



上海 普通高校“九五”重点教材

# 结构化学

马树人 编著



5

吉  
构  
化  
学

化  
学

541

社

化学工业出版社   
华东理工大学出版社 

(京) 新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

结构化学/马树人编著. —北京: 化学工业出版社,  
2001. 1  
ISBN 7-5025-3005-3

I. 结… II. 马… III. 结构化学 IV. 0641

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 51813 号

---

上海 普通高校“九五”重点教材

**结构化学**

马树人 编著

责任编辑: 杨 菁 刘俊之

责任校对: 顾淑云

封面设计: 郑小红

\*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982511

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 14½ 字数 353 千字

2001 年 1 月第 1 版 2001 年 1 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-3005-3/G · 758

定 价: 22.00 元

---

**版权所有 违者必究**

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

# 前 言

本书是教育部“面向 21 世纪应用化学专业系列课程体系改革项目”的改革成果之一，是“上海市普通高校九五重点教材”之一。

量子力学是研究微观体系的有力理论工具，结合近代物理的实验手段，为揭示微观体系的奥秘奠定了基础，推动了现代科学技术的不断发展。结构化学是通过研究原子、分子和晶体结构，探求结构和性能之间关系的一门基础学科。结构化学的基本内容包括：从了解原子和分子内的电子运动行为，进而得出分子内原子间的相互作用——键型；从了解分子和晶体中原子的空间相对位置，进而得出分子和晶体的空间结构——构型。通过对分子的键型和构型的了解，就可以探索结构和性能间的内在联系。

编写本教材是在 1994 年华东理工大学出版社出版的《结构化学基础》一书的基础上，通过 6 年的教学实践，经多次修改，并根据新世纪教学改革的需要，增添了拓展篇。拓展篇以理论联系实际为出发点，通过对导电性功能材料、光功能材料以及功能转换型材料的介绍，开拓学生的视野，建立用结构观点理解材料性质的方法。

本书在编写中注意到应用化学专业和化工类专业改革后的课程学时数限制，力求篇幅适当。简化了数学推导过程，删去了一些过分专业化的内容，保证了教材内容“精”和“新”的编写宗旨。

本教材得以出版，得益于上海市教委的资助，还得到华东理工大学的资助。在编写中得到了华东理工大学物理化学教研室很多老师有益的帮助何雁为本书初稿编写了部分章节。邬时清为书稿打印整理做了大量工作，在此谨向他们表示衷心的感谢。

由于作者水平的限制，书中错误和不当之处在所难免，竭诚希望读者指正。

编者于华东理工大学

2000 年 5 月

## 内 容 简 介

本书注重介绍基本理论的方法，注重理论联系实际，拓展应用视野。全书共分十一章。前八章是结构化学的基本部分，包括：量子力学基础及其简单应用、原子结构和性质、双原子分子结构和性质、多原子分子结构和性质、分子的对称性及群论基础、结构分析方法简介、晶体学基础、简单晶体的结构。后三章为功能性材料的结构基础，包括：导电性功能材料、光功能材料、功能转换型材料。后三章作为拓展知识的阅读性内容。

本书可以作为高等院校应用化学专业、化工类专业以及有关专业的结构化学教材，也可以作为科技人员的学习参考书。

## 化学工业出版社读者联系卡

欢迎您阅读参考我社出版的图书。为了更好地做好服务工作,我们恭候您的宝贵意见,作为今后制订出书计划、改进销售服务的决策依据。敬请填写后寄回。

您购阅的图书名称:
您对本书内容等方面的意见和建议:
您还希望我社提供哪些方面的图书:
您对我社图书宣传、销售方面有何希望与建议:
您从何处获知本书(划√) <input type="checkbox"/> 中国化工报 <input type="checkbox"/> 中国石化报 <input type="checkbox"/> 《化工进展》期刊 <input type="checkbox"/> 邮购订单 <input type="checkbox"/> 书店陈列 <input type="checkbox"/> 他人介绍 <input type="checkbox"/> 其他途径:_____
您拥有我社出版的哪些书籍(列举数种):
您是否要求我社定期为您寄送图书目录(划√): <input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否
姓名:_____ 出生年月:_____年____月    联系电话:_____
通讯地址:_____ 邮编:_____
E-mail:_____ 学历:_____ 职务或职称:_____

请您复印本表(或裁下),填写后寄往:北京市朝阳区惠新里3号(邮编100029)化学工业出版社总编室收。

# 目 录

## 基础篇——结构化学基本理论与方法

<b>第 1 章 量子力学基本原理和简单应用</b> .....	1
1.1 微观粒子的运动特征 .....	1
1.1.1 量子力学诞生的实验基础 .....	1
1.1.2 实物微粒的波粒二象性 .....	4
1.1.3 测不准原理 .....	5
1.2 量子力学基本假定及其推论 .....	6
1.2.1 假定 I —— 微观粒子的状态和波函数 .....	6
1.2.2 假定 II —— 力学量和算符 .....	7
1.2.3 假定 III —— 本征函数、本征值和本征方程 .....	9
1.2.4 假定 IV —— 态的叠加原理 .....	11
1.2.5 假定 V —— 保里 (Pauli) 原理 .....	11
1.3 量子力学简单体系及其应用 .....	12
1.3.1 一维势箱中的自由粒子运动 .....	12
1.3.2 三维势箱中的自由粒子运动 .....	14
1.3.3 一维简谐振子模型 .....	15
1.3.4 简单模型的近似应用 .....	16
习题一 .....	18
参考文献 .....	19
<b>第 2 章 原子的结构和性质</b> .....	20
2.1 单电子原子的薛定谔方程及其解 .....	20
2.1.1 单电子原子的薛定谔方程 .....	20
2.1.2 方程的求解 .....	21
2.2 量子数和有关物理量 .....	25
2.2.1 主量子数 $n$ 和体系的能量 .....	26
2.2.2 角量子数 $l$ 和轨道角动量 .....	26
2.2.3 磁量子数 $m$ 和角动量在磁场方向的分量 .....	27
2.2.4 自旋量子数 $s$ 和自旋磁量子数 $m_s$ .....	28
2.3 波函数和电子云图形 .....	29
2.3.1 $\psi-r$ 图和 $\psi^2-r$ 图 .....	29
2.3.2 电子云径向分布图 .....	29
2.3.3 原子轨道的等值线图 .....	30
2.3.4 原子轨道轮廓图 .....	30

2.3.5	波函数的角度分布图	31
2.4	多电子原子的结构	32
2.4.1	多电子原子薛定谔方程的近似解	32
2.4.2	原子轨道能	34
2.4.3	原子核外的电子排布	35
2.5	原子光谱	35
2.5.1	原子的能态	35
2.5.2	原子光谱	38
	习题二	40
	参考文献	41
<b>第3章</b>	<b>双原子分子的结构和性质</b>	<b>42</b>
3.1	变分法	42
3.1.1	变分法原理	42
3.1.2	线性变分法	43
3.2	$H_2^+$ 的结构和共价键的本质	44
3.2.1	$H_2^+$ 的薛定谔方程及变分法求解	44
3.2.2	$H_{aa}$ 、 $H_{ab}$ 、 $S_{ab}$ 的意义和 $H_2^+$ 的结构	45
3.2.3	共价键的本质	46
3.3	分子轨道理论和双原子分子结构	47
3.3.1	分子轨道理论要点	47
3.3.2	分子轨道图形特点和分类	49
3.3.3	同核双原子分子结构	51
3.3.4	异核双原子分子结构	53
	习题三	53
	参考文献	54
<b>第4章</b>	<b>多原子分子的结构和性质</b>	<b>55</b>
4.1	定域分子轨道和离域分子轨道	55
4.1.1	定域轨道和离域轨道的概念	55
4.1.2	共价键分子的键能和键长	58
4.2	杂化轨道理论	59
4.2.1	杂化轨道的夹角和分子构型	60
4.2.2	杂化轨道中组合系数的确定	61
4.3	HMO 法和共轭分子结构	63
4.3.1	HMO 理论	63
4.3.2	丁二烯分子的 HMO 法处理	64
4.3.3	HMO 的三角函数法求解	67
4.3.4	离域 $\pi$ 键分子的性质	72
4.4	分子轨道的对称性和反应机理	73
4.4.1	前沿轨道理论	73
4.4.2	分子轨道对称守恒原理 (能量相关理论)	76

4.4.3	分子轨道能级转化图	77
4.5	配位化合物的结构与性质	79
4.5.1	配位化合物的概述	79
4.5.2	配位场理论简介	80
4.5.3	$\sigma$ - $\pi$ 配键化合物和配位催化	84
	习题四	85
	参考文献	87
<b>第5章</b>	<b>分子的对称性和群论知识</b>	<b>88</b>
5.1	对称操作和对称元素	88
5.1.1	旋转操作和旋转轴	88
5.1.2	反演操作和对称中心	90
5.1.3	反映操作和镜面	90
5.1.4	旋转反演操作和反轴	90
5.1.5	旋转反映操作和映轴	91
5.2	群和对称元素的组合	92
5.2.1	群的定义	92
5.2.2	群的乘法表	92
5.2.3	对称元素的组合	93
5.3	分子的点群	94
5.4	分子的对称性与分子的性质	97
5.4.1	分子的旋光性	97
5.4.2	分子的电性质	98
5.5	群表示理论及其在化学中的应用	100
5.5.1	群的表示	100
5.5.2	特征标的性质和特征标表	101
5.5.3	应用举例	102
	习题五	106
	参考文献	106
<b>第6章</b>	<b>结构分析方法简介</b>	<b>107</b>
6.1	分子光谱原理	107
6.1.1	分子内部的运动和分子光谱	107
6.1.2	双原子分子的转动光谱	109
6.1.3	双原子分子的振动光谱	111
6.1.4	多原子分子的振动光谱	115
6.1.5	拉曼 (Raman) 光谱	116
6.1.6	分子的电子光谱	117
6.2	核磁共振	117
6.2.1	核磁共振的一般原理	117
6.2.2	化学位移	119
6.2.3	自旋-自旋耦合作用	120



习题六	122
参考文献	124
<b>第7章 晶体学基础</b>	<b>125</b>
7.1 晶体结构的周期性和点阵	125
7.1.1 晶体结构的特征	125
7.1.2 点阵和结构基元	126
7.1.3 晶胞和空间点阵单位	129
7.2 晶体结构的对称性	130
7.2.1 晶体的对称元素和对称操作	130
7.2.2 晶系和晶体学点群	132
7.2.3 空间群	134
7.2.4 晶面指标和晶面间距	135
7.2.5 理想晶体与实际晶体	137
7.3 晶体的X射线衍射	137
7.3.1 X射线的产生及其对晶体的衍射	137
7.3.2 衍射方向	138
7.3.3 衍射强度	141
7.3.4 多晶X射线衍射法	142
习题七	145
参考文献	146
<b>第8章 简单晶体的结构和性质</b>	<b>147</b>
8.1 金属的结构和性质	147
8.1.1 金属键和金属的通性	147
8.1.2 金属单质的三种典型结构	151
8.1.3 金属的原子半径	153
8.1.4 合金的结构和性质	154
8.2 离子晶体的结构和性质	157
8.2.1 离子晶体的几种典型结构	157
8.2.2 离子键和点阵能	158
8.2.3 离子半径	160
8.2.4 离子晶体的结晶化学规律(鲍林规则)	161
8.2.5 离子极化和键型变异	163
8.3 共价键晶体、分子晶体和液晶	163
8.3.1 共价键晶体	163
8.3.2 分子晶体	164
8.3.3 液晶	164
习题八	166
参考文献	167

## 拓展篇——功能材料的结构基础

<b>第 9 章 导电性功能材料</b> .....	168
9.1 材料的电学性能概述 .....	168
9.2 物质的导电性 .....	169
9.2.1 电导率 .....	169
9.2.2 电阻率与温度的关系 .....	169
9.2.3 超导性 .....	170
9.3 共轭分子体系材料的导电性 .....	170
9.4 电荷转移复合物 .....	172
9.5 有机共轭分子的掺杂体系 .....	175
9.6 离子导电 .....	176
9.7 超导性根源和超导材料 .....	178
9.7.1 超导性理论 .....	178
9.7.2 金属超导材料 .....	180
9.7.3 有机超导材料的研究 .....	181
9.7.4 超导材料的应用 .....	182
参考文献.....	182
<b>第 10 章 光功能材料</b> .....	183
10.1 分子的激发态及其性质.....	183
10.1.1 分子的激发态.....	183
10.1.2 激发态的性质.....	185
10.1.3 分子的受激跃迁.....	186
10.2 激发能的耗散.....	187
10.2.1 激发能的自发发射——荧光和磷光.....	187
10.2.2 激发能的受激发射——激光.....	188
10.3 激基缔合物和激基复合物.....	188
10.4 光活性材料.....	190
10.4.1 引言.....	190
10.4.2 光引发剂和光敏剂的通性.....	190
10.4.3 光引发剂.....	192
10.4.4 光敏剂.....	193
10.4.5 光敏涂料.....	195
10.4.6 光敏抗蚀剂.....	196
10.4.7 太阳能的化学转换.....	199
10.4.8 光致变色功能高分子.....	201
10.4.9 生物体系的光化学现象.....	203
参考文献.....	205
<b>第 11 章 功能转换材料</b> .....	206
11.1 压电材料.....	206

11.2 光电转换材料·····	208
11.3 磁光材料和声光材料·····	210
11.3.1 磁光材料·····	210
11.3.2 声光材料·····	211
参考文献·····	211
<b>附录一 习题参考答案 (摘选) ·····</b>	<b>212</b>
<b>附录二 单位制、物理常数和换算因子·····</b>	<b>215</b>
<b>附录三 晶体的 230 个空间群的记号·····</b>	<b>217</b>
<b>附录四 结构参数周期表 ·····</b>	<b>插页</b>

# 基础篇——结构化学基本理论与方法

人类对于自然界的认识总是从各种个别特殊现象开始，通过综合分析，建立起各种自然学科的普遍规律。以量子力学为核心、以近代物理实验为手段的结构化学方法是研究物质微观运动规律的基本理论方法。量子力学是通过薛定谔方程得到原子及分子中电子运动、核运动以及它们的相互作用，从而可以预测分子的稳定性和反应活性。群论在量子力学中的广泛应用，可以通过分子的对称性，简化分子轨道的计算，了解分子的结构，知道分子光谱的发生“什么是可能的，什么是完全不可能的”。结构化学的实验方法是以近代实验技术为主，特别是各种物理方法去研究化合物的组成和结构，了解原子、分子、晶体等物质中的基本微粒如何相互作用（键型）以及它们在空间的几何排列和配置方式（构型）。

本篇作为结构化学教学的基本内容，在突出结构化学理论框架的同时，将建立结构与性能之间的联系作为重点，加强用结构观点研究化学问题的能力。

## 第 1 章 量子力学基本原理和简单应用

### 1.1 微观粒子的运动特征

经典物理学发展到 19 世纪末，在理论上已相当完善，对当时发现的各种物理现象都能加以理论上的说明。它们主要由牛顿 (Newton I) 的经典力学，麦克斯韦 (Maxwell J C) 的电、磁和光的电磁波理论，玻耳兹曼 (Boltzmann) 和吉布斯 (Gibbs) 等建立的统计物理学组成。但是，由于科学和实验技术的不断提高和发展，人们对物质的状态以及变化的研究发展到了微观水平上，发现微观体系中粒子的运动规律不能用经典物理学来加以描述，必须建立一种新的理论体系——量子力学。量子力学的诞生是 20 世纪初自然科学发展的集中体现，它给人们揭示出了微观体系的基本运动规律。

#### 1.1.1 量子力学诞生的实验基础

19 世纪末，人们通过实验发现了一些新的现象，它们无法用经典物理学解释，这些具有代表性的实验有以下 3 个。

##### (1) 黑体辐射

黑体是指能全部吸收各种波长辐射的物体，它是一种理想的吸收体，同时在加热它时，又能最大程度地辐射出各种波长的电磁波。绝热的开有一个小孔的金属空腔就是一种良好的黑体模型。进入小孔的辐射，经多次吸收和反射，可使射入的辐射实际上全部被吸收，当空腔受热时，空腔壁会发出辐射，称为黑体辐射。

实验发现，在不同温度下，黑体辐射的能量（单位时间，在单位面积上，每单位波长间隔内发射的辐射能，亦称辐射

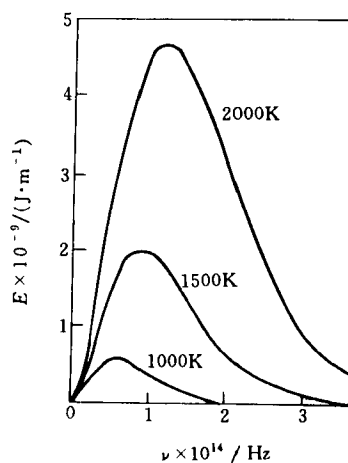


图 1-1 黑体在不同温度下辐射的能量分布曲线

强度)与波长的关系如图 1-1 所示。

许多物理学家试图用经典热力学和统计力学方法解释黑体辐射现象。瑞利 (Lord Rayleigh J W) 和金斯 (Jeans J H) 把分子物理学中能量按自由度均分的原理用于电磁辐射理论, 得到的辐射能量公式在长波处接近实验结果, 在短波处和实验明显不符。维恩 (Wien W) 假设辐射按波长分布类似于麦克斯韦的分子速度分布, 得到的公式在短波处和实验结果接近, 在长波处相差很大。1900 年普朗克 (Planck M) 在深入研究了实验数据, 并在经典力学计算的基础上首先提出了“能量量子化”的假设, 他认为黑体中原子或分子辐射能量时作简谐振动, 这种振子的能量只能采取某一最小能量单位  $\epsilon_0$  (称为能量子) 的整数倍数值,

$$\epsilon = n\epsilon_0, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-1)$$

$n$  称量子数。并且

$$\epsilon_0 = h\nu \quad (1-2)$$

其中  $h$  称为普朗克常数, 数值为  $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。因此

$$\epsilon = nh\nu \quad (1-3)$$

由于量子数  $n$  取值的整数性, 辐射能量则具有跳跃式的不连续性。这种能量变化的不连续性就称为能量的量子化。在量子化假定基础上, 使振子的各本征振动的能量服从玻尔兹曼分布, 得到辐射强度与频率的关系

$$E_\nu d\nu = 8\pi h\nu^3 c^{-3} [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1} d\nu \quad (1-4)$$

式中,  $T$  为绝对温度;  $c$  是光速;  $k$  是玻尔兹曼常数。

这个公式结果和实验结果完全一致, 很好地描述了黑体辐射问题。尽管普朗克的假定在当时依据还不足, 而且结果局限性又很大, 然而它的重要意义在于第一次打破了经典物理学的禁锢, 提出了微观体系运动的能量具有量子化这样一条基本规律, 标志着量子理论的诞生。

## (2) 光电效应

光照射到金属表面上时, 金属表面上会发射出光电子的现象就是 19 世纪末赫兹发现的光电效应。实验中发现的规律主要有以下几点。

- 一定的金属有一个固定的频率  $\nu_0$ , 称为临阈频率。只有当入射光频率  $\nu$  大于  $\nu_0$  时, 才会有光电流产生, 否则, 无论光强度多大都不会产生光电流。
- 产生的光电流强度和入射光强度成正比。
- 电子动能和入射光频率成线性增长关系, 和入射光强度无关。

经典物理学理论认为光的能量应由光的强度决定, 即由光的振幅决定, 而与光的频率无关, 光的频率只决定光的颜色。光电流是金属内电子吸收入射光能量后逸出金属表面所产生的, 因此, 光电流是否产生, 以及产生后光电子的动能大小应由光强度决定。这样的解释显然和光电效应实验相矛盾。在光电效应中经典物理学又一次遇到新的实验事实而失效。

1905 年, 爱因斯坦 (Einstein A) 提出了光子学说, 成功地解释了光电效应, 它的主要思想如下。

- 光的能量只能是最小能量单位  $\epsilon_0$  (称光量子) 的整数倍,  $\epsilon = n\epsilon_0, n = 1, 2, 3, \dots, n$  称量子数, 并且光能量与光子频率  $\nu$  成正比,  $\epsilon = h\nu$ 。
- 光子不但有能量, 还有质量  $m$ , 按质能关系

$$\epsilon = mc^2 \quad (1-5)$$

得

$$m = h\nu/c^2 \quad (1-6)$$

因此，不同频率的光子具有不同的质量。

需要说明的是，相对论导出的公式

$$m_0 = m[1 - (v/c)^2]^{1/2} \quad (1-7)$$

其中  $m_0$  为粒子的静止质量，对光子而言  $v=c$ ，所以光子的静止质量  $m_0=0$ ， $m_0 \neq 0$  的粒子又称为实物粒子。

- 光子具有动量

$$P = mc = h\nu/c = h/\lambda. \quad (1-8)$$

- 光强度取决于单位体积内光子数，即光子密度

$$\rho = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} (\Delta N/\Delta\tau) = dN/d\tau \quad (1-9)$$

根据爱因斯坦的光子学说，正确地解释了光电效应。当光照射到金属表面上时，能量为  $h\nu$  的光子被电子所吸收，电子将这部分能量中的一部分用来克服金属表面对它的吸引力，另一部分转变成逸出电子的动能

$$h\nu = W_0 + E_k = h\nu_0 + mv^2/2 \quad (1-10)$$

$W_0 = h\nu_0$  为电子逸出功， $\nu_0$  为金属的临阈频率，所以只有当  $\nu > \nu_0$  时才能有电子逸出，产生光电流。从上式可见电子动能和入射光频率呈线性增长关系。入射光强度越大，光子密度越大，光子越多，产生的光电流就越大，因此，光电流强度和入射光强度成正比。

爱因斯坦的这一理论得出了光具有波粒二象性的重要结论，统一了牛顿的光的微粒学说和惠根斯 (Huygens C) 的光的波动学说的长期的争论。

### (3) 氢原子光谱

由实验发现原子光谱是不连续的线状光谱，如图 1-2 所示。这又是一个经典物理学不能解释的现象。1911 年卢瑟福 (Rutherford E) 用  $\alpha$  质点散射实验证实了原子模型，认为原子是由电子绕核运动构成的。1913 年玻尔 (Bohr N) 根据普朗克的量子论，爱因斯坦的光子学说和卢瑟福的原子模型，提出关于原子结构的三个假定：

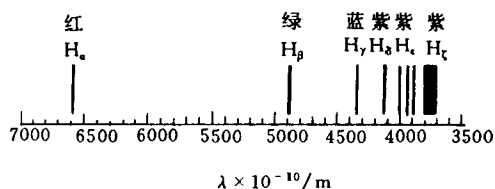


图 1-2 氢原子光谱的巴尔末系

- 电子绕核在一定的轨道上运动，在一定的轨道上运动的电子具有一定的能量。在该轨道上运动不辐射能量，称为稳定态，简称定态。原子内可以有多个定态，能量最低的称为基态，其它的称第一、二、三……激发态。

- 原子可由某一定态跳跃到另一定态，称为跃迁，跃迁中放出或吸收辐射，其频率为  $\nu$

$$h\nu = E_2 - E_1 = \Delta E \quad (1-11)$$

当  $E_2 > E_1$  时吸收辐射，当  $E_2 < E_1$  时放出辐射， $\Delta E$  和放出或吸收的辐射频率成正比，在不同轨道间跃迁的电子，所放出或吸收辐射的频率不同，得到不连续的线状光谱。

- 原子各种可能存在的定态有一定限制，例如电子的轨道运动角动量  $M$  必须等于  $h/2\pi$  的整数倍，

$$M = nh/2\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-12)$$

此式又称玻尔的量子化规律，其中  $n$  为量子数。

根据玻尔的假定可以计算出氢原子基态轨道的半径  $r_0$  为 52.9 pm，基态能量为 -13.6 eV，这一结果和实验结果十分相近。

从上面3个实验中可见,对于微观体系的运动,经典物理学已完全不能适用。以普朗克的量子论、爱因斯坦的光子学说和玻尔的原子模型方法为代表的旧量子论尽管解释了一些简单的现象,但是,对绝大多数较为复杂的情况,仍然不能解释。这显然是由于旧量子论并没有完全放弃经典物理学的方法,只是在其中加入了量子化的假定,然而量子化概念本身与经典物理学之间是不相容的。因此,旧量子论要作为一个完整的理论体系,其本身是不能自圆其说的。20世纪20年代诞生的量子力学是科学技术发展的需要,是物理学的一个重要组成部分。

量子力学的诞生使人们打开了研究微观体系运动状态和变化规律的大门。薛定谔(Schrödinger E)用波动力学的方法以及海森堡(Heisenberg W)用矩阵力学的方法建立的量子力学理论,尽管方法有些不同,但结果同样正确。后来由狄拉克(Dirac P A)和纽曼(Newman)建立的量子力学则是更为一般化的理论方法。本书只限于讨论薛定谔的波动力学方法。

### 1.1.2 实物微粒的波粒二象性

1924年德布罗依(de Broglie L V)受到爱因斯坦提出的光的波粒二象性理论的启发,提出电子等实物微粒也具有波粒二象性的假设,即存在下列两个关系式:

$$E = h\nu \quad (1-13)$$

$$P = h/\lambda \quad (1-14)$$

尽管它们在形式上与爱因斯坦光子学说的关系式一样,但由于它适用于实物粒子,所以是一个完全新的假定。式(1-14)又称为德布罗依关系式,满足这一关系式的实物粒子的波就称为物质波或德布罗依波。

1927年戴维逊(Davison C)和革末(Germer L)用电子衍射方法证实了德布罗依假设的正确性,从此量子力学迅速地建立和发展起来了。

将经过一定电场加速的电子束射到晶体上,结果发现有完全类似于X射线作用到晶体上所产生的衍射现象,从而得知电子束的运动和X射线类似,是一种波长很短的电磁波,电子束的运动确实具有波动性。根据布拉格(Bragg W)方程

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (1-15)$$

可以计算出电子波的波长 $\lambda$ 值。其中 $d$ 为晶体中晶面间距, $\theta$ 为衍射角,如电子衍射示意图1-3所示。

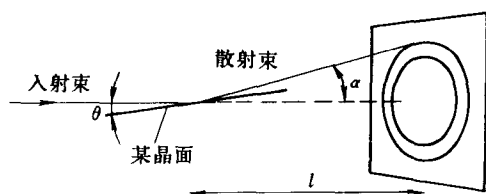


图 1-3 电子衍射示意图

在具有 $V$ 伏电位降的电场中被加速的电子所具有的动能为

$$mv^2/2 = eV \quad (1-16)$$

这时电子的德布罗依波波长为

$$\lambda = h/mv = h \sqrt{2meV} = 1.226 \times 10^{-9} V^{-1/2} \text{m} \quad (1-17)$$

若用1000V电场加速电子,则所得电子束的波长为39pm,这一波长和布拉格方程计算结果完全一致,这就证实了德布罗依假设的正确性。后来用原子、分子等粒子流做类似实验,也得到同样结论,这就完全证实了实物粒子是具有波粒二象性的。

微观体系具有的波粒二象性是微观粒子运动的本质特性,式(1-13)和式(1-14)左边的 $E$ 和 $P$ 体现了微粒的粒子性,右边的 $\nu$ 和 $\lambda$ 则代表微粒运动的波性,它们彼此联系,完全不同于经典物理学中的粒子和波。经典物理学认为波是以连续分布于空间为特征的,而粒子则是以分立分布为特征的,这两者在波粒二象性中是怎样统一起来的呢?1926年玻恩(Born)提

出实物微粒波的统计解释，他认为空间任一点波的强度（振幅绝对值平方）和粒子在该点出现的概率成正比，这种实物粒子波又称概率波。为深入理解概率波的概念，须进一步分析电子衍射实验。试将加速后的电子一个一个地发射（电子间没有相互作用，得到的波性则是电子本身运动所有的规律），可以发现各电子落到照相底片上的位置是不重合的，也就是说电子的运动是没有确定轨迹的，不服从经典力学物体的运动方程。当不断发射了很多电子以后，各电子在照相底片上形成的黑点构成了衍射图像，这说明大量粒子运动的统计结果是具有波性的。当电子数不断增加时，所得衍射图像不变，只是颜色相对加深，这就说明波强度与落到底片上单位面积中的电子数（即电子密度）成正比。假定考察的是一个电子，那么在空间单位体积内的电子数就是该电子在空间单位体积内出现的概率，所以说波强度是和概率成正比的。

现在可以把实物粒子的波粒二象性理解为：具有波性的微粒在空间的运动没有确定的轨迹，只有与其波强度大小成正比的概率分布规律。微观粒子的这种运动完全不服从经典力学的理论，所以在认识微观体系运动规律时，必须摆脱经典物理学的束缚，必须用量子力学的概念去理解。

### 1.1.3 测不准原理

微观粒子的运动没有确定的轨迹，也就是说它在任一时刻的坐标和动量是不能同时准确确定的，这就是测不准原理。这一性质是宏观体系所不具备的。可以用电子束通过一个单缝的衍射实验来说明测不准原理。如图 1-4 所示，具有动量  $p$  的电子束，通过宽度为  $\Delta x$  的狭缝，在  $y$  方向与狭缝距离为  $l$  处放一屏幕，可在屏幕上得到如图所示的衍射强度分布曲线。

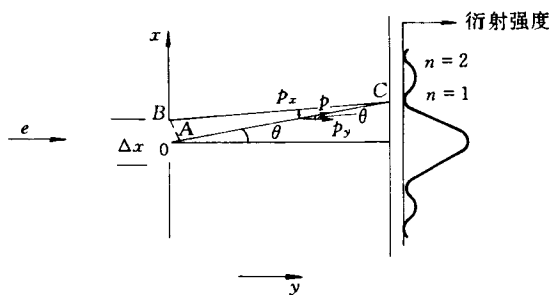


图 1-4 电子的单缝衍射示意图

经典粒子直线运动，通过狭缝后，在屏幕上显示宽度为  $\Delta x$  的条状图案。具有波动性的电子，通过狭缝边缘和中心的两束电子波相互叠加，在到达屏幕处，有的位置上两束电子波是加强的（峰），有的位置上（如 C 位置）是相互抵消的。根据光学原理，相消的条件是这两束光从狭缝到达屏幕的光程差  $\overline{AO}$  为波长  $\lambda$  的半整数倍

$$\Delta x/2 \cdot \sin \theta \approx \overline{AO} = n\lambda/2 \quad (1-18)$$

考虑一级衍射 ( $n=1$ ) 的情况

$$\sin \theta = \lambda/\Delta x \quad (1-19)$$

通过狭缝前电子在  $x$  方向动量  $p_x$  为零，通过狭缝后电子在  $x$  方向动量  $p_x = p \sin \theta$ ，所以动量在  $x$  方向分量在通过狭缝前后的变化为

$$\Delta p_x = p \sin \theta = \sin \theta \cdot h/\lambda \quad (1-20)$$

结合式 (1-19) 和式 (1-20) 后可得

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = h \quad (1-21)$$

如果将  $x$  方向的讨论改为  $y$  或  $z$  方向做类似讨论，显然可得

$$\Delta y \cdot \Delta p_y = h \quad (1-22)$$

$$\Delta z \cdot \Delta p_z = h \quad (1-23)$$

式 (1-21)、(1-22) 和 (1-23) 称为测不准关系式。若考虑到  $n=2, 3, \dots$ ，等多级衍射时式



(1-21) 则为

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h \quad (1-24)$$

用广义坐标  $q$  和相应动量分量  $p_q$  表示, 测不准关系式为

$$\Delta q \cdot \Delta p_q \geq h \quad (1-25)$$

海森堡通过严格的推导, 得出了测不准关系式为

$$\Delta q \cdot \Delta p_q \geq \frac{h}{4\pi} = \frac{\hbar}{2} \quad (1-26)$$

用能量  $E$  和时间  $t$  作为表示粒子状态的基本变量时, 测不准关系则为

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1-27)$$

测不准关系式表示通过狭缝时电子的坐标的不确定度  $\Delta q$  (即电子通过狭缝时坐标可能出现的范围) 和相应动量的不确定度  $\Delta p_q$  (即动量可能出现的范围) 的乘积至少等于一个常数。也就是说, 当某个微粒的坐标完全被确定时 ( $\Delta x \rightarrow 0$ ), 则它的相应动量就完全不能被确定 ( $\Delta p_x \rightarrow \infty$ ), 反之亦然。换言之, 微观粒子在空间的运动, 它的坐标和动量是不能同时准确确定的, 这就是测不准原理。然而, 宏观物体的运动则没有这一限制。

例如质量为  $0.01\text{kg}$  重的子弹, 其运动速度为  $1000\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。若速度的不确定度 (即允许的误差) 为速度的  $1\%$ , 则由测不准关系可知其位置的不确定度为

$$\Delta x = h / (m \cdot \Delta v_x) = 6.6 \times 10^{-34} / (0.01 \times 1000 \times 1\%) = 6.6 \times 10^{-33} \text{m}$$

对于线度约为  $0.03\text{m}$  的子弹来说, 如此小的坐标不确定度是完全可以忽略不计, 可以认为其动量和坐标是可以同时确定的。因此, 宏观粒子不受测不准关系限制, 它的坐标和动量可以同时确定。但是, 具有上述速度和速度不确定度的电子, 其坐标不确定度为

$$\Delta x = h / (m \cdot \Delta v_x) = 6.6 \times 10^{-34} / (9.1 \times 10^{-31} \times 1000 \times 1\%) = 7.3 \times 10^{-5} \text{m}$$

显然, 这一数值大大超过电子本身的大小, 也超过了电子在原子或分子中的运动范围, 此时的电子的坐标是不能确定的。因此, 微观体系受到测不准关系限制。由  $\Delta p_x = m \cdot \Delta v_x$ , 可将测不准关系改写成

$$\Delta x \cdot \Delta v_x = h / m \quad (1-28)$$

由式 (1-28) 可见, 当质量  $m$  的数量级与  $h$  的数量级相近时,  $\Delta x \cdot \Delta v_x$  为常数, 服从测不准, 这体系就是微观体系。当质量  $m$  数量级大于  $h$  的数量级时,  $\Delta x \cdot \Delta v_x$  的值趋近于零, 则  $\Delta x$  和  $\Delta v_x$  可以同时趋近于零, 此时就是宏观体系, 它的坐标和动量是可以同时准确确定的, 测不准原理不起作用。由以上讨论可见测不准关系式限制了经典力学适用的范围。

## 1.2 量子力学基本假定及其推论

量子力学是从大量实践中总结出来的研究微观体系的科学理论, 经过长期的实践证明了这一理论是研究微观体系的有力工具。量子力学理论是建立在若干基本假定之上的, 基本假定是从有关研究对象的实践中归纳抽象而得, 从这些基本假定出发, 可推导出一些重要的结论, 用以解释和预测许多实验事实。通过以下基本假定的讨论, 可以掌握量子力学的基本原理和基本方法。

### 1.2.1 假定 I —— 微观粒子的状态和波函数

对于一个微观体系, 它的状态和有关情况可用波函数  $\psi(x, y, z, t)$  来描述。  $\psi(x, y, z, t)$  是体系的状态函数, 是体系中所有粒子的坐标和时间的函数。