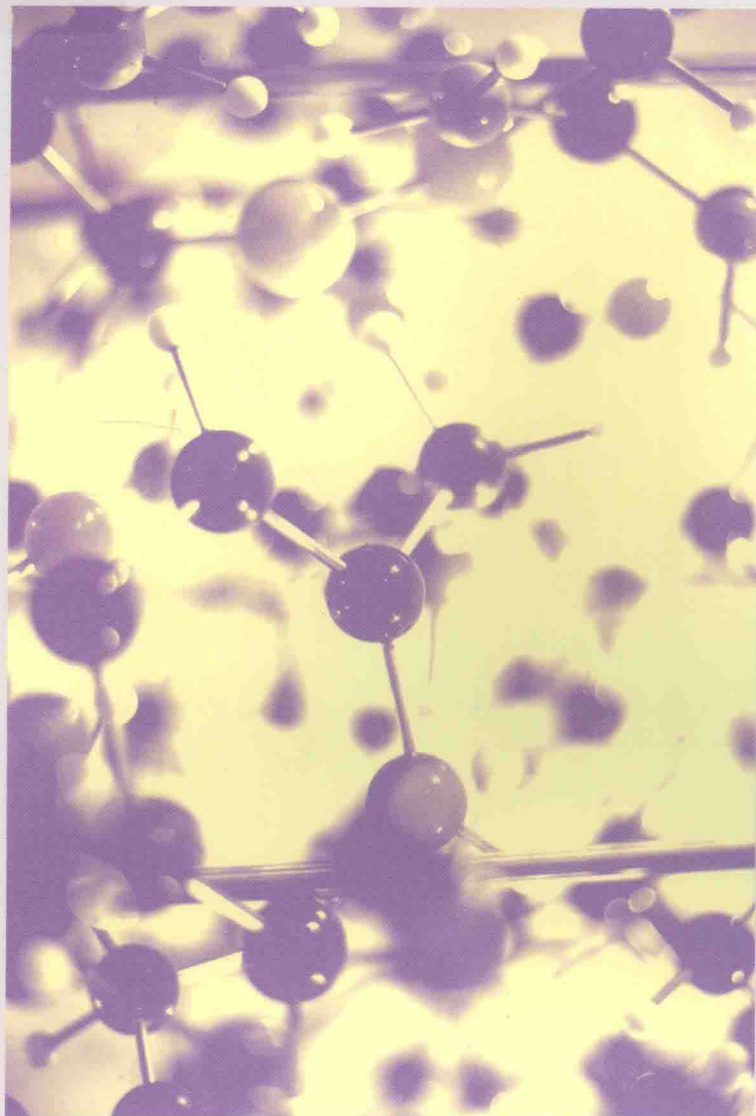


高等学校教材



结构 化学

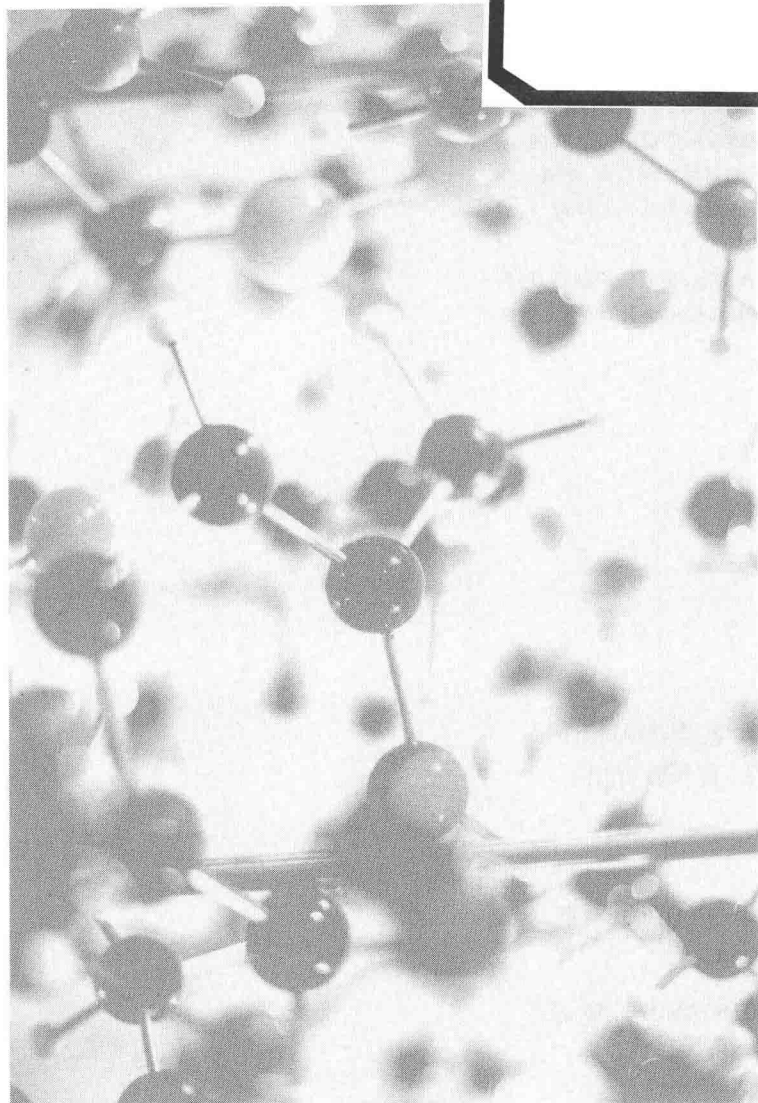
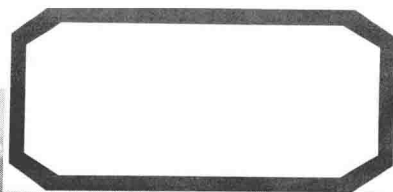
第2版

东北师范大学
华东师范大学
西北师范大学

主 编 王荣顺
副主编 潘秀梅

高等教育出版社

高等学校教材



结构 化学

JIEGOU HUAXUE

第2版

东北师范大学
华东师范大学
西北师范大学

主 编 王荣顺
副主编 潘秀梅

高等教育出版社·北京

内容提要

本书第一版是教育部师范教育司面向 21 世纪教学内容和教学体系立项研究成果,是面向 21 世纪课程教材。全书共分九章,包括量子力学基础、原子结构与原子光谱、双原子分子结构与性质、分子的对称性和点群、多原子分子结构与性质、配位化合物和簇合物的结构与性质、晶体结构的点阵理论、晶体的结构与晶体材料,量子化学计算方法简介等。

本书注重介绍基本理论和方法,注重理论联系实际,拓展应用视野,可作为高等师范院校化学专业、材料化学等相关专业的结构化学教材,也可供研究生和科技人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

结构化学/王荣顺主编;东北师范大学,华东师范大学,西北师范大学编.--2 版.--北京:高等教育出版社,2016.6

ISBN 978-7-04-045183-2

I. ①结… II. ①王… ②东… ③华… ④西… 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(2016)第 076156 号

策划编辑 殷 英
插图绘制 杜晓丹

责任编辑 殷 英
责任校对 刘春萍

封面设计 钟 雨
责任印制 田 甜

版式设计 马敬茹

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
印 刷 北京人卫印刷厂
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 18
字 数 430 千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>
<http://www.hepmall.com>
<http://www.hepmall.cn>
版 次 2003 年 6 月第 1 版
2016 年 6 月第 2 版
印 次 2016 年 6 月第 1 次印刷
定 价 27.50 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 45183-00

第二版前言

由东北师范大学、华东师范大学和西北师范大学合编,王荣顺教授主编的面向 21 世纪课程教材《结构化学》,自 2003 年由高等教育出版社出版发行以来,至今已重印了 10 次。期间,使用本书的教师、学生和相关的科技人员,结合自己的实践,提出了许多宝贵的意见;高等教育出版社于 2013 年在山东大学邀请了北京大学、复旦大学和福州大学的结构化学专家,对《结构化学》的修订提出了具体的建议。南开大学孙宏伟教授、华东师范大学陈启明教授也给出了修改意见。在此基础上,编者决定对《结构化学》进行修订再版。

由于第一版作者东北师范大学黄宗浩教授、华东师范大学高剑南教授、西北师范大学萧泰教授已离开教学岗位多年,这次未参加本教材的修订,但对教材的编写给予了支持,并参加了教材的定稿会。这次教材的修订,除了东北师范大学王荣顺教授和付强教授外,还有长期承担结构化学教学任务的东北师范大学潘秀梅教授和仇永清教授参加。

本次修订工作主要在以下方面:

1. 删掉了原第九章分子结构和材料科学。

2. 增加了量子化学计算方法简介内容。

3. 为配合本教材的使用,使微观领域更形象化,增加数字课程与之相配套。数字课程使用方法见书后郑重声明页。

本次修订中,各章的执笔者为:潘秀梅(第一、二、三、五章),付强(第四章),仇永清(第六、七、八、九章),全书由王荣顺教授统稿。与本教材配套的数字化教学资源由潘秀梅教授研制,教材中的部分插图由孙昊博士绘制。

由于编者水平所限,错误和不足之处在所难免,恳请批评指正。

编 者

2016 年 1 月

第一版前言

结构化学是化学专业的一门重要基础理论课,它在化学系的课程结构中占有重要地位。本课程讨论的核心问题是化学键,即原子间相互结合的方式和作用力的本质。本书首先介绍原子的结构,特别是核外电子的运动状态;然后介绍了原子间是如何相互作用而形成分子的;第三,讨论分子和晶体的结构,以及由此而决定的物质的性质,并更好地利用这些性质为人类服务。

由于讨论的对象——电子、原子、分子都是微观粒子,描写微观粒子运动状态的普遍规律是量子力学,所以,较深入地介绍量子力学方法是本课程的重要内容。随着科学技术的迅猛发展,已有多种新方法用来测试物质的结构和表征其性能,在书中对各种物理测试方法的基本原理,以及所获得的结构信息也做了适度的介绍。另外,还介绍了群论的基本知识,用于讨论分子和晶体的结构与性质。

结构化学的发展促进了现代科技进步,特别是在材料、信息、能源等领域,各种具有特殊性能的新材料的发现,遵循结构决定性能、性能反映结构的相互关系,推动了结构化学与时俱进,不断创新。因此,本书用了一章的篇幅,介绍了材料性能与分子结构的关系,期望使结构化学的学习更贴近实际。

本书主要用作高等师范院校本科生教材,对一些复杂的推演过程适度简化,着重阐述其结果的物理意义。全书还注意了结构化学与中学化学教材的联系,使学生能在更高的层次上理解中学化学教材的内容。

每章的后面都列有思考题与习题,以帮助学生加深理解教材的基本内容。书中列出了各章的主要参考文献,使学生进一步学习时查阅相关资料。

各章的执笔者为:华东师范大学高剑南(第一、二章),东北师范大学傅强(第三章),东北师范大学黄宗浩(第四、五、六章),西北师范大学萧泰(第七、八章),东北师范大学王荣顺(第九章)。

编者虽然多数都是长期在教学第一线主讲本门课程的教授,但毕竟各校情况不同,编写风格各异,再加上编者水平所限,错误和不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2003年1月

目 录

第 1 章 量子力学基础	1
§ 1.1 量子力学产生的背景	1
1.1.1 经典物理学的困难与旧量子论 的诞生	1
1.1.2 实物微粒的波粒二象性	6
1.1.3 不确定关系	9
§ 1.2 量子力学基本原理	11
1.2.1 波函数与微观粒子的状态	11
1.2.2 力学量和算符	13
1.2.3 量子力学的基本方程	16
1.2.4 态叠加原理	18
1.2.5 关于自旋	19
§ 1.3 量子力学基本原理的简单 应用	19
1.3.1 势箱中运动的粒子	19
1.3.2 线性谐振子	26
1.3.3 量子力学处理微观体系的一般 步骤与量子效应	27
思考题与习题	28
第 2 章 原子结构与原子光谱	30
§ 2.1 单电子原子的 Schrödinger 方程及其解	30
2.1.1 单电子原子的 Schrödinger 方程	30
2.1.2 分离变数法	31
2.1.3 单电子原子 Schrödinger 方程的 一般解	32
§ 2.2 量子数与波函数	37
2.2.1 量子数 n, l, m 的物理意义	37
2.2.2 波函数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 的物理 意义	41
2.2.3 波函数与电子云的图形表示	42
§ 2.3 多电子原子结构与原子 轨道	47
2.3.1 多电子原子的 Schrödinger 方程 与单电子近似	47
2.3.2 中心势场模型	49
2.3.3 Hartree 自洽场法	51
§ 2.4 电子自旋与 Pauli 原理	53
2.4.1 电子自旋的假设	53
2.4.2 Pauli 原理	54
2.4.3 Hartree-Fock 自洽场法	56
§ 2.5 原子的状态和原子光谱	56
2.5.1 基态原子的电子组态	56
2.5.2 原子的量子数与原子光谱项	57
2.5.3 原子光谱项的确定	60
2.5.4 Hund 规则与基谱项的确定	61
2.5.5 原子光谱	62
思考题与习题	66
第 3 章 双原子分子结构与性质	68
§ 3.1 分子轨道理论与 H_2^+ 结构	68
3.1.1 H_2^+ 的基态	68
3.1.2 分子轨道理论	74
3.1.3 分子轨道理论发展现状	78
§ 3.2 双原子分子的结构与性质	78
3.2.1 同核双原子分子	78
3.2.2 异核双原子分子	81
§ 3.3 价键理论简介	83
3.3.1 价键法对氢分子的解	83
3.3.2 价键理论与分子轨道理论	85
§ 3.4 双原子分子光谱	86
3.4.1 双原子分子整体运动的分解及 相应光谱	86
3.4.2 双原子分子的转动光谱	87

II 目录

3.4.3 双原子分子的振动光谱	90	§ 5.4 多原子分子的振动光谱	135
3.4.4 双原子分子的电子光谱	92	5.4.1 分子振动的自由度	135
思考题与习题	94	5.4.2 分子的红外光谱及其应用	136
第4章 分子的对称性和点群	96	§ 5.5 分子的磁共振谱与光电子 能谱	139
§ 4.1 分子的对称性	96	5.5.1 分子的磁性	139
4.1.1 对称操作和对称元素	96	5.5.2 核磁共振(NMR)	142
4.1.2 分子的对称操作	97	5.5.3 电子顺磁(或自旋)共振(EPR 或 ESR)	145
§ 4.2 点群	98	5.5.4 光电子能谱(PES)	147
4.2.1 群的定义	98	思考题与习题	151
4.2.2 分子的点群	99	第6章 配位化合物和簇合物的结构 与性质	153
4.2.3 群的乘法表	103	§ 6.1 配位场理论简介	153
4.2.4 分子的偶极矩和旋光性的 预测	104	6.1.1 晶体场理论	153
§ 4.3 群的表示	105	6.1.2 配位场理论简介	158
4.3.1 矩阵	105	§ 6.2 CO 和 N ₂ 配位化合物的结构 与性质	160
4.3.2 对称操作的矩阵表示	106	6.2.1 羰基配合物	160
4.3.3 群的表示	108	6.2.2 N ₂ 的配合物与固氮	161
4.3.4 不可约表示	108	§ 6.3 有机金属配合物的结构与 性质	162
4.3.5 特征标和特征标表	109	6.3.1 蔡斯(Zeise)盐	162
4.3.6 应用实例——H ₂ O 的分子 轨道	110	6.3.2 夹心式配合物	164
思考题与习题	113	§ 6.4 原子簇化合物的结构与 性质	166
第5章 多原子分子结构与性质	115	6.4.1 过渡金属簇合物	166
§ 5.1 饱和分子的离域、定域轨道 和杂化轨道理论	115	6.4.2 富勒烯	168
5.1.1 甲烷的离域、定域分子轨道	115	思考题与习题	168
5.1.2 杂化轨道理论	118	第7章 晶体结构的点阵理论	170
§ 5.2 共轭分子结构与 HMO 法	121	§ 7.1 晶体的点阵结构与晶体的 缺陷	170
5.2.1 HMO 法概述	121	7.1.1 晶体概述	170
5.2.2 丁二烯和链烯烃的解	123	7.1.2 晶体的点阵结构理论	171
5.2.3 苯和环烯烃的解	125	7.1.3 理想晶体与实际晶体中的 缺陷	178
5.2.4 分子图	127	§ 7.2 晶体结构的对称性	180
5.2.5 离域 π 键形成的条件及分类	130	7.2.1 晶体的宏观对称性	181
5.2.6 HMO 法的局限性	131		
§ 5.3 缺电子分子与多中心键	131		
5.3.1 缺电子分子	131		
5.3.2 二硼烷的结构	132		
5.3.3 多硼烷和其他缺电子分子	133		

7.2.2 晶体的微观对称性	186	8.4.1 共价键型晶体的结构	232
7.2.3 对称性应用举例	189	8.4.2 分子型晶体的结构	233
§ 7.3 X 射线晶体结构分析原理	190	8.4.3 混合键型晶体的结构	236
7.3.1 X 射线在晶体中的衍射	190	8.4.4 共价键型、分子型及混合键型 晶体材料举例	237
7.3.2 衍射方向与晶胞参数	191	§ 8.5 液晶	239
7.3.3 衍射强度与晶胞中原子的 分布——系统消光条件	193	8.5.1 液晶概述	239
7.3.4 单晶结构分析简介	195	8.5.2 液晶的类型及结构	240
思考题与习题	198	8.5.3 液晶的特性及应用	241
第 8 章 晶体的结构与晶体材料	200	思考题与习题	243
§ 8.1 晶体结构的能带理论与 密堆积原理	200	第 9 章 量子化学计算方法简介	244
8.1.1 晶体结构的能带理论	200	§ 9.1 ab initio 方法	244
8.1.2 晶体结构的密堆积原理	207	9.1.1 Hartree-Fock-Roothaan (RHF) 方程	244
§ 8.2 金属晶体的结构与应用	211	9.1.2 ab initio 方法	246
8.2.1 金属晶体的性质与金属键的 本质	211	9.1.3 基组	247
8.2.2 单质金属晶体的结构和金属 原子半径	212	§ 9.2 密度泛函理论 (DFT) 方法	248
8.2.3 合金的结构及性质	214	9.2.1 密度泛函理论的发展历程	248
8.2.4 金属晶体材料示例	217	9.2.2 密度泛函理论的几种近似 方法	249
§ 8.3 离子晶体的结构与应用	219	§ 9.3 常用计算方法	251
8.3.1 离子晶体的典型结构型式和 离子键	219	§ 9.4 算例及 Gaussian 程序	251
8.3.2 晶格能的计算与测定	220	9.4.1 Gaussian 程序简介	252
8.3.3 离子极化和键型变异现象	222	9.4.2 分子几何构型输入	253
8.3.4 离子半径	224	9.4.3 单点能量计算	255
8.3.5 离子晶体材料示例	229	9.4.4 分子几何构型优化	259
§ 8.4 共价键型晶体、分子型晶体 和混合键型晶体的结构与 应用	232	9.4.5 频率分析	262
		思考题与习题	266
		化学上重要对称群的特征标表	267
		参考文献	274

量子力学基础

结构化学是在原子、分子的水平上,深入到电子层次,研究物质的微观结构及其与宏观性能关系的科学。电子、原子、分子等微观粒子的运动遵循量子力学的规律。量子力学与相对论是 20 世纪物理学的两大支柱。1927 年,Heitler、London 运用量子力学理论成功地解释了氢分子的成因,标志着量子化学新学科的诞生,从此,结构化学乃至整个化学科学有了可靠而坚实的理论基础,化学由经验科学向理论科学过渡。正如诺贝尔奖获得者李远哲教授曾经说过的:“化学的规律是有的,那就是量子力学,所有化学现象都是原子核和外围电子的重新排列和组合。”

本章首先探讨量子力学产生的必然,然后学习量子力学的基本原理,最后讨论量子力学原理的简单应用。量子力学本质上是一个公理体系。化学系学生熟悉归纳法,而对演绎法比较生疏。初学量子力学可能有些困难,学习时要注意体会每个量子力学基本假设的必要性和合理性,并且通过量子力学原理的简单应用与对原子结构、分子结构的讨论逐渐体会其重要性。

§ 1.1 量子力学产生的背景

1.1.1 经典物理学的困难与旧量子论的诞生

以牛顿三大定律为中心内容的经典力学适用于宏观物体的机械运动。当经典力学的应用范围推广到高速运动和小线度范围时,经典力学遇到了不可克服的困难。对高速运动物体的研究导致了相对论的诞生;对微观体系运动的研究导致了量子力学的诞生。本节讨论量子力学产生的背景。

1.1.1.1 黑体辐射实验与 Planck 的量子论

任何物体都既能自发辐射能量,又能受激吸收能量。物体在低温时能吸收什么波长的电磁波,在高温时也会辐射同样波长的电磁波。低温时吸收本领越强即颜色越黑的物体,高温时辐射本领越强,因而越白。所谓黑体就是能 100% 吸收投射到它上面的电磁波的物体。绝对黑体是不存在的。19 世纪末物理学家将一个带有小孔的空腔作为理想黑体,光线进入小孔后,在空腔内

壁来回反射,几乎没有机会再从小孔逃逸出去,于是任何辐射都将完全被带小孔的空腔吸收,犹如一个黑体。小孔在吸收能量的同时也在不断地辐射能量,特别是空腔在高温时更加明显。从小孔辐射出来的电磁波是一个连续谱,它比同样温度下任何其他物体表面的辐射都强,这种空腔辐射便是黑体辐射。

在一定温度下,小孔单位面积每秒向 2π 立体角方向辐射频率 $\nu \sim \nu + d\nu$ 范围内的电磁波的能量为 $E(\nu, T) d\nu$, $E(\nu, T)$ 称为辐射能量密度。图 1.1 绘制了不同温度下 $E(\nu, T)$ 对 ν 的分布情况。随着温度的升高,总辐射能量 E (即曲线包罗的面积) 急剧增加, E 与热力学温度 T 符合下列关系:

$$E = \sigma T^4 \quad (\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}) \quad (1-1)$$

称为 Stefan 公式,每条曲线都有一个峰值对应于辐射最强的频率,相应的波长 $\lambda_{\max}$ 随温度升高而发生位移,满足 (1-2) 式:

$$\lambda_{\max} T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K} \quad (1-2)$$

称为 Wien 位移定律。

为了解释黑体辐射的能量曲线, Rayleigh 与 Jeans 从能量连续的经典力学出发,推导出黑体辐射平衡时在频率范围 $\nu \sim \nu + d\nu$ 内:

$$E(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} d\nu \quad (1-3)$$

式中 k 为 Boltzmann 常数,由 (1-3) 式可知, $E(\nu, T)$ 正比于 ν^2 , $E(\nu, T)$ 对 ν 作图应为一抛物线,显然,它只在低频区(长波区)与实验曲线近似相符,而在高频区(紫外区)则因实验结果随 ν 增大、 $E(\nu, T)$ 趋于零而严重不符(紫外灾难)。

1900 年,德国物理学家 Planck 注意到要克服上述困难,必须摒弃经典力学中能量连续的概念。他认为,黑体辐射的是一些带电的谐振子,它们在各自的平衡位置附近作简谐振动。并且假定谐振子处在某些特定的、不连续的状态中,其能量只能是最小能量的整数倍:

$$\varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \dots \quad (1-4)$$

这个最小能量与频率 ν 成正比,称为量子(quantum of energy):

$$\varepsilon = h\nu \quad (1-5)$$

式中 h 为比例因子, $h = 6.626\,068\,96 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, 称为 Planck 常量。

谐振子在吸收或发射电磁波时,只能从某一个特定状态过渡到另一个特定状态。根据这一假说, Planck 用 Rayleigh-Jeans 相同的方法推导出:

$$E(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \left\{ \frac{d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right\} \quad (1-6)$$

由 (1-6) 式既可计算能量分布曲线的极大值,导出 Wien 位移定律,又能推出总辐射能量 E 与 T^4 成正比的 Stefan 公式;既能在高温低频时,还原成 Rayleigh-Jeans 的结果,又能说明高频时能量密度趋于零。

Planck 的振子能量量子化的概念不仅成功地解释了黑体辐射的能量曲线,而且第一次冲击了经典物理学对于微观领域的束缚,开创了用量子论研究小线度的微观粒子的新时代。能量变

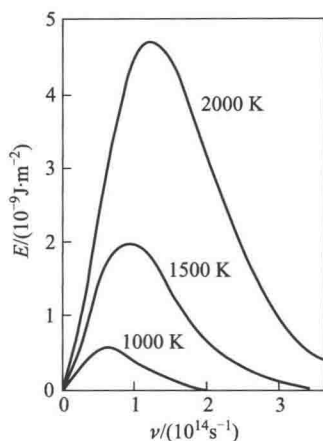


图 1.1 黑体辐射分布曲线

化不连续的结论对于科学家的自然观也产生了革命性的影响。值得一提的是, Planck 本人曾为自己提出的假定与经典力学格格不入而深感不安, 并且在以后的 10 多年里试图复归于经典理论, 然而他的种种努力都以失败而告终, 这才使 Planck 坚定地相信 h 的引入确实反映了新理论的本质。1918 年, 他荣获诺贝尔物理学奖。1947 年 Planck 逝世, 墓碑上只刻着他的姓名和“ $h = 6.62 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$ ”。

1.1.1.2 光电效应与 Einstein 光子学说

光电效应是电子吸收光的能量而脱出金属表面的现象, 也称光致电离。这种因光的作用而产生的电子称为光电子, 由光电子形成的电流称为光电流。实验表明:

(1) 对于每一种金属, 入射光的频率 ν 只有超过某一值 ν_0 时才能产生光电子。这个临阈频率 ν_0 与金属性质有关。

(2) 从光照到产生光电流的时间很短, 一般不超过 10^{-9} s 。

(3) 光电子的最大初动能正比于照射频率 ν 与临阈频率 ν_0 的差值, 而与光照强度无关。

(4) 在单位时间里从金属表面脱出的光电子数与入射光强度成正比。

按照经典的电磁理论, 光波传递的能量正比于光的强度 (即光波振幅的平方), 而与频率无关。但光电效应能否发生却取决于入射光的频率是否大于临阈频率, 与入射光的强度无关, 可见经典物理学在解释光电效应时又遇到了困难。

1905 年, Einstein 发表了光子学说, 圆满地解释了光电效应。光子学说认为:

(1) 光的能量是不连续的, 也是量子化的。其最小单位称为一个光量子或简称为光子, 光子的能量 ε 为

$$\varepsilon = h\nu \quad (1-7)$$

(2) 光是一束以光速 c 行进的光子流。其强度 I 正比于单位体积内光子的数目即光子密度 ρ 。

$$I = \rho h\nu \quad (1-8)$$

(3) 光子不但有能量 ε , 还有质量 m 。根据质能联系定律, 光子的质量 m 为

$$m = \frac{\varepsilon}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{h}{c\lambda} \quad (1-9)$$

可见, 光子的质量与光的频率或波长有关。注意, 光子虽有质量却没有静止质量, 因为根据相对论:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \quad (1-10)$$

对于光子, $v=c$, 所以 m_0 必定为零。

(4) 光子既然有质量, 就必然有动量 p :

$$p = mc = \frac{mc^2}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1-11)$$

(5) 光子与电子碰撞时服从能量守恒和动量守恒定律。

光子学说对于光电效应的解释是: 金属中的电子由于受到金属离子的吸引, 即使是金属表面的电子也不能自由逸出。金属中电子的束缚能由功函 W 表征。入射光子与电子相碰撞, 光子的

能量传递给电子后光子消失,能量一部分用于克服功函 W , 剩余的部分转化成光电子的动能 T :

$$h\nu = W + T \quad (1-12)$$

对于不同的金属,功函 W 不同。由 W 决定临阈频率 $W = h\nu_0$, 由此可解释,只有 $\nu \geq \nu_0$ 的光才会发生光电效应;不论用光子密度大的强光还是光子密度小的弱光照射,每次碰撞传递的能量都是 $h\nu$, 只要 $\nu \geq \nu_0$, 都能立即产生光电子,这是一种不连续的量子过程。差别仅在于光电流的大小不同; $T = h\nu - h\nu_0$, 因此,光电子的动能 T 正比于 $(\nu - \nu_0)$, T 对 ν 作图,斜率为 Planck 常量 h 。1921 年, Einstein “因在数学物理方面的成就,尤其是发现了光电效应的规律”而获诺贝尔物理学奖。

有趣的是,黑体辐射与光电效应是两个不同类型的实验,但却都与 Planck 常量 h 有关。以后大量的实践表明, Planck 常量 h 是一个只有光速 c 才可与之比拟的普适常数, Planck 常量 h 在量子论中的作用犹如光速 c 在相对论中的作用。

Einstein 的光子学说在概念上远远超越 Planck 的量子论。因为 Planck 只是设定谐振子能量量子化,而且量子化对他来说开始只是作为一个计算手段;而 Einstein 则把量子化理解成一种基本现象:辐射场本身就是量子化的。

1.1.1.3 氢原子光谱与 Bohr 的氢原子模型

当原子被电火花、电弧、火焰或其他方法激发时,能够发出一系列具有一定频率(或波长)的光谱线,这些谱线构成了原子光谱。宇宙中氢原子的浓度很高,因此,氢原子光谱很早就受到人们的重视。图 1.2 是氢原子在可见和近紫外区的一组光谱线。

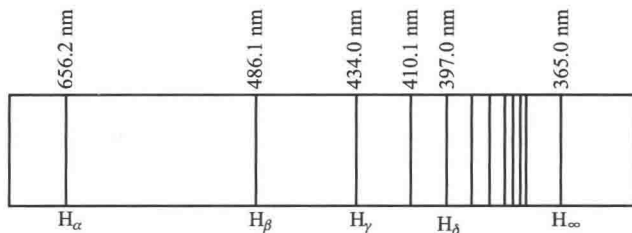


图 1.2 氢原子在可见和近紫外区域的发射光谱

实验总结出的氢原子光谱线用波数表示的公式为

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \bar{R}_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1, n_2 \text{ 均是正整数, } n_2 \geq n_1 + 1 \quad (1-13)$$

式中 $\bar{R}_H = 1.096\,775\,76 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, 称为 Rydberg 常量。(1-13)式是根据氢光谱的实验数据,凭经验归纳出来的,但是如此简单的公式,却把大量的光谱线科学地分成许多谱线系,计算所得的波长与实验值非常一致,这在当时是一个无人知晓的“谜”。这个谜底由丹麦物理学家 Bohr 揭晓了。

在 Planck 和 Einstein 量子论与氢光谱实验公式的启发下,经过两年坚持不懈的努力, Bohr 终于在 1913 年,将量子化概念用到 Rutherford 的原子有核模型中,并将原子结构与光谱联系起来,提出了氢原子的 Bohr 模型:

(1) 原子存在于一些具有分立能值的稳定状态,简称定态。其中,能量最低的为基态,其余的为激发态。对应于原子中各种可能存在的定态,其电子轨道运动的角动量 $|M|$ 必等于

$h/(2\pi)$ 的整数倍。

$$|M| = m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-14)$$

称为 Bohr 量子化规则, n 称为量子数。

(2) 处于定态的原子不发射电磁波, 原子中的电子从一个定态(E_1)跃迁到另一个定态(E_2)时, 原子会发射($E_1 > E_2$)或吸收($E_1 < E_2$)电磁波, 其频率满足于:

$$\nu = \frac{1}{h} |E_2 - E_1| \quad (1-15)$$

称为 Bohr 频率规则。

根据 Bohr 的假定, 结合经典物理学的知识, 可求出氢原子中电子的各个可能轨道的半径及其能量。

氢原子核外电子在半径 r 的圆形轨道上以速度 v 运动时, 受到的离心力与核对电子的库仑吸引力相抗衡:

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1-16)$$

式中 ϵ_0 为真空电容率。

与(1-14)式联立, 可得

$$r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} n^2 = 52.9 n^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-17)$$

r 的单位是 pm。 $n=1$, $r=52.9$ pm 为氢原子的最小半径, 称为 Bohr 半径, 以 a_0 表示。氢原子的总能量为

$$E = T + V = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-18)$$

将(1-14)式、(1-17)式代入得

$$E = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -R_H \frac{1}{n^2} \quad (1-19)$$

式中 $R_H = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J} = 13.6 \text{ eV}$ 。

由(1-17)式和(1-19)式可见, 氢原子的半径和能量都是量子化的。若电子在两个能级间跃迁时满足:

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

便吸收或发射电磁波, 故

$$\tilde{\nu} = \frac{R_H}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \bar{R}_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-20)$$

$\bar{R}_H$ 的计算值 $1.097\,373\,2 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 与实验值基本一致。如用约化质量 $\mu = \frac{Mm_e}{M+m_e}$ (其中, M, m_e 分别为氢原子核和电子的质量)代替式中电子质量 m_e , 可得到更符合实验结果的 $\bar{R}_H$ 值 $1.096\,775\,8 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 。Bohr 理论不仅成功地解释了当时已知的氢光谱的三个谱线系, 即 $n_1 = 2, 3, 4$ 的 Balmer

系、Paschen 系和 Brackett 系,而且预测跃迁到量子数 $n_1 = 1$ 的光谱线,其波长为 121.64 nm ……1915 年, Lyman 终于在技术很困难的远紫外区域找到了这个线系,称为 Lyman 系。

Bohr 理论的伟大成就在于第一次将量子论用于原子结构,提供了原子中电子运动的简单图像,说明了氢原子处于定态时,电子在量子化的轨道上运动,不辐射能量;而在受外界激发时,电子可在不同能级间跃迁,表现为分立的线状光谱。这不但解释了氢光谱,而且成功地解释了类氢离子 (He^+, Li^+) 的光谱。值得注意的是,“定态”的概念和 Bohr 频率规则至今仍然沿用。基于 Bohr 对量子论和原子结构理论作出了重大贡献,1922 年他荣获诺贝尔物理学奖。但是,Bohr 只是承认原子是稳定的,不能解释为什么稳定;他人为地引进量子化条件,但不能解释为什么量子化;Bohr 理论不能计算氢原子光谱的谱线强度,不能解释高分辨氢光谱的精细结构,对于除氢以外的其他元素的原子光谱的计算和解释更是无能为力。

从 1900 年 Planck 提出振子能量量子化开始,人们力图以某些物理量必须量子化的假定来修正经典力学,用于解释某些宏观现象,并且给出其微观机制。这种在量子力学建立以前形成的量子理论称为旧量子论。旧量子论冲破了经典物理学能量连续变化的框框。对于黑体辐射、光电效应与氢光谱等现象的解释取得了成功。但是,旧量子论是一个以连续为特征的经典力学加上以分立为特征的量子化条件的自相矛盾的体系,本质上还是属于经典力学的范畴。由于把微观粒子当作经典粒子,并把经典力学的运动规律应用于微观粒子,因而必然遭到严重的困难。旧量子论必然会被新的量子论——量子力学所替代。

1.1.2 实物微粒的波粒二象性

1.1.2.1 de Broglie 假说

在经典物理中,粒子就是粒子,波就是波,粒子和波各自遵循不同的运动规律:粒子服从 Newton 运动方程,电磁波服从 Maxwell 波动方程。然而,光既是由波动方程描绘的以光速 c 传播的频率为 ν 、波长为 λ 的电磁波,又是一束由运动速度为 c 、动量为 $\frac{h}{\lambda}$ 、能量为 $h\nu$ 的光子组成的粒子流。光在发射或与实物微粒相互作用时,如在光发射、光吸收、光电效应中主要表现为粒子性;而与光传播有关的现象,如干涉、衍射中则主要表现为波动性。1909 年, Einstein 明确提出光具有粒子与波动双重的性质,称为光的波粒二象性 (wave-particle duality)。

由光子学说得

$$E = h\nu \quad (1-7)$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-11)$$

$$I = \rho h\nu \quad (1-8)$$

根据波动理论,光的强度与光波振幅的平方成正比:

$$I = \frac{|\Psi|^2}{2\pi}$$

$$\text{故} \quad \rho \propto |\Psi|^2 \quad (\nu \text{ 一定时}) \quad (1-21)$$

(1-7)、(1-11)、(1-21) 三式表明,表征光的粒子性的能量 E 、动量 p 、密度 ρ 与表征光的波动性

的频率 ν 、波长 λ 、光波振幅 Ψ 之间有着深刻的内在联系,特别是(1-7)式、(1-11)式中 E 与 ν , p 与 λ 之间都由 Planck 常量 h 定量地联系在一起。

在光的二象性的启发下,法国物理学家 de Broglie 研究了光学发展史,发现过去人们对于光的本性强调了波动性,忽视了粒子性,而现在人们对于实物微粒的认识似乎出现了相反的错误,只重视实物微粒的粒子性,而忽视了波动性。于是,de Broglie 大胆地提出电子、质子、原子、分子等静止质量不为零的实物微粒也有波动的性质。这种伴随实物微粒运动的波称为 de Broglie 物质波。适合于光子的三个关系式(1-7)、(1-11)、(1-21)也适合于实物微粒。一个质量为 m 、运动速度为 v 的实物微粒,其动量 $p = mv$ 。

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1-22)$$

(1-22)式称为 de Broglie 关系式,形式上虽与光的(1-11)式相似,但它是一个崭新的假设,表示物质波的波长可由质量 m 和运动速度 v 来求算。

已知电子的静止能量 $m_e c^2 = 511 \text{ keV}$,当电子动能比 $m_e c^2$ 小得多时(至少一个数量级),可以使用非相对论的动能 T 与动量 p 的关系式 $p = \sqrt{2m_e T}$,故

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e T}} = \frac{1.226 \text{ nm}}{\sqrt{T/\text{eV}}} \quad (1-23)$$

显然,电子的动能越大,相应的波长越短。对于 100 eV 的电子,由(1-23)式得 $\lambda = 0.123 \text{ nm}$ 。这种短波长的电子在阴极射线管中运动时,由于波长与电子运动范围相比小得多,波动性可以忽略,电子的运动可用经典力学来处理。但是,如果这个电子被束缚在大小为纳米数量级的原子中,波动性就明显地表现出来,经典力学就不能描述其运动。

任何宏观物体运动时,也有波动性,de Broglie 关系(1-22)式也适用,只是宏观物体的 de Broglie 波长太短。例如,一个蜗牛质量约 $1 \times 10^{-2} \text{ kg}$,在以速度 $1 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 运动时,其波长仅为 $6.6 \times 10^{-29} \text{ m}$,波动性可以忽略。

de Broglie 的假设是从实物微粒与光的类比中得到的,1924 年归纳到他的博士论文中。由于物质波的波长很短,普通光栅无法检测,因此 de Broglie 假设提出时只得到个别有远见的科学家如 Einstein 的赏识。五年后,de Broglie 却成为第一个因为博士论文的新思想而获得诺贝尔奖的物理学家。此时,他的假设已被实验所证实。

de Broglie 波与光波虽然都满足 $E = h\nu$, $p = \frac{h}{\lambda}$,但两者却有本质的差别:

(1) 对于光子 $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = pc$, c 既是光的传播速度,又是光子的运动速度。对于实物微粒,

$E = h\nu = \frac{hu}{\lambda} = pu$, u 是物质波的传播速度(即相速度),它不等于粒子的运动速度 v (即群速度),
 $u \neq v \neq c$ 。

(2) 对于光子, $p = mc$,而实物微粒 $p = mv$, $v \ll c$ 。

1.1.2.2 电子运动波动性的实验证明——电子衍射

de Broglie 关于物质波的假定,在 1927 年分别被 Davisson-Germer 的电子束在镍单晶上反射

以及 G. P. Thomson 的电子衍射实验所证实。

在 Bell 实验室工作的 Davisson 与 Germer 在一个偶然的机会发现,当一束 54 eV 的电子束垂直地射向镍单晶表面时,在与入射束成 $\phi = 50^\circ$ 角的方向上检测到反射的电子数最多(见图 1.3)。这类似于 X 射线在晶体表面上反射时产生的衍射图像。考虑第一级衍射,被两相邻晶面所反射的光束的光程差正好等于入射电子的波长 λ :

$$\lambda = 2d \sin \theta \tag{1-24}$$

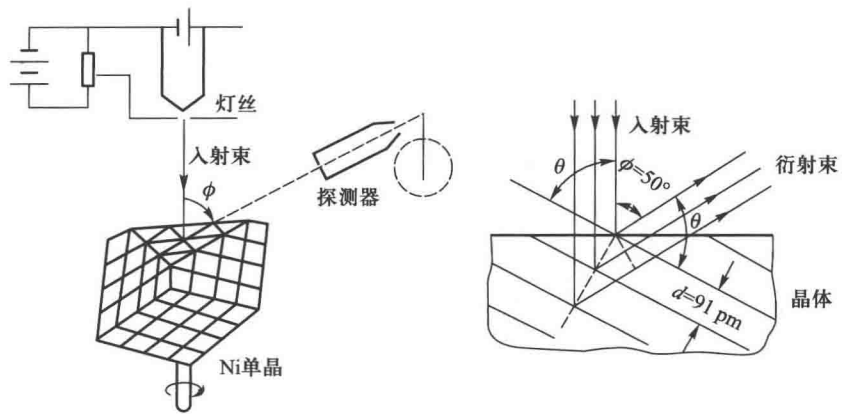


图 1.3 Davisson 和 Germer 实验示意图及衍射束的方向性

式中 $\theta = \frac{1}{2}(180^\circ - \phi) = 65^\circ$, 为半衍射角, d 为镍单晶的发生衍射的晶面间距, 由 X 射线衍射已测得 $d = 91 \text{ pm}$, 故由 (1-24) 式算得 $\lambda = 165 \text{ pm}$ 。又因电子的动能为 54 eV, 故由 (1-23) 式可计算得 $\lambda = 167 \text{ pm}$, 两者符合得很好。de Broglie 关于波粒二象性的假设得到了实验证明。

G. P. Thomson 让高速运动的电子束通过 Au、Pt、Al 等金属薄膜后得到类似多晶 X 射线衍射的图像(见图 1.4), 根据 (1-24) 式测得电子的波长与由 de Broglie 关系式计算所得到的波长十分接近, 这不仅证实了物质波的存在, 而且验证了 de Broglie 关系式的正确性。耐人寻味的是, 父亲 J. J. Thomson 发现电子的粒子性, 儿子 G. P. Thomson 则证实了电子的波动性。1906 年, J. J. Thomson 获得诺贝尔物理学奖, 表彰他在气体导电方面的实验和理论研究成果, 以及他对于发现电子的伟大功劳。而 G. P. Thomson 在 1937 年获得诺贝尔物理学奖是因为证实电子运动具有波动性的缘故。1928 年后, 实验进一步验证了分子、原子、质子、中子、 α 粒子等一切实物微粒都具有波动性, 而且都符合 de Broglie 关系式, 从而最终肯定了物质波的假设适用于一切微观粒子。

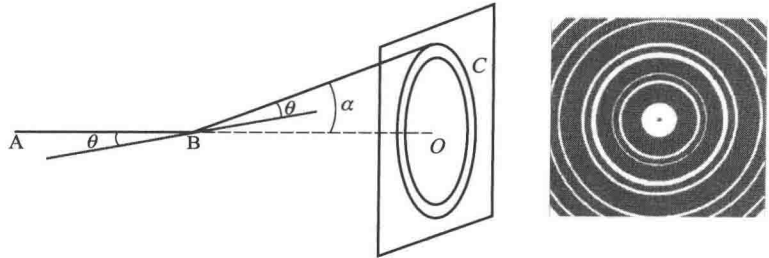


图 1.4 电子衍射示意图与 Au 的电子衍射图样

粒子以分立分布为特征,波动却以连续分布为特征,两者如何统一呢?1926年,德国物理学家 Born 对此作了较为合理的统计解释。他认为,空间任何一点物质波的强度和粒子出现在这一点的概率密度(probability density)成正比,概率密度为单位体积中粒子出现概率的大小。在电子衍射实验中,即使使用很弱的电子流,让电子一个个地穿过金属箔到达照相底片,甚至两个电子相继到达底片的间隔是一个电子到达照相底片所需时间的3万倍的情况下也能得到衍射环纹。有趣的是,开始底片上没有环纹而是一个个斑点,说明电子的粒子性;点的位置不相重合,说明电子行为犹如打靶,具有统计性。对于大量电子来说,衍射强度大的地方出现的电子数目多,衍射强度小的地方出现的电子数目少;而对一个电子来说,衍射强度大意味着电子出现的概率大,衍射强度小电子出现的概率小。总之,电子的波动性和电子行为的统计性联系在一起。

电子衍射实验表明,电子等实物微粒的运动没有确定的轨道,不服从 Newton 力学的规律,因而不同于经典粒子。伴随电子运动的物质波也不同于机械波和电磁波,因此,我们不能认为波粒二象性是经典粒子和经典波的简单加和,犹如圆锥体,其侧面像三角形,其底面是个圆,它兼有三角形和圆形的性质,但又不等于三角形和圆形的简单加和。

de Broglie 关于实物微粒的思想及其实验证明,使人们对于微观粒子本性的认识有了突破性的进展。Schrödinger 等人正是在此基础上建立了新的力学——量子力学(quantum mechanics)。其后,作为现代化学的理论支柱——量子化学才得以诞生和发展,而将电子显微镜、电子衍射、中子衍射等方法用于物质结构的研究则是实物微粒波动性的实际应用。1933年,德国的 Ruska 教授根据电子的波动性设计的电子显微镜,将光学显微镜放大倍数从1000倍一跃为1.2万倍,成为20世纪最重要的发明之一,Ruska 因此与发明扫描隧道显微镜的 Binning 和 Rohrer 一起荣获1986年诺贝尔物理学奖。

1.1.3 不确定关系

经典力学中,宏观质点在外力作用下有一个确定的可以预测的轨迹。根据某一时刻质点的坐标可以确定任一时刻质点的位置与速度,由速度可确定此刻质点的动量。因此,质点的运动状态可用坐标和动量来描述。实物微粒的运动具有波动性,没有确定的运动轨迹。微观粒子的运动范围又非常小,要精确测量其坐标 x ,要求 Δx 更小,这就需要采用波长更短的光或其他粒子束的显微镜。

然而,光或其他粒子的波长愈短,动量 $p = \frac{h}{\lambda}$ 就愈大,在测量过程中因为碰撞导致的干扰会使粒子的动量偏差 Δp_x 增大,因此,微观粒子不可能同时具有确定的坐标与动量。1927年,Heisenberg 发现:

$$\begin{aligned}\Delta x \cdot \Delta p_x &\geq \frac{h}{4\pi} \\ \Delta y \cdot \Delta p_y &\geq \frac{h}{4\pi} \\ \Delta z \cdot \Delta p_z &\geq \frac{h}{4\pi}\end{aligned}\quad (1-25)$$

式中 Δx 、 Δy 、 Δz 为坐标的不确定量, Δp_x 、 Δp_y 、 Δp_z 为动量的不确定量。(1-25)式表示坐标的不确定量与同方向动量分量的不确定量的乘积不可能比 $\frac{h}{4\pi}$ 小(在实际使用中常用 h)。这便是 Heisenberg 的不确定关系或测不准关系。如果粒子的位置完全确定时, $\Delta x \rightarrow 0$, 则其动量完全不