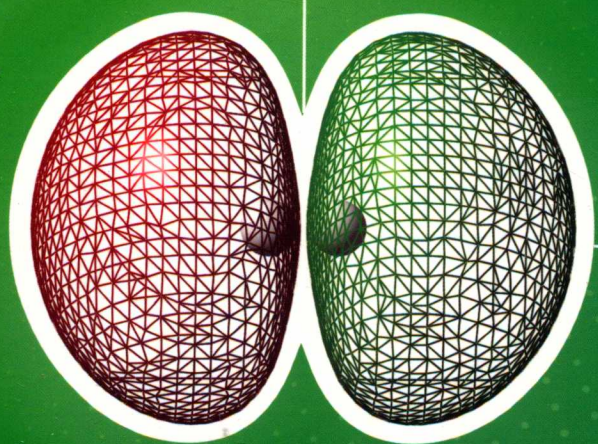


四川大学精品立项建设教材

量子化学导论

——原子、分子结构

李平 编著



科学出版社

量子化学导论

——原子、分子结构

李 平 编著



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书以量子力学为背景,从物理思想入手,运用数学手段,解决化学中原子和分子结构问题。主要内容有量子力学解决原子分子体系问题的基本原理和方法、氢原子薛定谔方程的严格解、氢原子的狄拉克方程解、原子轨道角动量、原子光谱项与电子能级计算、原子分子体系Hartree-Fock方程、氢分子离子薛定谔方程的解、双原子分子薛定谔方程的解。为配合各个方程求解,附录还提供了有关力学量算符的球极坐标变换式,以及运用勒让德多项式、拉盖尔多项式、欧拉常数及其积分表达式求算各种积分的方法。本书从物理、数学的角度,较详细地记述了量子化学形成的历程。

本书适合于物理化学和化学物理专业高年级本科生、研究生学习量子力学、量子化学,也适合于本科生学习结构化学、研究生学习计算化学,并可作为结构化学和量子化学的教师教学参考。

图书在版编目(CIP)数据

量子化学导论:原子、分子结构 / 李平编著. — 北京:科学出版社, 2018.8
ISBN 978-7-03-057273-8

I. ①量… II. ①李… III. ①量子化学-研究 ②原子结构-研究 ③分子结构-研究 IV. ①O641.12 ②O562.1 ③O561.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 085705 号

责任编辑:张 展 叶苏苏 / 责任校对:彭 映

责任印制:罗 科 / 封面设计:墨创文化

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>

四川煤田地质制图印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年8月第 一 版 开本:16 (889×1194)

2018年8月第一次印刷 印张:23 1/2

字数:715千字

定价:89.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

物质是由原子、分子、离子等构成的，原子、分子、离子按特定的结合方式构成各种聚集体。原子、分子世界是自然体系的微观部分，需要借助技术手段才能观察其运动和变化。基本粒子的发现揭示了物质的构造；电子和原子核的发现揭示了原子的构造；夸克粒子的发现揭示了质子和中子的构造。光学、电学、磁学等物理测量明确了微粒运动存在的作用能与原子、分子内部电子和原子核所表现出的物理性质的联系，推动了光谱仪、能谱仪、核磁共振仪、顺磁共振仪、X 射线衍射仪和电子衍射仪等测量技术的发明。

对化学物质的认识，需要兴趣、勇气和严谨的科学态度才能使肉眼看不见的原子、分子图像变得清晰。电子衍射实验证明粒子有波动性，使得它的运动与宏观物体不同，存在量子效应。电子等微粒的波动性决定了其特有的运动性质，最终确定了微粒运动方程是波动方程。波动方程是一个二阶偏微分方程，对于单电子原子分子体系，波动方程求解成为数学物理经典；对于多电子原子分子体系，波动方程是一个形式方程，引发了近似求解方法的研究。比如通过变分法得到一个比较精确的解，再经过微扰校正步步逼近精确解。求解电子运动的波动方程，数学物理方法无处不在，极为抽象，值得庆幸的是这些理论揭示了原子之间化学键的本质，它们不仅解释了小分子的几何构型和光谱等问题，还在向解释大分子的几何构型和光谱的方向挺进。因而量子理论体系是值得学习和借鉴的，其中最具代表性的是从头计算法和密度泛函理论。

认识自然并上升到理论是理学的基本任务。理论化学是先于应用的化学科学思想体系。首先，不同组成的化学物质有着不同的化学性质和功能；其次，从原子、分子到肉眼能观测到的物体，有较小的原子团簇、大分子、分子簇、纳米尺度物质、微晶、大晶体，不同尺寸和状态的物质有着不同的物理性质和功能。对于自然界合成的化学物质是否可以被应用于指导甚至改变人类生活，人们必须先了解它的有益性以及危害性才能做出决定。分子的量子信息是可以预知的，分子的电子结构也是可以预知的，结合实验研究，人们可以掌握完整的分子性质和功能，进而在比较高的认识高度指导实际应用。于是，量子化学在理论化学中的重要性逐渐显现出来。运用数学工具是量子化学处理物理化学问题的一般方法，量子化学也是化学知识体系的重要组成部分，从而对应用和研究产生积极影响。

本书是一本以量子力学为背景，专门论述原子、分子的理论问题，以及分析原子、分子电子能级和结构的教学参考书；是作者在研究生基础课《量子化学基础》的教学过程中形成，通过结构内容上的重新构思，从而汇集成一本高年级学生学习《结构化学》的扩展读本。本书重在强调数学方法对于建立量子化学思想的重要性，因为没有数学方法就没有程序化的数学解析式，就不可能有应用。本书也注重较全面的知识体系、严格的逻辑，对所有问题的描述和处理方案一开始都采用严格的物理思想和准确的数学表达，只有这样才能正确对待量子化学计算所得结果，并激发读者参与研究出更完善的量子化学方法。通过经典实例，以建立运动方程、求解方法、积分运算、结果表达、实验值对比的思路，展现量子化学形成的历程。本书以国外教材为标尺，写作时参阅了大量国内外期刊和专著，如氢分子离子、双原子分子、氢分子薛定谔方程的解等章节，对文献未公开或略去的部分进行了推演。本书主要内容有量子力学解决原子分子体系问题的基本原理和方法，氢原子薛定谔方程的严格解，原子轨道角动量，光谱项与电子能级计算，原子分子体系的 Hartree-Fock 方程，氢分子离子薛定谔方程的解，双原子分子薛定谔方程的解，氢分子薛定谔方程的解。为配合各个方程求解和积分运算，附录还提供了有关力学量算符的球极坐标变换式，以及运用勒让德多项式、拉盖尔多项式、欧拉常数及其积分表达式求算各种积分的方法。

本书提供的习题是一些探讨性问题，读者可根据实际需要进行选择性练习。
由于作者水平有限，书中难免存在不妥之处，恳请读者批评指正！
本书出版受到四川大学教材建设计划的支持，在此表示衷心的感谢！

李平
于四川大学望江校区
2018年5月

目 录

第 1 章 电子的波动性和波动方程	1
1.1 玻尔原子结构模型	1
1.2 电子的波动性	5
1.3 电子运动的薛定谔方程	10
1.4 物质波的统计解释	14
1.5 海森伯运动方程	15
1.6 氢原子的薛定谔方程	20
1.7 习题	33
参考文献	33
第 2 章 氢原子的自旋-轨道相互作用能与光谱精细结构	34
2.1 轨道角动量	34
2.2 电子的自旋运动	45
2.3 微扰理论	50
2.4 相对论方程	61
2.5 自旋-轨道耦合	67
2.6 氢原子的狄拉克方程解	71
2.7 原子光谱的超精细结构	77
2.8 习题	85
参考文献	85
第 3 章 原子体系的量子力学方法	86
3.1 变分原理	86
3.2 Ritz 变分法	92
3.3 多电子原子的薛定谔方程求解	106
3.4 习题	120
参考文献	121
第 4 章 原子分子体系的 Hartree-Fock 方程	122
4.1 斯莱特行列式波函数	122
4.2 原子的谱项能级	129
4.3 Hartree-Fock 方程	149
4.4 习题	176
参考文献	176
第 5 章 氢分子离子薛定谔方程的解	177
5.1 广义正交坐标系	177
5.2 玻恩-奥本海默近似下 H_2^+ 的薛定谔方程	183
5.3 椭球坐标系下 H_2^+ 电子运动方程的精确解	188
5.4 H_2^+ 电子运动方程的近似解	205
5.5 习题	216

参考文献	216
第 6 章 双原子分子薛定谔方程的解	217
6.1 分子平动与核运动、电子运动的分离	217
6.2 核运动和电子运动的分离	222
6.3 核运动方程的解	225
6.4 Morse 势能函数下的核运动方程	228
6.5 核运动波函数及其生成函数表达式	240
6.6 振动能级的跃迁选律	245
6.7 习题	257
参考文献	257
第 7 章 氢分子薛定谔方程的解	258
7.1 氢分子体系的变分原理	259
7.2 排斥势函数的一般展开式	264
7.3 分子轨道能量及其积分计算	279
7.4 氢分子轨道的能量表达式	298
7.5 氢分子的离解能	301
7.6 计算方法的改进	310
7.7 习题	317
参考文献	317
附录 A Γ 积分函数	319
参考文献	323
附录 B 勒让德多项式和连带勒让德多项式	324
参考文献	338
附录 C 拉盖尔多项式和连带拉盖尔多项式	339
参考文献	356
附录 D 力学量算符的球极坐标表达式	357
附录 E 欧拉常数 γ 及其积分表达式的应用	362
参考文献	367
附表 F 常用基本物理常数和能量单位换算	368

第1章 电子的波动性和波动方程

1803年,英国教师 J. Dalton 通过对气体分压的定量测定,提出原子论。主要思想是:原子是化学现象中的基本微粒,具有不可分割性;分子具有特定的质量和性质,是区分原子的主要特征;同种原子组成单质,不同种原子结合成化合物,并服从质量守恒定律和倍比定律。1811年,意大利化学家 A. Avogadro 根据法国化学家 J. L. Gay-Lussac 对气体反应的体积的定量测定所得到的简单整数比关系,提出分子概念。原子在物质中并不独立存在,而是以一定配比结合成分子,同种原子结合成单质分子,不同种原子结合成化合物分子,当温度和压力一定,相同体积的气体分子数相等。原子和分子学说是经典化学现象的核心,即分子是由原子构成的,分子是反映物质化学性质的最小微粒,原子是物质发生化学反应的基本微粒,具有特定质量和性质的原子类别被抽象为元素。

随着电解等冶炼技术和准确的定量测量技术的广泛应用,以及经典的无机、有机和分析化学的产生,各种元素的原子量和性质得到准确测定。截至 1869 年,已有六十多种元素被发现,俄国化学家 D. I. Mendeleev 根据元素原子量和原子性质的递变规律性,确立了现在使用元素周期律。元素周期律的发现,推动了新的化学元素的发现和新的化合物的合成。化学现象和质量的联系、化学现象和经典物理学的联系,如电磁学性质、热力学和动力学性质等,使原子和分子的概念被扩展到离子。

1897年,汤姆孙(J. J. Thomson)发现电子,指出原子是由带正电的连续体和带负电的电子组成,并测定了电子的质量和电荷,建立了近代原子结构模型。1911年,英国物理学家卢瑟福(E. Rutherford)从 α 粒子散射实验发现,原子结构中带正电的连续体实际上是体积很小、质量密度很大的核,原子核的质量密度约为 $2.3 \times 10^{17} \text{ kg/m}^3$,电子围绕核进行运动。卢瑟福确定了近代原子结构模型,认为原子中有带负电的电子围绕带正电的原子核运动,原子的质量主要由原子核贡献,原子的体积由核外电子运动的区域决定。遗憾的是,这一原子结构模型不能解释原子的线状光谱,因为带电粒子系统形成的电势能是连续性的,不断辐射电磁波形成带状光谱,而且电子受原子核的吸引会导致电子掉进原子核,这与原子是稳定的事实是不符合的,这一结论暗示了麦克斯韦(Maxwell)电磁理论对微粒特性的解释存在局限性。

1.1 玻尔原子结构模型

1913年,在卢瑟福原子结构模型的基础上,玻尔(N. Bohr)进行了一系列假设,建立了玻尔原子结构模型(Bohr's model of atom),解释了氢原子光谱。

1.1.1 氢原子的实验光谱

氢原子光谱(spectra of hydrogen atom)是最早被研究的原子光谱。1885年前,在可见光区发现了氢原子光谱,巴尔末(J. J. Balmer)归纳了可见光区观测到的 14 条谱线,称为巴尔末系,并总结出了巴尔末公式

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad (n = 3, 4, 5, \dots) \quad (1-1)$$

式中, λ 为波长, $B=364.56\text{nm}$ 。

1889 年, 里德伯 (J. R. Rydberg) 总结氢原子光谱提出一个更具普遍意义的经验公式:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_0 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad R_0 = 109721.60 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \quad (1-2)$$

式中, $\tilde{\nu}$ 为波数, R_0 为里德伯常量。

里德伯经验公式是从可见光区的一组谱线总结得出, 后来人们发现它也适用于任何一组谱线的波长计算, 显示出了预见性。经过变换的巴尔末公式与里德伯经验公式形式上完全一样, 对应于里德伯经验公式中当 $n_1=2$ 和 $n_2=3,4,5,\dots$ 时的情形。

1908 年, F. Paschen 观测到了红外光区的一组谱线, 被后人命名为 Paschen 系, 由里德伯经验公式中 $n_1=3$ 和 $n_2=4,5,6,\dots$ 之间的辐射产生。1914 年, T. Lyman 观测到了紫外光区的一组谱线, 称为 Lyman 系, 由经验公式中的 $n_1=1$ 和 $n_2=2,3,4,\dots$ 之间的辐射产生。1922 年, F. S. Brackett 观测了红外光区的另外一组谱线, 称为 Brackett 系, 由经验公式中的 $n_1=4$ 和 $n_2=5,6,7,\dots$ 之间的辐射产生。1924 年, H. A. Pfund 观测了红外光区的第三组谱线, 由经验公式中的 $n_1=5$ 和 $n_2=6,7,8,\dots$ 之间的辐射产生, 称为 Pfund 系。更高能级之间的氢原子光谱, 出现在长波区, 如 1952 年, C. J. Humphreys 观测到 $3281.4 \sim 12369.0\text{nm}$ 长波段谱线, 称为 Humphreys 系; 1973 年, P. Hansen 和 J. Strong 观测到 $4466.4 \sim 19057.0\text{nm}$ 长波段谱线, 称为 Hansen-Strong 系。

氢原子光谱一经发现, 就成为经典电磁波理论无法解释的难题, 因为辐射的电磁波能量是连续的, 应该得到带状光谱。另外, 里德伯经验公式中 n_1 和 n_2 及其取值代表原子的某种属性。电子和原子核的发现, 以及质量和电荷等固有特性的测定, 使得原子结构模型日渐成熟, 成为解决原子光谱结构的基础。

1.1.2 能量量子

1900 年, 普朗克 (M. Planck) 在解释黑体辐射的辐射强度随频率变化的曲线时, 引入了一个违背经典物理学的假设: 原子的能量不是连续地变化, 而是按一个能量单位 $h\nu$ 变化, 即能量的量子化:

$$\varepsilon_n = nh\nu \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (1-3)$$

式中, ν 是振子的振动频率; $h=6.62607 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$, 称为普朗克常量; $h\nu$ 称为能量量子 (quanta of energy)。

黑体是内部涂黑的空腔物体, 当受热源电磁波照射时, 辐射电磁波通过孔洞进入黑体, 部分被内壁上的涂黑物质吸收, 部分反射后再吸收, 直至被完全吸收, 见图 1-1。经过一段时间的照射后, 移走热源灯泡, 黑体成为热辐射源, 向外发射电磁波。实验发现从孔洞发射出的电磁波强度与波长存在幂指数函数关系, 见图 1-2。

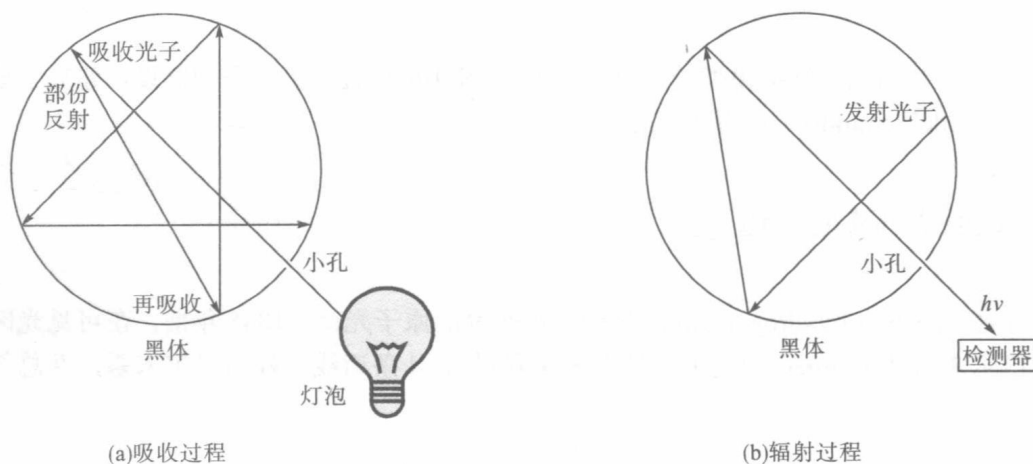


图 1-1 黑体吸收和辐射示意图

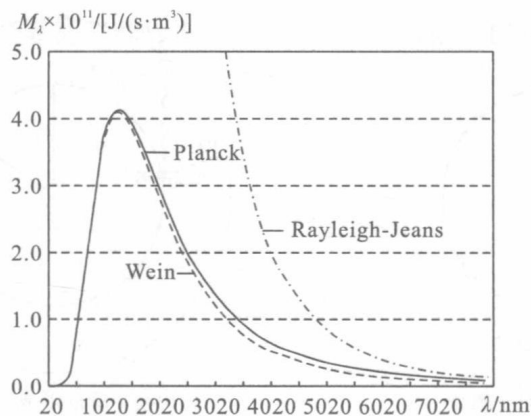


图 1-2 2000k 时黑体辐射理论曲线

Rayleigh 和 Jeans 曾用经典电磁波理论解释实验曲线,但只是长波部分符合实验曲线;Wein 也曾试图解释,却只是短波部分符合实验曲线。由统计热力学,处于某一能级的原子的概率服从玻尔兹曼统计分布(Boltzmann distribution),普朗克假设能量辐射是按量子单位变化的,推导出辐射强度 $M_\lambda(T)$ 随频率 ν 变化的关系式:

$$M_\lambda(T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1} \quad (1-4)$$

式中, c 为光速, k_B 为玻尔兹曼常量, T 为温度。由辐射能量密度 $M_\lambda(T)$ 对波长 λ 作图,所绘曲线见图 1-2,与黑体辐射实验曲线完全符合。虽然所引入的能量量子化不符合经典物理学,但却能解释黑体辐射实验,从而成为量子理论形成的重要转折点。

1.1.3 玻尔的氢原子模型

卢瑟福的原子结构模型是不稳定的,因为电子不断辐射电磁波,最终会掉进原子核。1913 年,玻尔受能量量子的启发,提出了一个类似行星绕恒星运动的氢原子结构模型。玻尔假设电子在原子核外运动不辐射能量,当从一个能级跃迁到另一个能级时,辐射能量按量子单位变化。另外,假设电子做圆周运动的角动量也不连续变化,而是按角动量量子单位变化。根据假定,玻尔导出了氢原子光谱理论公式,与里德伯经验公式惊人地一致,解释了氢原子光谱的各大线系。

原子核对电子的吸引作用,使电子绕核做向心运动,形成向心力。设电子与核之间的距离为 r ,电子绕原子核的向心力等于电子与原子核之间的吸引力^[1,2]

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1-5)$$

玻尔假设原子稳定的条件是电子在轨道上运动不辐射能量,见图 1-3。其角动量等于角动量量子的整数倍

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (1-6)$$

合并以上两式可得电子绕原子核运动的半径 r 为

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2} \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (1-7)$$

当 $n=1$ 时, $r_0 = 52.91772 \text{ pm}$ ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$) 是稳定氢原子中电子绕原子核运动的最小半径,也称为玻尔半径。氢原子的总能量 E 等于电子运动的动能 T 加上电子与原子核的吸引势能 U ,即

$$E = T + U = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-8)$$

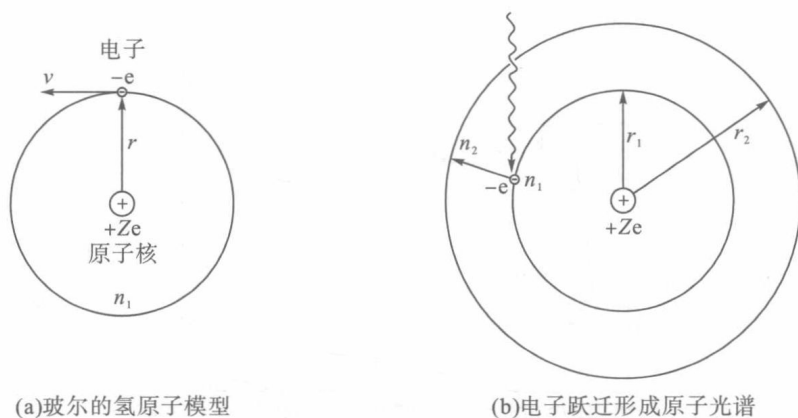


图 1-3 玻尔的氢原子模型和电子跃迁形成原子光谱示意图

由式(1-5)可以表达出动能 T

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (1-9)$$

将式(1-9)代入式(1-8), 并注意动能是一正项, 而吸引势能是一负项, 电子的总能量为

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (1-10)$$

将式(1-7)的 r 表达式代入式(1-10)中, 即得到电子绕原子核运动的总能量:

$$E = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 n^2 h^2} \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (1-11)$$

总能量公式中除了 n 可以取不同的值外, 其余各量都是常量, n 的取值是自然数, 能量只能取分立值, 所以玻尔的能量也是一种量子化能量。 n 值越大, 能量越高, n 也被称为量子数。当 $n=1$ 时, 对应氢原子的最稳定态, 电子处于玻尔半径的球面上运动, 能量最低, 称为基态。从所得结果可见, 玻尔的原子结构模型与行星绕恒星的轨道运动是不完全相同的, 电子在玻尔半径的球面上运动有某种不确定性。

1.1.4 玻尔的氢原子光谱

玻尔的氢原子模型成功的关键在于能解释氢原子光谱。当电子处于量子数确定的某一状态时, 电子围绕原子核运动并不辐射能量, 但当原子从外界获得能量, 电子从能量最低的、最稳定的基态能级激发到量子数较大的高能级时, 根据能量公式, 原子的能量升高。电子从高能级跳跃到较低的能级时, 以电磁波形式辐射能量形成光谱。玻尔假设电子从一个能级跃迁到另一个能级时, 辐射能量按量子单位变化, 产生的光谱就是线状光谱。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-12)$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = \frac{1}{hc} \left[\left(-\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 n_2^2 h^2} \right) - \left(-\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 n_1^2 h^2} \right) \right] = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-13)$$

其中, $n_2 > n_1$, 当 c 取 $2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{S}^{-1}$ 时, $R_0 = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 109737.315 \text{ cm}^{-1}$, 与里德伯常量非常接近,

式(1-12)解释了里德伯经验公式中 n_1 和 n_2 的属性及其取值。当 n_1 取某一值, 而 n_2 取不同的值时, 相当于电子由某一能级向能量更高的各个能级跃迁, 对应一组光谱线系, 见图 1-4。玻尔用此方法处理氢原子时, 遭遇了失败, 而处理氦离子 He^+ 时又获得了成功。氦离子是类似于氢原子的离子体系, 原

子核外都只有一个电子，不同的是原子的核电荷数不同，对于 He^+ 、 Li^{2+} 等离子，将原子核电荷数分别改为 $+2e$ 、 $+3e$ ，此处用 $+Ze$ 代替，再将能量公式 (1-10) 表达为

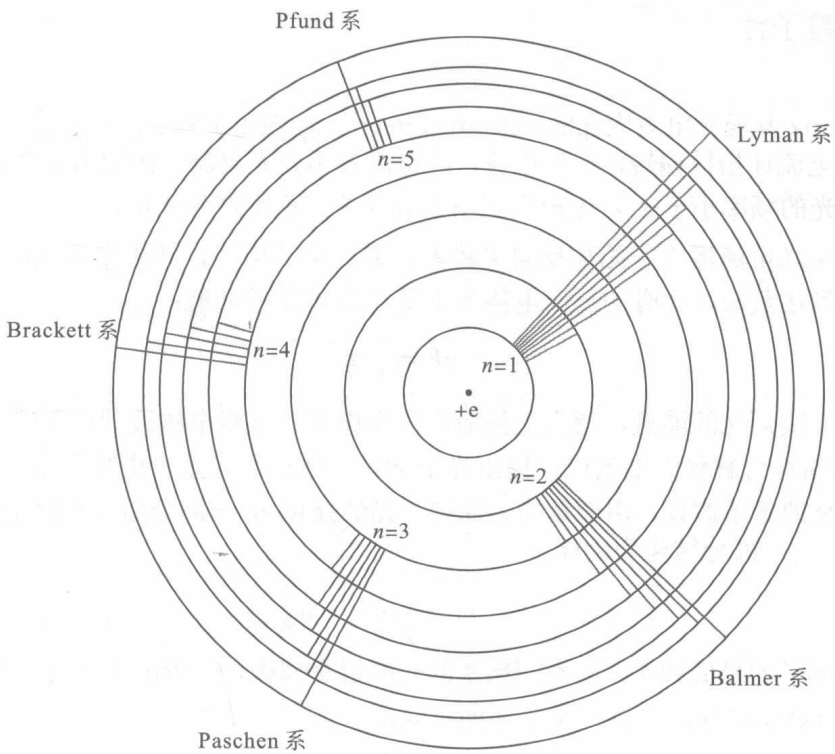


图 1-4 氢原子光谱系示意图

$$E = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \tag{1-14}$$

电子的总能量表达为

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{8\epsilon_0^2n^2h^2} \quad (n=1,2,3,\dots) \tag{1-15}$$

光谱频率表达为

$$\tilde{\nu} = \frac{mZ^2e^4}{8\epsilon_0^2h^3c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_0Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_2 > n_1 \tag{1-16}$$

由此说明原子光谱等性质与电子所受到的作用力和运动状态有着密切关系，而受原子核运动的影响较小。1921 年，玻尔创立哥本哈根理论物理研究所，吸引了全世界的理论物理研究者开始对量子力学的研究，建立了量子力学的思想体系。

1.2 电子的波动性

光本来是波动性的。1905 年，爱因斯坦通过光电转换实验提出了光子说，指出光具有粒子性 (corpuscular characteristics)，光是一束光子流。在光电效应实验中，光子将能量传递给金属原子的价电子，使电子脱离金属原子核的束缚，形成电流。1923 年，康普顿 (A. Compton) 散射实验也证明了光的粒子性，而且光子和电子的碰撞服从能量和动量守恒。光的粒子性揭示了激光的发光原理。电子具有质量，本来也是粒子性的。在 1927 年，C. Davisson、L. H. Germer 和 G. Thomson 通过衍射实验证明了

电子具有波动性。由电子的波动性建立了电子衍射实验技术和电子显微镜实验技术。原子中运动的电子有着速度快和能量量子化的特性，表现出波动性特点，因此电子运动可用波动方程描述。

1.2.1 光的粒子性

1887 年, H. Hertz 发现光电效应(photoelectric effect), 如图 1-5 所示, 光照射到金属板上, 光的频率达到 ν_0 , 电路中电流计指针偏转, 产生电流, 此电流被称为光电流。1902 年, P. Lenard 发现光电效应的重要规律: 若光的频率小于 ν_0 , 无论光强增大到何值, 都不产生光电流。若光的频率大于 ν_0 , 增大光强, 电流计指示光电流增大。施加反向电势差, 通过调节电阻, 使光电流逐渐减小直至指针指向零, 即不让光电子到达负极, 此时的反向电势差 V 等于光电子的动能:

$$eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1-17)$$

电磁波理论认为光强决定光的能量, 增大光强应产生光电子, 显然电磁波理论无法解释实验结果。

1905 年, 爱因斯坦为解释光电效应, 提出光子学说。他认为光是一束光子流, 意味着光量子具有粒子性, 应用普朗克的量子假设, 由能量守恒原理, 光的能量 $h\nu$ 一部分用于克服电子脱离原子核的吸引所耗的能量 $h\nu_0$, 另一部分转化为动能。

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + h\nu_0 \quad (1-18)$$

式中, ν_0 为产生光电子的最低频率。用不同频率的光照射金属板, 分析出不同的动能值, 得到 $E_k - \nu$ 直线, 其斜率如式(1-18)所预计的那样, 等于普朗克常量。

1923 年, 康普顿散射实验证明光具有粒子性^[3]。将一定动量 p_0 的光子与电子碰撞, 电子吸收光子, 同时发射出动量为 p 的光子。光子将能量传递给了电子, 电子获得动能, 而光子的运动方向发生改变, 见图 1-6。如果将光子的能量变化表达为波长的变化 $\Delta\lambda$, 则 $\Delta\lambda$ 只与散射角 θ 有关,

$$\Delta\lambda = \frac{4\pi\hbar}{m_e c} \sin^2 \frac{\theta}{2} = 2\lambda_c \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (1-19)$$

式中, λ_c 称为康普顿波长(Compton wave length)。其长度小于原子尺寸, 而引起的波长变化远小于照射光的初始波长, 引起的能量变化也仅仅是初始能量的小部分, 因而观测康普顿散射应选择短波高能射线, 如 X 射线和 γ 射线。

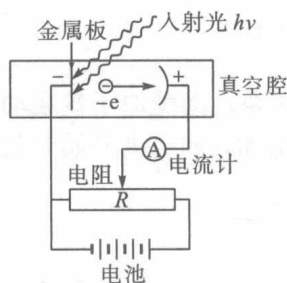


图 1-5 Hertz 的光电转换实验装置图

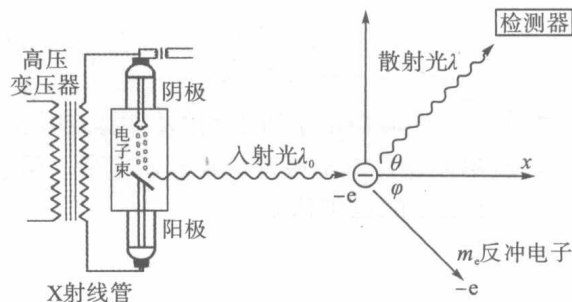


图 1-6 康普顿散射实验示意图

在光电效应实验中, 不同金属有不同的最低频率。通过设计光电子的动能分析装置, 可准确地测量动能值, 进而计算出原子中某能级上的电子的结合能, 它等于电子脱离金属原子核的束缚所需的能量。能量较高的 X 射线可将原子中能量较低的内层电子激发, 使其脱离原子, 而能量较低的紫外射线能将能量高的价层电子激发脱离原子, 这种分析方法称为电子能谱分析法(energy spectra of electrons)。

1.2.2 德布罗意波

有静止质量的粒子, 都表现为粒子性, 如电子、质子和中子。而在势场中运动的粒子, 由于质量小, 吸引势能降低势必导致动能增大, 运动速度加快, 当运动速度接近光速时, 会不会出现波动性呢? 1923年, 德布罗意(de Broglie)大胆地进行了这一设想, 即假设这种质量小、运动速度快的微粒有波动性, 并称为物质波。德布罗意假设物质波的波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1-20)$$

式中, m 和 v 分别为电子的质量和速度。上述关系式表明粒子的波长与粒子的动量或运动速度有关, 运动速度越快, 动量越大, 波长越短。X射线衍射测定晶体结构的布拉格(Bragg)方程

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1-21)$$

当X射线波长 λ 与晶面间距 d 在数量上相当时, X射线通过晶体发生衍射, 那么经电场加速的电子的波长达到X射线波长的数量

$$eV = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{\lambda} \right)^2 \quad (1-22)$$

由布拉格方程, 电子束也将发生衍射产生衍射环图纹。

下面通过实例估算电子的德布罗意波长。

【例】计算电子束经电压为100V的电场加速后的德布罗意波长。

【解】经电场加速后电子的动能为

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

动量为

$$\begin{aligned} p &= \sqrt{2mE_k} = \sqrt{2meV} \\ &= \sqrt{2 \times (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (100 \text{ V})} \approx 5.402 \times 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

德布罗意波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{5.403 \times 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}} \approx 1.227 \times 10^{-10} \text{ m}$$

计算说明, 电子的波长处于晶体中原子间距数量级, 与X射线的波长相当, X射线对晶体的衍射被用于晶体结构的测定, 倘若将一束加速电子照射到晶体上, 势必可观察到电子的衍射图像。对于原子中的电子, 其总能量可表达为动能和势能的和:

$$E = T + U = \frac{1}{2}mv^2 + U \quad (1-23)$$

高速运动的电子的动量为

$$p = \sqrt{2m(E - U)} \quad (1-24)$$

原子中电子的德布罗意波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m(E - U)}} \quad (1-25)$$

式(1-25)就是原子中电子波长的计算式。原子核外运动的电子所处的位置不同, 其能量不同, 波长不同^[4]。

1.2.3 电子衍射

1927年, C. Davisson 和 L. H. Germer 采用数十至数百伏特的低压电场产生低速电子束, 用其照射

单晶镍，获得衍射图纹。随后，G. P. Thomson 采用约 13000 伏特的高压电场产生的高速电子束，照射多晶金属粉末，也获得了衍射图纹，电子衍射 (electron diffraction) 实验证明了电子的波动特性。电子束与晶体中原子的电子和原子核产生强烈的静电作用，形成静电势 (electrostatic potential)，因而电子束不是穿透晶体，而是被近距离的强静电作用所散射，散射电子与原子之间实际并不发生能量交换，散射电子的波长也不发生改变。衍射图纹只有通过波动性才能得以解释，即散射电子波相互干涉形成衍射图纹。图 1-7 是金晶体的电子衍射图案^[5]，图 1-8 是氯化铯晶体粉末的电子衍射图案^[6]。

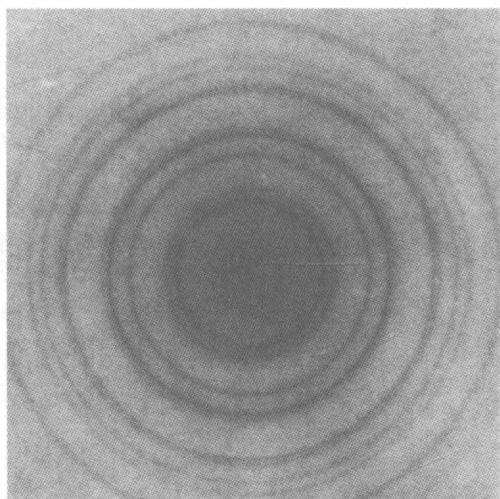


图 1-7 金属金晶体的电子衍射图案

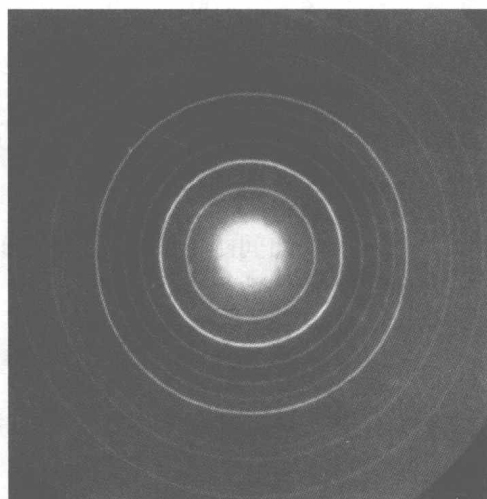


图 1-8 氯化铯晶体粉末的电子衍射图案

由于低能电子波的波长较长，按非相对论，其波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (1-26)$$

经高压电场加速的高速电子，其波长与 X 射线的波长相当。当运动速度接近光速，需按相对论校正，高速电子束的能量等于相对于光速的总能量与静止能量之差：

$$E = eV = mc^2 - m_0c^2, \quad m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (1-27)$$

其中， m_0 是电子的静止质量； m 是电子的运动质量，将其与 m_0 的关系式代入能量公式得

$$eV = \frac{m_0c^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} - m_0c^2 \quad (1-28)$$

由式 (1-28) 可算出电子的运动速度

$$v = \frac{c\sqrt{e^2V^2 + 2eVm_0c^2}}{eV + m_0c^2} \quad (1-29)$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}{m_0v} \quad (1-30)$$

将电子速度表达式代入德布罗意关系式，求得相对论校正波长为

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV\left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)}} \quad (1-31)$$

当电压达到 100kV 时，相对论校正后的波长为 3.70pm，非相对论波长为 3.88pm，相差 0.18pm。

为了通过晶体衍射观测到电子衍射图像，必须将电子波长设定为晶体中原子排列的距离数量级，即 100pm 左右的 X 射线波长范围(0.01~10nm)。若用 150V 左右的较小电压加速电子，所获电子束的速度远小于光速，使用非相对论计算公式(1-26)计算波长即可。

基于电子束在晶面上的衍射类似 X 射线测定晶体结构的衍射原理(图 1-9)，符合布拉格方程：

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n=1,2,3,\cdots)$$

(1-32)

式中， n 为衍射级数。设散射点到显示衍射图像屏幕的距离为 R ，中心点到衍射极大点的距离为 $H/2$ ，见图 1-10，则有

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{H}{2R}$$

(1-33)

因 λ 很短，衍射角 θ 很小， $\operatorname{tg} 2\theta \approx 2\sin \theta$ ，上式改写为

$$2\sin \theta = \frac{H}{2R}$$

(1-34)

设电子束被 V 伏特的电场加速，用非相对论计算，将式(1-34)代入布拉格方程(1-32)，各级衍射极大点相对中心点的位置 $H/2$ 为

$$\frac{H}{2} = \frac{nRh}{d\sqrt{2meV}}$$

(1-35)

如果 $n=1$ ，中心第一极大； $n=2$ ，第二极大；……，以此类推，衍射实验证明式(1-35)与实验测定完全吻合。

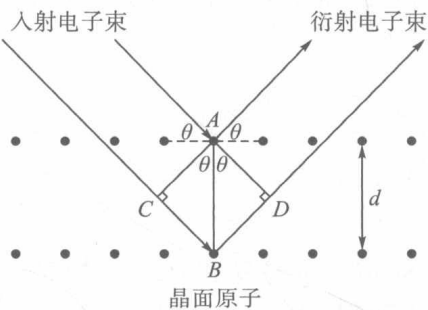


图 1-9 电子波在晶面上的布拉格衍射

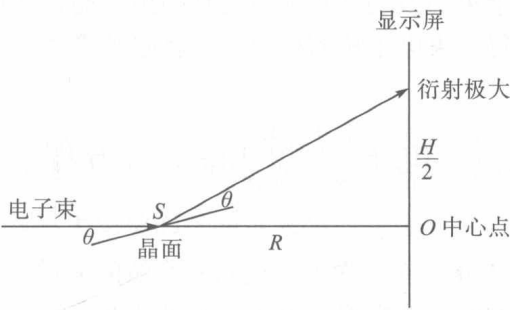


图 1-10 电子波在多晶粉末上的衍射

X 射线衍射是光子被原子核外电子所散射，大部分光子会穿透晶体，部分光子与原子的内层电子发生非散射能量交换，只有少部分光子产生相干散射，因而其强度较低。对于电子衍射，只有小部分电子发生非散射能量交换，如高速聚焦电子束会将原子的内层电子轰出原子，外层电子跃迁到被腾空的内层轨道，同时辐射特征 X 射线。所以，电子衍射的强度大于 X 射线的衍射强度，在很短的时间内就可收集到衍射图像。电子衍射反映原子的静电势分布，根据原子核外静电势分布可确定分子、晶体和非晶体结构中原子的相对位置。因其作用时间很短，气体状态下的分子、过渡态分子和非晶物质的结构都能通过电子衍射得以测定，随之形成了气相单分子结构的电子衍射测定技术，用于研究固体表面氧化物和薄膜的低能电子衍射测定技术，以及关于微晶、多晶和单晶结构的电子衍射测定技术。

电子束也可以聚焦，聚焦电子束产生的衍射能更好地反映晶面原子的静电势分布^[7]，这也是电子显微镜的成像原理。如 1000kV 高压加速的高能电子的波长为 0.871pm，意味着能将晶体中的原子排列放大 100 倍，能测定出固体表面细微结构，被广泛应用于合金、陶瓷、催化、矿物、半导体和环境保护等领域。图 1-11 是奥氏体合金(γ -Fe, austenite)的(111)晶面的电子衍射组图，当高速电子束(电子探针)从晶体边缘逐步移向晶体内部时，中心衍射环数依次增多，清楚地显现出(111)晶面上铁原子的六配位堆积方式^[8]。

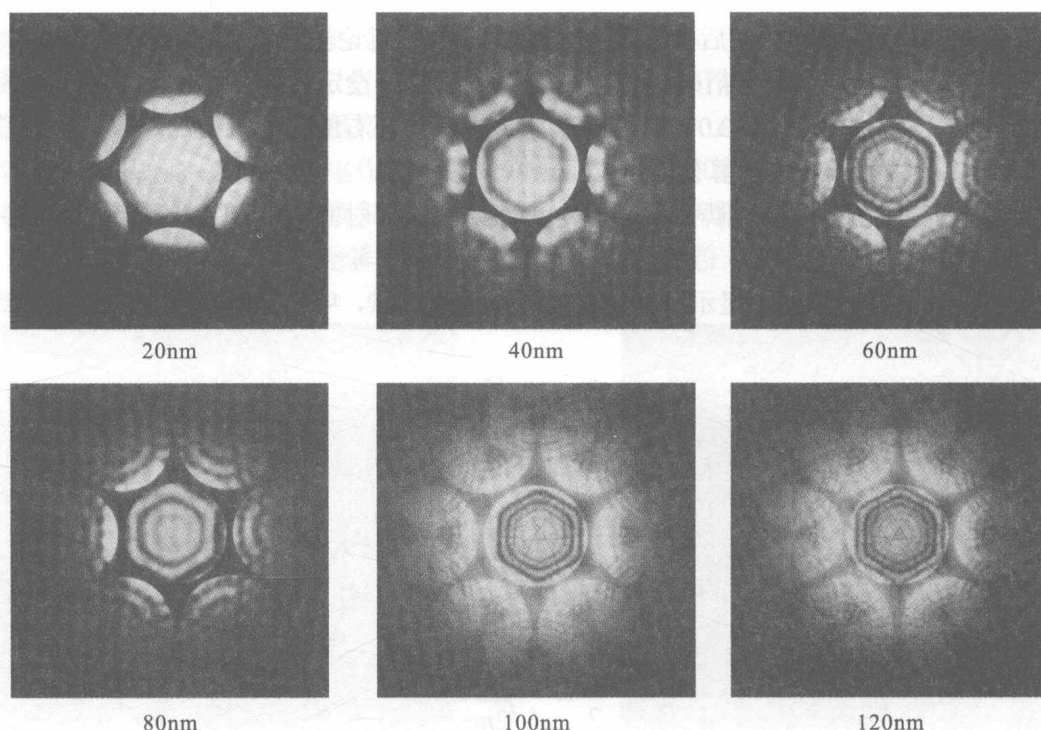


图 1-11 奥氏体合金的电子衍射图案

电子束的波动性是通过晶体衍射实验证实的，衍射图可以理解为众多电子波干涉的结果，显然这依赖于每一束电子波的行为，这就必须弄清楚单个电子的波动性。

1.3 电子运动的薛定谔方程

1925 年，在一次关于德布罗意波的演讲会上，薛定谔(E. Schrödinger)受 P. Debye 的启发，着手研究物质波的波动方程。电子的运动速度很快，在肉眼感受的时间范围内，电子在原子核外的运动已反复多次，电子的运动不掉进原子核，也不脱离原子核，表明电子在原子核外的运动是符合某种定律的。其次，量子化的能量和角动量能解释氢原子光谱等实验现象，不得不在运动方程中得到体现。但是，只考虑粒子性的运动方程必然不能解释其波动性，只考虑波动性的方程也不能解释其粒子性。因此，1926 年，海森伯(W. Heisenberg)和薛定谔提出了各自波动方程，后经证明他们的波动方程是等价方程。基于波动方程，产生了非相对论量子力学。1927 年，从电子衍射实验发现波动性后，波动方程被广泛应用。W. Heitler 和 F. W. London 首先将波动方程用于氢分子的求解，解释了两个氢原子之间的共价键的本质，由此产生了量子化学。1928 年，狄拉克(P. Dirac)发展了相对论量子力学，提出了关于电子和正电子的波动方程。原子核外电子的运动是各不相同的，如对于包含重原子的分子和晶体，原子的核电荷数很高，当价层电子的运动半径收缩时，所形成的静电势很强，势必使电子的动能增大，运动速度加快，波长缩短，需要求解相对论运动方程。

1.3.1 不随时间变化的薛定谔方程

光波的波动方程为

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z, t) = \frac{1}{\lambda^2 v^2} \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial t^2} \quad (1-36)$$