

师范专科学校交流教材

结构化学

湘潭师专 李运伦编

湘潭师专学报编辑部

一九八三年十二月

前 言

近年来,化学学科正处于从描述性向推理性、从定性和定量、从宏观状态向微观结构理论的急剧变革之中,而《结构化学》是在这个变革中产生和发展较快的一个化学分支。它是研究物质的微观结构与性能关系的一门科学,它包括量子力学基础、原子结构、分子结构和晶体结构四个部分。

当前,师专化学专业用的《无机化学》、《有机化学》等教材都贯穿了近代结构化学理论的观点,有加强从微观的观点来认识物质化学性质的倾向。加之中学化学教材中的关于“结构”的内容亦有增加。为了使 学生加深对《无机化学》、《有机化学》等专业课的理解,提高中学化学教学质量,加速中学化学教学现代化,适应科学发展,在师专化学科开设结构化学这门课程已是十分重要和不可缺少的了。为此,我们根据湖南省修订的师专(三年制)化学科教学计划的要求,于1981年上期自编了《结构化学讲义》,作为三年级选修课教材,取得了一定的效果。天津会议后,我们又根据教育部审定的师专教学计划的要求,对教学内容作了适当调整。并先后请湖南师范学院化学系康衡副教授和中南矿冶学院化学系李世丰教授审阅,他们都提出了宝贵意见,并且认为:“取材比较全面,内容正确,学识水平不错,编排恰当,条理清楚,阐述明白,着重说明研究结构化学的数理方法,比较深入和 新颖……”

“有其自身的特点。注意从同学的实际情况出发,组织教材……对重要的数理和基础知识,在书中予以详细说明,有些数学内容放在附录上,既利于同学自学,又使教学上的处理有灵活性。”1982年底经过整理,油印成册,与十所兄弟院校进行了交流。在此基础上,再次修改,铅印成《结构化学》一书。

本书共分四部分,第一章:原子结构和量子力学基础;第二章:分子结构——分子轨道理论、价键理论以及络合物结构;第三章:分子的电磁性质和分子光谱;第四章:晶体结构。第一、二章是重点内容。

考虑师专的教学特点和学生当前的数理水平,本书在编写中除推导公式务求详明以外,还将所需的数学知识,如:拉普拉斯算符的球坐标形式的推导、二阶常系数齐次线性微分方程、 $Y(\theta, \varphi)$ 波函数的简化推导、行列式的计算等,均放在附录中予以详细推导,在文字叙述上尽量做到深入浅出,详尽了,通俗易懂,便于阅读。因此本书也可供在职中学教师自学用。

限于我们的业务水平,加之编写时间的匆促,书中的缺点和错误在所难免,请读者批评指正。最后,对在百忙中抽出时间指导本书编写的康衡副教授、李世丰教授致以衷心感谢。

一九八三年十二月

二、自由价指数	2—81
三、 π 电子密度	2—82
四、分子图	2—84
§ 2—8 分子轨道对称守恒原理和前线轨道理论	2—85
一、共轭多烯烃的电环合反应的实验规律	2—85
二、前线轨道理论	2—86
三、分子轨道对称性守恒原理	2—87
四、前线轨道理论的应用	2—92
五、分子轨道能级转化图	2—98
§ 2—9 络合物的一般概念与络合物的价键理论	2—100
一、络合物的一般概念	2—100
二、络合物的价键理论	2—100
§ 2—10 晶体场理论	2—102
一、基本内容	2—102
二、晶体场理论的应用	2—108
§ 2—11 络合物的分子轨道理论	2—113
§ 2—12 $\sigma-\pi$ 配键	2—116
习题	2—217

第三章 分子的电磁性质和分子光谱

§ 3—1 分子的电性	3—1
一、电介质的介电常数	3—1
二、偶极矩、极化率和分子结构	3—2
1、偶极矩和极化率	3—2
2、极化率与介电常数的关系	3—4
3、偶极矩测定法的原理	3—5
4、偶极矩与分子结构	3—5
§ 3—2 分子的磁性	3—11
一、物质的磁性和磁化率	3—11
二、磁化率的测定	3—12
三、分子的磁性	3—12
四、顺磁磁化率与分子结构	3—14
§ 3—3 核磁共振与顺磁共振	3—15
一、核磁共振	3—15
1、核自旋与核磁矩	3—15
2、核磁能级和核磁共振	3—18
3、化学位移	3—20
4、自旋偶合	3—21
5、核磁共振在化学中的应用	3—22

二、顺磁共振	3—22
1、基本原理	3—22
2、谱线的超精细结构	3—23
3、顺磁共振在化学上的应用	3—24
§ 3—4 分子光谱	3—25
一、分子能级和分子光谱	3—25
二、吸收定律	3—26
三、分子的转动光谱	3—28
1、刚性转子模型	3—28
2、选律	3—29
四、分子的振动——转动光谱及其应用	3—30
1、双原子分子的振动能级	3—30
2、双原子分子的振动——转动光谱	3—31
3、多原子分子的振动光谱和特征振动频率	3—33
4、多原子分子振动光谱的应用	3—34
五、分子的紫外及可见光谱(电子光谱)	3—34
1、有机化合物的紫外及可见光谱	3—34
2、无机化合物紫外可见光谱和颜色问题	3—38
§ 3—5 电子能谱基本原理	3—40
一、基本原理	3—40
二、紫外光电子能谱	3—42
三、x 光电子能谱	3—43
习题	3—43

第四章 晶体结构与结晶化学

§ 4—1 晶体结构	4—1
一、晶体结构的周期性与点阵	4—1
二、晶体的宏观对称类型——32个点群	4—4
1、对称操作和对称元素	4—4
2、32个点群	4—6
三、7个晶系和 14 种空间格子	4—8
四、晶体的微观对称性	4—9
五、晶面符号	4—10
§ 4—2 x 射线在晶体中的衍射	4—11
一、x 射线的产生	4—11
二、x 射线在晶体中的衍射	4—11
三、劳埃方程	4—12
1、直线点阵的衍射条件	4—12
2、平面点阵的衍射条件	4—12

3、空间点阵的衍射条件	4—13
四、布拉格——乌尔夫方程	4—13
五、x射线的衍射强度	4—14
1、电子和原子对x射线的散射	4—14
2、结构因子	4—15
六、晶体的x射线衍射图及其应用——粉末法及其应用	4—16
1、粉末法	4—16
2、立方晶系粉末线的指标化	4—17
3、晶体结构分析实例	4—19
§ 4—3 结晶化学	4—21
一、金属键与金属晶体	4—21
二、离子键和离子晶体	4—24
三、共价键晶体	4—30
四、分子间的作用力和分子型晶体	4—31
习 题	4—35

附 录

一、拉普拉斯算符	附—1
二、二阶常系数线性齐次微分方程	附—4
三、球极坐标的体积元等	附—7
四、行列式的展开	附—9
五、 $Y(\theta\varphi)$ 方程的解及归一化系数的求法	附—11
六、主要参考书目	封 三

第一章 原子结构与量子力学基础

在量子力学中，电子、原子、分子等微粒的运动状态用波函数来描述，其运动规律服从薛定谔方程。为了便于理解波函数等物理概念，我们从振动与波讲起。

§ 1—1 振动与波

一、简谐运动

1. 振动 一个物体在其平衡位置附近作周期性的往复运动，这种运动就是振动。

例如（右图所示）在一个光滑的平面上有一个被弹簧束缚的小球，平衡时位于A点，若将其位置延伸至B点以后松开，弹簧将产生一弹力，要使它恢复到原来的位置，但当小球回到A点时并不静止下来，因这时小球有最大的动能，还要使它继续向左运动，并不断压缩弹簧而作功。一直到C点时，其动能因克服弹力所做功全部转变为弹性势能为止，向右朝A点运动，这个小球会如此往返地在A点附近的B、C两点间周期性的长久运动下去，这个振动系统就叫做弹簧振子。

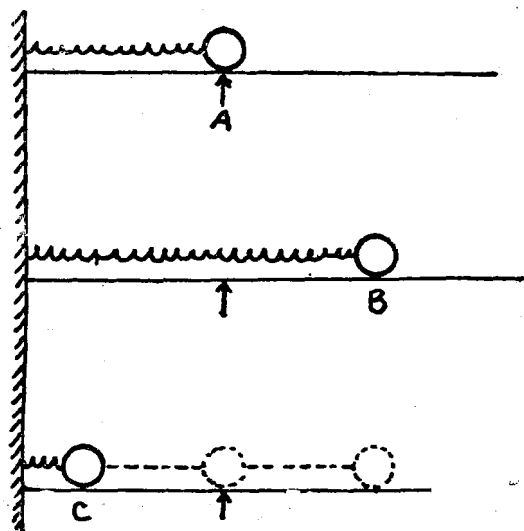


图 1—1—1

根据虎克定律，弹力 f 的大小与弹簧伸长的长度 ψ 成正比，即 f 与小球离开平衡位置的距离成正比，而弹力的方向总是与小球离开A点位移的方向相反，即总是指向平衡位置A的方向，因此下式取负号：

$$f = -K\psi$$

比例系数 K 称为倔强系数，又根据牛顿第二定律（ m 为小球质量， t 为时间），

$$f = m \frac{d^2\psi}{dt^2}$$

故小球的运动方程是：

$$\frac{d^2\psi}{dt^2} + \frac{K}{m}\psi = 0 \quad (1)$$

上式表明，振子运动的加速度与位移成正比，但方向永远相反。

上面这种由弹力引起的振动是最简单也是最基本的振动，称为简谐振动，研究简单问题是很重要的，因为复杂问题常常可以分解成一些简单的问题来研究，复杂的振动就可以分解成简谐振动，可以看成是一些简谐振动合成的结果。

事实上，还有一些其他运动系统，其运动规律也和弹簧振子一样，例如单摆，摆球所受到的力虽然不是弹性力，而是重力的切向分力使摆球在其铅直的平衡位置附近作周期性的往复运动在摆动角不大的角度下，切向分力 f 的大小与角位移 θ 成正比，但方向（符号）相反，与弹力和位置的关系一样，所以单摆摆动的规律与弹簧振子相同，都叫做简谐振动，或者说，满足上面微分方程（1）的运动都是简谐运动，这个方程就是简谐方程。

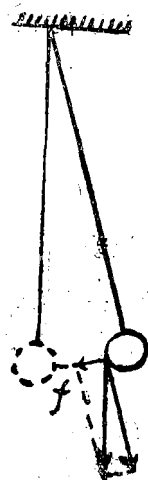


图 1—1—2

应该强调指出，物体的状态发生变化时，描述物体状态的物理量也常常会在某个数值附近作周期性的往复变化，若其变化规律与简谐振动的规律相同时，我们就说这个物理量在作简谐振动。例如：平常所使用的220V的交流电，它的电压是以每秒50周的频率在一正一负地交替变化着，平均值为零，可以说电压（这是物理量，不是某个具体的物体）在振动。

2. 匀速圆周运动 若有一个小球被长度为 A 的绳系住后，在平面上绕圆点 O 作匀速圆周运动，若有一束平行光从右边沿着平面投射过来，在左边的屏上将看到黑点（球形），是沿着竖直线一上一下进行着简谐振动的，即匀速圆周运动与简谐振动是密切相关的，若按时间将小球距原点的位移 ψ 值展开，就得一条正弦（或余弦）曲线，为简单起见，在图1—1—3中 $t=0$ 的起始时刻小球位于 ψ 轴上（有最大位移值 A ），取初位相为零 $\delta=0$ 。

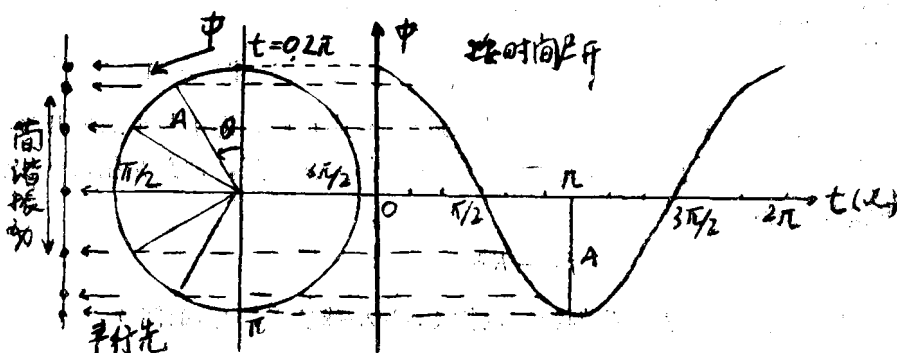


图 1—1—3

显然，小球转动的角度 θ 与时间 t 成正比，转一周（ 2π ）所需之时间是周期 T 。

$$\theta \sim t \qquad 2\pi \sim T$$

所以有：

$$t/T = \theta/2\pi$$

$$\theta = \frac{2\pi t}{T} = 2\pi \nu t = \omega t$$

$\nu = 1/T$ 是频率， $\omega = 2\pi\nu$ 叫角频率或圆频率或角速度。

由图知，在时间 t ，小球至原点的位移 ψ 是：

$$\psi = A \cos \theta = A \cos 2\pi \nu t$$

若初位相 $\delta \neq 0$ 一般应是：

$$\psi = A \cos(2\pi \nu t + \delta) \quad (2)$$

式中的 A 是最大位移值（即振幅），这个式子同样描述了谐振子的位移随时间 t 而变化的规律，若已知振动频率 ν 及初相 δ ，即知 t 时刻振子的位移 ψ 。

满足什么方程呢？将上式两次对 t 求导得：

$$\frac{d^2 \psi}{dt^2} + (2\pi \nu)^2 \psi = 0 \quad (3)$$

显然，若令 $\omega^2 = (2\pi \nu)^2 \psi = K/m$ ，这与上述简谐方程（1）完全一样，所以，匀速圆周运动仍可归纳属于简谐运动或若物理量（如此处之位移或其他物理量）与 t 的关系为余弦（或正弦）函数关系者，就是简谐运动。

上面小球的位置是以纵轴算起的（ ψ 有最大值）得余弦函数关系式（2），若从横轴算起（ $\psi = 0$ ），可写出正弦曲线，仍然可得（3）式，所以函数

$$\psi = A \sin(2\pi \nu t + \delta') \quad (4)$$

也是满足方程（3）的解，式中的振幅 A 和初位相 δ' 是两个任意的积分常数。

3. 能量 知道了描述谐振子状态的函数式（2），即可算出振子的能量 E 。如简单取 $\delta = 0$ ，谐振子的动能是（振子有速度 ν ）：

$$\begin{aligned} E_K &= \frac{1}{2} m \nu^2 = \frac{1}{2} m \left(\frac{d\psi}{dt} \right)^2 \\ &= \frac{1}{2} m (2\pi \nu A)^2 (-\sin 2\pi \nu t)^2 \\ &= \frac{K}{2} \cdot A^2 \cdot \sin^2(2\pi \nu t) \end{aligned}$$

$$[K = (2\pi \nu)^2 m]$$

振子的势能可如下得出，平衡时 $\psi = 0$ ，弹性力 $|f| = 0$ ，最大位移 $\psi = \psi$ 时， $|f| = K\psi$ ，平均弹力是：

$$|f| = (0 + K\psi)/2 = \frac{K}{2} \psi$$

使振子位移为 ψ 时，所耗之功，即振子获得的势能，这是*：

$$E_P = |\vec{f}| \cdot \psi = \frac{K}{2} \psi^2 = \frac{K}{2} A^2 \cos^2(2\pi \nu t)$$

所以

$$E = E_K + E_P = \frac{K}{2} A^2 [\sin^2(2\pi \nu t) + \cos^2(2\pi \nu t)]$$

即

$$E = \frac{K}{2} A^2$$

这表明，对于没有能量损耗的孤立谐振子，总能量是不随时间变化的，即能量守恒，且与振幅的平方成正比，因为能量是标量，故上面弹性力取绝对值而不同方向（去掉方向）。

二、行 波：

1、波 振动的传播就是波，并伴随有能量的传播。如果是传播的简谐振动，形成的波就是最简单最基本的图形为正弦或余弦曲线的波，叫做简谐波。

振动传播的远近是与时间 t 成比例的，若将上图1—1—3之横轴由 t 改为传播距离 x 绘成曲线，即波的图形，所以，上面是将匀速圆周运动，简谐振动与简谐波联系起来了，

向外界传播的波叫行波，一般说来，它可以向四面八方传播，是不能用确定的方向，更不能确定轨迹（运动轨迹）来描述的，对于只沿某个方向传播的平面波，若在传播过程中遇到障碍物，它还会拐弯，改变传播方向，这叫做衍射，而且，波动现象是以连续分布于空间为特征的，相隔一定的距离，振动状态就重复一次，表现出周期性，若波长为 λ ，频率为 ν ，波速为 c ，则有关系：

$$\lambda \nu = c$$

λ 体现了空间上的周期性， ν 为时间上的周期性。

事实证明：从几个波源产生的波，无论它们是否相遇，都保持自己原来的特性（频率、波长、振动方向等），按各自的方向，继续前进，不受其它波的影响，因此，乐队演奏时，可以分辨出不同乐器发出的声音，也因此，当各波相遇时，在相遇处的质点的位移，就是各波单独在该处引起的位移的矢量和，这叫做波的迭加原理，例如水面上有一木块，若有从左右两方传来的两个波使木块上下振动，如果在木块处两波位相相同，木块上升（或下降）的高度将是两波上升（或下降）高度之和，若位相相反，就会相抵而减少木块升降的高度，这种振动在此处加强而在另一处减弱甚至抵消的现象称为干涉。

若用式子表示，合成的点位移 ψ 应是各波在该处位移 ψ_i 的代数和（因为木块只是作一上一下的振动，这时的矢量和即代数和），系数：

$$\psi = \sum c_i \psi_i \quad (7)$$

c_i 表示第 i 个波形成的位移对点位移所作贡献所起作用的大小。

*按力学、力和势能的关系是： $f = -\frac{\partial E_P}{\partial \psi}$ 故有 $E_P = + \int_0^\psi f d\psi = \int_0^\psi K \psi d\psi = \frac{K}{2} \psi^2$

应该指出, 振动传播过程中, 必与周围的介质相互作用, 因而波的能量 E 将不守恒, 有衰减, 但是波的能量大小仅与该处振幅的平方成正比。

2. 波的方程 上面的振动方程(2)只有时间 t 为自变量。现在是讨论振动在空间(例如, 沿 X 方向)的传播——波, 因而在不同的地方, 物体偏离平衡位置的位移也不同, 所以, 应是以坐标 x 和时间 t 为自变量的函数关系 $\psi(x, t)$ 。

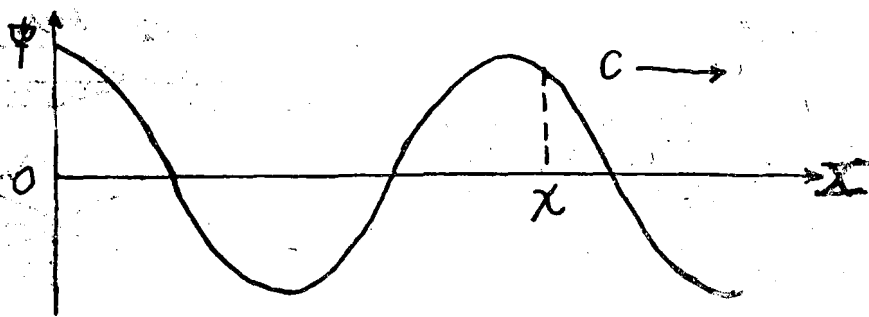


图 4

设 O 点处有一简谐振子成为波源, 平面单色波沿 X 轴正向传播, 则在 x 轴处的质点开始振动的时刻, 要比波源晚 x/c 这么长的时间才能发生, 即自波源传来的振动, 需经过 x/c 的时间才能到达 x 点, 设在传播过程中, 振幅不衰退, 则在 x 处的质点将与波源有相同的振动规律, 只是时间晚 x/c 而已, 故有:

$$\psi[x, t] = A \cos[2\pi(vt - x/c) + \delta]$$

或
$$\psi(x, t) = A \cos[2\pi(vt - x/\lambda) + \delta] \quad (8)$$

若波沿 X 轴反向传播, 只需用 $-x$ 代 x , 得:

$$\psi(x, t) = A \cos[2\pi(vt + x/\lambda) + \delta]$$

因此, 若已知这样的波的函数关系, 则对于一定频率 ν 和波长 λ 的波, 在振幅 A 和初位相 δ 已定时, 就可算出任意时刻 t 在任意位置 x 处质点偏离平衡点的位 ψ , 也能进一步算出波的能量等等。总之, 若知此波的函数关系 $\psi(x, t)$, 就能知道此波的全部情况。

三、驻 波

1. 紧张的弦振动 设有一弦紧张地固定于两端点 A 、 B , 要使它稳定地振动, 必须是它的长度 L 满足下述条件:

$$L = n(\lambda/2) \quad (9)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots (n \neq 0)$$

即弦长应是半波长的整数倍, 式中 n 是不为零的正整数, 若 $n = 0$, 就根本没有弦振动了, 并由图易知, 可用正弦函数来描述这弦的振动状态, 即其振幅 ψ 与座标 x 的关系可以表如下式:

$$\phi = A \sin \frac{n\pi x}{L}$$

$$n = 1, 2, 3 \dots (n \neq 0) \quad (10)$$

例如：对于 $n=3$ 的情况（上面第三图），弦长 $L=3\lambda/2$ 。

$$\phi = A \sin \frac{3\pi x}{L}$$

在 $x=0, l/3, 2l/3, l$ 各点处，算得的 ϕ 值都等于零，这正是图中的 A, D, F, B 各点的情况，而在 $x=l/6, 3l/6, 5l/6$ 各点处，算得的 ϕ 值分别为 $A, -A$ 和 A ，正是图中实践 C, E, G 三点有最大振幅值的情况。

这种特殊的振动状态，叫做驻波，顾名思义，就是驻定不跑的，也不向外传播能量的波，所以前面讲的就叫行波。

这根弦的两端点 A, B ，是人为固定的不动点，而 D, F 两点是因为振动满足驻波条件才静止不动的， D, F 这样的点叫做波节，即波节是合振幅恒等于零的点，相反地， C, E, G 偏积平衡位置最远比弦上其他各点的合振幅都要大，叫做波腹，即波腹是最大振幅的地方。

我们看到，波节和波腹的位置是弦上一些都满足特定条件的，彼此相同的固定点，并与时间无关，这就是驻波的特点，在这里连续的波和间断的点联系起来了，在波节位置 $\phi=0$ ，在节点的两边函数 ϕ 有相反的符号，弦向上运动（在横轴上）时 ϕ 为正向下（横轴之下） ϕ 有负值所有这些都由函数关系 $\phi(x, t)$ 完全地表达出来了，如果知道了 $\phi(x, t)$ 的具体关系式，就能清楚它所描述的波动状态、可将 $\phi(x, t)$ 叫做状态函数或波函数，具体地说，现在的波函数 $\phi(x, t)$ ，就是波动的波幅 ϕ 和时间 t 座标 x 的函数关系。

2、一种干涉现象，稍加分析可知，驻波是两波迭加的结果而且波函数 $\phi(x, t)$ 可以分解成两个因子之积，一个只与座标 x 有关，另一个只与时间 t 有关，这是驻波的特点。

设弦无限长，将座标原点放在某波腹处，为简单计，在 原点处的质点有最大位移时开始计时，初位相 $\delta=0$ ，若沿此弦传播的是两个振幅 A 、频率 ν ，和振动方向都相同的平面波，

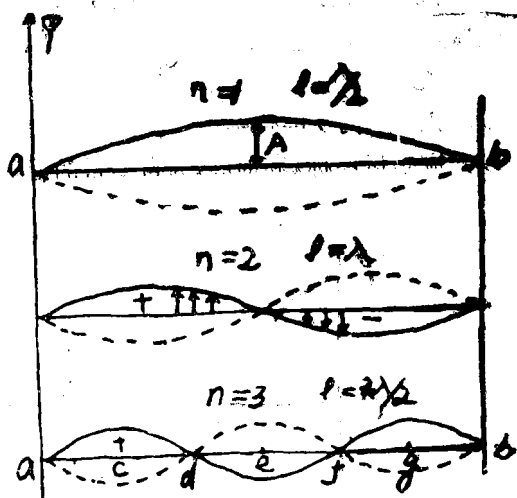


图 5

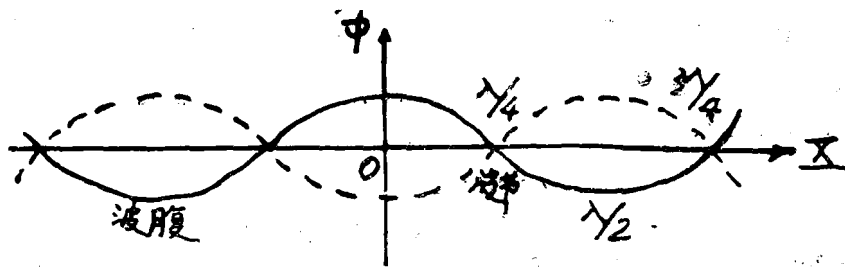


图 1-6

* 三角公式： $\cos(\alpha \pm \beta) = \cos\alpha\cos\beta \mp \sin\alpha\sin\beta$

但传播方向相反, 则有: *

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{正向波: } \phi_1 = A \cos 2\pi \left(vt - \frac{x}{\lambda} \right) \\ \quad = A \cos 2\pi vt \cdot \cos \frac{2\pi x}{\lambda} + A \sin 2\pi vt \cdot \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \\ \text{逆向波: } \phi_2 = A \cos 2\pi \left(vt + \frac{x}{\lambda} \right) \\ \quad = A \cos 2\pi vt \cdot \cos \frac{2\pi x}{\lambda} - A \sin 2\pi vt \cdot \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \end{array} \right.$$

迭加的结果是:

$$\phi = \phi_1 + \phi_2 = \left(2A \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \right) \cos 2\pi vt = \phi(x) \varphi(t) \quad (11)$$

式中: $\phi(x) = 2A \cos \frac{2\pi x}{\lambda}$ $\varphi(t) = \cos 2\pi vt$

可见合成波仍然是频率为 ν 的简谐波, 合振幅的最大值是原振幅的二倍 $2A$, 显然, 在波腹的这些地方, $\phi(x)$ 应有最大值:

故有: $\left\| \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \right\| = 1$

即: $\frac{2\pi x}{\lambda} = \pm K\pi$ 或 $x = \pm K(\lambda/2)$ $K = 0, 1, 2, 3 \dots$

$K = 0$ 即坐标原点处(波腹), 任意两波腹间之距离是:

$$\Delta x = K(\lambda/2) - J(\lambda/2) = (K - J) \frac{\lambda}{2} = n(\lambda/2)$$

显然, 在波节处应是正逆波始终有相反的位相, 完全相抵, 由合振幅为零的波节条件

$$\left\| \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \right\| = 0 \text{ 即得波节的位置是:}$$

$$x = \pm (2K + 1) \frac{\lambda}{4} \quad K = 0, 1, 2, 3 \dots$$

任意两波节间之距离是:

$$\Delta x = (2K + 1) \frac{\lambda}{4} - (2J + 1) \frac{\lambda}{4} = 2(K - J) \frac{\lambda}{4} = n \left(\frac{\lambda}{2} \right)$$

可见, 这两个式子 $\Delta x = n(\lambda/2)$ 正是前述之驻波条件(9)

即 并不是任意波长的波都能形成驻波的, 只有在满足上述条件时才能形成稳定的驻波, 所以, 可将式

$$\Delta x = n(\lambda/2) \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

叫做驻波条件, $n = K - J \neq 0$, 因 K 与 J 是不同的两个整数。

当注意(11)式: $\phi(x, t) = \phi(x)\varphi(t)$

将两个自变量 x 和 t 分离了,在不同的时刻 $\varphi(t)$ 值不同,因而波形的大小会变化,但整个波是驻定不动的、在 x 值不同的各处振幅有多大,何处为波节或何处为波腹,则仅由 $\phi(x)$ 所决定,不随时间而变,所以,(11)式正反应了稳定驻波的这一特征。

四、波的方程

1、微分方程的意义 有一个问题,例如:已知简谐运动的位移 ϕ 和时间 t 的关系式(2),不是知道了波函数就知道运动的全部情况了吗?为什么还要写出它的微分方程(3)呢?为什么常说描述某种运动规律的是什么二阶微分方程?

例如匀速直线路程公式:

$$s = s_0 + v_0 t$$

其中有两个参数 s_0 和 v_0 ,若 s_0 和 v_0 取不同的值,就得到截距和斜率不同的直线,这种运动有何共性呢?为求共性,就要去掉反映了不同个性的参数 s_0 和 v_0 ,为此,将上式对 t 两次求导,即有:

$$\frac{dx}{dt} = v_0 \quad \frac{d^2s}{dt^2} = \frac{dv_0}{dt} = a = 0$$

我们看到,前面的路程公式只说明物体何时在何处,是说明物体在 t 时刻的状态(位置)的,但状态如何随时间变化呢?变化快慢如何?有什么本质特点?即不能由路程公式表示出来,而现在的微分方程指出了加速度 $a=0$,这正是反应匀速直线运动本质的共性,

又如,圆的方程是 $x^2 + y^2 = R^2$,显然,参数 R 值不同,即得半径不同的圆,这些圆有什么共性?为此,应去掉反映各圆个性的参数 R ,将上式对 x 求导得: $2x + 2yy' = 0$

或

$$y'(y/x) = -1$$

共性是:曲线上任一点切线的斜率(y')与该点和圆的联线的斜率(y/x)成负倒数关系,即圆上任一点处的切线与半径垂直。

所以,通过微分手续消去函数关系中反映个性的参数后,可得到表达共性的微分方程。有一个参数的函数关系得一次求导的一阶微分方程,含二个参数的函数关系就得二阶微分方程。一般描述运动规律的函数关系中含有两个参数,所以得表征共性的二阶微分方程,反之,二阶微分方程的通解中应包括有两个参数,即有两个任意的积分常数,因此,描述波动规律的共性的波动方程,也是二阶微分方程。

2. 波动方程 从波的方程(8)出发,不失普遍性,可设初相 $\delta=0$,分别为 x 和 t 两次求导得:

$$\phi(x, t) = A \cos 2\pi(vt - x/\lambda)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = - \left(-\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 A \cos 2\pi(vt - x/\lambda) = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \phi \quad (13-1)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = -(2\pi v)^2 A \cos 2\pi(vt - x/\lambda) = -\pi^2 v^2 \phi \quad (13-2)$$

此二式消去 ϕ 得:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \quad (13)$$

这叫波动方程*

3. 驻波方程 驻波在各处的振幅仅由 $\phi(x)$ 决定而与时间无关, 因而在考虑与时间无关的定态问题时, 可用波幅的方程。若将 (11) 式 $\phi = \phi(x) \cdot \varphi(t)$ 代入 (13-1) 式得:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} &= -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \phi = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \phi(x) \cdot \varphi(t) \\ \text{又有: } \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\phi(x) \varphi(t)] = \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} \cdot \varphi(t) \end{aligned} \right\}$$

二式相等消去 $\varphi(t)$ 得:

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \phi(x) \quad (14)$$

这就是只考虑 x 方向的 (一维) 驻波方程, 又叫波幅方程, 若考虑三维空间的情况, 即有 $\phi = \phi(x, y, z)$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \phi(x, y, z) = 0 \quad (15)$$

或写成另一形式:
$$\nabla^2 \phi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \phi = 0 \quad (16)$$

式中
$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (16)$$

叫做拉普拉斯符*, 它作用于 ϕ , 表示应将 x, y, z , 求二次偏导数以后再求和, (16) 式, 不仅使书写简便, 更重要的是易于推广, 因为拉普拉斯算符可用于任何坐标系, 例如在球极坐标系中的拉普拉斯算符就是: (见附录一)

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (17)$$

相应的驻波方程是:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varphi^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \phi = 0 \quad (18)$$

例

$$\begin{aligned} \frac{d^2 y}{dx^2} &= \frac{d^2}{dx^2} (\sin 5x) = \frac{d}{dx} \left[\frac{d}{dx} (\sin 5x) \right] \\ &= \frac{d}{dx} [5 \cos 5x] = -25 \sin 5x = -25y \\ y &= \sin 5x \end{aligned}$$

* 波动方程是线性齐次偏微分方程, 因而有重要性, 若 u_1 和 u_2 是它的特性, 则 $c_1 u_1$ 和 $c_1 u_1 + c_2 u_2$ 也是它的解 (c_1 和 c_2 是任意常数) 这正是波的迭加原理的基础。

§1—2 波粒二象性

一、光的本性

1. 历史争论 光的本性究竟是什么? 在历史上引起了长期的争论, 按牛顿的观点说, 认为光是沿直线传播的一束微粒流, 当光的微粒与其他实物发生碰撞时, 遵循能量守恒和动量守恒原理。在描述微粒运动的强度时, 常用的物理量 P 和动能 T , 若微粒质量为 m , 速度为 v , 则:

$$P = mv$$

$$T = \frac{1}{2} mv^2 = P^2/2m$$

因此, 也可以解释光的反射和折射定律, 但结论是光在介质中的速度 v 大于光在真空中的速度 c 。

而惠更斯认为光是一种在弹性介质中传播的波, 它对光的反射和折射定律的解释导致 $v < c$ 的结论。究竟谁讲的对, 在19世纪以前尚无法精确测定光速, 因而也无法判断谁是谁非。

后来, 接连发现了一系列无法用微粒说解释的事实, 即光的衍射、干涉和偏振等, 物理光学现象, 光不具有微粒那样的不可入性, 而是独立传播, 又是可以迭加的, 由偏振现象的研究进一步证明了光是横波, 1868年实验测知 $v < c$ (折射率 $n = c/v$), 所以, 波动说是正确的, 占了上风。

很容易做这样的演示, 实验观察光的衍射现象, 取一张卡片用大头针在卡片上钻一个很小的圆孔, 以一个眼睛通过小孔观察一个远处点光源发出的光, 即可看到其中的一个亮斑, 周围有一些明暗相间的小环。点光源强, 圆孔小才容易看清楚, 眼睛的视网膜相当于接受衍射斑纹的屏幕。

麦克斯威的电磁波理论证明了可见光是一种高频率, 波长为 $4000\text{\AA} \sim 7600\text{\AA}$ 的电磁波, 光的传播即是电场和磁场的传播。在这里, 是物理量电场强度 $\vec{E}$, 磁场强度 $\vec{H}$ 的大小在振动, 振动方向互相垂直, 是 $\vec{E}$ 和 $\vec{H}$ 的波, 这里的波函数 ϕ 就代表 $\vec{E}$ 或 $\vec{H}$, 它们的变化规律, 遵从波动方程(三维)。

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \quad (20)$$

在平面波(一维)的情况下, 此方程的解也是(8)式, 而且, 波的迭加原理仍然适应, 光的强度(光的能量), 正比于波幅(即场强)的平方 $|\phi|^2$, 至此, 光的波动说获得了全胜。

2、光电效应 实践是检验真理的唯一标准, 随着实践的深入, 又发现了许多与经典理

论矛盾的事实，例如，光电效应和原子光谱等实验所反映出来的规律，就无法用光的波动说解释。

因光线照射到金属电极表面上而发出电子的现象，叫光电效应，放出的电子叫光电子，按波动说来解释光照时引起金属中的电子强迫振动，所以光越强，能量越大， (ϕ^2) 电子的振幅越大，光电子的动能 T 应与光的强度，能量 ϕ^2 成正比，而与光的频率无关。

实验事实是：（1）对于一种金属有一定的临阈频率 ν_0 ，只有当入射光的频率 ν 大于 ν_0 时才产生光电子；（2）光电流的大小和光的强度成正比；（3）光电子的动能 T 随光的频率 ν 线性增加，与光的强度无关。（4）光照射即刻产生光电子，几乎没有滞后现象 $(\sim 3 \times 10^{-9}$ 秒)。显然，与波动说是根本矛盾的。

1905年，爱因斯坦在普朗克量子假说的启发下，提出了光子学说，他认为：（1）光的能量是一份一份的，不连续的，这种能量的不连续性就叫能量的量子化。若某物只能取不连续的间断值，就说此物理量是量子化的，因此，光就是由能量一定的光量子（简称光子）组成的，即是光子流。（2）光子能量有多大？光子说认为这是和光的频率成正比的，比例系数为普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-27}$ 尔格·秒：

$$E = h\nu \quad (21)$$

（3）至于光的动量，利用相对论的质能联系公式 $E = mc^2$ （ c 是光速）即有：

$$P = mc = \frac{mc^2}{c} = E/c = h\nu/c$$

或

$$P = h/\lambda$$

这表明光的动量与波长成反比，比例系数也是普朗克常数 h ，这是两个基本关系；（4）当光与实物作用时，即是光子与实物碰撞时，满足能量守恒定律；（5）光的强度决定于光子密度 D （单位体积内的光子数）光子学说能完满地解释光电效应*。

如何解释光电效应呢？光照射金属时，也就是光子与电子弹性碰撞，一个光子打一个电子。显然，金属中的电子必须有足够的能量才能克服原子的引力逃逸出来，由（21）式可知只有当光的频率等于某个频率 ν_0 时，光子才会有这样大的能量打出电子，因此，若光的频率 ν 小于 ν_0 时，就不能产生光电子，只有 $\nu > \nu_0$ 时才会有光电子。就是临阈频率， $h\nu_0$ 就是使电子脱离金属所需要的脱出功。若 $\nu > \nu_0$ ，则光子的能量一部分用作使电子逸出的脱出功，余下部分成为光电子的动能 T ，即，按能量守恒定律有：

$$h\nu \text{ (光子能量)} = h\nu_0 \text{ (电子脱出功)} + T \text{ (电子动能)}$$

$$\therefore T = h\nu - h\nu_0$$

这表明，光电子的动能与入射光频率 ν 成线性关系，这与实验完全一致，此外，若光子密度

* 波函数一般是复数，但按物理意义，光的强度应该是非负的实数，由此可知，波函数本身不可能具有光强度的物理意义。我们知道，若有复数 $z = x + iy$ ，它的共扼复数是 $z^* = x - iz$ ，复数的模或绝对值是： $|z| = |z^*| = \sqrt{x^2 + y^2}$ 而且，复数的平方仍是复数，如 $z^2 = (x + iy)^2 = x^2 - y^2 + i2xy$ ，但两共扼复数的乘积是实数。如 $z^*z = (x - iy)(x + iy) = x^2 + y^2 = |z|^2 = |z^*|^2$ ，因光此强度用 $\phi^*\phi$ 或 $|\phi|^2$ 表示。

D 越大,即光的强度能量越大,打出的电子越多,光电流也越大,所以光电流的大小与光的强度成正比,解释了全部实验结果。

总之,只有承认光是微粒(光子)流,才能解释光电效应,当然还有其他的光和实物强烈相互作用的实验事实也如此都得用光的微粒说才能解释,这就是结论。

3. 小结 首先,我们要搞唯物主义的反映论,必须承认客观事实看到光即有波动性又有微粒性,这样两重性——光的二象性,但它决不是机械波,也不是作机械运动的微粒,对这个问题用形而上学的观点是无法理解的,因为,从宏观来看,以连续性为特征的波动和以间断性为特征的微粒是矛盾对立的两种运动方式,而现在,连续性和间断性,都统一于一体了,只有辩证唯物观才能接受,必须改变我们习惯的思想观点才能接受。事实表明,在研究与光的传播有关的问题,如衍射,干涉等时,它突出表现波动性,而在光与实物强烈相互作用(如光电效应,原子光谱等)时,它的微粒性占居主要地位,条件不同,它突出的主要方面也不同。

其次,基本关系式(21)、(22)

$$E = h\nu \qquad P = h/\lambda$$

本身就反应了二象性本质,上式左边是描述微粒的物理量,动能和动量,右边是反映波性的频率和波长,它们之间都是通过普朗克常数 h 来联系的。如果某种光的 ν 大(短波 λ 小),则 E 、 P 大,表明此种光是很“硬”的,因而穿透性强,如 x 射线, γ 射线等。

第三,上面从两种观点说明了光的强度(能量)的大小,微粒观点说, ρ 大光子多,光的能量大强度大,而波动观点说是波函数(场强)的平方值 $|\phi|^2$ 大,现在,用式子把这两种观点统一起来,就可以写出:

$$\begin{aligned} \rho &\propto |\phi|^2 \\ \text{或: } \rho &= K |\phi|^2 \end{aligned} \qquad (23)$$

即:光子密度与波函数的平方成正比, K 的比例系数。

最后强调一句,光的运动规律、状态,是用波函数和波动方程来描述的,知道了波函数 ϕ 就知道了光的状态,当然,决不会有人设想,光会象宏观质点那样,沿着什么机械轨道去运动的,同样,对于一切具有二象性本质的微观粒子,都不能以机械质点沿着轨道运动的观点来看待。

二、微粒的二象性

1. 德布洛依假设 在经典物理学与实验事实据本矛盾的时候,光的量子理论冲破了将光看成是波的习惯观点取得了重大成功,总结历史经验,德布洛依提出,在过去,对于光是否过分强调了它的波性而忽视了粒性呢?对于实物微粒,是否犯了相反的错误,又过分地强调了他们的粒性而忽视了波性呢?它认为二象性是微观粒子的共性,对于微观粒子来说,

* 现在又得承认光具有微粒性了,难道也由此推断光在介质中的速度大于光在真空中的速度吗?事实上,光的折射定律,用波动观点都能解释,如果,光只是一般的机械粒子,它的动量应与速度成正比,但若将两种观点解释折射定律的表达式联系起来就知道光子的动量与速度成正比,也就得光在介质中的速度小于真空光速的结论这两种观点的联系、变换关系,就是基本关系式 $P = h\nu/c$ 。