



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

结构化学

王 军 编



科学出版社

www.sciencep.com

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

结构化学

王 军 编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书在保留经典结构化学内容的基础上,减少了部分繁琐的数学运算过程,增加了对基本概念、基本原理的解释及阐述。全书共七章,主要包括:量子力学基础,原子的结构和性质,原子光谱,双原子分子的结构和性质,分子的对称性,分子点群,多原子分子的结构和性质,晶体的点阵结构和性质,晶体的 X 射线衍射分析,分子光谱等内容。为方便读者自学,每章后均编排了习题,书后附有部分习题参考答案。

本书可作为高等理工和师范院校化学、应用化学、化学工程与工艺、材料化学、冶金化学、环境化学、生物化学、药物化学等专业本科生的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

结构化学/王军编. —北京:科学出版社,2008
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-03-021674-8

I. 结… II. 王… III. 结构化学-高等学校-教材 IV. O641

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 054236 号

责任编辑:杨向萍 陈雅娴 / 责任校对:张 琪
责任印制:张克忠 / 封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 5 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2008 年 5 月第一次印刷 印张: 16 1/4 插页: 1

印数: 1—3 500 字数: 315 000

定价: 28.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈环伟〉)

前 言

结构化学是研究原子、分子和晶体的微观结构、原子和分子运动规律以及物质的结构和性能关系的科学,是化学的一个重要分支。结构化学的原则是结构决定物性,物性反映结构。通过研究原子和分子内电子的运动行为,得到分子内部原子间相互作用的信息——键型;通过研究分子和晶体中原子在空间的相对位置,得到分子和晶体空间结构的信息——构型,据此探索物质结构和性能之间的内在联系。

结构化学是一门比较抽象的科学,包含许多重要的概念、原理和规律。通过对这些知识的学习和理解,我们能够将物质结构和性能联系起来并指导化学实践。例如,设计合成途径,探讨物质的分析方法,研究物质结构对性能的影响等。结构化学也是一门实验的科学,现代先进技术和实验手段的广泛使用丰富了结构化学的内容,发展并改进了许多实验研究方法。经过多年的发展和积累,结构化学的理论与实践知识日益丰富,研究领域不断扩大,并与化工、冶金、材料、环境、生物、药物等多学科交叉发展。

本书保留了经典结构化学的主要内容,包括量子力学基础、原子的结构和性质、原子光谱、双原子分子的结构和性质、分子光谱、分子的对称性、晶体的结构和性质、晶体的 X 射线衍射分析等,减少了部分繁琐的数学运算过程,增加了对基本概念、基本原理的解释及阐述,目的在于使学生深刻理解结构化学的基本知识,掌握结构化学研究问题的方式和方法,提高灵活运用结构化学知识的能力,培养从事化学科学研究的素质。

东北大学的庞书君和孙竹两位硕士研究生参加了部分书稿的录入工作。沈阳化工学院的何美和王雅静两位老师参加了部分书稿内容的修改及整理。历届使用过本书初稿的学生曾提出过许多宝贵意见。本书出版过程中得到东北大学的支持,得到科学出版社的热情帮助,也得到许多朋友的关注和支持。作者在此谨向他们表示衷心感谢。

结构化学知识广博精深,本书的编写过程历经三年,曾几易其稿,圆满难以企及,其间疏漏不妥之处在所难免,恳请各位专家和广大读者批评指正。

王 军

2008 年 1 月

目 录

前言

第 1 章 量子力学基础	1
1.1 量子论的产生及微观物理现象的特征	1
1.1.1 量子论的产生	1
1.1.2 旧量子论的局限	3
1.1.3 微观物理现象的特征	3
1.2 物质的波动性和粒子性	4
1.2.1 光的微粒说和波动说	4
1.2.2 实物粒子的波粒二象性	9
1.3 量子力学基本假设之一——波函数	11
1.3.1 电子衍射实验的再认识	11
1.3.2 波函数的物理意义	11
1.3.3 归一化波函数	12
1.4 量子力学基本假设之二——力学量算符	12
1.4.1 算符	13
1.4.2 算符的运算法则	15
1.4.3 线性算符	17
1.4.4 算符的本征函数和本征方程	17
1.4.5 自轭算符	18
1.4.6 线性自轭算符	21
1.5 量子力学基本假设之三——薛定谔方程	21
1.5.1 薛定谔方程	21
1.5.2 波函数的标准化条件	23
1.6 量子力学基本假设之四——态的叠加	24
1.6.1 力学量具有确定值的条件	24
1.6.2 不同力学量同时具有确定值的条件	25
1.6.3 力学量的平均值	26
1.7 量子力学基本假设之五——泡利不相容原理	28
1.7.1 泡利不相容原理的量子力学表达	28
1.7.2 费米子和玻色子	28

1.8	一维箱中粒子的薛定谔方程	29
1.8.1	一维箱中的粒子	29
1.8.2	一维箱中粒子的薛定谔方程及其解	29
1.8.3	薛定谔方程解的讨论	32
1.9	三维箱中粒子的薛定谔方程	34
1.9.1	三维箱中的粒子	34
1.9.2	三维箱中粒子的薛定谔方程及其解	34
	习题	37
第2章	原子的结构、性质和原子光谱	39
2.1	单电子原子的薛定谔方程	39
2.2	单电子原子薛定谔方程的一般解	42
2.2.1	薛定谔方程的变量分离	42
2.2.2	$\Phi(\phi)$ 方程的解	43
2.2.3	$\Theta(\theta)$ 方程的解	44
2.2.4	$R(r)$ 方程的解	46
2.2.5	单电子原子薛定谔方程的一般解	47
2.3	单电子原子运动状态的描述	49
2.3.1	主量子数 n	49
2.3.2	角量子数 l	49
2.3.3	磁量子数 m	50
2.3.4	自旋量子数 s	50
2.3.5	自旋磁量子数 m_s	51
2.3.6	总量子数 j	51
2.3.7	总磁量子数 m_j	52
2.4	原子轨道的图形表示	53
2.4.1	波函数的节面数	53
2.4.2	径向分布图	53
2.4.3	角度分布图	55
2.4.4	原子轨道轮廓图	55
2.4.5	空间分布	56
2.4.6	氢原子的 s 态	57
2.5	多电子原子结构	59
2.5.1	变分法原理	59
2.5.2	单电子近似和中心力场近似	61
2.5.3	原子核外电子的排布	63

2.6 原子光谱	65
2.6.1 原子光谱的概念	65
2.6.2 氢原子光谱	66
2.6.3 碱金属的原子光谱	71
2.6.4 多电子原子的状态和光谱项符号	72
2.6.5 由电子组态确定光谱项	74
2.6.6 原子能级图	78
2.6.7 原子的光谱项	80
习题	81
第3章 双原子分子的结构和性质	84
3.1 氢分子离子的结构和共价键的本质	84
3.1.1 氢分子离子的薛定谔方程	84
3.1.2 线性变分法	85
3.1.3 变分法解氢分子离子的薛定谔方程	86
3.1.4 三个积分 H_{aa} , H_{ab} 和 S_{ab} 的性质	88
3.1.5 氢分子离子的结构	90
3.1.6 共价键的本质	91
3.2 分子轨道理论	92
3.2.1 单电子波函数近似	93
3.2.2 分子轨道是原子轨道的线性组合	93
3.2.3 分子轨道的成键三原则	93
3.3 双原子分子的结构	98
3.3.1 同核双原子分子	98
3.3.2 异核双原子分子	104
习题	105
第4章 分子的对称性	106
4.1 对称操作和对称元素	106
4.1.1 旋转和旋转轴	107
4.1.2 反演和对称中心	109
4.1.3 反映和对称面	110
4.1.4 旋转反演和反轴	111
4.1.5 旋转反映和映轴	113
4.2 对称元素的组合和群的乘法表	113
4.2.1 对称元素的组合定理	114
4.2.2 群的定义	115

4.2.3 群的乘法表	116
4.3 分子点群	117
4.3.1 C_n 群	117
4.3.2 C_{nh} 群	117
4.3.3 C_{nv} 群	117
4.3.4 S_n 群和 C_{nh} 群	118
4.3.5 D_n 群	118
4.3.6 D_{nh} 群	118
4.3.7 D_{nd} 群	118
4.3.8 T 群, T_h 群和 T_d 群	118
4.3.9 O 群和 O_h 群	118
4.3.10 I 群和 I_h 群	119
4.4 分子的偶极矩和极化率	120
4.4.1 分子的偶极矩	120
4.4.2 分子偶极矩与对称性的关系	120
4.4.3 分子的诱导偶极矩和极化率	121
4.4.4 分子的摩尔折射度	121
4.5 分子的对称性与旋光性	123
习题	124
第 5 章 多原子分子的结构和性质	125
5.1 简单分子轨道理论	125
5.1.1 简单分子轨道理论的基本内容	125
5.1.2 用分子轨道理论处理丁二烯	127
5.1.3 电荷密度, 键序, 自由价和分子图	130
5.1.4 用简单分子轨道理论处理环状共轭体系	133
5.1.5 分子图的应用	136
5.2 价键理论简介	139
5.2.1 价键理论要点	139
5.2.2 实例	140
5.3 杂化轨道理论	141
5.3.1 等性杂化轨道理论	141
5.3.2 s-p 等性杂化轨道	143
5.3.3 s-p-d 杂化简介	146
5.3.4 不等性杂化轨道—— H_2O 和 NH_3 的结构分析	146
5.4 离域分子轨道理论	147

5.4.1	定域分子轨道	147
5.4.2	离域分子轨道理论	148
5.5	配位场理论	150
5.5.1	配合物的一般介绍	150
5.5.2	配合物的价键理论	152
5.5.3	配位场理论	154
5.5.4	分子轨道理论的解释	161
5.5	分子轨道的对称性及反应机理	163
5.5.1	前线轨道理论	164
5.5.2	分子轨道的对称守恒原理	166
	习题	170
第6章	晶体结构	172
6.1	晶体结构的周期性	172
6.1.1	晶体的性质	172
6.1.2	等点	174
6.1.3	点阵	175
6.1.4	晶格和晶格常数	178
6.1.5	14种布拉维晶格	178
6.2	晶体的宏观对称性	180
6.2.1	晶胞和晶胞参数	180
6.2.2	宏观对称性	182
6.2.3	七个晶系	183
6.2.4	32个宏观对称类型	185
6.3	晶体的定向和晶面符号	186
6.4	晶体的微观对称性	190
6.4.1	平移和平移轴	190
6.4.2	螺旋旋转与螺旋轴	190
6.4.3	滑移反映和滑移面	191
6.5	晶体的230个空间群	192
6.6	圆球的堆积方式及金属晶体	193
6.6.1	等径球的密堆积	194
6.6.2	不等径圆球的堆积	196
6.6.3	金属晶体	198
6.7	离子晶体	198
6.7.1	正、负离子间的相互作用势能	198

6.7.2 晶格能	200
6.7.3 离子晶体	201
6.8 共价晶体、分子晶体和混合键型晶体	202
6.8.1 共价晶体	202
6.8.2 分子晶体	202
6.8.3 混合键型晶体	203
6.9 共价半径、原子半径和离子半径	203
6.9.1 共价半径	204
6.9.2 原子半径	204
6.9.3 离子半径	204
习题	207
第7章 物质结构分析方法简介	208
7.1 X射线衍射分析	208
7.1.1 X射线的产生及性质	208
7.1.2 衍射的方向	209
7.1.3 衍射的强度	212
7.1.4 X射线衍射分析方法	215
7.1.5 应用	216
7.2 分子光谱	218
7.2.1 分子光谱简介	218
7.2.2 双原子分子的转动光谱	221
7.2.3 双原子分子的振动光谱	225
7.2.4 双原子分子的振动-转动光谱	230
7.2.5 红外光谱	232
习题	237
部分习题参考答案	239
参考文献	242
附录	243

第 1 章 量子力学基础

1.1 量子论的产生及微观物理现象的特征

1.1.1 量子论的产生

19 世纪末期,经典物理学的发展已经相当完善。在力学方面有牛顿(Newton)的力学体系;在电、磁、光学方面有麦克斯韦(Maxwell)方程组;在热现象方面有热力学及玻耳兹曼(Boltzmann)和吉布斯(Gibbs)等人建立的统计物理学。这些理论构成了一个完整的经典物理学体系,可以解释各种常见的物理现象。但随着科学的发展,又发现了一些新的用上述经典物理学理论无法解释的实验现象,其中最著名的三个现象是黑体辐射、光电效应和原子光谱。

1. 黑体辐射

所谓黑体就是指能吸收全部外来电磁波的物体,一般的黑色物体近似于黑体。加热黑体时它又能发射出各种波长的电磁波,称为黑体辐射。经典电磁理论假定黑体辐射是由黑体中带电粒子振动发出的,但通过经典热力学和统计力学理论计算得到的黑体辐射能量随波长的变化规律同实验得到的曲线相矛盾,见图 1-1。1900 年,普朗克(Planck)提出了能量量子化的概念,假设黑体中的带电粒子以频率 ν 做简谐振动,能量 E 只能取一个最小能量 $h\nu$ 的整数倍,即 $E = nh\nu, n = 0, 1, 2, \dots$ 。其中, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$, 称为普朗克常量。用这一观点可以很好的解释黑体辐射现象,这个假设称为能量量子化假设。

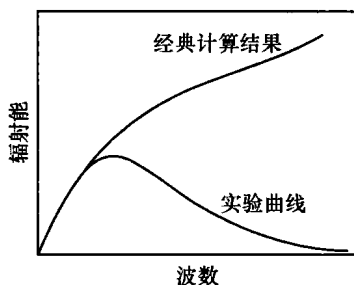


图 1-1 黑体辐射能随波长的变化

2. 光电效应

一定条件下,光照射到金属表面时,金属中的电子会吸收光子的能量并有可能克服金属晶格的束缚而逸出金属表面成为光电子,光电子在电场作用下从阴极飞向阳极产生光电流,检流计显示有电流通过,这种现象称为光电效应,见图 1-2。

实验发现,能否产生光电流及光电子的运动能大小只与光的频率有关,与光的强度无关。而经典理论认为是光的强度而不是光的频率决定了能否产生光电流及光电子动能的大小,频率只决定光的颜色,这显然与光电效应实验现象不符。1905年,在普朗克能量量子化假设的启发下,爱因斯坦(Einstein)提出了光子说,认为光是一束光子流,光子有一定的能量 E 和动量 P ,其大小由光的频率 ν 及波长 λ 决定,每个光子的能量 $E=h\nu$,动量 $P=h/\lambda$ 。只有当光的频率 ν 足够大(大于某一临界值 ν_0 ——临阈频率)时,吸光后的电子才可能克服金属晶格的束缚而逸出金属表面成为光电子,并在电场作用下产生光电流。不同的金属有不同的临阈频率 ν_0 ,只有当入射光的频率 ν 超过 ν_0 时才有可能产生光电子,且 ν 越大,光电子的初动能越大。这就成功解释了光电效应的实验现象。

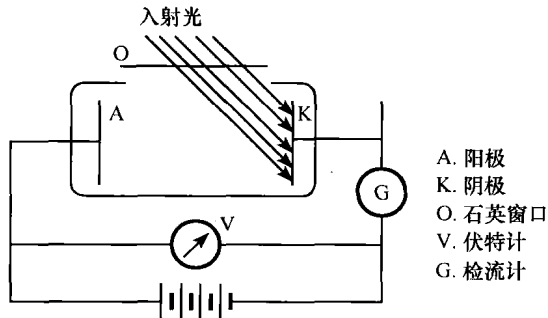


图 1-2 光电效应实验

3. 原子光谱

根据经典理论,原子光谱是由电子绕核加速运动发射出电磁波产生的。那么,原子中的电子不断发射出电磁波的结果势必是其能量逐渐衰减,最后掉到原子核中,原子便不能稳定存在。同时,由于能量逐渐变化,发射出电磁波的频率也应随之变化并连续分布。但大量的实验结果表明,原子光谱的分布是一条条分立的谱线而不是连续光谱。为解释这些现象,1913年,玻尔(Bohr)在普朗克量子论和爱因斯坦光子说的基础上提出了原子结构的玻尔理论。该理论假定电子绕核做圆周运动是能稳定存在的状态,在一定轨道上运动的电子具有一定的能量状态,称为定态,定态能量只能取一些分立的数值,是量子化的。原子可以由一种定态(能量为 E_m)变化到另一种定态(能量为 E_n),在此过程中发射或吸收电磁波,电磁波的频率 ν 由式 $|E_m - E_n| = h\nu$ 决定。玻尔之后,索末菲(Sommerfeld)推广了这个理论,假定电子不仅可绕核做圆周运动,而且可做椭圆运动,从而制定了更为普遍的量子化条件。

1.1.2 旧量子论的局限

上述量子理论称为旧量子论,它发展到玻尔和索末菲理论时达到了高潮,冲破了经典物理学中能量连续变化的束缚,解释了许多经典物理学无法解释的实验现象。但进一步的研究发现,它又与许多事实不符,在某些方面难以自圆其说。例如,玻尔理论可以很好解释地氢原子和类氢离子光谱,但推广到多电子原子或分子时就不再适用,即使最简单的氦原子光谱都无法圆满解释;定态不发出辐射的假定与经典理论矛盾;由旧量子论推出周期表中的第一周期应有六个元素,但事实上只有两个;等。究其根源,是旧量子论所依据的理论基础——经典力学,有局限性。

牛顿运动定律是在日常生活中易于见到的速率远小于光速的宏观物理现象中提炼出来的,研究的对象是由许许多多微观粒子构成的宏观体系,并不直接显示个别分子、原子或光子等微观粒子的行为。也就是说,经典力学并非是错误的,而是有它特定的适用范围,只能适用于宏观物理现象,而且要求被研究物体的速率远小于光速。研究发现,速率接近光速的物体以及微观粒子的运动行为都不遵守牛顿的经典力学规律,前者遵守相对论力学规律,后者遵守量子力学规律。

研究速率接近光速的物体运动规律的科学称为相对论力学。相对论力学有两个重要结论。第一个结论是物体的质量 m 与它的速率 v 有关:

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

式中: c 是光速, $c=3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; m_0 是物体在速率 $v=0$ 时的质量,称为静止质量。由式(1-1)可知,物体的运动速率 v 越大,质量 m 也越大;当 v 远远小于 c 时, $m=m_0$,就是说,在速率远小于光速情况下,物体的质量 m 就等于静止质量,此时的相对论力学就还原为经典力学。因此,相对论力学比经典力学的适用范围更为广泛,经典力学是相对论力学在物体速率远小于光速时的极限情况。随着速率的增大,物体的质量也增大,当速率趋近于光速时,质量趋近于无穷大,这时再增加它的速率就不可能了。光速是极限速率,任何物体的速率都不可能达到光速。

相对论力学的第二个重要结论是物体的质量 m 和能量 E 之间存在爱因斯坦的质能联立方程所表达的关系:

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

1.1.3 微观物理现象的特征

研究微观物理现象的科学称为量子力学。微观物理现象有如下两个基本特征:

1. 能量量子化

微观物理现象的第一个特征是微观粒子的能量不是连续变化的,而只能是跳跃式变化,即微观粒子的能量是量子化的。例如,原子的能量就是不连续的,所以原子发射出光的波长也是不连续的,因此原子光谱是线光谱。

2. 测不准原理

微观物理现象的第二个特征是微观粒子的坐标和动量是不能同时具有确定值的,这称为测不准原理。若以 x 表示微观粒子在 x 轴方向的坐标, P_x 表示微观粒子的动量在 x 方向的分量, Δx 和 ΔP_x 分别表示微观粒子的坐标及动量在 x 轴方向分量的测定值与平均值之差:

$$\Delta x = |x_{\text{测量值}} - x_{\text{平均值}}|$$

$$\Delta P_x = |P_{x,\text{测量值}} - P_{x,\text{平均值}}|$$

则 Δx 和 ΔP_x 之间存在如下关系:

$$\Delta x \cdot \Delta P_x \geq \hbar \quad (1-3)$$

式中, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, 因为 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$, 所以 $\hbar = 1.054 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ 。同样,

在 y 轴及 z 轴方向也存在与式(1-3)类似的关系:

$$\Delta y \cdot \Delta P_y \geq \hbar \quad (1-4)$$

$$\Delta z \cdot \Delta P_z \geq \hbar \quad (1-5)$$

式(1-3)~(1-5)都称为测不准关系式。由此测不准关系式可知,对于一个微观粒子,如果它在 x, y 或 z 任何一个方向上具有确定的动量,那么它在这个方向上的坐标就是不确定的;反之,如果它在 x, y 或 z 任何一个方向上的坐标具有确定值,那么它在此方向上的动量就是不确定的。

由于宏观物体的坐标及动量的测量误差会远大于 \hbar , 也就是说,与宏观物体的坐标及动量的测量误差相比, \hbar 的数值近似为零。因此,利用测不准关系式来判断宏观物体在某一方向上的坐标或动量的不确定性是没有意义的。

上述特点决定了微观粒子的运动规律不会服从经典力学,而是服从量子力学。这也是旧量子论只能解释个别实验现象,而不具有普适性的原因。

1.2 物质的波动性和粒子性

1.2.1 光的微粒说和波动说

17 世纪末期产生了两种关于光的本性的学说:微粒说和波动说。微粒说认为光是直线飞行的粒子流,这些微粒从光源出发,有不同的种类,因此具有不同的颜

色。波动说则认为光是一种波,由于波长的不同而有不同的颜色。在当时,这两种学说都能解释光的直线传播、反射定律和折射定律。但对光的折射现象的解释方法不同,波动说认为折射系数与光在物质中的传播速率成反比。而微粒说则相反,认为应成正比。由于受到当时实验技术的限制,无法精确测量光在不同介质中传播的速率,因此无法判别这两个学说孰是孰非。

1. 光的干涉和衍射——光的波动说

光的干涉是当光束重叠时出现明暗相间条纹的现象。光的干涉现象说明,当两束光彼此重叠时,不仅能够互相加强,而且可以相互削弱,以至于相互抵消。光的衍射是指光能够绕过前面的障碍物而弯曲传播的现象,光的衍射现象说明光并非绝对的沿着直线传播。这两个现象都不能用微粒说解释,但波动说可以解释。

1) 光的波动说对干涉现象的解释

图 1-3 中, S_1 和 S_2 是两个距离为 $2a$ 的平行光源。E 为一个屏幕,光源与屏幕之间距离为 d 。由 S_1 和 S_2 连线的中点向屏幕 E 做垂线并交于 O 点, P 为屏幕上的任意一点, P 与 S_1 和 S_2 的距离分别为 r_1 和 r_2 , P 与 O 点距离为 x 。由 S_1 和 S_2 发出的光在 P 点重叠,波程差 $\Delta = r_2 - r_1$, 当 Δ 等于波长 λ 的整数倍,即

$$\Delta = n\lambda, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

时,两波最大程度加强,出现亮条纹;如果波程差 Δ 等于半波长的奇数倍,即

$$\Delta = (2n+1) \frac{\lambda}{2}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

时,两波最大程度削弱,出现暗条纹。因为

$$r_1^2 = d^2 + (x-a)^2, \quad r_2^2 = d^2 + (x+a)^2$$

所以

$$\Delta = r_2 - r_1 = \frac{4ax}{r_1 + r_2}$$

在 d 远大于 a 的情况下,可近似认为 $r_1 + r_2 \approx 2d$, 于是得

$$\Delta = \frac{2ax}{d}$$

因此,当 x 满足条件 $\Delta = \frac{2ax}{d} = n\lambda$, 即 $x = n \frac{d}{2a} \lambda$ 时,两束光在 P 点相互加强,形成亮

条纹;而当 x 满足条件 $\Delta = \frac{2ax}{d} = (2n+1) \frac{\lambda}{2}$, 即 $x = (2n+1) \frac{d}{2a} \cdot \frac{\lambda}{2}$ 时,两光在 P 点相互削弱,形成暗条纹。

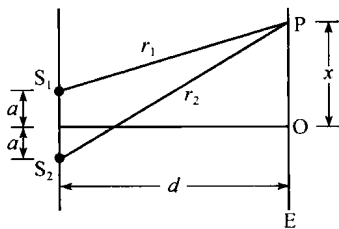


图 1-3 光的干涉

从以上讨论可知,明暗条纹是以 O 点为中心交错分布的,中心 O 点为亮条纹。用不同波长的光做实验,明暗条纹的分布状况不同:波长越长,条纹越稀;波长越短,条纹越密。如果已知 a 和 d 的数值,则可通过第 n 级干涉条纹与 O 点的距离 x 计算出波长。

2) 光的波动说对衍射现象的解释

图 1-4 中, S 为一个 X 射线的光源, A 为晶体粉末, E 为底片。当一束 X 射线射向晶体粉末时,发现在底片 E 上出现了一系列明暗相间的同心圆——衍射环或衍射图。利用波动说可以解释这些衍射环的分布规律。

晶体中的原子在空间排列是有规律的,位于同一平面上的原子形成一个晶面,当波长为 λ 的 X 射线射入一组面间距为 d 的晶面上时,见图 1-5,一部分光在平面 I 反射,一部分光透过平面 I 在平面 II 反射,两束反射光的光程差:

$$\Delta = NO + OM = 2NO = 2d\sin\theta$$

式中, θ 为入射光与晶面的夹角。

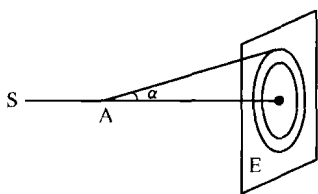


图 1-4 X 射线衍射示意图

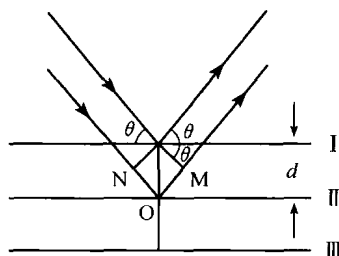


图 1-5 光的衍射

根据波动说,只有 $\Delta = n\lambda$, $n = 0, 1, 2, \dots$ 的反射线才能相互加强,因此,入射 X 射线的角度 θ 只有满足式(1-6)时才能产生亮条纹:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1-6)$$

式(1-6)称为布拉格(Bragg)公式。这种能产生衍射条纹的反射线称为衍射线。

从图 1-4 中可以看出,衍射线与入射线的夹角为 2θ , n 表示第 n 个亮环,称为衍射级次,其中心亮点 $n=0$,最小的圆环 $n=1$,其次 $n=2$,依次类推。由于与入射线成 2θ 角的方向为一个圆锥面,因此所得的衍射图为一系列明暗相间的圆环。同一晶体粉末用不同波长的 X 射线进行实验所得的衍射图,其明暗条纹的分布不同。若已知 d ,则可通过衍射图计算波长 λ 。

如上所述,波动说成功解释了光干涉和衍射实验,而且后来在不同介质中对光速精确测定的结果也证明了波动说的预言是正确的。但是,波动说无法说明光借以传播的介质是什么,于是假定了一种被称为“以太”的物质作为光传播的介质。

3) 光的电磁理论

1864 年,Maxwell 在前人工作的基础上,指出电场和磁场的变化不能局限在

空间的某一部分,而是以 $c=3\times 10^{10}\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速率向外传播,称为电磁波。光的传播就是一种电磁现象,光波是电磁波的一种,波长范围约为 $10^{-3}\sim 10^{-5}\text{ cm}$,可见光是波长范围约为 $4\times 10^{-4}\sim 7.5\times 10^{-4}\text{ cm}$ ($4\ 000\sim 7\ 500\text{ \AA}$) 的电磁波。电磁波是用两个矢量——电场强度矢量 E 和磁场强度矢量 H ——表示的振动,这两个矢量以相同的位相和相等的振幅在两个相互垂直的平面内运动,它的传播方向与矢量 E 和 H 的方向垂直,传播的速率为 c ,见图 1-6。

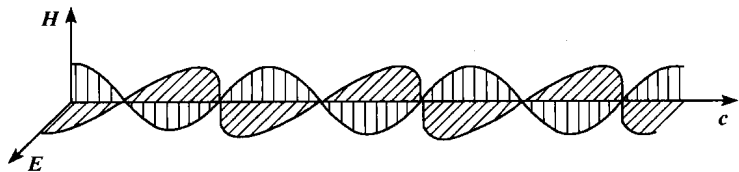


图 1-6 光的传播

光的电磁理论将物质的光学性质同电磁性质直接联系起来,它不但可以解释光的反射、衍射、干涉、折射和偏振等光学现象,并可以证明真空中的光速 $c=3\times 10^{10}\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。特别是发现了电子并对物质的结构有了初步了解之后,对发光体的发光机理也有了具体的认识:物质是由原子和分子组成,原子和分子中的带电粒子的运动能够产生电磁波;反之,当电磁波射到物质上时,带电粒子被激发,发生受迫振动,也能发出光来。

根据现代物理学观点,电磁波的传播根本不需要借助于弹性介质,无须引入“以太”的概念。理论和实践的多方面融合,使光的电磁理论获得了极大成功。

2. 光电效应——光子说

在光的电磁理论获得成功,又发现了光电效应现象,粒子说能解释光电效应产生的原因,而光的电磁理论却不能。

1) 光电效应的规律

前已述及,光电效应是在一定条件下,当光照射到金属表面时,金属中的电子吸收了光的能量后有可能脱离金属表面而产生光电子,并在电场作用下由阴极飞向阳极而形成光电流的现象,见图 1-2。

对光电效应的进一步研究发现有下列三条规律:

(1) 对于阴极 K 所用的金属,有一固定的频率 ν_0 ,称为该金属的临阈频率,不同金属有不同的临阈频率 ν_0 。只有当照射光的频率 $\nu > \nu_0$ 时才有光电流产生。如果 $\nu < \nu_0$,则不论光的强度多大,照射时间多长,都没有光电流产生。

(2) 光电子的初动能等于 $\frac{1}{2}mv^2$,与入射光的频率 ν 成正比,而与光的强度 I 无关。