

高

等

学

校

教

材

# 物质结构 基本原理

第二版

郭用猷 张冬菊 刘艳华 编著



高等教育出版社  
HIGHER EDUCATION PRESS

高 等 学 校

# 物质结构 基本原理

第二版

郭用猷 张冬菊 刘艳华 编著



高等教育出版社·北京  
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书是在 1984 年第一版的基础上修订而成的。本次修订对原书各章内容进行了调整、删节和增补,删去了旧量子论等,增加了群论知识和硼烷、碳烷簇合物的结构等新内容。全书共十章,计有量子力学基础、原子结构、原子光谱、分子的对称性、分子轨道理论、价键理论、配位化合物和原子簇化合物、分子光谱、晶体结构、X 射线结构分析等。书后有习题和习题答案。

本书可用作综合性大学、师范院校化学专业、应用化学专业以及其他院校相关专业教材或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物质结构基本原理 / 郭用猷, 张冬菊, 刘艳华编著. -2 版.-北京:

高等教育出版社,2011.8

ISBN 978-7-04-031204-1

I . ①物… II . ①郭…②张…③刘… III . ①物质结构-高等学校-教材 IV . ①O552.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 121757 号

|          |          |          |          |
|----------|----------|----------|----------|
| 策划编辑 鲍浩波 | 责任编辑 曹 瑛 | 封面设计 王 睢 | 版式设计 王艳红 |
| 插图绘制 尹 莉 | 责任校对 姜国萍 | 责任印制 韩 刚 |          |

|                     |                                                                   |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 出版发行 高等教育出版社        | 网 址 <a href="http://www.hep.edu.cn">http://www.hep.edu.cn</a>     |
| 社 址 北京市西城区德外大街 4 号  | <a href="http://www.hep.com.cn">http://www.hep.com.cn</a>         |
| 邮政编码 100120         | 网上订购 <a href="http://www.landaco.com">http://www.landaco.com</a>  |
| 印 刷 天津新华一印刷有限公司     | <a href="http://www.landaco.com.cn">http://www.landaco.com.cn</a> |
| 开 本 787 × 1092 1/16 | 版 次 1984 年 1 月第 1 版                                               |
| 印 张 18.5            | 2011 年 8 月 2 版                                                    |
| 字 数 440 000         | 印 次 2011 年 8 月第 1 次印刷                                             |
| 购书热线 010-58581118   | 定 价 27.20 元                                                       |
| 咨询电话 400-810-0598   |                                                                   |

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 31204 - 00

## 第二版前言

本书自第一版面世以来,曾被许多综合性大学和师范院校选为教材,并提出了许多宝贵意见,这给予我们极大鼓舞和支持,在此表示衷心的感谢。

这次修订再版,删去了原第一章旧量子论,将原第三章单电子原子结构和第四章多电子原子结构合并为现第二章原子结构,全书共 10 章。

物质结构(结构化学)讨论的是微观粒子——电子、原子、分子的运动。微观粒子的运动规律遵循的是量子力学,所以,量子力学是物质结构(结构化学)的理论基础。修订中将原书分散在各章中的有关内容如变分法、谐振子(双原子分子的振动)等移到第一章量子力学基础中,以使其内容较为充实。

群论在化学中有着广泛的应用,进一步研讨化学问题常常用到群论。为使读者在以后工作与学习中遇到涉及群论的问题时不感到完全陌生,第四章分子的对称性增加了“群论知识”一节,但受学时限制,尚未进一步讨论群论在化学中的应用。

分子结构增加介绍了硼烷和碳硼烷簇合物的结构,单独成立一章内容太单薄,将其与配位化合物合在一起为第七章配位化合物和原子簇化合物。

分子光谱一章介绍了跃迁矩和跃迁概率,这比直接给出其选择定则向着近代分子光谱学稍微前进了一步。

各章内容均有增有简,总的篇幅有所减少,深度有稍许充实和提高。就目前教学学时来看,篇幅仍偏多,这有助于各校根据课程教学要求、教学学时、先修课程的教学情况进行灵活取舍。我们建议不要将晶体结构删得太多。

对于概念的论述,我们力求准确而又通俗易懂地讲清讲透,并适当举例辅助说明。

物质结构(结构化学)比起化学专业其他基础课,需要较多的数学知识。所用数学知识多数是在高等数学中学过的,有的只需稍微延伸一步,我们不回避数学。这有助于正确加深对原理、概念的理解,但也要避免进行过多的数学运算,有的只要给出思路即可。对于学生较为熟悉的,如分离变量法等,只给出其结果,只要“解之得”就行了。是否恰如其分,恳求广大读者指正。

作为一门专业基础课,我们注重的是有关物质结构(结构化学)的基本原理、基本概念和基本方法等基础知识。但哪些是最有用的基础,却并不容易界定,即使学生将来从事的是纯化学专业的本行工作。这是因为化学所涉及的领域非常广泛,学生所从事的只是其中某一细小分支,分支之间千差万别,所以并不容易界定。从狭隘的实用角度讲,学的再多,到了用时也常感到不够;学的再少,有些具体内容也会用不上。所以我们所理解的基础是有助于提高学生自学能力的内容,并以此作为教材编写的努力方向。

物理化学包括化学热力学、化学动力学、胶体化学、电化学和物质结构(结构化学)等分支。20 世纪 50 年代初我国学习苏联曾将物理化学分成物理化学、物质结构、胶体化学和结晶化学四门课程讲授,后来较快演变成物理化学和物质结构(结构化学)两门课程。徐光宪先生编写的《物

质结构》和唐有祺先生编写的《结晶化学》是 20 世纪 50 年代广为应用的两本教材。80 年代初曾有为与国际接轨而将物理化学和物质结构(结构化学)再合并成一门“大物化”讲授的主张,但迄今绝大多数院校仍按两门课程分开讲授。说明这一课程结构有其一定的合理性,从而能延续至今。我们认为现行物理化学与物质结构(结构化学)内容相对独立,相互依赖、交叉的不多,合成一门“大物化”太“大”,分成两门,分量适中,“教”与“学”都方便。当然,是“分”还是“合”,没有原则上的区别。人们习惯称化学专业有无机、有机、分析、物化四大基础课。将物质结构(结构化学)从物化中独立出来以后,由于物质结构(结构化学)不再属于“物理化学”这门课程,而易将概念偷换,似乎物质结构(结构化学)不再属于“物理化学”学科,从而可能对物质结构(结构化学)的重视程度有所忽略,这是误解。作者认为化学专业讲“几大基础课”应将物质结构(结构化学)包括进去为五大基础课。另外,数学、物理学也应是化学专业的重要基础课。

北京大学段连运先生积极促成了本书的修订,山东大学教务处、化学与化工学院和吉林大学化学学院对本书的编写给予了极大的关心和支持。南开大学孙宏伟教授认真仔细地审阅了全部书稿,提出了许多宝贵修改意见,在此表示衷心的感谢。高等教育出版社鲍浩波对本书的编写给予了积极的组织和热情的鼓励、帮助。责任编辑曹瑛为本书的出版做了大量细致的编辑加工工作,在此一并深表感谢。

编 者

二〇一一年四月于济南

# 第一版前言

50年代以来,在吉林大学先后讲授过物质结构和结晶化学课程的老师有唐敖庆、孙家钟、江元生、胡玉才、蒋栋成、殷继祖、周木易等。自从我担任这门课的教学任务之后,总有一个愿望,就是想把各位老师好的教学内容和教学方法继承下来。抱着这种愿望并结合教学工作的需要,我编写了物质结构讲义,经过几轮的使用和不断补充修改,最后写成此书。书中许多讲法,例如杂化轨道理论的讲法等都是采用吉林大学的传统讲法。但是我不一定能够准确地把上述各位老师在教学中的优点都吸收进来。

本书基本上是按照教育部于1980年在长春制订的物质结构教学大纲编写的,但编者结合自己的教学工作,在内容上做了一些改动。例如增加了量子力学基础中的部分内容。删去了无机化学已讲过,而在本课程中又不易深入的部分内容,如电子对互斥理论、分子间作用力等。为了使学生更好地了解学科的发展历史和科学方法论的进程,简要地编写了旧量子论一章。有些内容稍有重复,如s态的图像和原子轨道图像、一维箱中粒子与三维箱中粒子等,编者认为这样便于教学。编者注意到目前教学中结晶化学部分比50年代的教学内容已有所削弱,为此,编者就现行教学大纲规定的学时下如何将结晶化学中的最基本内容教给同学作了一些努力。这当然不能从根本上解决问题。

书的每章后都附有习题,这些习题是为深入理解各章基本内容而编写的,都是计算题,并有确切的答案。带有探索性的或问答式的习题一概没有编入,这并不是说这类习题不重要。

一本好的教材或教学用书是编者丰富教学经验和学术水平的结晶。我感谢编委会的鼓励,让我把吉林大学这些年来物质结构教学内容通过本书的形式介绍给读者。我在编写的过程中,仍然得到我的各位老师的帮助,内心非常感激。但由于我本人的水平有限,虽经努力,缺点、错误一定存在,欢迎读者批评指正。

书中图形理论第三定理、核磁共振和电子能谱三节是由丁经绪同志编写的。

郭用猷

一九八二年十二月于长春

# 目 录

|                                    |    |                                         |    |
|------------------------------------|----|-----------------------------------------|----|
| <b>第一章 量子力学基础</b> .....            | 1  | 2.2.5 波函数 $\psi(r, \theta, \phi)$ ..... | 36 |
| § 1.1 量子力学的产生背景 .....              | 1  | § 2.3 波函数的图像 .....                      | 37 |
| 1.1.1 黑体辐射和能量量子化 .....             | 1  | 2.3.1 径向分布 .....                        | 37 |
| 1.1.2 光电效应和光的二象性 .....             | 2  | 2.3.2 角度分布 .....                        | 39 |
| 1.1.3 氢原子光谱和玻尔理论 .....             | 3  | 2.3.3 空间分布 .....                        | 41 |
| 1.1.4 实物粒子的二象性和电子衍射 .....          | 4  | § 2.4 单电子原子的角动量和磁矩 .....                | 43 |
| 1.1.5 不确定关系 .....                  | 5  | § 2.5 电子自旋和旋轨轨道 .....                   | 45 |
| § 1.2 研究领域与运动规律 .....              | 6  | § 2.6 单电子原子的状态 .....                    | 46 |
| § 1.3 算符 .....                     | 7  | § 2.7 氢原子 .....                         | 48 |
| § 1.4 量子力学的基本假定 .....              | 9  | 2.7.1 薛定谔方程 .....                       | 48 |
| 1.4.1 状态的描述 .....                  | 9  | 2.7.2 忽略电子相互作用 .....                    | 49 |
| 1.4.2 力学量的描述 .....                 | 10 | 2.7.3 基态变分法 .....                       | 50 |
| 1.4.3 状态方程 .....                   | 11 | § 2.8 多电子原子 .....                       | 52 |
| 1.4.4 测量问题 .....                   | 11 | 2.8.1 忽略电子相互作用 .....                    | 52 |
| 1.4.5 态叠加原理 .....                  | 11 | 2.8.2 单电子近似和原子轨道 .....                  | 52 |
| § 1.5 一维箱中的粒子 .....                | 12 | 2.8.3 中心力场近似 .....                      | 53 |
| § 1.6 三维箱中的粒子 .....                | 15 | 2.8.4 屏蔽系数法和斯莱脱规则 .....                 | 54 |
| § 1.7 一维谐振子 .....                  | 16 | 2.8.5 自洽场方法 .....                       | 55 |
| 1.7.1 量子力学方法处理 .....               | 16 | § 2.9 保里原理和行列式波函数 .....                 | 56 |
| 1.7.2 量子力学与经典力学结果对比 .....          | 19 | § 2.10 核外电子排布 .....                     | 58 |
| § 1.8 变分法 .....                    | 21 | 附录 2.1 $\Theta(\theta)$ 方程的解 .....      | 58 |
| 1.8.1 基态变分法 .....                  | 21 | 附录 2.2 $R(r)$ 方程的解 .....                | 61 |
| 1.8.2 激发态变分法 .....                 | 23 | 习题 .....                                | 64 |
| 1.8.3 线性变分法 .....                  | 23 | <b>第三章 原子光谱</b> .....                   | 67 |
| 习题 .....                           | 25 | § 3.1 能量单位和谱项 .....                     | 67 |
| <b>第二章 原子结构</b> .....              | 29 | § 3.2 氢原子光谱的精细结构 .....                  | 68 |
| § 2.1 单电子原子的薛定谔方程 .....            | 29 | 3.2.1 相对论效应 .....                       | 69 |
| § 2.2 单电子原子薛定谔方程的解 .....           | 31 | 3.2.2 电子自旋效应 .....                      | 69 |
| 2.2.1 $\Phi(\phi)$ 方程的解 .....      | 32 | 3.2.3 选择定则 .....                        | 70 |
| 2.2.2 $\Theta(\theta)$ 方程的解 .....  | 33 | 3.2.4 塞曼效应 .....                        | 70 |
| 2.2.3 $Y(\theta, \phi)$ 方程的解 ..... | 34 | § 3.3 多电子原子的角动量和                        |    |
| 2.2.4 $R(r)$ 方程的解 .....            | 35 | 光谱项符号 .....                             | 71 |



|                                                 |     |                                      |     |
|-------------------------------------------------|-----|--------------------------------------|-----|
| § 3.4 由电子组态求光谱项 .....                           | 73  | 5.5.3 分子的光谱项 .....                   | 121 |
| 3.4.1 不等价电子的光谱项 .....                           | 73  | 5.5.4 谱项的能量曲线 .....                  | 123 |
| 3.4.2 等价电子的光谱项 .....                            | 74  | § 5.6 简单分子轨道方法(HMO)和<br>共轭分子结构 ..... | 124 |
| § 3.5 多电子原子光谱 .....                             | 76  | 5.6.1 丁二烯 .....                      | 124 |
| 3.5.1 能级 .....                                  | 76  | 5.6.2 本征行列式与分子骨架 .....               | 127 |
| 3.5.2 选择定则 .....                                | 78  | 5.6.3 直链共轭多烯 .....                   | 127 |
| 3.5.3 塞曼效应 .....                                | 79  | 5.6.4 单环共轭分子 .....                   | 128 |
| 习题 .....                                        | 80  | § 5.7 电荷密度、键级、自由价、分子图<br>和化学活性 ..... | 131 |
| 第四章 分子的对称性 .....                                | 81  | 5.7.1 电荷密度 .....                     | 131 |
| § 4.1 对称操作和对称元素 .....                           | 81  | 5.7.2 键级 .....                       | 131 |
| 4.1.1 对称操作和对称元素的类型 .....                        | 82  | 5.7.3 自由价 .....                      | 132 |
| 4.1.2 对称操作的乘积 .....                             | 83  | 5.7.4 分子图 .....                      | 132 |
| 4.1.3 对称元素的周期 .....                             | 84  | 5.7.5 分子图和化学活性 .....                 | 133 |
| 4.1.4 独立的对称元素 .....                             | 85  | § 5.8 分子轨道对称守恒原理——<br>电环反应 .....     | 134 |
| § 4.2 对称类型——点群 .....                            | 86  | 习题 .....                             | 138 |
| § 4.3 分子的对称性与极性 .....                           | 88  | 第六章 价键理论 .....                       | 141 |
| § 4.4 分子的对称性与旋光性 .....                          | 90  | § 6.1 海特勒-伦敦法解 $H_2$ 分子 .....        | 141 |
| § 4.5 对称操作矩阵表示 .....                            | 91  | § 6.2 价键理论大意 .....                   | 144 |
| § 4.6 群论知识 .....                                | 94  | § 6.3 价键理论对一些简单分子的应用 .....           | 144 |
| 4.6.1 群 .....                                   | 95  | § 6.4 杂化轨道理论 .....                   | 145 |
| 4.6.2 群的表示 .....                                | 97  | 6.4.1 s-p 杂化 .....                   | 145 |
| 习题 .....                                        | 102 | 6.4.2 s-p-d 等性杂化轨道的简单<br>讨论 .....    | 152 |
| 第五章 分子轨道理论 .....                                | 105 | § 6.5 定域分子轨道和离域<br>分子轨道—甲烷 .....     | 153 |
| § 5.1 氢分子离子 $H_2^+$ 结构 .....                    | 105 | 习题 .....                             | 156 |
| 5.1.1 氢分子离子 $H_2^+$ 的薛定谔方程 .....                | 105 | 第七章 配位化合物和原子簇化合物 .....               | 158 |
| 5.1.2 氢分子离子 $H_2^+$ 薛定谔方程<br>的解 .....           | 106 | § 7.1 晶体场理论 .....                    | 158 |
| 5.1.3 关于积分 $S_{ab}$ 、 $H_{aa}$ 和 $H_{ab}$ ..... | 107 | 7.1.1 d 轨道能级的分裂 .....                | 158 |
| 5.1.4 结果的讨论 .....                               | 109 | 7.1.2 分裂能 .....                      | 159 |
| § 5.2 分子轨道理论大意 .....                            | 110 | 7.1.3 高自旋和低自旋 .....                  | 161 |
| § 5.3 原子轨道的线性组合和成键<br>三原则 .....                 | 111 | 7.1.4 晶体场稳定化能 .....                  | 162 |
| § 5.4 双原子分子 .....                               | 114 | 7.1.5 姜-泰勒效应 .....                   | 164 |
| 5.4.1 同核双原子分子 .....                             | 114 | 7.1.6 在配体场中谱项和组态的分裂 .....            | 164 |
| 5.4.2 异核双原子分子 .....                             | 117 | § 7.2 分子轨道理论 .....                   | 166 |
| § 5.5 双原子分子的光谱项 .....                           | 118 |                                      |     |
| 5.5.1 双原子分子的角动量和光谱项 .....                       | 118 |                                      |     |
| 5.5.2 由电子组态求光谱项 .....                           | 120 |                                      |     |



|                                                          |     |                                |     |
|----------------------------------------------------------|-----|--------------------------------|-----|
| 7.2.1 $\sigma$ 分子轨道 .....                                | 167 | 9.1.2 结构基元 .....               | 211 |
| 7.2.2 $\pi$ 分子轨道 .....                                   | 169 | § 9.2 晶体的宏观对称性 .....           | 212 |
| § 7.3 金属羰基配合物和 $\sigma$ - $\pi$ 配键 .....                 | 170 | 9.2.1 8个宏观对称元素 .....           | 212 |
| § 7.4 不饱和烃配合物 .....                                      | 171 | 9.2.2 32个点群 .....              | 212 |
| § 7.5 配合物的光谱和颜色 .....                                    | 171 | 9.2.3 7个晶系 .....               | 214 |
| § 7.6 硼烷和碳硼烷簇合物 .....                                    | 172 | § 9.3 14种空间点阵型式 .....          | 214 |
| 7.6.1 三中心键和缺电子键 .....                                    | 172 | § 9.4 晶体的定向和点群的国际符号 .....      | 217 |
| 7.6.2 硼烷的结构( <i>styx</i> ) .....                         | 174 | 9.4.1 晶体的定向 .....              | 217 |
| 7.6.3 描述碳硼烷结构的惠特规则 .....                                 | 175 | 9.4.2 点群的国际符号 .....            | 218 |
| 习题 .....                                                 | 176 | § 9.5 晶体的微观对称性 .....           | 219 |
| 第八章 分子光谱 .....                                           | 178 | 9.5.1 微观对称操作和微观对称元素 .....      | 219 |
| § 8.1 分子光谱的产生 .....                                      | 178 | 9.5.2 230个空间群 .....            | 220 |
| § 8.2 跃迁矩 .....                                          | 179 | § 9.6 晶面指标和晶棱指标 .....          | 222 |
| § 8.3 双原子分子的转动光谱 .....                                   | 180 | 9.6.1 晶面指标( <i>hkl</i> ) ..... | 222 |
| 8.3.1 刚体模型 .....                                         | 180 | 9.6.2 晶棱指标[ <i>uvw</i> ] ..... | 223 |
| 8.3.2 非刚体模型 .....                                        | 183 | § 9.7 晶胞 .....                 | 223 |
| § 8.4 双原子分子的振动光谱 .....                                   | 184 | § 9.8 圆球的堆积 .....              | 224 |
| 8.4.1 谐振子模型 .....                                        | 184 | 9.8.1 等径圆球的堆积方式 .....          | 224 |
| 8.4.2 莫斯势能函数模型 .....                                     | 185 | 9.8.2 等径圆球堆积的空隙 .....          | 226 |
| 8.4.3 转动结构 .....                                         | 187 | 9.8.3 不等径圆球的堆积 .....           | 227 |
| § 8.5 线形 $AB_2$ ( $D_{\infty h}$ ) 型三原子分子<br>的简正振动 ..... | 189 | § 9.9 典型的晶体结构 .....            | 228 |
| § 8.6 红外光谱 .....                                         | 193 | § 9.10 分子筛结构 .....             | 231 |
| § 8.7 拉曼光谱 .....                                         | 196 | 9.10.1 分子筛的结构单元 .....          | 232 |
| § 8.8 核磁共振 .....                                         | 199 | 9.10.2 A型分子筛 .....             | 233 |
| 8.8.1 核的自旋 .....                                         | 199 | 9.10.3 X,Y型分子筛 .....           | 234 |
| 8.8.2 核磁共振 .....                                         | 200 | 9.10.4 分子筛的吸附性能 .....          | 234 |
| 8.8.3 化学位移 .....                                         | 201 | § 9.11 晶体中的键型 .....            | 235 |
| 8.8.4 自旋分裂 .....                                         | 202 | 9.11.1 金属晶体 .....              | 235 |
| § 8.9 光电子能谱 .....                                        | 202 | 9.11.2 离子晶体 .....              | 236 |
| 8.9.1 光电子能谱的产生 .....                                     | 202 | 9.11.3 共价晶体 .....              | 239 |
| 8.9.2 X射线光电子能谱 .....                                     | 203 | 9.11.4 分子晶体 .....              | 239 |
| 8.9.3 紫外光电子能谱 .....                                      | 204 | 9.11.5 混合键型晶体 .....            | 239 |
| 习题 .....                                                 | 205 | § 9.12 原子和离子半径 .....           | 240 |
| 第九章 晶体结构 .....                                           | 208 | 习题 .....                       | 241 |
| § 9.1 晶体的周期性——点阵和结构<br>基元 .....                          | 208 | 第十章 X射线结构分析 .....              | 246 |
| 9.1.1 点阵 .....                                           | 208 | § 10.1 X射线 .....               | 246 |
|                                                          |     | § 10.2 X射线在晶体上的衍射 .....        | 247 |
|                                                          |     | 10.2.1 劳厄方程 .....              | 247 |

|                          |     |                          |     |
|--------------------------|-----|--------------------------|-----|
| 10.2.2 布拉格方程 .....       | 249 | 10.5.3 粉末法 .....         | 256 |
| 10.2.3 劳厄方程和布拉格方程的关系 ... | 249 | 10.5.4 衍射仪法 .....        | 258 |
| § 10.3 结构因子 .....        | 251 | 10.5.5 单晶衍射法 .....       | 258 |
| § 10.4 系统消光 .....        | 252 | § 10.6 立方晶系粉末图的指标化 ..... | 259 |
| 10.4.1 由点阵型式产生的系统消光 ...  | 252 | § 10.7 物相定性分析 .....      | 261 |
| 10.4.2 由微观对称元素引起的        |     | 习题 .....                 | 263 |
| 系统消光 .....               | 254 | 附录 I 习题答案 .....          | 265 |
| § 10.5 实验方法 .....        | 255 | 附录 II 参考著作 .....         | 280 |
| 10.5.1 劳厄法 .....         | 255 | 附录 III 物理常数 .....        | 281 |
| 10.5.2 回转晶体法 .....       | 256 | 附录 IV 能量换算系数 .....       | 282 |

# 第一章 量子力学基础

## § 1.1 量子力学的产生背景

经典物理学包括经典力学(牛顿力学)、经典电动力学、热力学和统计物理学等。到 19 世纪末,经典物理学已经发展得相当完善。当时,许多物理学家认为物理现象的基本规律已被揭露,以后的工作只是对这些基本规律的具体应用。但是,在 19 世纪后期,相继发现了许多经典物理学不能解释的实验现象,如黑体辐射、固体比热容、光电效应、康普顿(Compton)效应、电子衍射、原子光谱等。为了解释这些实验现象,科学家们提出了许多与经典物理学不同的新概念。量子力学就是在这些新的实验现象并由此而产生的许多新思想、新概念的基础上逐步建立起来的。

### 1.1.1 黑体辐射和能量量子化

物体以发光的形式向周围发射的能量称为辐射能。将一物体逐渐增加温度,随着温度的升高,其颜色即其发出的光由暗逐渐变红、变黄、变白,这说明物体发射出的光的频率与温度有关。物体发出的辐射,在低温时低频成分较多,而在高温时高频成分较多。用  $E_\nu d\nu$  表示在单位时间由单位物体表面上所发射出的频率在  $\nu \sim \nu + d\nu$  间的辐射能。 $E_\nu$  称为辐射能的频率分布函数。

能够将照射到物体上面的辐射全部吸收的物体称为黑体。一块黑色的煤是近似的黑体,通常称为灰体。一个用不透明材料做成的带有小孔的空穴可以看作黑体,如图 1.1.1 所示。射入小孔的辐射要在空穴内经过多次反射才能射出空穴,每反射一次就要失去一部分能量,可以认为射入小孔的辐射能全部被吸收,于是这一空穴便可视作黑体。将空穴加热,其内壁发出辐射,其中一部分将从小孔射出。小孔发出的辐射就相当于黑体的辐射。

实验测得黑体的频率分布函数  $E_\nu$  如图 1.1.2 所示。曲线  $E_\nu$  有一极大值,此极大值随温度的升高而向高频方向移动。许多物理学家都试图从理论上解释这一实验现象。许多用经典理论推导出的函数  $E_\nu$  都不能与实验完全相符,都失败了。

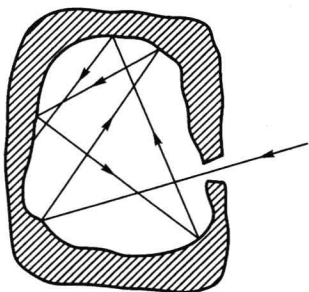


图 1.1.1 绝对黑体

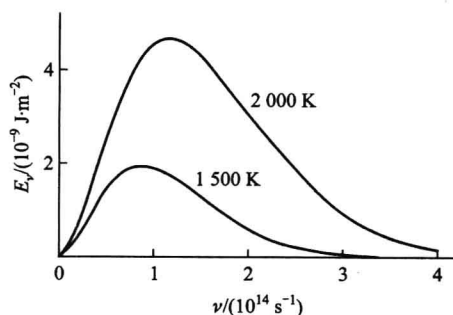


图 1.1.2 黑体辐射的频率分布函数

1900 年普朗克(Planck)引进了与经典物理学思想相违背的量子化概念,成功地解释了黑体辐射。普朗克假定,构成黑体的原子、分子可视为带电荷的谐振子,这些谐振子吸收或发射的辐射能是不连续的,频率为  $\nu$  的谐振子只能以  $h\nu$  为单位一份份地吸收或发射。能量单位  $h\nu$  称为能量量子,式中  $h$  为一常数,称为普朗克常量。用这一假定,普朗克推导得黑体辐射的频率分布函数  $E_\nu$  为

$$E_\nu = \frac{2\pi h \nu^3}{c^2} (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} \quad (1.1.1)$$

式中  $k$  是玻耳兹曼常数,  $c$  是光速。这与实验结果完全一致,将上式与实验曲线相对比,得普朗克常量为

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

普朗克的假设及其结论对科学家的思想观念产生了巨大影响。

### 1.1.2 光电效应和光的二象性

光电效应是当光照射到金属上时,金属中的电子吸收了光的能量而脱出金属表面的现象。这种在光的作用下发射出来的电子称为光电子。

实验发现了 3 条规律:

- ① 对于一定的金属  $M$ ,只有当光的频率超过一定值  $\nu_0$ ,才有光电子射出, $\nu_0$  称为该金属的临阈频率;
- ② 光电子的初动能与光的强度无关,而与光的频率  $\nu$  成正比;
- ③ 单位时间脱出金属表面的光电子数目,即光电流的大小,与光的频率无关,与光的强度成正比。

光的经典电磁理论不能解释光电效应。按照电磁理论,光是电磁波。金属内的电子在电磁波的诱导下,吸收光的能量,发生受迫振动而逸出金属表面。逸出的光子的能量即初动能应取决于光的振幅,即光的强度,而非光的频率。而且,如果光的强度足够大,各种频率的光都能发生光电效应,而不应存在临阈频率。

爱因斯坦(Einstein)接受了普朗克的能量量子化的概念,于 1905 年提出了著名的光子学说,成功地解释了光电效应。光子学说的要点:

- ① 一定频率的光的能量不是连续的,而是量子化的。频率为  $\nu$  的光的能量只能是

$$E = h\nu \quad (1.1.2)$$

的整数倍,式中  $h$  是普朗克常量。这一能量单位  $h\nu$  称为光量子或光子。

- ② 光子不但具有能量,还具有质量。将式(1.1.2)代入质能联系公式

$$E = mc^2 \quad (1.1.3)$$

得频率为  $\nu$  的光子的质量为

$$m = \frac{h\nu}{c^2} \quad (1.1.4)$$

但光子的静质量等于零。

- ③ 光子具有动量。光子的动量是

$$p = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1.1.5)$$

式中  $\lambda$  是光的波长。光子具有动量与存在光压的实验事实相一致。

④ 光的强度取决于单位体积内的光子的数目,即光子的密度。

光子学说能够成功地解释光电效应。当光照射到金属上时,能量为  $h\nu$  的光子被电子吸收,电子把这能量的一部分用来克服金属对它的吸引,剩下的一部分就是电子离开金属后的初动能。这个关系可以写作

$$T = h\nu - W \quad (1.1.6)$$

式中  $T$  是电子脱出金属后的初动能,  $W$  是电子脱出金属所需要的能量,称为脱出功。式(1.1.6)与实验结果一致,满足  $h\nu_0 = W$  的频率  $\nu_0$  就是临阈频率。不同金属具有不同的脱出功,从而具有不同的临阈频率,光的强度越大,则光子密度越大,从而产生的光电子的数目也越多,即光电流越大。

光电效应说明光具有粒子性,但不能把光子理解为日常生活中的宏观粒子。光只具有宏观粒子的某些性质,但不具有其全部性质。光子不是宏观意义下的粒子,而只是具有粒子性。光的干涉和衍射现象都说明光具有波动性,但光只具有经典物理学的中波的某些性质,而不具有其全部性质。光不是经典意义下的波,而只是具有波动性。这就是说,光既不是经典概念中的粒子,也不是经典概念中的波,但光既具有经典概念中的粒子的某些性质,又具有经典概念中的波的某些性质。或者说,光既不是粒子也不是波,但光既像粒子又像波。光的这种既具有粒子性又具有波动性的性质称为光的二象性。

或许有人会问,光到底是粒子还是波,我们说光既不是粒子也不是波。如果进一步追问,光到底是什么? 只能回答说:“光就是光”。对此不妨举一简单例子帮助理解,圆锥从侧面看是一个三角形,圆锥具有三角形的某些性质,但圆锥不是三角形。圆锥从底面看是一个圆,圆锥也具有圆的某些性质,但圆锥也不是圆。圆锥就是圆锥。

关于光的本性,本课程只探讨到光具有二象性这一层次。对“光就是光”的回答不满意的读者,需进一步学习更深入研究光的本性的课程。

既然光既具有粒子性又具有波动性,就既可以用描述粒子的物理量如单个粒子的能量和动量来描述其性质,又可以用描述波的物理量如频率和波长来描述其性质,而且两者之间应当存在着某种内在的联系。式(1.1.2)和式(1.1.5)左端是光子的能量和动量,是描述光的粒子性的,右端是频率和波长,是描述光的波动性的,光的这两方面的性质,通过普朗克常量  $h$ ,定量地联系了起来。

### 1.1.3 氢原子光谱和玻尔理论

当原子被火焰、电弧、电火花等方法激发时,能发出光来。一种原子发出的光是单色光还是复色光,是连续的的还是不连续的,波长是多少,强度是多少? 这些问题显然与原子的内部结构密切相关。

巴尔麦(Balmer)在可见区测得氢原子光谱的一系列谱线,称为巴尔麦系。对结果进行大量细致的分析后,发现这些谱线的波数可用下列通式来表示

$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n=3,4,\dots$$

实验测得式中  $R_H = 109\,677.581\text{ cm}^{-1}$ ,称为里德伯常量。

赖曼(Lyman)在短波方向测得一系列谱线,称为赖曼系,通式为

$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n=2,3,\dots$$

帕邢(Paschen)在长波方向测得了一系列谱线,称为帕邢系,通式为

$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n=4,5,6,\dots$$

以后又相继测得许多谱线,所有这些谱线都可用下列通式来表示:

$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 > n_1 \quad (1.1.7)$$

经典物理学无法解释氢原子光谱。根据经典电动力学,绕原子核运动的电子要不断地放出辐射。电子放出辐射的频率等于电子绕核转动的频率。在放出辐射的过程中,电子能量逐渐减小,其转动频率也逐渐改变,因而辐射的频率也将逐渐改变,所以原子光谱应当是连续的。然而,实验测得的光谱是线状的,不连续的。实验结果与经典理论发生了矛盾。

为了解释氢原子光谱,玻尔(Bohr)按照卢瑟福(Rutherford)的原子结构模型,在库仑定律和经典力学的基础上,将量子化的思想应用于氢原子结构。玻尔假定,围绕原子核运动的电子的角动量只能是  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  的整数倍,得到氢原子的能级是

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{32n^2 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = -\frac{R}{n^2} \quad n=1,2,\dots \quad (1.1.8)$$

式中

$$R = \frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \quad (1.1.9)$$

称为里德伯能量。由式(1.1.8)知,氢原子的能量是不连续的,是量子化的,式中  $n$  称为量子数。玻尔假定,两能级间跃迁产生辐射。利用能级公式(1.1.7), $n_2$  与  $n_1$  两能级间跃迁产生的光谱的波数是

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

式中

$$R_H = \frac{R}{hc}$$

$R_H$  的计算结果是  $109\,737.3 \text{ cm}^{-1}$ ,与实验结果一致。玻尔理论成功地解释了氢原子光谱。后来,索末菲(Sommerfeld)推广了玻尔理论,将玻尔理论中的电子运动的圆周轨道推广为椭圆轨道,其结果不但能解释氢原子光谱,而且对像 Li、Na、K 等只有 1 个价电子的光谱也能很好的解释。

玻尔和索末菲的理论虽然取得了一些成就,但只能解释氢原子和只有 1 个价电子的原子的光谱,连仅比氢原子多 1 个电子的氦原子的光谱也不能解释。即使对于氢原子,玻尔理论也只是给出了谱线的频率,而不能求出谱线的强度。玻尔和索末菲的关于原子结构的理论称为旧量子论。

#### 1.1.4 实物粒子的二象性和电子衍射

实物粒子是指像中子、电子等静质量不等于零的粒子。

在光的二象性的启发下,1924 年德布罗意(de Broglie)提出了一个大胆的见解。他提出实物粒子也具有波动性,即实物粒子也具有波粒二象性,并指出表征实物粒子的粒子性的物理量动量  $p$  和表征其波动性的物理量波长  $\lambda$  之间也有如同光那样的关系

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.1.10)$$

这个式子称为德布罗意公式,或称为德布罗意关系。式中波长  $\lambda$  称为德布罗意波长,这只是德布罗意的大胆设想。从经典物理学的观点来看,连何谓实物粒子的波长都很令人费解,更不用说存在这种定量关系了。这个设想是否正确,有无实际意义,关键在于能否得到实验验证。

德布罗意的假设在 1927 年首先由戴维逊(Davisson)和革末(Germer)所做的电子束在晶体表面上的衍射实验得到了证实。

通过电子束穿过晶体粉末的衍射现象,也可验证德布罗意公式。我们知道,一束 X 射线穿过晶体粉末 A 投射到屏 E 上,由于光的波动性,在屏 E 上出现一系列亮的同心圆环纹,如图 1.1.3 所示(详见第十章)。这些环纹的分布,或者说所得衍射图像,除与所用晶体有关外,还与所用 X 射线的波长  $\lambda$  有关。这一实验现象可用光的波动性定量解释。若用一束一定速度的电子射向晶体粉末,实验发现,在屏上也出现了一系列的同心圆环纹,这说明电子也具有波动性。进一步研究表明,衍射图像与电子的动量有关。动量为  $p$  的电子与波长为  $\lambda = h/p$  的 X 射线的衍射行为相一致。这样,动量为  $p$  的电子的波长就等于  $h/p$ ,与德布罗意提出的式(1.1.10)完全一致。

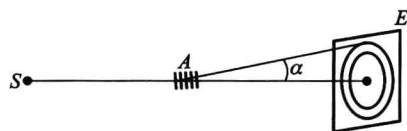


图 1.1.3 X 射线衍射示意图

实验进一步表明,不但电子,中子、质子和原子等微观粒子都具有波动性,而且其动量与波长之间的关系也遵循德布罗意关系。实验证明,德布罗意的假设是正确的。一切实物粒子除具有粒子性外,还具有波动性,即具有波粒二象性。

### 1.1.5 不确定关系

从电子衍射实验可以看出,像电子、中子等这些微观粒子的行为与宏观粒子有着本质上的不同。因为微观粒子具有波粒二象性,所以当将经典物理中表征粒子的某些概念用到微观粒子时,微观粒子的波动性必然使其受到某些限制。

在经典力学中,粒子在任一时刻的坐标和动量都是一定的,都有确定值,它的状态可以由其坐标和动量来描述。但是,由于微观粒子的波动性,不能同时确定微观粒子的坐标和动量,即微观粒子的坐标和动量不能同时具有确定值。这可由德布罗意关系看出,式中  $\lambda$  是波长,波长与波形有关,说“ $x$  处的波长是  $\lambda$ ”是不通的,不能说空间某点的波长是多少。这样,按德布罗意关系,动量  $p$  也就不能是坐标的函数,说“粒子在  $x$  点的动量等于  $p$ ”这样的话也就没有意义了。这就是说坐标和动量不能同时具有确定值。

坐标和动量不能同时具有确定值意味着坐标  $x$  的不确定度  $\Delta x$  和动量  $p$  的不确定度  $\Delta p$  不能同时为零。利用电子的单缝衍射实验得到

$$\Delta x \Delta p_x \geq h \quad \text{或} \quad \Delta x \Delta p_x \approx h \quad (1.1.11)$$

这称为不确定关系式,不确定关系式也常写作  $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{2}$ ,  $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$  等。由于  $h$  是一个很小



的数,只有其数量级是重要的。这又是一个不等式, $h$  前面的系数在此对计算结果影响不大,因而通常无需考虑  $h$  前面系数的严谨性。

容易看出,不确定关系在宏观领域中是不显示作用的。例如一质量为  $0.001\text{ g}$  的足够小的宏观粒子,以  $1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  的速度作直线运动,若速度的不确定度为百万分之一( $10^{-6}$ ),这足可以认为其动量是具有确定值的。这时,其坐标的不确定度  $\Delta x$  为

$$\Delta x \approx \frac{h}{\Delta p_x} = \frac{h}{m \Delta v} = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{10^{-6} \times 1 \times 10^{-6}} \approx 6.6 \times 10^{-22} \text{ m}$$

$\Delta x$  是如此之小,完全可以认为坐标  $x$  也具有确定值。对于像电子这样的微观粒子, $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ,在上述相同情况下

$$\Delta x = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{9.1 \times 10^{-31} \times 1 \times 10^{-6}} \approx 730 \text{ m}$$

这样大的  $\Delta x$ ,说明坐标  $x$  没有确定值,从而也不可能测量准确。

不确定关系的另一种形式是

$$\Delta E \Delta t \geq h \quad (1.1.12)$$

式中  $\Delta t$  是体系处于某一状态的时间, $\Delta E$  是所处状态的能量的变化范围,称为能量宽度。这一表示式在光谱学中很重要。

## § 1.2 研究领域与运动规律

旧量子论的失败,说明原子核外电子的运动不服从牛顿运动定律。可大量实践证明牛顿运动定律是正确的,为什么它不适用于原子结构呢?

我们知道,任何物理定律都是从实践中总结出来的,其正确与否只能由实践来检验。但是,由于受到生产、实验和科学水平的限制,实验验证只能在一定的物理现象范围内进行。一般地讲,物理定律是在怎样的物理现象中概括出来并进行验证的,就只能适用于怎样的范围,而不能将其适用范围任意推广。牛顿运动定律是从日常易于观察到的速度远小于光速的宏观物理现象中总结出来的。宏观物理现象是关系着亿万个分子、原子或电子的总现象,它不直接显示个别分子、原子或电子的行为。与之相应,分子、原子、电子等微观粒子的物理现象称为微观物理现象。牛顿运动定律只适用于宏观物理现象。研究速度远小于光速的宏观物体的机械运动规律的科学称为经典力学。现在发现,速度接近光速的运动和微观粒子的运动都不遵守经典力学规律。

研究速度接近光速的运动规律的科学称为相对论力学。相对论力学有两个主要结论。第一个结论是物体的质量  $m$  和它的速度  $v$  有关,速度越大,质量也越大。物体在速度  $v=0$  时的质量称为静质量。若以  $m_0$  表示静质量,相对论得出物体在速度  $v$  时的质量  $m_v$  为

$$m_v = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (1.2.1)$$

实践证明,这个式子是正确的。表面上看起来,这个式子似乎令人很难理解。一个物体的质量怎么能随着速度而变化呢?如果把物体的质量看做是物体的惯性大小的量度,是物体抵抗速度改变的能力的大小,那就容易理解了。一个物体,当它以两种不同的速度运动时,欲使其获得相同的加速度,按经典力学,两者需要的力是相等的。客观世界的真实图像果真如此吗?会

不会是速度大时需要更大的力？如果速度大时需要更大的力，就说明速度大时抵抗速度改变的能力强，质量大。客观世界恰恰如此。日常生活中不易观察到质量随速度的改变，例如当速度高达  $3 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  时，其质量亦只增加  $5 \times 10^{-7}$  倍。当速度远小于光速，可将质量看作不随速度而改变，等于静质量。由式(1.2.1)可以看出，光速是极限速度，任何物体的速度都不可能达到光速。这是因为当速度趋近于光速时，质量趋近于无穷大，欲再增加其速度就是不可能的了。因为动能亦将随着速度的增加而增加，这说明能量和质量一样，也具有抵抗速度改变的能力。既然两者都有抵抗速度改变的能力，其数值之间就应有一定的联系。相对论的第二个结论是质量  $m$  和能量  $E$  在数量上的联系为

$$E = mc^2 \quad (1.2.2)$$

这称为质能联系定律。

研究微观粒子运动规律的科学称为量子力学。微观物理现象有两个基本特征，第一个特征是量子性，例如原子内部的能量是不连续的，所以原子的光谱是不连续的线光谱。第二个特征是统计性，例如微观粒子的坐标和动量不能同时具有确定值。对于具有确定动量的粒子来说，其坐标是不确定的，不能确定粒子什么时间出现在什么地方，而只能得知粒子在某一时刻出现在空间某一区域中的概率。

原子、分子是微观粒子，它们的运动规律不服从经典力学定律而服从量子力学定律。因此，要研究原子、分子的结构，就必须首先讨论量子力学。

### § 1.3 算 符

量子力学的表述，涉及算符的知识，所以在学习量子力学之前，先讨论算符。

算符是一种运算符号，像  $\sin, \log, \sqrt{\quad}, \frac{d}{dx}$  等都是算符，乘以常数  $k$  或变数  $x$ ，亦可视  $k$  和  $x$  为一算符。通常将算符与其运算的对象写成相乘的形式。例如用  $\hat{A}$  表示某一算符， $u$  表示被施以运算的对象，则写成  $\hat{A}u$ ，并称为  $\hat{A}$  作用于  $u$ 。

对于任一函数  $u$ ，若有

$$\hat{A}u = \hat{B}u \quad (1.3.1)$$

就说算符  $\hat{A}$  与  $\hat{B}$  相等，记为  $\hat{A} = \hat{B}$ 。

对于任一函数  $u$ ，若有

$$\hat{C}u = \hat{A}u + \hat{B}u \quad (1.3.2)$$

就说算符  $\hat{C}$  是  $\hat{A}$  与  $\hat{B}$  的和，记为  $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$ 。

对于任意函数  $u$ ，若先用  $\hat{B}$  作用于  $u$ ，得  $\hat{B}u$ ，再用  $\hat{A}$  作用于  $\hat{B}u$  所得结果  $\hat{A}\hat{B}u$  与另一算符  $\hat{F}$  作用于  $u$  所得结果相等，即

$$\hat{F}u = \hat{A}\hat{B}u \quad (1.3.3)$$

则称  $\hat{F}$  是  $\hat{A}$  和  $\hat{B}$  的乘积，记为  $\hat{F} = \hat{A}\hat{B}$ 。 $n$  个  $\hat{A}$  相乘记为  $\hat{A}^n$ ，如