



中央民族大学青年学者文库
China Minzu University Young Scholars' Series

◎ 朱 民 / 著

折射率与电子波 函数的关系及 折射率计算

Relationship between
Refractive Index and Electron
Wave Function and Calculation
of Refractive Index

中央民族大学出版社
China Minzu University Press



中央民族大学青年学者文库
China Minzu University Young Scholars' Series

◎ 朱 民 / 著

折射率与电子波 函数的关系及 折射率计算

Relationship between
Refractive Index and Electron
Wave Function and Calculation
of Refractive Index

中央民族大学出版社
China Minzu University Press

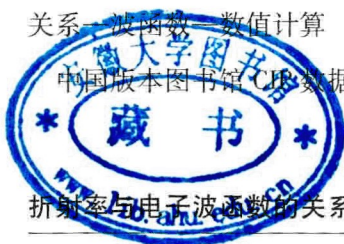
图书在版编目 (CIP) 数据

折射率与电子波函数的关系及折射率计算/朱民著. —
北京: 中央民族大学出版社, 2014. 3

ISBN 978 - 7 - 5660 - 0589 - 2

I. ①折… II. ①朱… III. ①光折射—折射率—
关系—波函数—数值计算 IV. ①O435.1 ②O0413.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 285834 号



折射率与电子波函数的关系及折射率计算

著 者 朱 民

责任编辑 李 飞

特约编辑 徐团伟

封面设计 布拉格

出 版 者 中央民族大学出版社

北京市海淀区中关村南大街 27 号 邮编: 100081

电话: 68472815 (发行部) 传真: 68932751 (发行部)

68932218 (总编室) 68932447 (办公室)

发 行 者 全国各地新华书店

印 刷 厂 北京宏伟双华印刷有限公司

开 本 880 × 1230 (毫米) 1/32 印张: 7.875

字 数 200 千字

版 次 2014 年 3 月第 1 版 2014 年 3 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5660 - 0589 - 2

定 价 28.00 元

版权所有 翻印必究

总 序

中央民族大学是我们党为解决民族问题、培养少数民族干部和高级专门人才而创办的高等学府。建校六十多年来，中央民族大学认真贯彻党的教育方针和民族政策，坚持社会主义办学方向，坚持为少数民族和民族地区发展服务的办学宗旨，培养了成千上万的优秀人才，取得了许多具有开创性意义的科研成果，创建和发展了一批民族类的重点学科，走出了一条民族高等教育又好又快发展的成功之路。

今天，荟萃了56个民族英才的中央民族大学，学科门类齐全、民族学科特色突出，跻身于国家“211工程”和“985工程”重点建设大学的行列。中央民族大学已经成为我国民族工作的人才摇篮，民族问题研究的学术重镇，民族理论政策的创新基地，民族文化保护和传承的重要阵地。

教师是学校的核心和灵魂。办好中央民族大学，关键是要有一支高素质的教师队伍。为建设一支能够为实现几代民大人孜孜以求的建成国际知名的、高水平的研究型大学提供坚实支撑的教师队伍，2012年4月，学校做出决定，从“985工程”队伍建设专项经费中拨出专款，设立“中央民族大学青年学者文库”基金，持续、择优支持新近来校工作的博士、博士后出站人员以及新近取得博士学位或博士后出站资格的在职教职工出版高水平的博士学位论文和博士后出站报告。希望通过实施这一学术成果出版支持计划，不断打造学术精品，促进学术探究，助推中央民

族大学年轻教师成长，形成长江后浪推前浪、一代更比一代强的教师队伍蓬勃壮大的良好局面。

青年教师正值学术的少年期。诚如梁启超先生脍炙人口的名言所祈愿：少年智则国智，少年富则国富，少年强则国强，少年独立则国独立，少年自由则国自由，少年进步则国进步，少年胜于欧洲，则国胜于欧洲，少年雄于地球，则国雄于地球。希望在各方面的共同努力下，在广大青年教师的积极参与下，《中央民族大学青年学者文库》能够展示出我校年青教师的学术实力，坚定青年教师的学术自信，激发青年教师的学术热忱，激励广大青年教师向更高远的学术目标攀登。唯有青年教师自强不息，中央民族大学的事业才能蒸蒸日上！

中央民族大学青年教师学术著作出版

编审委员会

2013年6月19日

前 言

光的折射是一种电磁波与物质的相互作用，是重要的科技研究领域。折射现象在光学成像技术、光纤通讯技术、光谱分析技术和化学结构分析等方面有许多重要的应用。与折射率有关的负折射率介质、纤维光学、极慢光速和梯度折射率光学等均是近年来电磁波、光电子学和材料学等研究领域的热点问题，有重大的应用价值。现在和将来，对折射率的研究有一定的科研价值和实际意义。折射现象的产生一般是用光的电场与介质中电子作用的电偶极子模型来进行解释。电偶极子模型虽然能解释光的折射现象，但模型本身仍然是相对粗糙的，其基础理论还在不断的修正。与电偶极子模型的研究方法不同，书中提出了电子云导体模型，模型通过研究光的磁场在光与物质相互作用过程中的表现，认为光的磁场对折射率有重要影响，从新的角度来分析和研究了折射的机理。

本书是作者在五年的硕博连读的学习、科研及近几年工作、实践的基础上编写而成的。本书主要工作是：研究了折射率与电子波函数的关系。对氦的 $2p$ 层电子波函数进行了改进，利用变分法得到了氦原子的改进的内、外层电子波函数，利用这些波函数计算了氦原子的基态能量，通过基态能量计算值与实验值的比较，可看出计算结果的精确性得到了提高，说明改进后的波函数是合理的。并且说明电子云导体模型是能够解释折射现象的一个新型模型，电子云的等效体积 V 是电子云导体模型的参数之一；

研究了不同组元的二元系溶液、三元系、四元系溶液，对不同浓度的 $\text{NaCl} - \text{KBr} - \text{H}_2\text{O}$ 三元系溶液和 $\text{NaCl} - \text{KBr} - \text{H}_2\text{O} - \text{乙醇}$ 四元系溶液及其他组元构成的溶液进行了密度、折射率等物理量的测量，利用由电子云导体模型导出的计算式 $n = 1 + \rho \sum (c_j D_{Mj})$ 对溶液的折射率进行了相关计算，计算值与实测值符合很好，说明了折射率计算式 $n = 1 + \rho \sum (c_j D_{Mj})$ 的合理性及对液态光学介质的适用性，并扩展了此种折射率计算方法的应用范围。实验确定了 NaCl 、 KBr 、 H_2O 和乙醇等组元在由它们构成的多元系溶液中各自的 D_M 值这一特征参数，目前初步建立了一个小的 D_M 值系统，为物质种类鉴定、分析混合溶液成分提供了理论依据。

全书共分十三章，包括关于折射和折射率的基本知识、多种折射率的测量方法及比较、电子云模型的初步知识，以及用电子云模型所进行的理论计算和多种组元溶液折射率的实验计算，通过实验研究为物质种类鉴定、分析混合溶液成分提供了一定的理论依据。

全书在理论计算和实验操作的基础上，经反复集体讨论修改写成。书中注重讲清基本现象和基本规律，强调理论与实验数据的对比，在此基础上力求简明，便于理解。

本书的出版得到了中央民族大学的大力支持。在编写过程中，北师大张涛研究员给予了热情的指导和许多具体的意见，张老师课题组的成员辛督强、解延雷、刘薇都为此提供了无私帮助，此外，本书还得到了中央民族大学理学院所有同事的帮助和关心，在此一并表示感谢。

由于作者水平有限，书中难免有疏漏之处，恳请读者批评指正。

作者
2012.5

目 录

1 绪 论	(1)
1.1 引 言	(1)
1.2 折射率的应用及进展	(3)
1.2.1 折射率	(3)
1.2.2 折射率的应用及进展	(5)
1.3 折射现象的理论解释	(19)
1.3.1 电偶极子模型	(20)
1.3.2 电子云导体模型	(25)
1.4 液体密度计算方法简介	(27)
1.5 液体密度的测量方法	(29)
1.5.1 静力称衡法	(30)
1.5.2 比重瓶测密度法	(30)
1.5.3 流体静压强公式法	(31)
1.5.4 测互不相溶液体密度的 U 型管法	(32)
1.5.5 振动传感器测密度法	(34)
1.5.6 超声波测液体密度法	(35)
1.6 折射率的测量方法	(36)
1.7 折射率的计算方法	(46)
1.7.1 理论计算式	(47)
1.7.2 混合溶液折射率经典计算式	(47)
1.7.3 电子云导体模型导出的折射率计算式	(49)

2 折射率与电子波函数的关系及折射率计算

1.8	立项的依据及意义	(50)
1.9	研究内容和方法	(53)
2	氦的电子波函数的改进及计算	(55)
2.1	氦原子核外电子运动状态的描述	(57)
2.2	氦的电子波函数的计算理论	(63)
2.3	氦的电子波函数的改进及计算	(64)
2.4	改进后氦的电子波函数的验证	(77)
2.5	误差分析	(79)
	本章小结	(80)
3	氦的电子云等效体积与折射率的计算	(81)
3.1	氦的电子云等效体积的计算方法	(82)
3.2	利用改进的波函数对氦的电子云等效体积的 计算	(85)
3.3	利用氦的电子云等效体积对氦的折射率的计算	(87)
3.4	讨论及比较	(89)
3.4.1	对电子云等效体积计算式积分限的讨论	(89)
3.4.2	波函数改进前后折射率计算值的比较	(91)
3.5	误差分析	(93)
	本章小结	(94)
4	多元系溶液折射行为的研究的理论基础	(96)
4.1	多元系溶液折射行为研究的理论基础	(97)
5	乙酸乙酯 + 乙苯二元有机溶液的折射率计算	(103)
5.1	实验设备	(103)
5.2	实验方法	(104)
5.2.1	二元系溶液浓度的表示和不同浓度溶液的 配制	(104)
5.2.2	溶液密度的测量	(105)
5.2.3	溶液折射率的测量	(106)

5.3	计算方法	(107)
5.4	$n = 1 + \sum (cpD_M)_i$ 计算结果	(109)
5.5	L-L 公式计算结果	(111)
5.6	两种计算结果比较	(111)
	本章小结	(112)
6	相同分子在不同溶液中 D_M 值的变化研究	(114)
6.1	实验方法	(115)
6.1.1	试剂与主要仪器	(115)
6.1.2	溶液的配制与测量	(115)
6.2	结果与分析	(116)
6.2.1	两种溶液 D_M 值的计算与验证	(116)
6.2.2	H_2O 分子 D_M 值的变化	(118)
	本章小结	(118)
7	温度对溶液组元分子 D_M 的影响	(120)
7.1	计算方法	(120)
7.2	结果与分析	(121)
7.2.1	不同温度时各组元分子的 D_M 值	(121)
7.2.2	不同温度折射率的计算—— D_M 值的验证	(121)
7.2.3	温度对 D_M 值的影响	(124)
	本章小结	(125)
8	不同温度液体密度的理论计算	(127)
8.1	理论和计算方法	(128)
8.2	结果与分析	(131)
8.2.1	公式的实验验证	(131)
8.2.2	纯液体密度的计算	(133)
	本章小结	(140)
9	不同温度下液体折射率的计算	(142)
9.1	计算方法	(142)

4 折射率与电子波函数的关系及折射率计算

9.2 结果与分析	(143)
9.2.1 密度计算公式参数的确定	(143)
9.2.2 甲苯分子 D_M 值的确定	(144)
9.2.3 不同温度折射率的计算	(145)
本章小结	(146)
10 其他几种二元溶液折射行为的研究	(147)
10.1 实验方法和过程	(147)
10.2 实验结果与分析	(148)
10.2.1 二元溶液体系折射率与浓度的关系及体系 D 值计算	(148)
10.2.2 二元溶液体系 D 值的变化规律	(153)
10.3 纯水反射率的测量和计算	(170)
10.3.1 二元溶液反射率的测量和计算	(172)
10.3.2 误差分析	(174)
10.3.3 带消光系数的菲涅耳公式	(175)
11 三元系溶液的折射率研究	(177)
11.1 实验方法	(177)
11.1.1 实验设备	(177)
11.1.2 三元系溶液的配制和浓度表示方法	(178)
11.1.3 溶液的密度表示方法	(179)
11.1.4 溶液折射率的测量	(180)
11.2 实验过程	(180)
11.3 实验结果和分析	(181)
11.3.1 三元溶液体系中组元 D_M 值的确定	(182)
11.3.2 三元溶液体系折射率的计算	(183)
11.3.3 三元溶液体系折射率的计算值与实验值的 比较	(184)
11.3.4 误差分析	(185)

11.3.5	三元溶液体系中组元 D_M 值的意义	(185)
11.4	折射率计算式 $n = 1 + \rho \Sigma(c_j D_{Mj})$ 与传统公式的 比较	(187)
11.4.1	与洛伦兹 - 洛伦茨方程的比较	(187)
	本章小结	(190)
12	四元系溶液折射行为的研究	(191)
12.1	实验方法和过程	(192)
12.2	实验结果和分析	(193)
12.2.1	四元溶液体系中组元 D_M 值的确定	(194)
12.2.2	四元溶液体系折射率的计算	(196)
12.2.3	四元溶液体系折射率的计算值与实验值的 比较	(197)
12.2.4	误差分析	(197)
12.2.5	四元溶液体系的 D_M 值的影响因素讨论	(198)
12.3	折射率计算式 $n = 1 + \rho \Sigma(c_j D_{Mj})$ 与传统公式的 比较	(198)
12.3.1	与洛伦兹 - 洛伦茨方程的比较	(198)
12.3.2	与 Gladstone - Dale 方程的比较	(200)
	本章小结	(201)
13	溶液浓度检测系统的设计和检验	(203)
13.1	溶液浓度检测系统的配置	(203)
13.2	溶液浓度检测系统的准确度检验	(207)
13.2.1	18℃ - 23℃ 下几种水溶液的浓度检测	(208)
13.2.2	含有微量杂质的二元溶液浓度检测	(211)
13.3	未知水溶液鉴别功能的实验与检测	(213)
13.3.1	折射率方法鉴别未知水溶液的理论推导	(213)
13.3.2	未知溶液鉴别功能的实验检验与讨论	(214)
	本章小结	(215)

14 总 结	(217)
参考文献	(219)
附 录	(229)
附录 1: 部分 $3j$ 符号数值表	(229)
附录 2: 小型光学介质 D_M 值系统	(232)
附录 3: 溶液检测系统部分程序代码	(233)

1 绪 论

1.1 引 言

光的折射是一种电磁波与物质的相互作用，是重要的科技研究领域。折射现象在光学成像技术、光纤通讯技术、光谱分析技术和化学结构分析等方面有许多重要的应用。与折射率有关的负折射率介质^[1-12]、纤维光学^[13-27]、极慢光速^[28-34]和梯度折射率光学^[35,36]等均是近年来电磁波、光电子学和材料学等研究领域的热点问题，有重大的应用价值。

折射现象的产生一般是用光的电场与介质中电子作用的电偶极子模型来进行解释。电偶极子模型虽然能解释光的折射现象，但模型本身仍然是相对粗糙的，其基础理论还在不断的修正。与电偶极子模型的研究方法不同，文献^[37,38]提出了电子云导体模型，模型通过研究光的磁场在光与物质相互作用过程中的表现，认为光的磁场对折射率有重要影响，从新的角度来分析和研究了折射的机理。

折射率作为光学材料的重要特征参数，是光与介质相互作用时的基础数据，其测量、计算及相关研究是光学中一个重要的环节。了解光学材料的这一性能参数，有助于光学元件、光学系统的设计；利用折射率可以进行较纯物质和复杂的混合物成分及化

学结构分析^[39-42]；矿物的折射率随光波长的变化有一定规律，在此基础上诞生了一门新的学科——结构光学矿物光学^[43]。当入射光的波长和温度、压强等因素保持恒定时，特定溶液的折射率和浓度、密度之间存在着一定的关系。利用密度或折射率的计算可以确定海水的盐度、检测食品的质量、鉴定均匀的二元溶液的组成等等。

折射率测量方法依介质材料的不同（如薄膜、晶体、液体、半导体等）而异，有椭圆偏光法、激光照射法、布儒斯特角法、临界角法、干涉条纹法、最小偏向角法、V 棱镜法等^[44-46]。在利用仪器对溶液或其他光学介质的折射率进行测量时，无法避免如下问题：有的方法可重复性差，仪器调整复杂；有的方法测量工序繁琐，工作量大；有的方法由于本身设计上的原因，测量范围受到限制；有的方法对测量过程中周围环境的参数要求相当严格，参数不易控制。

通过计算的方法也可以得到光学介质的折射率。计算方法不受实验条件和环境条件的限制，也同样可以保证计算结果的精确度。现已有洛伦兹 - 洛伦茨（Lorenz - Lorentz）方程^[47]、理想二元系折射分析法^[40]，折射率 - 浓度曲线拟合方法等^[48-50]许多经验的和理论的计算公式，这些方法得到的折射率计算值的误差在 0.17% ~ 0.5% 左右^[39,51-53]。

对多元混合溶液或其它光学介质而言，精确度和适用范围的要求使得现有的一些折射率计算公式的使用受到限制。因此，亟需一种简单、快捷、准确、适用范围较广的折射率计算方法，来满足多元混合溶液等光学介质折射率计算的需要。电子云导体模型给出了一种新的折射率计算方法^[37,38]，即折射率计算式 $n = 1 + \rho \Sigma(c_j D_{Mj})$ ，此方法在折射率计算方面可以与传统公式进行比较。

在微观上，折射现象的产生与光学介质中原子或分子体系的状态有关，而波函数对于了解原子结构、分子结构等具有十分重

要的意义，每一个波函数就表示微观粒子的一个运动状态，与这个状态相对应的粒子具有确定的能量。密度泛函理论（DFT）指出，体系的性质由其电子密度分布（状态波函数）唯一确定。Hohenberg - Kohn 第一定理认为：体系的基态能量仅仅是电子密度的泛函。因此，折射率作为物质的特征参数之一，与电子的状态波函数也应有密切关系。这一关系值得考察和论证，电子云导体模型建立起了折射率、电子云和波函数之间的联系^[54]。本书首先从电子波函数的改进开始，然后研究氦的折射率同其电子波函数的关系，并对联系折射率和电子波函数的电子云等效体积和电子云导体模型进行了验证，最后通过实验对电子云导体模型导出的折射率计算式 $n = 1 + \rho \Sigma(c_j D_{Mj})$ 的有效性进行了支持，也相应拓展了计算式的应用范围。

1.2 折射率的应用及进展

1.2.1 折射率

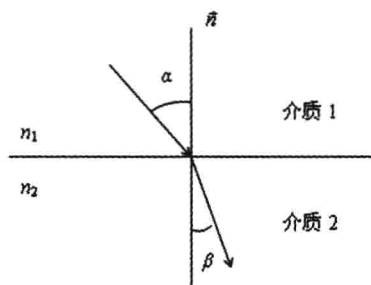


图 1.1 常见的光的折射现象示意图

众所周知,光从一种介质进入另一种介质时,光的方向和速度一般有所改变,即光的折射。根据 Snell 定律,入射角 α 和折射角 β 的关系是:

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{n_2}{n_1}, \quad (1-1)$$

其中 n_1, n_2 分别为介质 1 和介质 2 的折射率。折射率一般用来描述折射程度的强弱,是光与介质相互作用的基础数据,也是光学材料的重要参数之一。

介质的折射率受很多因素的影响,如入射光的波长、介质的温度。一般情况下折射率随着温度升高而降低,两者满足一定的函数关系;另外,介质折射率还与其组成成分、受力状态有关^[55,56]。

麦克斯韦提出光是一种电磁波,光在介质中的传播速度与真空中的传播速度之比就是介质的折射率,即:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}, \quad (1-2)$$

式(1-2)把折射率与介质的电磁学常量联系了起来。对于大部分非铁磁性物质,相对磁导率为 1,折射率主要取决于介质的相对介电常数,不少电介质的折射率 n 与 $\sqrt{\epsilon_r}$ 的值是接近的,但对于水、乙醇、甲醇等极性介质, n 与 $\sqrt{\epsilon_r}$ 的值差别比较大,同时, n 还与光的频率有关。

经典观点认为:光与材料的相互作用的过程,就是组成材料的原子或者分子体系在入射光波电场作用下,产生电偶极矩并进而产生电磁波辐射的过程。在光波场较弱时,折射现象就体现为光学材料的一种线性光学性能,是较弱的光波场与材料相互作用的结果,与材料的微观机理有着密切的关系^[57]。

另外,折射率是物质的一种物理性质。它是食品生产中常用的工艺控制指标,通过测定液态食品的折射率可以鉴别食品的组