

高等学校教学用书

# 结构化学

冶金工业出版社

高等学校教学用书

# 结 构 化 学

中南矿冶学院 李世丰 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

**结 构 化 学**

中南矿冶学院 李世丰 主编

\*

冶金工业出版社出版

(北京市市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

\*

787×1092 1/16 印张 21 字数 497千字

1984年11月第一版 1984年11月第一次印刷

印数00,001~6,600册

统一书号: 15062·4213 定价2.30元

## 前 言

结构化学是研究原子、分子和晶体的结构以及结构与性质之间相互关系的一门基础科学。它不仅与物理学、物理化学、无机化学、有机化学和分析化学等基础科学密切相关，而且与化工、矿冶、地质及材料等技术科学密切相关。我们针对冶金化学及材料科学等的需要，根据编者多年的教学经验和体会编出此书。

本书重点阐述原子、分子及晶体结构的基本原理，力求内容科学系统，概念清晰准确，推理详明，文字深入浅出，通俗易懂，便于读者自学。

本书可作化学、化工、冶金、材料和师范等专业结构化学课的教材或参考书，也可作一般化学教师、大专院校学生及化学、化工、冶金、材料等科技人员的参考书。本书用作教材时，可根据各专业的需要，对附有\*号的章节酌情取舍。

本书由李世丰主编，熊慧龄、蒋立德参加编写。全书分为原子结构、分子结构、原子和分子的性质及晶体结构四篇，共十四章。其中前十章由熊慧龄执笔，第十一章由李世丰执笔；第十二至十四章由蒋立德执笔。

本书定稿前曾由厦门大学张乾二教授、武汉大学焦庚辛副教授、魏克全副教授等亲自审阅，并提出宝贵意见，特在此深表谢意！

由于编者水平所限，书中缺点及错误在所难免，恳请同志们批评指正。

编 者  
1983.11

# 目 录

## 第一篇 原子结构

<b>第一章 量子力学基础</b> .....	1
第一节 概述.....	1
*第二节 旧量子论及其局限性.....	1
第三节 微观领域物质运动的特点.....	6
第四节 量子力学基本假设.....	13
第五节 一维势箱中的自由粒子.....	21
<b>第二章 氢原子结构</b> .....	28
第一节 氢原子或类氢离子的薛定谔方程.....	28
第二节 氢原子或类氢离子薛定谔方程的一般解.....	29
第三节 角量子数 $l$ 和磁量子数 $m$ .....	37
*第四节 氢原子或类氢离子的原子轨道和电子云的图象.....	42
<b>第三章 多电子原子结构</b> .....	56
第一节 多电子原子结构问题的一般特点.....	56
第二节 中心力场近似模型.....	58
第三节 电子自旋.....	59
第四节 原子内电子的排布.....	62
*第五节 原子的状态, 原子光谱项.....	68

## 第二篇 分子结构

<b>第四章 量子力学变分法对 <math>H_2^+</math> 和 <math>H_2</math> 结构的近似处理</b> .....	76
第一节 化学键理论的一般介绍.....	76
第二节 量子力学变分法对 $H_2^+$ 结构的近似处理.....	77
第三节 量子力学变分法对 $H_2$ 结构的近似处理.....	87
<b>第五章 价键理论和杂化轨道理论</b> .....	92
第一节 价键理论(电子配对法).....	92
第二节 杂化轨道理论.....	93
<b>第六章 分子轨道理论</b> .....	106
第一节 分子轨道理论的要点, 同核双原子分子的结构.....	106
第二节 成键三原则, 异核双原子分子的结构.....	110
*第三节 定域分子轨道模型, 多原子分子的结构.....	115
第四节 离域 $\pi$ 键和共轭分子的结构.....	118
*第五节 分子图.....	125
*第六节 前线轨道理论和分子轨道对称守恒原理简介.....	129

<b>*第七章 配位场理论</b> .....	137
*第一节 络合物结构的价键理论 .....	137
*第二节 络合物结构的晶体场理论 .....	138
*第三节 络合物结构的分子轨道理论初步介绍 .....	147
*第四节 $\sigma-\pi$ 配键 .....	150
<b>第八章 某些其他结构类型</b> .....	154
*第一节 缺电子分子结构——双电子三中心键 .....	154
第二节 金属能带理论 .....	154
*第三节 氢键 .....	158
*第四节 分子间作用力 .....	161

### 第三篇 原子和分子的物理性质和实验方法

<b>第九章 分子的电学性质和磁学性质</b> .....	165
第一节 分子的电学性质 .....	165
第二节 分子的磁学性质 .....	173
<b>第十章 结构分析实验方法</b> .....	183
第一节 分子光谱 .....	183
第二节 核磁共振和顺磁共振 .....	194
*第三节 质谱和电子能谱 .....	199
*第四节 穆斯堡尔谱 .....	203
<b>第十一章 原子参数</b> .....	209
第一节 原子参数 .....	209
第二节 价电子 .....	211
第三节 原子半径 .....	213
第四节 键能 .....	223
*第五节 电离能和电子亲合能 .....	224
第六节 电负性 .....	226

### 第四篇 晶体结构

<b>第十二章 晶体结构的对称性原理</b> .....	233
第一节 晶体内部结构的点阵理论 .....	233
第二节 宏观对称元素和对称操作 .....	236
第三节 晶体的32种点群及分类 .....	241
第四节 14种布拉维点阵和晶胞 .....	244
第五节 原子的分数坐标和晶面符号 .....	248
*第六节 晶体内部结构的对称性 .....	251
<b>第十三章 晶体对X射线的衍射效应</b> .....	254
第一节 衍射的简单原理 .....	254
*第二节 劳埃衍射方程和实验方法 .....	255

第三节	布拉格方程和实验方法	258
*第四节	结构因子	261
第五节	粉末法测定晶体结构的实例	265
<b>第十四章</b>	<b>晶体化学基础</b>	<b>268</b>
第一节	金属晶体	268
第二节	共价晶体及分子晶体	276
第三节	离子晶体的典型构造	278
第四节	晶格能	282
第五节	离子晶体结构的几何规律	287
第六节	离子晶体的极化	288
第七节	离子晶体规则	292
*第八节	硅酸盐结构	294
*第九节	晶体缺陷	297
*第十节	同晶现象	301

### 附录与附表

附录一	$f$ 原子轨道角度分布图	305
附录二	久期方程的通式	306
附录三	关于杂化轨道夹角公式的证明	306
附录四	关于杂化轨道的某些量子力学注释	307
附录五	$\delta$ 分子轨道简介及分子轨道分类依据	308
附表一	各元素原子的原子光谱基项	311
附表二	较轻元素原子的不同轨道单电子能值(实验值)表	313
附表三	各点群中对称元素的空间分布, 相应的单形以及它们的极射赤平投影图	314
附表四	230个空间群的记号	317
附表五	常用物理常数	319
附表六	能量单位换算	320
<b>习题与思考题部分答案</b>		<b>321</b>
<b>主要参考书</b>		<b>326</b>

# 第一篇 原子结构

## 第一章 量子力学基础

### 第一节 概 述

结构化学的任务是了解微观物质运动的基本规律，获得原子、分子和晶体结构的基础理论、基础知识，了解物质的结构和性能的相互关系，了解研究原子和分子以及晶体的结构的近代物理实验方法，培养辩证唯物主义观点和从微观结构的观点分析问题和解决问题的能力。量子力学正是研究微观物质运动规律的科学，因此有必要首先介绍量子力学的基本知识。

十九世纪末到二十世纪初是科学技术飞速发展的年代，当时发展得已相当完善的物理学（经典物理学）在高速领域和微观领域遇到了不可克服的困难。1905年爱因斯坦(Einstein)建立的相对论力学解决了高速领域出现的新问题；而在微观领域经过一段时间的发展，在1926年前后建立了量子力学。这是物理学上的两大突破。

相对论力学的基本公式之一为

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

式中  $c$  —— 光速；

$v$  —— 物体运动速度；

$m_0$  —— 物体在运动速度为零时的质量，即“静质量”；

$m$  —— 物体在运动速度为  $v$  时的质量。

由此式可见，当  $v \ll c$  时， $m \rightarrow m_0$ ；当  $v \rightarrow c$  时， $m \rightarrow \infty$ 。

相对论力学的另一基本公式为

$$E = mc^2 \quad (1-2)$$

此式反映任何形态物质的质量  $m$  与能量  $E$  的关系（ $c$  仍为光速），可称为质能联系公式。

在微观领域普朗克 (Planck) 在1900年为解释黑体辐射提出了第一篇量子论论文，1905年爱因斯坦提出了光子学说，为认识光的波粒二象性奠定了基础；1913年玻尔(Bohr)提出了氢原子量子论，后经索末菲 (Sommerfeld) 等人加以发展完善，这些均属于旧量子论范围。1924年在光的波粒二象性启发下，德布罗依 (de Broglie) 提出了实物粒子的波粒二象性；在此基础上1926年薛定谔 (Schrödinger) 提出了波动力学基本方程——薛定谔方程，创立了非相对论量子力学。1928年狄拉克 (Dirac) 建立了相对论量子力学。但本课程仅涉及非相对论量子力学。

### \*第二节 旧量子论及其局限性

1925年以前的量子论属于旧量子论，它虽然不能完全正确反映微粒运动规律，但一些

重要结论和某些概念如物理量变化的量子化、辐射发生的机理、普朗克常数  $h$ 、玻尔半径  $a_0$  及能量常数  $R$  等在量子力学中仍十分重要。

### 一、量子论的诞生——黑体辐射和普朗克量子论

我们知道，所有固体都发射出热辐射，这种热辐射是一定波长范围的电磁波。一般说来，物体对外来的热辐射有反射和吸收的双重作用，如果一个物体能够全部吸收外来辐射而不反射，就称为黑体。一个内部涂黑的空腔基本上可以看作是黑体。黑体在热辐射达到平衡时（即吸收外来辐射的能量与它本身辐射出去的能量相等时），辐射能量密度  $E_\nu$  随

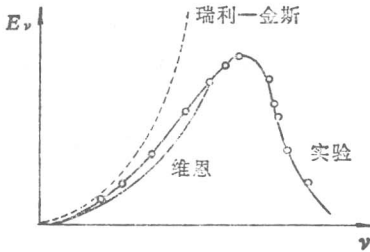


图 1-1 黑体辐射能量密度随频率变化曲线

频率  $\nu$  的变化曲线如图 1-1 所示。为了从理论上找出符合实验曲线的函数表达式，不少物理学家，如维恩 (Wien) 和瑞利-金斯 (Rayleigh-Jeans) 从经典物理学出发，都不能得到满意的结果（维恩公式只在高频区符合，瑞利-金斯公式只在低频区比较符合）。经典物理学在解释黑体辐射上遇到了困难。

为了推导出一个与实验结果符合的黑体辐射公式，普朗克把黑体看作是由带电的谐振子所组成，并大胆假设这些谐振子的能量不能连续变化，而只能取一些分立值，它们是最小能量  $\epsilon_0$  的整数倍。 $\epsilon_0$  称为能量子， $\epsilon_0$  与谐振子的固有振动频率  $\nu$  成正比，其比例常数  $h = 6.62559 \times 10^{-27}$  尔格·秒，称为普朗克常数，即

$$\epsilon_0 = h\nu \quad (1-3)$$

振子能量只能取一些分立值

$$\epsilon = n\epsilon_0 = nh\nu \quad n=0, 1, 2, \dots$$

即频率为  $\nu$  的振子其能量可能为  $0, 1h\nu, 2h\nu, \dots$ 。也就是说振子能量是量子化的，每一个可能的能量状态为一个量子态，确定状态能量值的正整数  $n$  称为量子数。

普朗克从上述基本假设出发，推导出了完全符合黑体辐射实验规律的表达式，成功地解决了黑体辐射问题，而且更重要的是这一基本假设提出了物理学上完全崭新的概念——量子、量子化。从此开始了量子论。

### 二、氢原子光谱和玻尔的氢原子量子论

原子能够发射出光谱线的事实早为人们所发现。当原子被火焰、电弧、电火花或其他方法所激发时，能发射出一系列具有一定波长的光谱线。这些光谱线称为原子（发射）光谱。其中最简单的是氢原子光谱。图 1-2 为在可见光和接近紫外光区的氢原子发射光谱。

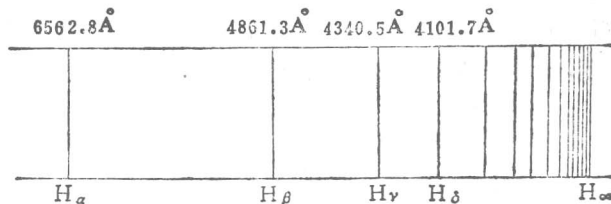


图 1-2 可见和近紫外区的氢原子发射光谱

由图可见, 氢原子光谱的特点是具有一定波长(或一定频率)的, 不连续的一系列谱线。1885年巴尔麦(Balmer)首先对氢原子光谱在可见光区的谱线作了定量研究, 发现谱线的频率有如下规律

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \tilde{R}_H c \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-4)$$

式中  $\lambda$  —— 波长;

$\tilde{R}_H$  —— 氢的里德堡(Rydberg)常数,  $\tilde{R}_H = 109677.5854 \text{ cm}^{-1}$ , 它是由实验归纳得出的;

$n_2$  —— 大于2的整数。

当以波数  $\tilde{\nu}$  表示时, 有

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \tilde{R}_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-5)$$

式中  $\tilde{\nu}$  —— 波数, 是单位长度(cm)中所包含的波的数目, 单位为  $\text{cm}^{-1}$ ;

其他符号的意义同前。这些谱线叫做巴尔麦线系。

后来在紫外区和红外区也发现了氢原子的光谱线, 经研究, 也分别得出如下的规律:

在紫外光区,  $\tilde{\nu} = \tilde{R}_H \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$ ,  $n_1 > 1$ , 为整数, 叫做赖曼(Lyman)线系

在近红外光区,  $\tilde{\nu} = \tilde{R}_H \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_3^2} \right)$ ,  $n_3 > 3$ , 为整数, 叫做帕邢(Paschen)线系

在红外光区,  $\tilde{\nu} = \tilde{R}_H \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_4^2} \right)$ ,  $n_4 > 4$ , 为整数, 叫做布喇开(Brackatt)线系

在远红外光区,  $\tilde{\nu} = \tilde{R}_H \left( \frac{1}{5^2} - \frac{1}{n_5^2} \right)$ ,  $n_5 > 5$ , 为整数, 叫做芬特(Pfund)线系

各光区的谱线可用普遍公式加以概括

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \tilde{R}_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-6)$$

式中  $n_1, n_2$  都是正整数, 且  $n_2 > n_1$ , 其余符号的意义同前。

上述氢原子光谱的实验规律不能用经典电磁理论解释。因为根据经典电磁理论, 一个带电质点(此处为电子)在运动速度有变化的场合下(电子绕核运动有向心加速度), 就要发射电磁波, 这样电子发射电磁波后能量不断消耗、降低, 使电子运动半径螺旋形减小, 最后电子将落到原子核上。因而按经典电磁理论, 原子是一个不稳定体系。这显然与事实不符。又按经典电磁理论, 电子发射的电磁波的频率应等于电子绕核旋转的频率, 随着电子能量的逐渐减小, 频率也将逐渐改变, 因而发射所得的光谱应是连续的, 这也和光谱实验事实不符。经典物理学在解释原子光谱问题上遇到了困难。

1913年玻尔为了解释上述氢原子光谱的实验结果, 在普朗克的量子论、爱因斯坦的光子学说(见本章第三节)启发下, 在卢瑟福(Rutherford)原子有核模型(1911年)的基础上, 提出了氢原子结构的量子论。

玻尔氢原子量子论有三条基本假设:

(1) 定态的存在 电子在原子中绕核运动是沿着一定半径和具有一定能量的轨道旋

转的（并非任意的轨道），电子在这样的轨道上旋转就称为处在一定的稳定状态，简称定态。其中能量最低的定态叫基态，其余的定态叫激发态。原子具有一系列能量不连续的定态。

（2）频率规则 当电子由某一能量的定态跃迁到另一能量的定态时，就辐射或吸收一定频率的电磁波，其频率  $\nu$  由下式决定

$$\nu = \frac{|E_2 - E_1|}{h} \quad (1-7)$$

式中  $E_1, E_2$ ——能量。

（3）玻尔量子化条件 电子绕核作圆周运动，它的不同定态由量子化条件决定，即只有电子运动的角动量  $L_\phi$  为  $h/2\pi$  的整数倍的轨道才是稳定的。

$$L_\phi = n \frac{h}{2\pi} \quad (1-8)$$

式中  $L_\phi$ ——角动量<sup>①</sup>。

量子力学中常取  $\frac{h}{2\pi} = \hbar$ ，是角动量的玻尔单位， $\hbar = 1.054 \times 10^{-27}$  尔格·秒。

根据上述假设，玻尔计算了氢原子各个定态的能量和轨道半径，并圆满解释了氢原子光谱实验结果。

（1）轨道半径的计算 在电子绕质心的运动中，由于原子核的质量比电子的质量大得多，原子核的运动与电子运动相比，可近似地把原子核看作是静止不动的。电子的圆周运动受到的原子核的库仑（Coulomb）引力为  $\frac{q_1 q_2}{r^2} = \frac{e^2}{r^2}$ ，电子的向心加速度为  $\frac{v^2}{r}$ ，根据牛顿（Newton）第二定律，得

$$f = m \frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$$

即

$$mv^2 = \frac{e^2}{r} \quad (1-9)$$

根据量子化条件  $L_\phi = mvr = n \frac{h}{2\pi}$

$$mv = \frac{nh}{2\pi r} \quad (mv)^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 r^2}$$

代入式（1-9）

$$mv^2 = \frac{e^2}{r} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 mr^2}$$

得

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} \cdot n^2 \quad (1-10)$$

<sup>①</sup> 角动量又称动量矩，从简单情况看，圆周运动中角动量  $L_\phi = I\omega = mr^2 \cdot \frac{v}{r} = mvr = pr$ （ $I$  为转动惯量， $\omega$  为角速度）。

式中  $r$  —— 轨道半径;  
 $m$  —— 电子的质量;  
 $e$  —— 电子的电荷。

当量子数  $n=1$  时, 氢原子的最小轨道半径为

$$r_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.529 \text{ \AA} = a_0 \quad (1-11)$$

$a_0$  称为玻尔半径, 是一个重要的基本常数。

故 
$$r = a_0 n^2, \quad (1-12)$$

相当于量子数  $n=1, 2, 3, \dots$  的轨道半径分别等于  $a_0, 4a_0, 9a_0, \dots$ 。

(2) 轨道能量的计算 电子的总能量  $E$  等于动能与势能之和

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + \left( -\frac{e^2}{r} \right)$$

以式 (1-9) 代入得

$$E = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{r}$$

再以式 (1-10) 代入得

$$E = -\frac{1}{2} \frac{4\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \frac{1}{n^2} \quad (1-13)$$

令 
$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} = 2.18 \times 10^{-11} \text{ 尔格} = 13.6 \text{ eV} \quad (1-14)$$

则 
$$E = -R \frac{1}{n^2} \quad (1-15)$$

相当于量子数  $n=1, 2, 3, \dots$  的轨道能量分别等于  $-R, -\frac{R}{4}, -\frac{R}{9}, \dots$ 。

(3) 对氢原子光谱的解释 根据第二条假设

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

或 
$$\begin{aligned} \nu &= \frac{R}{h} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \\ \tilde{\nu} &= \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{R}{hc} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \end{aligned} \quad (1-16)$$

对照由实验所得的式 (1-6), 则

$$\tilde{R}_H = \frac{R}{hc} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c}$$

以基本常数  $h, c, m, e$  代入计算, 结果为  $109737 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验所得的  $\tilde{R}_H = 109677.5854 \text{ cm}^{-1}$  基本上符合<sup>①</sup>。因此, 由理论所推出的式 (1-16) 与实验归纳所得的式 (1-6) 是一致

<sup>①</sup> 如果考虑电子与原子核均绕质心运动, 则可得到与实验更一致的结果。

的，圆满地解释了氢原子光谱的实验结果。这就说明了玻尔第二条假设的正确性，即氢原子光谱的产生是电子不同定态间跃迁的结果。

玻尔理论是原子物理学发展中一次极大的进展，虽然从现代量子力学观点来看，还存在缺陷，但它的某些观点和结论至今还有一定的价值。旧量子论还处理了其他一些体系如谐振子、刚性转子等。1913~1920年是旧量子论的兴盛时期。但因它未从根本上认识微观世界物质运动的特征——波粒二象性，特别对其波动性——微粒运动的统计性认识不足，因而不能全面反映微粒运动规律，和某些实验事实又不相符（如进一步研究氢光谱的精细结构和多电子原子光谱时和实验事实不符）。因此它的衰落是不可避免的，代之而起的是量子力学。

### 第三节 微观领域物质运动的特点

量子力学是描述微观粒子运动规律的科学（可用普朗克常数  $h$  作为微观与宏观的分水岭，凡  $h$  起重要作用的领域为微观领域；凡  $h$  微不足道到可以忽略的领域为宏观领域）。

关于微观物体运动的基本特征的认识，首先是从光的本性认识开始的。

#### 一、光的波粒二象性

光的本性问题历来就有针锋相对的两种学说：牛顿微粒说和惠更斯（Huygens）波动说。两者都能解释光的反射和折射定律，因此在十七、十八世纪无法判别两种学说的非。到十九世纪发现了许多新的光学现象，如光的干涉、衍射和偏振。这些现象，波动说能很好地解释，而微粒说无法说明。十九世纪七十年代麦克斯韦（Maxwell）建立了光的电磁理论，明确了光波就是一种电磁波，只不过波长比一般无线电波波长短得多。电磁波可用电场强度和磁场强度表示。平行于  $x$  方向传播的单色光，若它的电场强度  $E$  和磁场强度  $H$  都用  $\psi$  表示，则  $\psi$  为一简谐平面波

$$\psi(x, t) = A \cos 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (1-17)$$

式中  $A$  —— 振幅；

$x$  —— 离波源的距离；

$t$  —— 时间；

$\psi$  —— 波函数，对电磁波而言即电场强度或磁场强度。

一般电磁波的波函数服从下面的波动方程

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (1-18)$$

从式 (1-17) 求  $\psi$  对  $x$  和对  $t$  的二阶偏导，即可证明  $\psi$  是上述波动方程的一个解。

此外，电磁学还证明了电磁波在传播时，伴随有能量的传递。

单位体积中的电场能是

$$W_e = \frac{\varepsilon}{8\pi} E^2 \quad (1-19)$$

式中  $\varepsilon$  —— 介电常数，在真空中  $\varepsilon = 1$ ；

$E$  —— 电场强度。

单位体积中的磁场能是

$$W_m = \frac{\mu}{8\pi} H^2 \quad (1-20)$$

式中  $\mu$ ——磁导率，在真空中 $\mu=1$ ；

$H$ ——磁场强度。

$W_e$ 和 $W_m$ 又称为能量密度，因此电磁波在真空中的总能量密度为

$$W = W_e + W_m = \frac{1}{8\pi} (E^2 + H^2)$$

若将 $E$ 和 $H$ 以 $\psi$ 表示，则

$$W = \frac{|\varphi|^2}{4\pi} \quad (1-21)$$

所以能量密度和 $\psi^2$ 成正比，因而也和振幅 $A$ 的平方成正比。光的强度是单位时间内通过垂直于光的传播方向的单位截面积的能量（单位为：能量/平方厘米·秒），光的强度 $S$ 与能量密度 $W$ 有关（ $S=W \cdot c$ ），既然能量密度与振幅 $A$ 的平方成正比，所以光的强度也与振幅 $A$ 的平方成正比。

由于光的电磁理论说明了一系列光学现象，当时光的波动说完全压倒了微粒说，于是两种观点的争论暂时平息下来。但到十九世纪末，又出现了波动说无法解释的光电效应，为了解释光电效应，爱因斯坦在普朗克量子论启发下，于1905年提出了光子学说。

金属中的自由电子在光的照射下吸收光能而逸出金属表面的现象，称为光电效应。光电效应实验得出以下三条规律：

(1) 用作阴极的各种金属都各存在一个固有的频率 $\nu_0$ 。（称作临阈频率），只有当入射光的频率 $\nu$ 大于 $\nu_0$ 时，才有光电流产生。而当入射光的频率 $\nu$ 小于 $\nu_0$ 时，无论入射光强度有多大，照射的时间有多长，都不会产生光电流。

某些金属的临阈频率列于表1-1。

表 1-1 某些金属的临阈频率

金 属	铯	钠	锌	银	铂
$\nu_0$ (秒 <sup>-1</sup> )	$4.545 \times 10^{14}$	$6.00 \times 10^{14}$	$8.065 \times 10^{14}$	$1.158 \times 10^{15}$	$1.929 \times 10^{15}$
$\lambda_0$ (Å)	6600	5000	3720	2600	1962

(2) 光电子的动能与入射光强度无关，而随入射光的频率增大而增大。

(3) 光电流（单位时间内被发射的光电子数目）的大小与入射光的强度成正比。

以上实验结果很难用光的波动说解释。因为按照波动说，光的频率只与光的颜色有关。光的能量应与光的强度有关，应与振幅的平方成正比，与光的频率无关。光的强度愈大，则能量愈大，只要光的强度足够大，就应当产生光电流，且光电子的动能也应随光的强度增大而增大。这些波动说的推论都和实验事实相矛盾，波动说又遇到了困难。

为解释光电效应，爱因斯坦提出了光子学说，要点如下：

(1) 光的能量不是连续变化的，每一种频率的光的能量有一最小单位——光子或光子，用 $\epsilon$ 表示。因此光的能量只能是 $\epsilon$ 的整数倍。并假设类似谐振能量子关系，光子 $\epsilon$ 与光的频率 $\nu$ 成正比，比例常数为普朗克常数 $h$

$$\varepsilon = h\nu \quad (1-22)$$

则光的能量

$$E = n\varepsilon_0 = nh\nu \quad (1-23)$$

(2) 光是一束以光速  $c$  前进的光子流, 光的强度即单位体积中光子数目, 也即光子密度  $\rho$ 。空间某点附近光子密度定义为

$$\rho = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta\tau} = \frac{dN}{d\tau} \quad (1-24)$$

式中  $d\tau$ ——体积元;

$dN$ ——体积元  $d\tau$  中的光子数。

(3) 光子不但有能量  $\varepsilon_0$  而且还有质量  $m$ , 根据相对论质能联系定律公式 (1-2),

$$\varepsilon_0 = mc^2 \quad \text{而} \quad \varepsilon_0 = h\nu$$

故

$$m = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{h}{\lambda c} = \frac{2.209 \times 10^{-37}}{\lambda} \text{克}$$

不同波长的光子具有不同的质量, 例如波长为  $5000 \text{ \AA}$  的绿色光光子的质量为  $4.418 \times 10^{-33}$  克。(光子虽有质量, 但其静止质量  $m_0$  却为零。)

此外光子还有动量  $p$

$$p = mc = \frac{h\nu}{c^2} \cdot c = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1-25)$$

光子与电子等实物粒子相碰撞时, 服从能量守恒和动量守恒定律。

爱因斯坦光子学说能成功地解释光电效应的实验结果。因为当光照射到金属表面, 金属中的自由电子从入射光吸收一个光子的能量  $h\nu$  时, 一部分消耗于电子从金属表面逸出时所需的逸出功  $A_0$ , 另一部分转换为光电子的动能, 按照能量守恒定律

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + A_0$$

或

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - A_0 = h\nu - h\nu_0 = h(\nu - \nu_0)$$

由上式可知, 当  $\nu$  大于  $\nu_0$  时, 能产生光电子, 而当  $\nu$  小于  $\nu_0$  时, 则不能产生光电子, 显然光电子的动能随入射光的频率增大而增大。  $A_0 = h\nu_0$  因此  $\nu_0$  就是金属的临阈频率。又因为光的强度是单位体积中光子的数目, 每一个被吸收的光子 (其  $\nu > \nu_0$ ) 可产生一个光电子, 所以光子数目愈大, 产生的光电子愈多, 光电流与入射光的强度成正比。

光子学说显然是一种微粒说, 这又再次引起了光的本性的争论, 而且矛盾比以前更加尖锐, 因为凡是与光的传播有关的现象都要用波动说来解释, 而凡是光与实物相互作用的现象又必须用微粒说来解释 (如除光电效应外还有康普顿 (Compton) 效应<sup>①</sup>也必须用微粒说解释)。那么, 关于光的本性究竟应当怎样认识呢? 按照形而上学的观点非此即彼, 光是波动就不是微粒, 若是微粒就不是波动, 因而无法认识光的本性。按照辩证唯物主义的观点, 自然界的一切事物都包含着矛盾, 矛盾的双方互相排斥又互相联系, 并在一定的条件下互相转化。光的连续的波动性和不连续的微粒性正是矛盾的双方, 它们互相排斥, 又互相联系, 处于统一体中。微粒性和波动性的互相联系、互相依存突出地反映在  $\varepsilon_0 = h\nu$ 、

<sup>①</sup> 即X射线被原子量较小的元素所组成的物质 (如石墨、石蜡等) 散射后波长变长的现象。

$p = \frac{h}{\lambda}$ 和后面要讲到的 $\rho = |\psi|^2$ 这三个重要公式中。三个公式的左边分别是光子的能量、动量和光子密度，集中表征了微粒性特征；三个公式的右边分别是光子的频率、波长和波函数，集中表征了波动性特征。矛盾的双方在一定条件下，矛盾的主要方面可以转化；在与光的传播有关的现象中，光的波动性比较突出，这时波动性是矛盾的主要方面；在光与实物相互作用时，光的微粒性比较突出，这时微粒性是矛盾的主要方面。此外主要矛盾的转化还与光的波长情况有关，长波的波动性比较突出，短波的微粒性比较突出。

可见光的矛盾双方——波动性和微粒性之间互相排斥又互相联系，并在一定条件下互相转化，这就构成了矛盾的对立统一。这就是光的本性——波粒二象性。

## 二、实物粒子的波粒二象性

(1) 德布罗依假说 所谓实物粒子是指静止质量不等于零的粒子。如电子、中子、质子、原子等等。经历了长期争论而获得的对于光的本性的正确认识，对于其他方面也产生了深远影响。在光的波粒二象性的启发下，1924年德布罗依大胆提出了实物粒子也具有波动性的假说，认为二象性并不是特殊的一个光学现象，而是在微观世界中具有普遍意义的；他还指出，整个世纪来，在光学上，比起波动的研究方法来，是否过于忽略了粒子的研究方法，在实物的理论上，是否发生了相反的错误呢？是否把关于‘粒子’的图象想得太多，而过分地忽略了波的图象呢？他还认为适用于光的式(1-22)和式(1-25)对实物粒子同样适用，即

$$\varepsilon = h\nu \quad (1-26)$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-27)$$

式中  $\varepsilon$ 、 $p$ ——分别为实物粒子的能量和动量；  
 $\nu$ 、 $\lambda$ ——分别为实物粒子波的频率和波长。

由于质量为 $m$ 、速度为 $v$ 的实物粒子的动量 $p = mv$ ，所以又可以得到

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1-28)$$

式(1-28)称为德布罗依关系式。由此式所得的实物粒子的波长，称为德布罗依波长。这种实物粒子的波称为德布罗依波或物质波。值得指出的是式(1-28)、式(1-26)形式上虽与式(1-25)、式(1-22)相同，但完全是一个新的假设。对实物粒子作这样的假设，从经典物理学的观点出发是很难理解的，但到1927年，戴维逊(Davisson)-革末(Germer)通过电子衍射实验光辉地证实了式(1-28)。

(2) 电子波粒二象性的实验基础——电子衍射实验 图1-3是电子衍射示意图。电子射线从发生器A以一定速度射出，穿过晶体粉末B射到屏C上，在屏上得到与光的衍射相同的一系列明暗交替的同心环纹。这充分说明电子具有波动性。电子衍射规律与X射线衍射规律相同，遵循布喇格(Bragg)衍射公式<sup>①</sup>，即

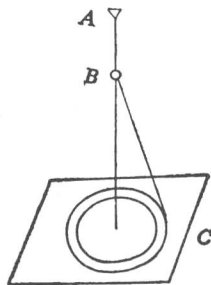


图 1-3 电子衍射示意图

①布喇格衍射公式的推导见第十三章。

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (1-29)$$

式中  $d$  ——晶面间距；

$\theta$  ——入射线与晶面的夹角（或衍射线与晶面的夹角）；

$\lambda$  ——入射电子射线的波长；

$n$  ——衍射级次， $n = 1, 2, 3 \dots$  分别对应各同心环纹，其中最小的同心环纹  $n = 1$ ，其次  $n = 2$ ，余类推。

通过此式可从实验求得电子射线的波长，此波长与测定了电子速度后用式 (1-28) 算出的理论波长<sup>①</sup>是一致的，这样就从实验上证明了德布罗依关系式。

后来发现质子、中子、原子和分子射线都有衍射现象，而且都符合德布罗依关系式，这样就说明了德布罗依关于实物粒子具有波动性的假设是正确的，波粒二象性是微观世界的普遍现象。

(3) 德布罗依物质波的表达式 由于沿  $x$  方向以一定速度运动的自由粒子流所产生的衍射图样，和平行于  $x$  方向传播的单色光的衍射图样相似，因此可将二者进行类比，认为这种自由实物粒子流的德布罗依波和平面单色波相似。

我们知道，一个沿  $x$  方向传播的平面单色波可以表示为正弦函数、余弦函数或复函数形式，即

$$\Psi(x, t) = A \cos 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right)$$

或

$$\Psi(x, t) = A \sin 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right)$$

或

$$\Psi(x, t) = A e^{i 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right)}$$

但是自由实物粒子波，由于物理意义的要求，需用复函数形式表示。因为自由粒子波的几率密度处处相等，也不随时间改变，为一常数，即

$$|\psi|^2 = \psi^* \psi = A^2$$

这就只有复函数才能满足，正弦和余弦函数均不能满足（详见后面物质波的物理意义部分）。再按德布罗依假设

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{而且} \quad \nu = \frac{E}{h}$$

所以自由粒子的德布罗依波函数  $\psi(x, t)$  的表达式为

$$\psi(x, t) = A e^{i \frac{2\pi}{h} (xp - Et)} = A \exp \left[ i \frac{2\pi}{h} (xp - Et) \right] \quad (1-30)$$

式中  $x$  ——自由粒子的位置，其余各符号意义同前。

式 (1-30) 所表示的是自由实物粒子波。其他体系实物粒子运动，用其他波函数形式描述。例如一维势箱中自由粒子、谐振子、氢原子中的电子均有各自的波函数形式。

<sup>①</sup>由式 (1-28)  $\lambda = \frac{h}{mv}$  因 1 伏特 =  $\frac{1}{300}$  静电单位电压， $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m}(mv)^2 = \frac{1}{300} \text{eV}$ ，故  $mv = \sqrt{\frac{meV}{150}}$   $\lambda =$

$\sqrt{\frac{150}{meV}} \cdot h$  以电子质量、电子电荷、普朗克常数之值代入，并注意  $1 \text{cm} = 10^8 \text{\AA}$ ，则得  $\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} (\text{\AA})$ 。