$$hc\bar{\nu} = E_{n'} - E_n \quad \bar{\nu} = \frac{E_{n'}}{hc} - \frac{E_n}{hc}$$

与式(1.9)比较得 $\frac{E_n}{hc} = -\frac{R_H}{n^2}$, 即

$$E_n = -\frac{R_H hc}{n^2} = -\frac{R_y}{n^2} \quad (1.13)$$

$R_y \equiv R_H hc$ 称为里德伯能量(Rydberg unit of energy)。

(3) 角动量子化条件:电子绕轨道运动的角动量(angular momentum) M 是

$$M = mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad \hbar \equiv \frac{h}{2\pi} \quad (1.14)$$

将式(1.14)代入式(1.10)

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e^2 v^2 r^2}{m_e r^3} = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e r^3}$$

得

$$r = 4\pi\epsilon_0 \frac{n^2 \hbar^2}{m_e e^2} \quad (1.15)$$

当 $n=1$ 时, $r = 0.529 \text{ \AA} = 0.0529 \text{ nm} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$, 这个值就是氢原子基态的轨道运动半径,通常称为玻尔半径,用 a_0 表示。

将式(1.15)代入式(1.11)得

$$E = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 n^2 \hbar^2} = -\frac{m_e c^2}{2n^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \right)^2 = -\frac{m_e c^2 \alpha^2}{2n^2} = -\frac{R_y}{n^2} \quad (1.16)$$

式中, $\alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$, 称为精细结构常数[由索墨菲(A. Sommerfeld)提出], 与式(1.13)比较可得

$$R_H = \frac{R_y}{hc} = \frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 hc} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 1.097\,37 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

由此,玻尔精确地得到了氢原子能量的普遍表达式,也揭开了里德伯常量之谜。氢原子的能级图、发射光谱图、各谱系与能级及谱项的关系如图 1-5 所示。

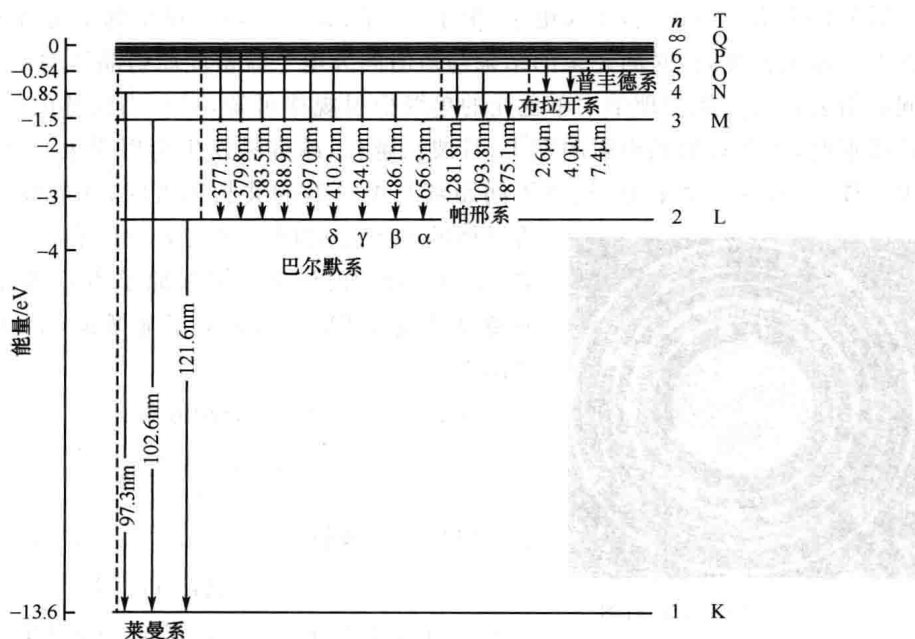


图 1-5 氢原子的能级图与发射光谱

玻尔的贡献是将卢瑟福原子结构即原子核加外围的无序电子分布修正为核加轨道运动的电子及将能量的量子化推广到角动量的量子化,从而得到了氢原子能量的普遍表达式,并成功解释了里德伯常量的物理意义。缺点是不能解释其他原子的光谱,也不能解释氢原子光谱的精细结构等。尽管有人对玻尔的原子结构模型进行了修正,如让电子在椭圆中运动(索墨菲模型)等,也未能解决问题。尽管如此,由于玻尔的贡献,人们对原子结构的认识更加清晰,所以他荣获了 1922 年诺贝尔物理学奖。

1.1.4 实物微粒的波粒二象性 (Wave-particle duality of matter)

1924 年,年轻的法国学者德布罗意(L. V. de Broglie)敏锐地意识到当时物理学家对于物质本性的认识正在发生大的变化,并大胆地将爱因斯坦的光子假说全盘照搬到实物微粒(如电子)中。他指出:波粒二象性不仅对光成立,对静止质量不为零的粒子也适用 [Recherches sur la théorie des quanta (Researches on the quantum theory). Thesis (Paris), 1924; Ann. de Physique, 1925, 3(10): 22], 只是质量越大,波动性越小。它们的频率和波长分别为

$$\nu = \frac{E}{h} \quad (1.17)$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.18)$$

德布罗意的这一大胆假设 (de Broglie hypothesis) 分析了以往光的电磁理论只考虑光的波动性, 忽视了光的粒子性, 而对于实物粒子则相反, 只考虑粒子性, 而忽视了它的波动性。一经提出, 立即引起了科学家的注意。1927 年, 戴维逊 (C. J. Davisson) 和革末 (L. H. Germer) 在贝尔电话实验室中对金属镍做照射实验, 证实了德布罗意的假设成立。以后的许多实验也证实, 不仅电子, 中子、质子、分子等均可观察到衍射现象。并且, 当降低电子流的密度, 长时间记录的结果与短时间大电子流密度照射晶体的结果一致, 得到相同的衍射花纹。从物理学中单色光的单缝衍射规律可知, 只有当狭缝的宽度与光波的波长接近时, 才能观察到衍射的发生; 且波长越长, 越容易发生衍射现象。那么电子的衍射也一样, 只有在晶体的原子、离子间距离与电子波的波长相近时, 才能发生衍射。图 1-6

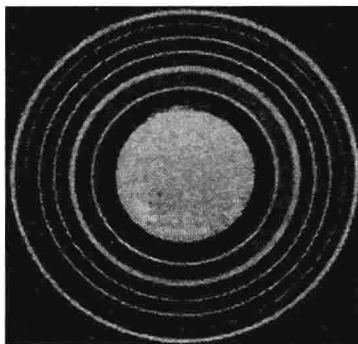


图 1-6 晶体的电子衍射图

为晶体的电子衍射图。这也为现代利用电子波较短的优势, 发明和运用的许多技术如原子力显微镜 (AFM)、扫描隧道显微镜 (STM)、透射电子显微镜 (TEM) 等打下了坚实的理论基础。

注意到真空中光的波动方程:

$$\nabla^2 \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi = 0 \quad (1.19)$$

它的单色平面波特解是 $\psi = A e^{i(kr - \omega t)}$; 一维空间:

$$\psi = A e^{2\pi i \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right)} \quad (1.20)$$

将式 (1.17) 和式 (1.18) 代入式 (1.20) 得光子的波函数为

$$\psi = A e^{2\pi i \left(\frac{p}{h} x - \frac{E}{h} t \right)} = A e^{i(x p_x - E t)} \quad (1.21)$$

按照德布罗意关系, 这个波函数对于实物微粒同样适用。但是如何理解它的物理意义呢? 物理学家玻恩 (M. Born) 于 1926 年提出了实物微粒波是一种概率波的概念, 称为玻恩的统计解释 (Born interpretation): 波函数模的平方代表微粒在空间某一处出现的概率密度 (probability density), $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ 。

由式 (1.21) 可得到 $\psi^* \psi = A^2$, 因为 A 代表波的强度, 那么 A^2 代表概率波在某处的概率密度也就容易理解了。

在全空间找到一个微粒的概率为 100%。那么波函数模的平方在全空间的积分应为一个常数 K : $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 d\tau = K$; 微粒在小空间 $d\tau$ 内出现的概率为

$$\frac{|\psi|^2 d\tau}{\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 d\tau} \quad (1.22)$$

在此意义上, 若有一个微粒的波函数 ψ_1 , 那么给它乘上一个常数 c , 有 $\psi_1 = c\psi_1$, 因为它们代入式 (1.22), 得到相同的结果, 所以, 对描述微观粒子运动的波函数, 总可以给它乘上合适的常数, 使得 $K = 1$, 简写为

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1 \quad (1.23)$$

满足式 (1.23) 的波函数称为归一化的波函数。

实物微粒具有明确的波粒二象性, 这在物理学以及人类认识未知世界的历史上都是

一个重大的思想突破,也是人类哲学思想的光辉闪耀。因此,路易·德·布洛伊公爵(德布罗意)获得1929年诺贝尔物理学奖。戴维逊获得1937年诺贝尔物理学奖。玻恩获得1954年诺贝尔物理学奖。

1.1.5 测不准关系(The uncertainty relationship)

1927年,海森伯(W. K. Heisenberg, German theoretical physicist)提出具有波粒二象性的微粒具有测不准关系,即坐标和动量的涨落(误差)的乘积大于等于 $h/4\pi$:

$$\Delta q \times \Delta p \geq h/2 \quad (1.24)$$

从图1-7单缝衍射图中可以大概推出 $\Delta x \times \Delta p_x \geq h$:电子沿 y 方向前进,发生衍射时 x 方向在狭缝的不确定度为

$$\Delta x = d = 2OA$$

电子从 O 点出发和从 A 点出发到达第一个波谷 P 点的波程差为

$$OC = \frac{\lambda}{2} = OA \sin\theta$$

动量的不确定度为

$$\Delta p_x = p \sin\theta$$

所以

$$\Delta x \times \Delta p_x = \frac{\lambda}{\sin\theta} \times p \sin\theta = h$$

再考虑到第二个波谷 Q 点的情况,故有 $\Delta x \times \Delta p_x \geq h$ 。

微观粒子在客观上不能同时具有确定的坐标和动量,粒子坐标测量得越准确,其动量越不准确;反之,动量越准确,坐标就越不准确,就是没有确定的运动轨道。坐标和动量的涨落是由微观粒子的波动性引起的。不确定关系反映了微观粒子运动的基本规律,是微观粒子波粒二象性的必然结果。不确定关系也同时存在于能量和时间之间: $\Delta E \times \Delta t \geq h/2$ 。

运用测不准关系,可以判断研究的对象是适用经典力学或适用量子力学描述:当误差可以忽略不计时,用经典力学处理;当误差不能忽略时,用量子力学处理。所以,测不准关系又称为经典力学和量子力学的分水岭。

例如,质量为5g的钢珠从10 000m高空的飞机上落下,接近地面时的速度约800m/s。这是一个典型的宏观物体运动。由不确定关系给出的误差相比钢珠的运动轨迹可以忽略不计,它有固定的轨道。

计算如下:若速度可以精确测量到0.001m/s,位置即坐标可以精确测量到0.001m,那么由式(1.24)规定的位置的不确定度为 $\Delta x = h/(m\Delta v) = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} / (0.005 \text{ kg} \times 0.001 \text{ m/s}) = 1.32 \times 10^{-28} \text{ m}$ 。这一涨落太小,不影响测量钢珠的位置,可以忽略不计,所以完全符合经典力学规律。可以同时确定它的坐标位置和动量的大小。

有人会将上述体系中坐标和动量的误差相乘得到 5×10^{-9} ,说这也符合测不准关系,为什么不用量子力学处理?原因是,作为一个独立的原理,它对于宏观和微观体系当然都

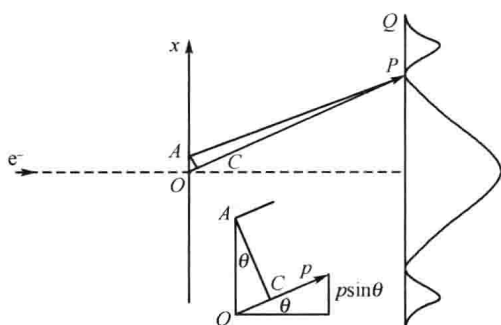


图1-7 单缝衍射图推证测不准关系