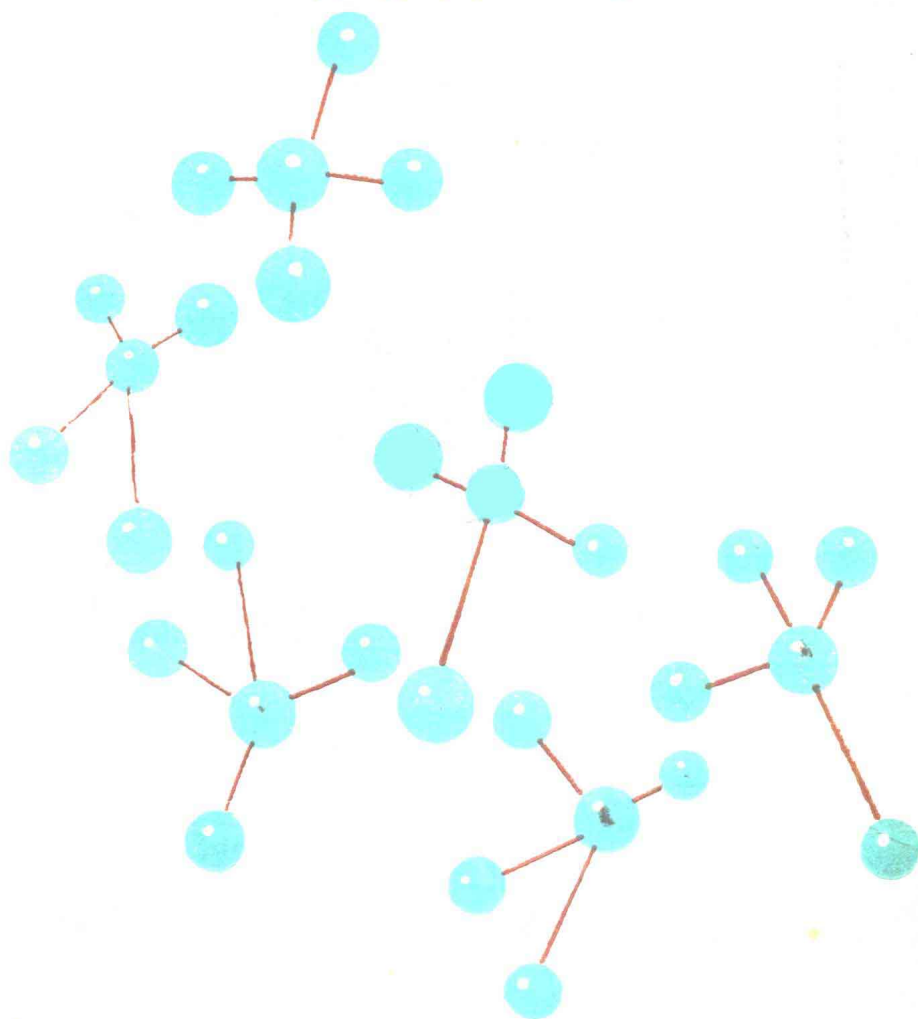


924643

高等学校教材

结构化学

孙作民主编



陕西师范大学出版社

高等学校教材

结 构 化 学

主编 孙作民

参编人员 孙作民 陈世荣 姜心田 石进超

陕西师范大学出版社

结 构 化 学

孙作民 主编

*

陕西师范大学出版社出版发行

(西安市陕西师大 120 信箱)

陕西省新华书店经销 西安空军工程学院印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 23.5 字数 525 千

1990 年 12 月第 1 版 1990 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—2000

ISBN 7-5613-0388-2

O·18 定 价 8.90 元

前 言

结构化学是研究原子、分子和晶体微观结构以及结构与性质之间相互关系的一门基础科学。它运用量子力学的基本原理和方法研究微观世界特殊的规律性，并建立了描述微观粒子运动规律的波函数（原子轨道和分子轨道等）重要概念。同时进一步描述了原子、分子中电子的分布状态和能级，深入地研究了轨道间的相互作用，从而揭示了化学键的本质，揭示了原子、分子及晶体结构。我们在论述原子、分子、配合物及晶体结构基本原理及其测试方法时，力求内容科学系统，概念清晰准确，文字叙述深入浅出通俗易懂，取材繁简适当，并不拘泥于繁琐的数学推导，把重点放在对化学实际问题的解决和处理上面。

物质的微观结构和其性质之间的关系是结构化学研究的一个重要方面，我们本着“结构决定性能、性能反映结构”的结构和性质相互联系的原则，力图沟通“结构—性能—应用”的渠道，从而使读者在加深对物质本质认识的基础上能进一步指导自己的化学实践。

为了便于结构化学的教学起见，书中在每章的后面都列有一定数量的例题及习题，全书共有例题 88 个，习题 239 个，注重基本概念和基本技能训练。

本书各章参编人员分别为：第一章孙作民、陈世荣，第二章陈世荣，第三章石进超，第四章陈世荣、姜心田，第五章姜心田，第六章陈世荣，第一、五、六章例题和习题由姜心田编写，其余各章例题和习题由陈世荣编写。最后全书是由孙作民进行审校、编稿和定稿的。

限于我们的学术水平和工作经验，书中缺点和错误在所难免，诚恳希望读者批评指正。

编 者

1990 年 9 月

EAC 5/23

目 录

第一章 原子结构与量子力学基础	(1)
1-1 量子力学的实验基础	(1)
一、黑体辐射	(1)
二、光电效应	(2)
三、原子的线状光谱	(2)
1-2 实物微粒的波粒二象性与不确定关系	(5)
一、物质波的提出	(5)
二、德布罗意 (L. de Broglie) 波的统计解释	(5)
三、不确定关系	(6)
1-3 微观粒子的运动状态及其运动规律	(7)
一、微观粒子运动状态的描述	(7)
二、定态薛定谔 (Schrödinger) 方程	(9)
三、波函数的性质	(10)
1-4 量子力学的基本原理	(11)
1-5 一维势箱中的粒子	(16)
一、Sch.方程及其解	(17)
二、求解结果的讨论	(20)
三、量子力学处理问题的一般方法	(21)
1-6 氢原子的Sch. 方程及其解	(21)
一、两体问题	(21)
二、氢原子的 Sch. 方程及其球极坐标表达式	(24)
三、Sch. 方程的变量分离	(25)
四、三个独立方程的解	(26)
五、类氢波函数和能级公式	(31)
1-7 氢原子求解结果的讨论	(33)
一、类氢波函数的几点说明	(33)
二、波函数及其几率密度的图象	(37)
三、量子数 l, m 的物理意义	(45)
1-8 多电子原子的结构与原子轨道	(49)
一、单电子波函数——原子轨道	(49)
二、中心力场近似	(52)
三、自洽场 (SCF) 方法大意	(54)
1-9 电子自旋和泡里 (W. Pauli) 原理	(56)

一、自旋及自旋波函数	(56)
二、反对称规则——Pauli 原理	(60)
三、自旋相关效应	(63)
1-10 原子体系的状态和原子光谱项	(64)
一、角动量的耦合	(64)
二、原子光谱项	(67)
三、碱金属光谱	(71)
1-11 原子核外电子的排布	(73)
一、核外电子排布的三条原则	(73)
二、影响轨道能量的因素	(74)
三、原子核外电子的排布	(74)
例题及习题	(77)
 第二章 化学键理论和分子结构	(90)
2-1 近似方法——变分法	(90)
一、变分原理	(90)
二、线性变分法	(91)
三、久期方程	(92)
2-2 H_2^+ 的变分处理	(94)
一、 H_2^+ 的 Sch. 方程	(94)
二、玻恩 - 奥本海默 (Born - Oppenheimer) 近似	(94)
三、 H_2^+ 的变分处理	(95)
四、 H_2^+ 处理结果的讨论	(97)
2-3 分子轨道 (MO) 理论	(101)
一、分子轨道理论的基本要点	(102)
二、LCAO - MO 的三条原则	(103)
2-4 MO 法处理双原子分子	(107)
一、双原子分子 MO 的分类	(107)
二、同核双原子分子	(109)
三、异核双原子分子	(113)
2-5 分子的电子谱项	(115)
一、线型分子中的角动量	(115)
二、分子的状态及谱项	(115)
三、 H_2 谱项	(116)
四、谱项波函数	(117)
2-6 H_2 分子结构的价键理论处理	(119)
一、 H_2 的 Sch. 方程及 Heitler - London 解法	(119)
二、状态的能量	(120)

三、电子密度分布	(122)
2-7 杂化轨道理论	(124)
一、杂化轨道理论的基本假设	(124)
二、原子轨道的成键能力	(124)
三、杂化轨道的正交归一性	(125)
四、杂化轨道的矩阵表述	(128)
五、常用的杂化轨道	(129)
2-8 离域MO与定域 MO	(131)
2-9 共轭分子的HMO理论	(132)
一、HMO理论的基本内容	(132)
二、直链共轭烃	(134)
三、单环共轭烃	(138)
四、无机共轭分子	(143)
五、离域 π 键形成的条件和类型	(147)
六、离域 π 键的特征量	(147)
2-10 缺电子分子和多中心键	(151)
一、缺电子分子	(151)
二、硼氢化合物	(152)
三、其它缺电子分子	(156)
例题及习题	(157)
 第三章 分子的对称性及其应用	(171)
3-1 分子的对称性	(171)
一、对称元素和对称操作	(171)
二、分子点群	(176)
3-2 对称性与分子的物理性质	(181)
一、对称性与旋光性	(181)
二、对称性与偶极矩	(182)
3-3 对称性与分子轨道	(183)
3-4 分子轨道对称性守恒	(187)
一、前线轨道理论	(187)
二、能级相关理论	(190)
三、分子轨道对称性守恒原理的新发展	(193)
例题及习题	(195)
 第四章 配合物结构	(198)
4-1 配合物化学键概述	(198)
一、配合物化学键概念	(198)

二、配合物化学键理论的要求	(198)
4-2 配合物的价键理论 (VBT)	(199)
一、电价配键与共价配键	(199)
二、内轨型和外轨型配合物	(200)
4-3 晶体场理论 (CFT)	(201)
一、晶体场理论基本要点	(201)
二、 d 轨道能级的分裂	(201)
三、晶体场理论的应用	(207)
四、晶体场理论评价	(213)
4-4 配合物分子轨道理论 (MOT)	(213)
一、配合物 MO 法的一般步骤	(214)
二、 σ 型 MO 的形成	(214)
三、 π 型 MO 的形成	(216)
4-5 角重迭模型	(218)
一、角重迭参数和角标度因子	(218)
二、轨道能量的计算	(219)
4-6 σ - π 配合物	(221)
一、金属羰基配合物	(222)
二、不饱和烃配合物	(224)
三、 N_2 分子配合物	(224)
四、夹心化合物——二茂铁	(225)
4-7 配合物电子光谱	(226)
一、配合物电子光谱简介	(226)
二、 $d-d$ 跃迁谱	(227)
三、电荷迁移谱	(234)
例题及习题	(236)

第五章 晶体结构	(241)
5-1 晶体的特性与点阵结构	(241)
一、晶体的特性	(241)
二、晶体的点阵结构	(242)
5-2 晶体学的基本规律	(247)
一、晶面晶棱定律	(247)
二、晶面交角守恒定律	(247)
三、有理指数定律	(248)
5-3 晶体的宏观对称性、晶系和空间点阵型式	(249)
一、晶体的宏观对称元素及其组合	(249)
二、七个晶系和十四种空间点阵型式	(255)

5-4 晶体的微观对称性	(257)
一、微观对称元素和空间对称操作	(257)
二、晶体的微观对称类型——230个空间群简介	(261)
5-5 X射线在晶体中的衍射	(261)
5-6 衍射方向和晶胞参数	(263)
一、规定衍射方向的劳埃 (Laue) 方程	(263)
二、布拉格 (Bragg) 方程	(265)
5-7 衍射强度与晶胞中原子的分布	(269)
一、强度公式	(269)
二、系统消光现象	(270)
5-8 晶体的几种X射线衍射图及其应用	(271)
一、劳埃法	(272)
二、回转法	(272)
三、粉末法	(273)
5-9 金属键和金属晶体	(280)
一、金属键	(280)
二、金属单质的四种典型结构型式和原子半径	(282)
三、合金的结构	(287)
5-10 离子键和离子晶体	(289)
一、离子晶体最简单的结构型式	(289)
二、点阵能	(291)
三、离子半径	(292)
四、离子的堆积规则	(295)
五、离子的极化	(298)
六、结晶化学定律	(301)
5-11 共价晶体	(301)
5-12 分子晶体和氢键晶体	(302)
一、分子晶体	(302)
二、氢键晶体	(304)
5-13 混合键型晶体	(305)
例题及习题	(307)

第六章 分子光谱与磁共振谱	(316)
6-1 分子光谱的一般介绍	(316)
一、分子内部的运动	(316)
二、分子光谱的产生	(316)
三、分子光谱的特征	(317)
6-2 双原子分子的转动光谱	(318)

一、光谱频率的经验公式	(318)
二、刚性转子模型	(318)
三、刚性转子的修正模型	(320)
四、转动光谱的应用	(322)
6-3 双原子分子的振动光谱	(322)
一、振动光谱的经验公式	(322)
二、谐振子模型	(324)
三、谐振子的修正模型	(325)
四、振动光谱的应用	(327)
6-4 双原子分子的振动—转动光谱	(327)
一、振转光谱的经验公式	(327)
二、刚性转子—谐振子修正模型	(328)
三、振动—转动光谱的应用	(330)
6-5 拉曼 (Raman) 光谱简介	(330)
6-6 双原子分子的电子光谱	(331)
一、跃迁选律	(331)
二、CO 分子的电子光谱	(331)
6-7 多原子分子的转动光谱	(334)
一、刚性转子能量的经典表达	(334)
二、几类分子的转动能级和光谱	(335)
三、微波谱的应用	(336)
6-8 多原子分子的振动光谱简介	(336)
一、微小振动的经典描述	(336)
二、振动能量的量子化	(337)
三、红外光谱分析	(339)
6-9 分子的磁性	(340)
一、物质的磁化率	(340)
二、分子磁矩与磁化率	(342)
三、磁化率与分子结构	(344)
6-10 核磁共振 (NMR) 法	(345)
一、核磁共振 (NMR) 的产生	(345)
二、化学位移	(348)
三、自旋耦合作用	(350)
6-11 电子自旋共振 (ESR) 法	(351)
一、ESR 的产生	(351)
二、位置 g 因子	(352)
三、超精细结构	(353)
例题及习题	(354)
主要参考书目	(365)

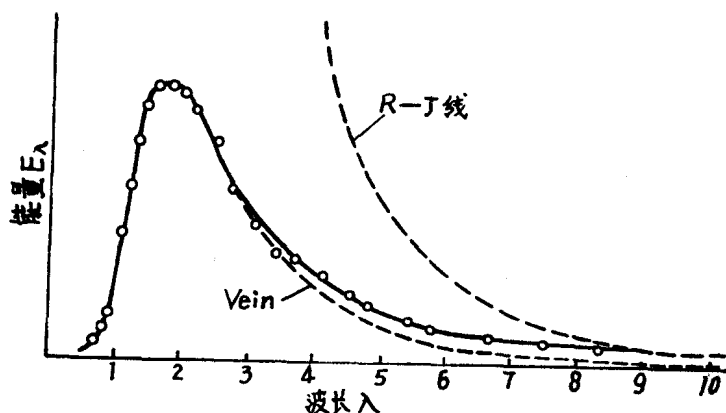
第一章 原子结构与量子力学基础

1-1 量子力学的实验基础

人类对于物质世界的认识，是一个由现象到本质，逐步由浅入深的过程。19世纪末期，物理学理论在当时已经发展到相当完善的地步。在力学方面有完整的牛顿力学体系，电磁、光学方面提出了电动力学的麦克斯威尔（Maxwell）理论，热现象方面有完整可靠的热力学及玻尔兹曼（Boltzmann）、吉布斯（Gibbs）等人建立的统计物理学。这些理论统称为经典物理学，当时常见的物理现象都可以用经典物理学得到解释。但是，在取得这些巨大成就的同时，实验又发现了一些新的现象，如黑体辐射、光电效应、原子光谱的不连续性等问题，与经典物理学产生了深刻的矛盾，从而导致了量子论的诞生。

一、黑体辐射

黑体辐射是最早发现的与经典物理学相矛盾的现象之一。所谓黑体，是指能够全部吸收外来电磁波的物体（一般黑色物体近似满足这个定义）。当加热时黑体又能辐射出各种波长的电磁波，称为黑体辐射。研究黑体辐射，主要是讨论辐射能量按频率（或波长）的分布问题。假定黑体辐射是由黑体中带电粒子的振动所发出，维恩（Wein）和瑞利-金斯（Rayleigh-Jeans）分别用经典热力学和统计热力学的方法得到了如图（1-1.1）中所示的能量分布曲线。显然这与实验曲线相去甚远。1900年，普朗克（Planck）在深入分析实验数据和经典物理学计算方法的基础上，指出在经典理论范围内，无论如何也不能解决这个矛盾。因此，他提出了新的假设：



图(1-1.1) 黑体辐射的分布曲线

黑体是由不同频率的谐振子组成, 这些谐振子的能量不能连续变化, 而只能取一些分立的值 $\varepsilon_0, 2\varepsilon_0, \dots, n\varepsilon_0, \dots$, 而

$$\varepsilon_0 = h\nu_0 \quad (1-1.1)$$

其中 ν_0 是谐振子的固有频率。 $h = 6.626 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$, 称为 Planck 常数。

这个假设规定了黑体只能不连续地发射或吸收辐射能。从这个假设出发, Planck 得到了和实验完全一致的能量分布公式

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \quad (1-1.2)$$

在经典力学中, 一个体系的能量所采取的数值可以连续变化, 不受任何限制。经典谐振子的能量是由其振幅决定的, 振幅可以连续变化规定了能量的连续变化。Planck 提出谐振子能量不能连续变化 (量子化) 的概念和经典物理是不相容的, 它第一次冲破了经典物理的束缚, 开辟了旧量子论的时代。

二、光电效应

金属因受到光的照射而有电子从表面逸出现象, 称为光电效应。实验表明, 当光照射到金属表面时能否产生光电流决定于光的频率是否超过一定的数值 ν (称为该金属的临界频率), 而与光的强度无关, 且光电子的初动能也只与光的频率有关, 与光的强度无关。按照光的电磁波理论, 光的能量由光的强度决定, 光的频率只决定光的颜色, 与光的能量无关。光电子是金属中的电子吸收光能后逸出金属表面所产生的, 光电流产生与否及电子初动能的大小, 应该由光的强度决定, 不应该由光的频率决定。由此可见, 光电效应和经典理论是完全矛盾的。

为了解释光电效应的实验规律, 1905 年爱因斯坦 (Einstein) 提出了光子假设。Einstein 认为, 光是一束以速度 c 运动的粒子流, 这些粒子叫光量子 (或光子), 每个光子都具有一定的能量 E 和动量 p , 其大小由频率 ν 和波长 λ 决定:

$$E = h\nu \quad (1-1.3)$$

$$p = h/\lambda \quad (1-1.4)$$

式中 h 为 Planck 常数。

按照光的量子理论, 金属在吸收光能时只能完整地吸收每一个光子的能量, 因此只有当入射光的频率 ν 足够大即光子的能量足够大时, 金属才有可能得到足够的能量用以克服金属的束缚而逸出。同时 ν 越大, 光子的能量越大, 逸出电子的初动能也就越大。这样, 光子学说成功地解释了光电效应问题, 从而迫使人们在承认光的波动性的同时, 重新认识光的微粒性。

三、原子的线状光谱

当原子被电火花、电弧或其它方法激发时, 会发出一系列具有一定频率 (或波长) 的光谱线。这些光谱线就构成了原子光谱。开始人们研究得最多的是氢原子的光谱。1885

年巴谟 (J. Balmer) 总结出氢光谱中位于可见区的谱线符合波数 ($\tilde{\nu}$) 公式:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1-1.5)$$

其中 $n=3, 4, 5, \dots$, $\tilde{R}_H = 109677.58 \text{ cm}^{-1}$ 称为里德堡 (Rydberg) 常数。后来人们在紫外区又发现了氢的其它谱线, 并将 Balmer 公式推广为:

$$\tilde{\nu} = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-1.6)$$

n 为整数, 且 $n_2 \geq n_1 + 1$ 。

经典物理对于氢光谱无法予以说明, 甚至不能说明原子能够稳定存在的原因。为了解释氢光谱的实验规律, 玻尔 (Bohr) 在总结 Planck, Einstein 等人工作的基础上, 于 1913 年提出了他的原子结构理论。Bohr 理论可以归纳为两个假设, 一个 (量子) 条件:

假设 (1): 原子和原子系统仅仅只能长久地停留在一定的状态 (定态), 这些定态所具有的能量构成分立的系列 $E_1, E_2, E_3, \dots$, 能量最低的定态叫基态; 在定态时, 原子不吸收也不辐射能量。

假设 (2): 只有当原子从一个定态 E_n 变迁到另一个定态 E_m 时, 才发射或吸收辐射能, 其频率满足

$$\nu = \frac{1}{h} |E_m - E_n| \quad (1-1.7)$$

量子条件: 对应于原子各个可能存在的定态, 其电子的轨道角动量 l 必须满足

$$l = n \frac{h}{2\pi} \quad (1-1.8)$$

其中 $n=1, 2, 3, \dots$, 称为量子数。

根据这些假设, Bohr 计算了氢原子各定态的轨道半径及相应的能量:

$$r_n = a_0 n^2 \quad (1-1.9)$$

$$E_n = - \frac{1}{n^2} \frac{e^2}{2a_0} \quad (1-1.10)$$

其中

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (1-1.11)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (1-1.12)$$

a_0 称为 Bohr 半径, 其值为 $0.5292 \text{ \AA}$ 。

将能量公式 (1-1.10) 代入 (1-1.7) 便可得频率公式

$$\nu = \frac{1}{h} \frac{e^2}{2a_0} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

因 $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$ ，与 (1-1.6) 式相比较，有

$$\tilde{R}_H = \frac{1}{hc} \frac{e^2}{2a_0}$$

有关的氢原子轨道以及电子跃迁如图 (1-1.2) 所示。Bohr 理论圆满地说明了氢光谱。

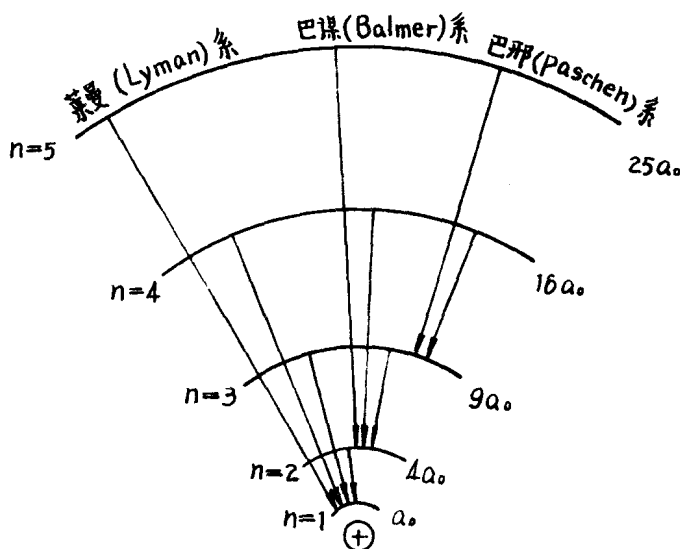


图 (1-1.2) 氢原子轨道及电子跃迁示意图

Bohr 理论虽然取得了成功，但它存在着本身不可克服的困难，如不能计算光谱的强度，不能处理非束缚态问题。而且除了氢原子外，不能解释其它任何一个多电子原子的光谱现象。

旧量子论从 Planck 研究黑体辐射问题开始，发展到玻尔 - 索麦菲 (Bohr-Sommerfeld) 理论达到高潮。这些理论的共同特点是在经典物理的基础上勉强地加进了一些和经典物理不相容的假定 (量子化条件等)，本身就存在着不能自圆其说的内在矛盾，因而不可能发展成为揭示原子结构秘密的正确理论。但旧量子论毕竟动摇了经典物理的根基，并为崭新的量子力学理论奠定了基础。

1-2 实物微粒的波粒二象性与不确定关系

一、物质波的提出

1905年 Einstein 光子学说解释光电效应的成功, 并进一步为其它实验(如康普顿 Compton 效应) 所证实, 迫使人们在承认光的波动性的同时又必须承认光的粒子性, 即光是由一定能量和动量的粒子(光子) 所组成。光的这种波动和微粒的双重属性, 称为波粒二象性。而标志粒子性的光子的能量和动量, 与标志波动性的光的频率和波长之间, 以 Einstein 关系式 $E=h\nu$ 和 $p=\frac{h}{\lambda}$ 联系在一起。

在光的波粒二象性的启发下, 为了解释 Bohr 原子结构理论的量子条件, 当时法国青年物理学家德布罗意 L·de Broglie 采用类比的方法, 设想实物微粒(静质量 $m \neq 0$ 的粒子) 也可能具有粒子和波动二重性, 只不过波动性尚未被人们认识到。通过分析, L·de Broglie 提出, 与具有一定能量 E 及动量 p 的粒子相联系的波(即物质波) 的频率及波长分别为

$$\nu = E/h \quad (1-2.1)$$

$$\lambda = h/p \quad (1-2.2)$$

对于一个质量为 m , 运动速度为 v 的实物微粒, 其动量 $p=mv$, 故 (1-2.2) 式又可写成

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1-2.3)$$

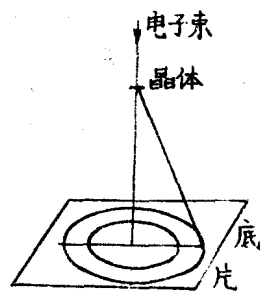
物质波长的这种形式叫 L·de Broglie 关系式。可以看出, 物质波的波长可以用实物微粒的大小及运动速度来衡量, 对一般宏观物体, 由于 Planck 常数的数量级很小, L·de Broglie 波长很小而观察不到。

L·de Broglie 物质波的假设是一个全新的、革命化的假设, 它是物质结构理论由旧量子论走向量子力学的重要转折。

L·de Broglie 的假设于 1927 年首次由戴维逊 (Davisson) 和革末 (Germer) 的电子衍射实验得到了直接的证实。图(1-2.1), 是电子衍射的示意图。后来用中子、原子、分子等粒子流, 也同样观察到衍射现象, 充分证明了实物微粒具有波动性。

二、L·de Broglie 波的统计解释

电子衍射等实验既已证实电子等实物微粒确实具有波动



图(1-2.1) 电子衍射示意图

性，而这些微粒的粒子性更是早已为人们所熟知的。这样电子等实物微粒就同时具有波动和粒子的双重属性，称为实物微粒的波粒二象性。那么实物微粒的波到底是怎样一种波呢？应该如何理解波性和粒性二者之间的关系？玻恩（Born）提出的“统计解释”解决了这个令人困惑的问题。

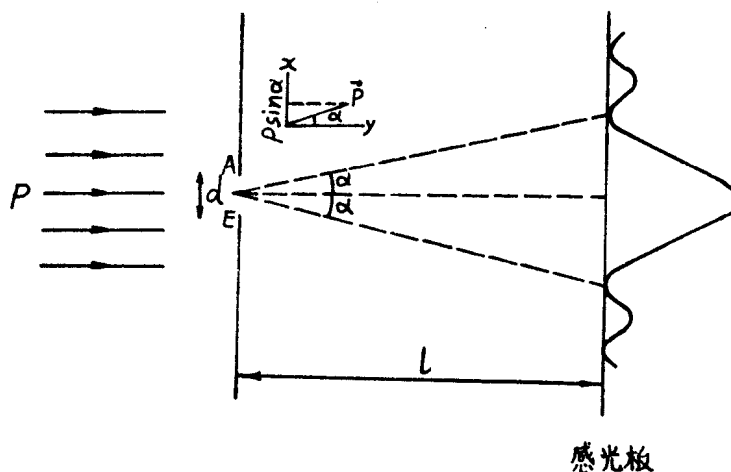
重新考察电子的衍射现象。联想到如果我们用大量的、全同的、无相互作用的粒子作实验，将得到一种衍射图样；但如果设想用单个粒子重复进行多次相同的实验，那么则会得到完全相同的衍射图样。这说明电子衍射不是电子间相互作用的结果，而是电子本身所具有的规律性，单个电子就具有波动性。显然，波动性是和粒子的统计行为联系在一起的。实验表明，就大量粒子的行为而言，衍射强度大（即波的强度大）的地方，粒子出现的数目大，而衍射强度小的地方粒子出现的数目便少。对单个粒子而言，我们事先不能知道这个粒子出现在什么地方，但我们却有把握说，衍射强度大的地方粒子出现的机会大，衍射强度小的地方出现的机会小。据此，Born 认为在空间任意一点波的强度与在该点附近粒子出现的几率成正比。

由此可见，L·de Broglie 物质波的物理意义和经典波的物理意义不同。经典波表示的是某种物理量在空间的分布，而 L·de Broglie 波本身却没有这样直接的物理意义，只是波的强度反映粒子出现几率的大小，因此物质波也称为“几率波”。虽然物质波不象经典的电磁波和机械波那样直观，但它的确是和实物微粒联系在一起并反映其客观性质的一种波。

三、不确定关系

由于微观粒子具有波粒二象性，我们不可能期望象经典力学表述的那样，一个粒子在任何时刻都同时具有确定的位值和动量（或速度），这是微观世界的根本特征。

设有一质量为 m 的粒子流以速度 v 沿 y 方向运动，如图（1-2.2）所示，其动量的 x 分量已知为零，但对于坐标 x 一点也不知道。为了测量其坐标 x ，我们在某一点 y_0 处设置一宽度为 d 的狭缝，由于粒子具有波性，通过狭缝时将产生衍射，即在 y_0 之后距 y_0 为 l



图（1-2.2） 单缝衍射示意图

($l \gg d$) 处的屏幕上将出现衍射强度的分布。衍射图形的出现说明当粒子通过狭缝后, 它有一部分动量转向 x 方向了, 这部分 x 方向的动量 p_x 是向量 $\vec{p}$ 在 x 方向的投影。若 α 代表衍射图上第一个极小的方向角, 则粒子大部分都落在 $+\alpha$ 和 $-\alpha$ 这个角度区域内。我们取中央衍射峰中动量散开范围的一半, 即 $\Delta p_x = p \sin \alpha$ 作为动量在 x 方向的不准确度的量度, 而粒子进入狭缝时 x 坐标的不准确度就是缝的宽度 d , 即 $\Delta x = d$ 。如果我们用 Δx 和 Δp_x 之积作为同时确定粒子坐标和动量的限度, 则

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = d \cdot p \sin \alpha$$

又因主峰边缘即第一极小处波的强度为零, 相当于由狭缝中心和狭缝边缘传播到这里的波程差为半个波长, 由光的单缝衍射条件可知

$$\frac{d}{2} \sin \alpha = \frac{\lambda}{2}$$

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{d}$$

故有

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = p \cdot \lambda$$

将 L·de Broglie 关系 $\lambda = h/p$ 代入, 得

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = h$$

这个关系是近似的, 更精确的推导可得

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2} \quad (1-2.3)$$

这就是所谓的不确定关系式, 通常称为海森堡 (Heisenberg) 关系式, 式中 h 由 (1-1.12) 式定义, 可以用文字叙述为: 对于微观粒子来说, 不可能同时具有确定的坐标和动量, 若粒子的某个坐标被确定得愈准确, 则相应的动量就愈不准确, 二者的不确定之积不小于 $\frac{1}{2} h$; 反之亦然。

不确定关系是微观世界的普遍特征。由于不确定关系的存在, 许多经典的概念都必须重新修正, 比如原子分子中的电子, 因不能同时具有确定的动量和坐标, 因而经典运动轨道的概念也就不复存在了。

1-3 微观粒子的运动状态及其运动规律

一、微观粒子运动状态的描述

由上节的讨论我们知道电子等微观粒子具有波粒二象性, 因此要想用经典的波或粒子的概念来准确描述这些微观粒子的图象是不可能的。经典物理的概念是从宏观世界的经验发展起来的, 它不能给宏观世界提供恰当的图象。描述微观粒子运动的力学规律称为量子力学。