



高等学校教学用书

# 简明结构 化学教程

夏少武 编著

化学工业出版社

高等学校教材

# 简明结构化学教程

夏少武 编著

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

简明结构化学教程/夏少武编著. —北京:化学工业出版社, 1995. 5

高等学校教学用书

ISBN 7-5025-1507-0

I. 结… I. 夏… II. 结构化学-高等学校-教学参考资料 IV. 0641

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第 03165 号

出版者 化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里3号)

社长 傅培宗

总编辑 蔡剑秋

发行 新华书店北京发行所

印刷 北京东华印刷厂印刷

装订 雪丽装订厂装订

版次 1995年5月第1版

印次 1995年5月第1次印刷

开本 850×1168  $\frac{1}{32}$

印张 10  $\frac{3}{4}$

字数 295千字

印数 1—2 600

定价 8.80元

## 前 言

结构化学,主要是研究原子、分子和晶体结构以及结构与性能之间相互关系的一门基础科学。近几十年,这门科学获得迅速发展,结构化学观点不仅渗透到化学各个分支学科领域,同时在材料、矿冶、地质等技术科学中也得到应用。

自1978年化工类及有关专业开设结构化学课以来,还没有看到一本适合工科院校教学要求的教材。考虑到工科院校的培养方向,笔者根据自己十余年的教学体会,编写了这本书。

本书在内容的选材上突出了实用性。选择了化学键理论(三、四、五章)、分子光谱(七章)、晶体化学(八章)等为主要内容;使学生通过对化学键理论的学习,为深入学习有关的知识打下基础;通过对分子光谱的学习,为应用红外、紫外——可见光谱对物质进行定性定量分析打下基础;通过对晶体组成结构与性能之间关系的学习,为催化、材料科学的学习打下基础。考虑到物质的物理性质在工程中应用较多,还编写了分子的物理性质及弱化学键一章(六章)。其他章节的介绍都是为以上内容服务的。如第一章只讲清楚本书所必需的量子力学基础知识;第二章主要介绍构成化学键的基石——原子轨道。关于分子对称性,考虑化工类专业特点及时数限制则不予以介绍。至于点群,则在晶体学点群中简单讲述。每章最后一节为基本例题解。章末附有习题,便于学生学习。

本书的编写始终遵循理论来自实践又指导实践的原则。因此在讲述一些重要理论时,都要介绍理论的实验基础,并讲述理论在具体问题上的应用。

本书所介绍的基本概念、基本原理要求清晰准确。考虑工科院校课程设置多,学生阅读时间较少,因此对认为应该介绍的内容,力争作到较详细地叙述,多利用一些图表说明。文字要求深入浅出,尽量

使学生不感到内容抽象难懂,便于读者自学。

笔者认为一本大学教材,不仅要介绍知识,而且要适当地介绍思考问题的方法。因此,在编写此书时对这一点作了初步尝试,即在讲述某些科学家的工作时,适当地介绍其创造性的思维方法,目的是培养学生用微观结构的观点和方法来分析、解决化学问题的能力。

结构化学所介绍的理论内容较深,开始学习有一定难度,尤其第一章量子力学基础知识,它是本书的难点。根据多年的教学体会,以戴维逊-革末电子衍射实验为中心讲述电子的波粒二象性,阐明德布罗意波的统计解释;以假设形式介绍量子力学基本原理,是比较成功的。

本书主要是为 40 学时左右的选修课、60 学时左右的必修课编写的。对于有“\*”的标题,40 学时选修课可不讲;对有“\*、\*”的标题,根据教学情况可讲部分内容。对于 60 学时必修课,则可考虑讲授本书的绝大部分内容。

对于本书内容,曾在 1994 年 7 月青岛化工学院召开的“工科(师范)结构化学教学研究讨论会”上讨论过,代表们提出许多有益的建议。特别要感谢南开大学赵学庄教授;福州大学陈天明教授;哈尔滨工业大学徐崇泉教授;北京化工大学曹维良教授;西北轻工业学院李临生教授;广东工学院黄柳书副教授;华东理工大学马树人副教授;辽阳石油化工高等专科学校田春云、李昼副教授等提出的宝贵意见,作者根据这些意见对本书进行了修改和补充。

在此,还要特别感谢邓丛豪院士,他那献身于科学与教育事业的精神催人前进,是他使笔者对量子化学的学习深入了一个层次,进而走向科研之路,因此才有可能编写出本书。

由于本人水平有限,书中的缺点和错误,敬请读者批评指正。

夏少武

1994. 6 于青岛

# 目 录

|                           |    |
|---------------------------|----|
| <b>第一章 量子力学基础知识</b> ..... | 1  |
| 一、量子力学实验基础 .....          | 1  |
| 1. 光的波粒二象性 .....          | 1  |
| 2. 实物粒子的波粒二象性 .....       | 2  |
| 3. 德布罗意波的统计解释 .....       | 4  |
| * 二、不确定关系 .....           | 6  |
| 三、量子力学的基本假设 .....         | 8  |
| 1. 态函数 .....              | 9  |
| 2. 力学量与算符 .....           | 12 |
| 3. 薛定谔方程 .....            | 14 |
| 4. 态叠加原理 .....            | 15 |
| 5. 态函数的标准条件 .....         | 15 |
| 四、金属中自由电子的运动 .....        | 17 |
| 五、基本例题解 .....             | 24 |
| 习题 .....                  | 26 |
| <b>第二章 原子结构和性质</b> .....  | 28 |
| 一、类氢原子体系的薛定谔方程及解 .....    | 28 |
| 1. 类氢原子体系的薛定谔方程 .....     | 28 |
| 2. 分离变量法 .....            | 30 |
| 3. 三个方程的求解 .....          | 31 |
| 4. 类氢原子态函数 .....          | 36 |
| 5. 原子轨道 .....             | 37 |
| * 二、角量子数和磁量子数的物理意义 .....  | 39 |
| 1. 主量子数 $n$ .....         | 39 |
| 2. 角量子数 $l$ .....         | 39 |
| 3. 磁量子数 $m$ .....         | 40 |
| 三、类氢原子的原子轨道和电子云图形 .....   | 40 |

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 1. 概述 .....                      | 40 |
| 2. 原子轨道的径向部分与电子云径向部分 .....       | 42 |
| 3. 原子轨道角度分布与电子云角度分布 .....        | 44 |
| 四、多电子原子 .....                    | 49 |
| 1. 氢原子的薛定谔方程 .....               | 49 |
| 2. 中心力场模型 .....                  | 51 |
| 3. $N$ 电子原子的薛定谔方程 .....          | 52 |
| 4. 屏蔽效应和钻穿效应 .....               | 54 |
| 五、电子的自旋 .....                    | 57 |
| 1. 施登-盖拉赫(Stern-Gerlach)实验 ..... | 57 |
| 2. 电子自旋假设 .....                  | 57 |
| ** 六、基态原子核外电子排布的原则 .....         | 59 |
| 1. 保里(Pauli)原理 .....             | 59 |
| 2. 能量最低原理 .....                  | 61 |
| 3. 洪特规则 .....                    | 62 |
| * 七、原子光谱项 .....                  | 63 |
| 1. 原子状态 .....                    | 63 |
| 2. 原子光谱项 .....                   | 66 |
| ** 八、原子的电负性 .....                | 67 |
| 1. 电负性的表示 .....                  | 67 |
| 2. 电负性与物质的性质 .....               | 69 |
| 九、基本例题解 .....                    | 72 |
| 习题 .....                         | 75 |
| <b>第三章 分子轨道理论</b> .....          | 77 |
| 一、氢分子离子 .....                    | 78 |
| 1. 氢分子离子的薛定谔方程 .....             | 78 |
| 2. 线性变分原理 .....                  | 79 |
| 3. 用线性变分法求解 $H_2^+$ 的薛定谔方程 ..... | 80 |
| 4. 变分法处理 $H_2^+$ 所得主要结果的分析 ..... | 83 |
| 二、分子轨道理论 .....                   | 88 |
| 1. 简单分子轨道理论的要点 .....             | 88 |
| 2. 应用实例 .....                    | 92 |
| 三、分子轨道的类型、符号和能级顺序 .....          | 94 |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 1. 类型和符号 .....              | 94  |
| 2. 能级顺序 .....               | 97  |
| 四、双原子分子的结构和性质 .....         | 97  |
| 1. 同核双原子分子 .....            | 98  |
| 2. 异核双原子分子 .....            | 101 |
| 五、休克尔分子轨道理论和共轭分子 .....      | 104 |
| 1. 休克尔分子轨道法 .....           | 104 |
| 2. 离域 $\pi$ 键形成条件和类型 .....  | 116 |
| 3. 离域效应 .....               | 117 |
| 4. 超共轭效应 .....              | 119 |
| * 六、分子轨道对称守恒原理 .....        | 119 |
| 1. 前线分子轨道理论 .....           | 120 |
| 2. 分子轨道对称守恒原理 .....         | 123 |
| 七、基本例题解 .....               | 127 |
| 习题 .....                    | 131 |
| <b>第四章 价键理论</b> .....       | 133 |
| 一、海特勒-伦敦处理氢分子的结果 .....      | 133 |
| 1. 处理结果 .....               | 133 |
| 2. 氢分子的完全态函数 .....          | 135 |
| ** 二、价键理论的要点及对简单分子的应用 ..... | 137 |
| 1. 价键理论的要点 .....            | 138 |
| 2. 价键理论对简单分子的应用 .....       | 138 |
| 三、杂化轨道理论 .....              | 139 |
| 1. 杂化轨道理论要点 .....           | 139 |
| 2. 等性杂化轨道的主要类型 .....        | 143 |
| 3. $sp$ 不等性杂化 .....         | 147 |
| * 四、价电子对互斥理论(VSEPR) .....   | 147 |
| 1. VSEPR 判断分子几何构型的规则 .....  | 148 |
| 2. 应用 VSEPR 分析实例 .....      | 148 |
| 五、基本例题解 .....               | 151 |
| 习题 .....                    | 154 |
| <b>第五章 配合物的化学键理论</b> .....  | 155 |
| 一、概述 .....                  | 155 |

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| * 二、配合物的价键理论 .....                 | 156 |
| 三、晶体场理论 .....                      | 157 |
| 1. 中心离子 $d$ 轨道能级的分裂 .....          | 158 |
| 2. 配合物的紫外可见光谱 .....                | 162 |
| 3. 中心离子 $d$ 电子的排布——高自旋态和低自旋态 ..... | 163 |
| 4. 晶体场稳定化能 .....                   | 165 |
| 5. 姜-泰勒(John-Teller)效应 .....       | 166 |
| * 四、配合物的分子轨道理论初步介绍 .....           | 167 |
| 1. $\sigma$ 键 .....                | 167 |
| 2. $\pi$ 键 .....                   | 169 |
| 3. $\sigma$ - $\pi$ 配键 .....       | 171 |
| 五、基本例题解 .....                      | 174 |
| 习题 .....                           | 176 |
| <b>第六章 分子的物理性质及弱化学键</b> .....      | 177 |
| 一、分子的电学性质 .....                    | 177 |
| 1. 偶极矩 .....                       | 177 |
| 2. 分子的极化作用 .....                   | 178 |
| 3. 极化率与介电常数的关系 .....               | 180 |
| 4. 极化作用与频率的关系 .....                | 185 |
| 5. 偶极矩的应用 .....                    | 187 |
| * 二、分子的磁学性质 .....                  | 189 |
| 1. 磁化率 .....                       | 189 |
| 2. 分子磁矩 .....                      | 190 |
| 3. 摩尔顺磁磁化率与磁矩的关系 .....             | 192 |
| * 三、分子间作用力 .....                   | 193 |
| 1. 范德华力的本质 .....                   | 194 |
| 2. 兰纳-琼斯(Lennard-Jones)势 .....     | 197 |
| 3. 分子间作用力对物质物理性质的影响 .....          | 198 |
| 4. 原子和基团的范德华半径与分子的大小和形状 .....      | 200 |
| 四、弱化学键作用 .....                     | 203 |
| 1. 氢键 .....                        | 203 |
| 2. 分子间配键 .....                     | 208 |
| 五、基本例题解 .....                      | 209 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 习题 .....                   | 211 |
| <b>第七章 分子光谱</b> .....      | 213 |
| 一、分子光谱简介 .....             | 213 |
| 二、吸收光谱的几种表示法 .....         | 218 |
| 1. 光的吸收基本定律——朗伯-比尔定律 ..... | 218 |
| 2. 吸收光谱的几种表示法 .....        | 219 |
| 三、双原子分子转动光谱 .....          | 221 |
| 1. 刚性转子模型 .....            | 221 |
| 2. 转动跃迁选律 .....            | 223 |
| 四、双原子分子的振动光谱 .....         | 226 |
| 1. 谐振子模型 .....             | 226 |
| 2. 振动跃迁选律 .....            | 227 |
| 3. 双原子分子势能曲线 .....         | 229 |
| * 4. 非谐振子模型 .....          | 230 |
| * 五、双原子分子的振动-转动光谱 .....    | 233 |
| * 六、多原子分子的振动光谱 .....       | 236 |
| 1. 多原子分子的简正模式 .....        | 236 |
| 2. 特征频带区和指纹区 .....         | 240 |
| 3. 红外光谱的应用 .....           | 242 |
| * 七、拉曼光谱简介 .....           | 244 |
| 1. 拉曼光谱原理 .....            | 244 |
| 2. 拉曼光谱仪 .....             | 246 |
| 3. 拉曼光谱的特点 .....           | 247 |
| 八、紫外可见光谱及其应用 .....         | 247 |
| 1. 概述 .....                | 247 |
| 2. 电子跃迁的类型 .....           | 249 |
| 3. 发色团和助色团 .....           | 250 |
| 4. 应用 .....                | 251 |
| 九、基本例题解 .....              | 254 |
| 习题 .....                   | 258 |
| <b>第八章 晶体结构</b> .....      | 261 |
| 一、晶体结构的周期性和点阵概念 .....      | 261 |
| 1. 直线点阵 .....              | 263 |

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| 2. 平面点阵 .....                  | 263 |
| 3. 空间点阵 .....                  | 264 |
| 二、十四种空间点阵型式 .....              | 265 |
| 1. 布拉维(Bravis)法则 .....         | 265 |
| 2. 十四种空间点阵型式 .....             | 265 |
| 三、空间点阵与晶体 .....                | 267 |
| 四、晶胞中的微粒、晶棱和晶面指标 .....         | 268 |
| 1. 微粒的分数坐标 .....               | 269 |
| 2. 晶棱指标 .....                  | 270 |
| 3. 晶面指标( $hkl$ ) .....         | 270 |
| 五、晶体的宏观对称性 .....               | 271 |
| 1. 晶体的宏观对称元素与对称操作 .....        | 271 |
| 2. 晶体的 32 种宏观对称类型 .....        | 276 |
| 3. 七个晶系 .....                  | 277 |
| * 六、晶体学点群 .....                | 279 |
| * 七、晶体的微观对称性 .....             | 283 |
| 八、X 射线衍射法 .....                | 283 |
| 1. 衍射原理 .....                  | 284 |
| 2. 布拉格方程式 .....                | 284 |
| * 3. 粉末法 .....                 | 286 |
| 九、金属键和金属的一般性质 .....            | 290 |
| 十、金属的晶体结构和原子半径 .....           | 293 |
| 1. 等径圆球的堆积 .....               | 293 |
| 2. 金属原子半径 .....                | 296 |
| 十一、离子晶体和点阵能计算 .....            | 297 |
| * 1. 离子晶体的最简单结构形式 .....        | 298 |
| 2. 点阵能的计算 .....                | 299 |
| 十二、离子半径 .....                  | 303 |
| 1. 离子半径的引出 .....               | 303 |
| 2. 离子半径的变化趋势 .....             | 305 |
| * 十三、离子晶体结构的鲍林规则与典型的离子晶体 ..... | 306 |
| 1. 鲍林规则 .....                  | 306 |
| 2. 介绍几种离子晶体 .....              | 309 |

|                      |     |
|----------------------|-----|
| * 十四、共价晶体与分子晶体 ..... | 313 |
| 1. 共价晶体 .....        | 313 |
| 2. 分子晶体 .....        | 313 |
| 十五、实际晶体的缺陷 .....     | 314 |
| 1. 实际晶体与理想晶体 .....   | 314 |
| 2. 实际晶体的缺陷 .....     | 315 |
| 3. 单晶体、多晶体、微晶体 ..... | 317 |
| 十六、基本例题解 .....       | 318 |
| 习题 .....             | 320 |
| 参考文献 .....           | 322 |
| 附录 .....             | 323 |

# 第一章 量子力学基础知识

结构化学的主要任务是研究原子、分子和晶体的微观结构，探索物质的结构与性能之间的关系，并研究测定分子和晶体结构的实验方法，以培养学生用微观结构的观点和方法来分析、解决化学问题。

量子力学是研究微观粒子（简称粒子，指分子、原子、电子等  $10^{-10}\text{m}$  的粒子）运动规律的理论，是深入探讨物质结构及其性能关系的理论基础。因此化学中所遇到的原子、分子结构问题需要依据量子力学基本原理。本章内容是学习本书必备的基础知识。

## 一、量子力学实验基础

量子力学的实验基础是实物粒子的波粒二象性。人们首先发现光的波粒二象性，随后又发现了实物粒子具有波粒二象性。

### 1. 光的波粒二象性

量子力学起源于光的量子理论。

大量实验事实，如干涉、衍射和偏振等现象中，光表现出波动性。电磁场理论认为光是电磁波。另外在光的发射、吸收、散射等现象中，光又表现出粒子性。分析这些实验结果，可以归纳为，凡是在与光传播有关的过程中，光表现为波动性；凡是在光与物质有相互作用的过程中，光表现为粒子性。光具有双重性质，即波粒二象性。这种双重属性，不是在同一种现象中呈现出来，有些现象中光以波动性出现，另一些现象中光又以粒子性出现。

光的波粒二象性，深刻地反映在光的能量与动量关系式中：

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

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

式中  $h$ ——普朗克 (Planck) 常数,  $h=6.6262 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。

上式等号左边的能量  $E$  和动量  $p$  体现了光的粒子性质, 等式右边的频率  $\nu$  和波长  $\lambda$  体现了光的波动性质, 两者通过普朗克常数联系起来, 普朗克常数是微观领域中非常重要的常数。

## 2. 实物粒子的波粒二象性

在相对论力学中, 运动速度等于零的物体的质量, 称为静止质量。光子总是按光速  $c=2.998 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  运动, 所以光子静止质量为零。电子、原子、分子等实物粒子的静止质量不为零, 凡是静止质量不为零的粒子称为实物粒子。实物粒子属于微观粒子。

### (1) 德布罗意波

关于光的波粒二象性的认识, 人们首先发现了它的波动性, 又发现了粒子性; 但是对于实物粒子, 如电子、原子、分子等, 其粒子性早已被人们所了解, 它们是否存在着波动性呢? 法国年轻物理学家德布罗意 (de Broglie) 认为, 在历史上对光的研究曾经只看到光的波动性, 而忽略了它的粒子性, 那么在研究实物粒子的问题上, 很可能发生相反的错误, 即过分看重其粒子性, 而忽视波动性。1923年9月他以“波和粒子”为题在法国科学院《会议通报》上发表论文, 提出任何运动着的物体, 大至一个行星、一块砖头, 小至一粒灰尘或一个电子, 都应具有波动性。这种波被称为德布罗意波。对于质量为  $m$ , 运动速度为  $v$  的物体与波长  $\lambda$  的关系表述为

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

式中动量  $p=mv$ , 通常  $v \ll c$  ( $c$  为光速)。这是有深远意义的假设。式 (1-2) 就是著名的德布罗意关系式。显然 (1-2) 等号左边的动量  $p$  体现了微粒的粒子性质, 等式右边的波长  $\lambda$  体现了微粒的波动性质, 两者通过普朗克常数  $h$  联系起来。

根据式 (1-2) 计算实物客体的波长。

一块石头的质量为  $0.1 \text{kg}$ , 飞行速度  $1 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 德布罗意波的波长为:

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}}{0.1 \text{kg} \times 1 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}} = 6.626 \times 10^{-33} \text{m}$$

这个波长  $\lambda$  与氢原子长度之比为  $\frac{1}{10^{23}}$  (数量级之比), 因此宏观物体的波动性不会表现出来, 而粒子性则是主要的, 所以用经典力学来处理宏观物体运动状态是恰当的。

一个电子的质量  $m = 9.110 \times 10^{-31} \text{ kg}$ , 如果电子在电势差为 100V 的电场中运动, 德布罗意波长为:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad p = \sqrt{2mE}$$

代入式 (1-2), 则:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

已知电子电荷  $q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ , 电子的能量  $E$  为:

$$\begin{aligned} E &= qV = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 100 \text{ V} \\ &= 1.602 \times 10^{-17} \text{ J} \end{aligned}$$

因此,

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{6.626 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 9.110 \times 10^{-31} \times 1.602 \times 10^{-17}}} \\ &= 1.226 \times 10^{-10} \text{ m} \\ &= 122.6 \text{ pm} \end{aligned}$$

这个结果就大不相同了, 122.6pm 差不多相当于 X 射线的波长 (数量级为 100pm), 故可显示波动性, 并可以测量。

由此可以看出德布罗意波的波长与粒子的质量成反比。由于分子、原子、质子的质量都比电子的质量大得多, 所以前者的波长要比电子的波长短得多。

## (2) 德布罗意波的实验证实

由实验来检验德布罗意波的正确性。

已知衍射现象是波动的基本特征之一, 运动电子若具有波动性, 应该发生衍射现象。要观察到波的衍射, 要求所设障碍的线度 (即狭缝) 必须相当于或小于这个波的波长。当时德国科学家劳厄 (Laue) 发现, X 射线通过晶体时能够发生衍射 (晶体相邻原子间的距离与 X 射线波长相当)。将运动电子通过晶体, 能发生衍射现象。

戴维逊-革末, 将在电场中加速到一定速度的电子束, 投射到镍单晶体, 观察到完全类似 X 射线被晶体衍射的图象, 由图象求得的波长, 同按公式 (1-2) 计算结果相符。

汤姆逊将一定速度的电子束, 投射到金属箔片 (多晶体), 在照相底片上, 得到的衍射图形是一系列明暗交替的同心环, 如图 1.1 所见。这些底片, 在世界上几所最大的物理实验室中受到仔细的检查, 没发现任何疑点, 由此德布罗意波被实验出色的证实了。

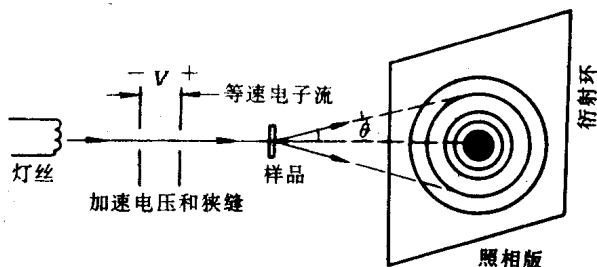


图 1.1 电子衍射示意图

(NaCl 粉末样品)

后来用中子、氦原子、氢分子等粒子流, 也同样观察到衍射现象, 而且都符合式 (1-2)。肯定了德布罗意波的假设。这说明波粒二象性是微观粒子普遍具有的属性, 它们彼此联系, 相互渗透, 在一定条件下又可互相转化, 构成矛盾对立的统一体。

### 3. 德布罗意波的统计解释

实物粒子的波粒二象性, 与光的波粒二象性一样是与经典的概念相违的。在经典物理中不具有波性的粒子, 也不具有粒子性的波, 波与粒子是无法统一在一起的。因此如何理解波粒二象性中波与粒子之间的关系, 即德布罗意波的本质是什么, 是人们急需了解的问题。

有一种观点认为波动是粒子本身产生出来的, 有一个电子就有一个波动。因此当一个电子通过晶体时, 就应当在照相底片上显示

出一个完整的衍射图形。而事实上，在底片上显示出来的仅仅是一个点，无衍射图形。说明这种看法是不正确的。同时这一事实，也再次维护了电子是不可分割的整体，从来没有测量到电子的一部分。

另一种观点认为波是一群粒子组成的，衍射图形是由组成波的电子相互作用的结果。其根据是在电子衍射实验中，当入射电子很少时，照相底片上仅出现一些斑点，仿佛看不出什么规律来；只有入射很强的电子流时，才能在底片上很快出现衍射图形。为了检验这种观点，实验时把电子束的强度减弱，直到平均较长的一段时间内（例如电子的飞越时间的  $3 \times 10^4$  倍）才有一个电子通过晶体，即电子逐个的射出，不可能有两个或两个以上的电子同时通过晶体，但是经过足够长的时间，在底片上也显示出同样的衍射图形。既然电子单个射出，电子间无相互作用，也发生了衍射，说明电子的波动性不是电子之间相互作用的结果。

通过以上分析可以得出：用较强的电子流，在较短时间内得到电子衍射图形；而用很弱的电子流，只要有足够长的时间，也可以得到同样的衍射图形。这一实验结果说明电子的波动性，不是电子间相互作用的结果，也不是单一电子的波动行为，而是许多电子在同一实验中的统计结果。

德布罗意波是与粒子的统计规律联系在一起的。分析电子的衍射图形，并从“粒子”与“波动”这两个观点去解释实验结果即可说清这个问题。对于同一状态，大量粒子而言，在照相底片上能够看到有亮环、黑环和发灰的地区（照片上则正相反）。从“粒子”观点来看，底片上亮环处表明有较多电子到达，灰区有较少的电子到达，而黑环处几乎无电子到达；按“波动”的观点来看，亮环处表明波的强度大，灰区表明波的强度弱，而黑环处波的强度几乎为零。这就是说，在波的强度弱的地方，粒子出现的数目少，在波的强度为零的地方，粒子几乎不出现。

上述解释虽然不能准确给出一个电子每次到达底片的某一地方，但却显示了一定规律性：就是到达亮环处的机会多，到达灰区机会少，到达黑环处几乎为零；即对一个粒子而言，波强度大的地