



面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

物 理 化 学

中 册 第四版

胡 英 主编
吕瑞东 刘国杰 叶汝强 等编



高 等 教 育 出 版 社
HIGHER EDUCATION PRESS

面向 21 世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

物 理 化 学

中 册 第四版

胡 英 主编

吕瑞东 刘国杰 叶汝强 等编

9c13/24



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

(京)112 号

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 中册/胡英主编.—4 版.—北京:高等教育出版社,1999

ISBN 7-04-007551-2

I. 物… II. 胡… III. 物理化学—高等学校—教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 18685 号

物理化学 中册(第四版)

胡 英 主编

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮政编码 100009

电 话 010-64054588

传 真 010-64014048

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 国防工业出版社印刷厂

开 本 787×1092 1/16

版 次 1979 年 10 月第 1 版

版 次 1999 年 11 月第 4 版

印 张 13.25

印 次 1999 年 11 月第 1 次印刷

字 数 240 000

定 价 21.90 元

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究



内 容 简 介

本书是教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的研究成果,是面向 21 世纪课程教材和教育部工科化学“九五”规划教材和普通高等教育“九五”国家级重点教材。本书在继承以往工作的基础上,着重在教材框架的重新构造、教学内容的推陈出新以及突出应用使理论与实际更好地结合等三个方面,力图与国际接轨,保持并发扬特色。全书分为五篇十八章共三册。其中上册有平衡篇包括物质的 pVT 关系和热性质、热力学定律和热力学基本方程、多组分系统的热力学及逸度和活度、相平衡、化学平衡五章;速率篇包括传递现象、化学动力学、各类反应的动力学三章;中册为结构篇包括量子力学基础、化学键和分子间力的理论、波谱的基本原理三章;下册有统计篇包括独立子系统的统计热力学、相倚子系统的统计热力学、速率理论三章;扩展篇有界面现象、电解质溶液、电化学、胶体四章。本书配有《物理化学教学指南》(吕瑞东等编,上海:华东理工大学出版社,1999 年)和多媒体课堂教学光盘等材料。

本书可作为高等学校化学、化工及有关专业的教材,也可供有关科研和工程技术界参考。

责任编辑	刘啸天
封面设计	张楠
责任绘图	张汝强
版式设计	马静如
责任校对	王超
责任印制	杨明

目 录

结 构 篇

第 9 章 量子力学基础	3
本章要求	3
9.1 引言	4
I. 量子力学基本原理	8
9.2 量子力学的实验基础	8
9.3 微观粒子运动的基本特征	16
9.4 量子力学的基本假定	22
9.5 量子力学的基本方程	28
II. 平动、转动和振动	30
9.6 势箱中粒子的平动	30
9.7 线型刚性转子的转动	36
9.8 谐振子的振动	41
III. 原子中的电子运动	46
9.9 氢原子和类氢离子	46
9.10 电子波函数和电子云	52
9.11 电子自旋	58
9.12 多电子原子的电子波函数	59
9.13 多电子原子的核外电子排布和光谱项	63
参考书	69
思考题	69
习 题	70
第 10 章 化学键和分子间力的理论	72
本章要求	72
10.1 引言	73
I. 分子轨道理论	76
10.2 氢分子离子的量子力学研究	76
10.3 分子轨道理论	87
10.4 双原子分子的分子轨道	90

10.5 价键理论	97
II. 分子轨道理论对多原子分子的应用	102
10.6 多原子分子的分子轨道	102
10.7 共轭分子	109
10.8 配位化合物	113
10.9 原子簇化合物和团簇	118
10.10 分子性质和反应性质	121
III. 分子间力理论	127
10.11 分子间力	127
10.12 超分子	138
IV. 对称性原理	141
10.13 分子的对称性和群论	141
10.14 晶体的对称性	153
参考书	160
数 据	161
思考题	161
习 题	162
第 11 章 波谱的基本原理	164
本章要求	164
11.1 引言	165
11.2 转动光谱	166
11.3 振转光谱	169
11.4 拉曼光谱	176
11.5 电子光谱	178
11.6 光电子能谱	183
11.7 核磁共振	186
11.8 顺磁共振	192
11.9 X 射线衍射	194
11.10 能级跃迁的选择规律	198
参考书	199
数 据	200
思考题	200
习 题	200

结构篇

结构篇在微观层次上介绍分子以及分子中原子核和电子的运动规律,探索物质的微观结构,从理论上阐明化学键、分子的热运动和分子间相互作用的本质,定量地在分子水平上预测物质的各种宏观特性。



嘌呤核苷磷酸化酶的结构

第 9 章 量子力学基础

本章要求

9.1 引言

I. 量子力学基本原理

9.2 量子力学的实验基础

9.3 微观粒子运动的基本特征

9.4 量子力学的基本假定

9.5 量子力学的基本方程

II. 平动、转动和振动

9.6 势箱中粒子的平动

9.7 线型刚性转子的转动

9.8 谐振子的振动

III. 原子中的电子运动

9.9 氢原子和类氢离子

9.10 电子波函数与电子云

9.11 电子自旋

9.12 多电子原子的电子波函数

9.13 多电子原子的核外电子排布和光谱项

参考书

思考题

习 题

本章要求

1. 理解构成量子力学基础的几个重要实验的含义,理解经典理论的局限性。
2. 理解微观粒子运动的基本特征,理解波粒二象性、波粒二象性的统计性以及不确定原理。
3. 理解量子力学基本假定。懂得如何描述微观粒子系统的状态、可测量的力学量与状态的关系,以及微观粒子系统运动方程的特点。
4. 掌握与时间无关的薛定谔方程。懂得根据边界条件和归一化条件来求解薛定谔方程的原理,以及解得的波函数和能级的意义。
5. 掌握薛定谔方程对势箱中粒子平动的求解。理解平动波函数、平动能级和平动量子数的意义。
6. 了解薛定谔方程对线型刚性转子转动和对谐振子振动的求解。理解转动和振动波函数、转动和振动能级以及转动和振动量子数的意义。
7. 了解薛定谔方程对氢原子和类氢离子中电子运动的求解。理解电子波函数、原子轨道以及主量子数、角量子数、磁量子数和自旋量子数的意义。
8. 初步了解多电子原子薛定谔方程求解的自洽场方法,了解泡利原理的意义。知道一些有关光谱项和多电子原子量子数的知识。

9.1 引言

量子力学是研究微观粒子包括分子、原子、原子核和电子等的运动规律的科学。物质参加化学反应的最小基本单元是分子(或基团),化学反应则是分子中旧键破裂新键生成的过程,微观上看它涉及分子中原子核和电子运动状态的变化。另一方面,物质的 pVT 关系、热性质和其它性质,微观上则决定于分子的热运动和分子间的相互作用。热运动中的平动和转动是分子作为整体的运动,振动则与分子中原子核和电子的相对运动有关。为了从理论上阐明宏观层次的化学反应以及 pVT 关系和热性质等的本质,并进一步定量地在分子水平上进行预测,必须研究分子以及分子中原子核和电子的运动规律,这就需要学习反映微观层次普遍规律的量子力学,并且以后还要学习从微观到宏观层次的普遍规律,即统计力学。

1. 经典力学简介

量子力学是在经典物理学的基础上发展起来的。主要由经典力学、电磁学、热力学和经典统计力学组成的经典物理学,研究的对象是大量微观粒子的聚集体,即宏观物体。其中经典力学研究宏观物体的机械运动,有三个等价的体系,即牛顿(Newton I)体系、拉格朗日(Lagrange J L)体系和哈密顿(Hamilton W R)体系。我们最熟悉的是牛顿体系,它由三个定律构成。其中第二定律是一种运动方程,是牛顿力学的精髓,

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} = m \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = m\ddot{\mathbf{r}} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \dot{\mathbf{p}} \quad (9-1)$$

式中 m 是宏观物体的质量, t 是时间,它们是标量; $\mathbf{F}$, $\mathbf{a}$, $\mathbf{p}$, $\mathbf{r}$ 分别是物体所受的作用力、物体的加速度、动量和位矢,它们都是矢量。

$$\mathbf{r} = xe_x + ye_y + ze_z \quad (9-2)$$

x, y, z 是笛卡儿空间坐标, e_x, e_y, e_z 是相应方向的单位矢量,

$$\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{r}} = p_x e_x + p_y e_y + p_z e_z \quad (9-3)$$

p_x, p_y, p_z 是动量在三个坐标轴方向的分量。式(9-1)对位矢来说是一个二阶微分方程。在一定的作用力 $\mathbf{F}$ 下,代入初始状态 $t=0$ 时的位矢 $\mathbf{r}(0)$ 和动量 $\mathbf{p}(0)$,就可解得任意时间 t 的 $\mathbf{r}(t)$ 和 $\mathbf{p}(t)$ 。由此可知,经典力学中宏观物体的状态是由坐标和动量描述的,运动方程则精确地描述坐标和动量随时间的变化。牛顿第二定律是一种“决定性”方程,在一定条件下,没有什么是不确定的,将来

就像过去一样确定地展现在眼前^①。

牛顿体系虽然全面代表了经典力学,哈密顿体系却和量子力学的发展有着更直接的联系。哈密顿函数 H 按下式定义:

$$H = T + V \quad (9-4)$$

式中 T 和 V 分别是动能和位能,相应的运动方程是哈密顿正则方程:

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i \quad (9-5)$$

式中 q_i 是广义坐标,可以是笛卡儿空间坐标 x, y, z ,也可以是球坐标 r, θ, ϕ ; p_i 是广义动量,对笛卡儿空间即 p_x, p_y 和 p_z 。广义动量按下式定义:

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}, \quad L = T - V \quad (9-6)$$

式中 L 是拉格朗日函数^②。哈密顿函数实际上是一个运动系统的总能量。由哈密顿函数引出的哈密顿算符在量子力学中起着重要的作用。

2. 量子力学简史

量子力学的发展是从对光的本性的再研究开始的。早在 17 世纪,惠更斯(Huygens C)与牛顿就对光的本性提出了不同的假设,前者认为光是一种波,后者认为光是一种粒子。1801 年,杨(Young T)由实验得出光在通过两个邻近小孔时产生衍射和干涉现象,令人信服地证明了光的波动性。大约在 1860 年,麦克斯韦(Maxwell J C)发展了系统的电磁波理论,他建立的四个方程将电与磁的定律统一起来。麦克斯韦方程预测一个加速的带电粒子将以电磁波的形式辐射能量,并预示电磁波的速度与光速相同,进一步可推断光是一种电磁波。1888 年,赫兹(Hertz H)探测到了在电火花中加速的带电粒子所产生的电磁波。后来的实验证明,从无线电波、微波、红外光、可见光、紫外光、X 射线到 γ 射线都是电磁波。光速 c 和频率 ν 以及波长 λ 的关系为

$$\lambda \nu = c \quad (9-7)$$

真空中的光速为 $c = 2.997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。一直到 19 世纪末,光是一种电磁波都被认为是确定无疑的事实。

① 18 世纪的机械宇宙观甚至将宇宙看作一架庞大的时钟。用法国数学家和天文学家拉普拉斯(Laplace P S, 1749~1827)的话来说,宇宙完全由遵守牛顿定律的物体所组成,只要给定某一时间的初态,宇宙中任何物体将来的运动就可完全决定。

② 拉格朗日体系的运动方程是: $d(\partial L / \partial \dot{q}_i) / dt - \partial L / \partial q_i = 0$ 。三个体系的运动方程的相互推导可阅参考书,例如[1]p. 16。

19 世纪后期,物理学家开始了在一定温度下炽热黑体辐射不同频率光的强度的研究。然而当应用经典统计力学和光的电磁波模型来预测光强与频率的关系时,却发现高频时与实验事实不符,当时被称为紫外灾难。1900 年,普朗克(Planck M)提出了量子论:黑体辐射的光能是一最小能量 $h\nu$ 的整数倍, h 为普朗克常量, $h\nu$ 称为量子。普朗克的理论与过去经典物理学的概念相矛盾,但能给出正确的黑体辐射光强与频率的关系。1905 年,爱因斯坦(Einstein A)提出了相对论,在高速运动物体的力学领域对经典力学作出了根本性的修正与发展。随后又在相对论和量子论的基础上提出了光子学说,完满地解释了光电效应的临阈频率,以及光子动能只与光的频率有关而与光强无关的现象。1922 年,康普顿(Compton A H)发现 X 射线被石墨、石蜡等物质散射时,波长发生改变,它与散射角度的关系,可用动量守恒原理解释,这是对光子学说的重要支持。我国吴有训在康普顿效应研究中作出了重要贡献。

量子力学发展的另一重要支柱是对物质结构的研究。19 世纪末,对放电管和天然放射性的探索揭示了原子和分子由带电粒子组成。电子带负电,质子带正电,质子的质量是电子的 1836 倍,所带电荷与电子的大小相同符号相反(中子则在 1932 年才被发现)。1909 年开始,卢瑟福(Rutherford E)等研究了天然放射性物质发出的 α 射线,用荧光屏记录其通过金属薄膜后的运动,发现多数 α 粒子(带正电的氦核)不改变方向或稍有变化,少数却发生很大的偏斜,甚至向后转向。根据静电学的库仑定律,只有当原子的正电荷集中在一个比原子本身小得多的区域时,才能发生如此大的偏斜。从气体分子运动论约略估计,原子大小的数量级为 10^{-10}m ,而正电荷集中的区域的数量级则为 $10^{-15}\sim 10^{-14}\text{m}$ 。这一事实促使卢瑟福在 1911 年提出了原子的有核模型,带正电荷的原子核处于中心,而电子则在核外轨道上作周期性的运行。

卢瑟福的模型看来非常合理,却为经典物理学所不容。当电子绕核作等速转动时,由于不断改变方向,在径向受到加速。而按电磁学理论,加速的电子将以电磁波形式辐射能量,这就导致电子动能减小,并按螺线轨迹运行使轨道半径逐步变小,最后与核相撞。要解决这一矛盾,必须突破经典物理学的束缚。1913 年,玻尔(Bohr N)将量子的概念由光子推广到电子,他假设原子中的电子只能在一些不连续的稳定轨道上运动,当电子从一个轨道跃迁至另一轨道时,则放出或吸收一个光子。玻尔利用经典物理学导出了轨道能级,能够很好地说明氢原子的光谱。1923 年,法国青年物理学家德布罗意(de Broglie L V)通过与光子类比,提出微观粒子如电子等具有波动性。这一假设随后即在 1927 年被戴维逊(Davisson C)和盖末(Germer L)的电子衍射实验所证实。1932 年,斯特恩(Stern O)又证实了氮原子和氢分子的波动性。

这些研究使人们逐步理解到,对于微观粒子,不能套用经典物理学的理论,

必须创立崭新的理论体系。人们逐步形成了一些新的概念,主要是:微观粒子具有粒子和波动的两重性,即波粒二象性;微观粒子的运动规律具有统计性,我们还不能确切地预测它们在某一瞬间的状态,却能科学地描述它们的统计平均的行为;微观粒子的坐标和动量不能同时精确地确定,即不确定原理。这些新的概念和经典力学的决定性理论是完全不相容的。1926 年左右,薛定谔(Schrödinger E)、海森堡(Heisenberg W)、狄拉克(Dirac P A)等分别应用了微分方程方法和矩阵方法,建立了量子力学的基本方程。从此,量子力学作为物理学中的一个理论学科正式确立,并在各个领域得到广泛的应用。

量子力学的诞生对化学产生了深刻的影响。就在量子力学基本方程建立的第二年,1927 年,海特勒(Heitler W)和伦敦(London F)立即应用它来研究氢分子,阐明了共价键形成的本质,以后逐步形成了分子轨道理论。对多电子系统的薛定谔方程的求解,1928 年,哈特里(Hartree D)提出了自洽场(SCF)方法,1930 年,福克(Fock V)作了重要改进,形成了现在被称为哈特里-福克方法的理论方法。20 世纪 30 年代开始,还发展了许多半经验方法,其中最早的并且对共轭分子行之有效的是休克尔(Hückel E)的 HMO 方法。60 年代以后,又出现了 CNDO, INDO, MINDO, AM1, PM3 等方法,令人有目不暇接之感。它们在以下几个方面取得了令人瞩目的进展:计算气体的热容、生成焓和熵;解释分子光谱,并由之得到键长、键角、电偶极矩、内旋转势垒、构象异构体的能差;从理论上预测分子性质;计算过渡状态的性质,并由之估计反应速率;计算位能面,以研究反应历程,并进行分子动力学研究;探讨分子间力的本质;研究固体材料的结构等。当然,这些大多离不开统计力学的参与。在化学反应理论方面,从研究分子轨道的对称性出发,50 年代初,福井谦一提出了前沿分子轨道的概念。1965 年,霍夫曼(Hoffmann R)和伍德沃德(Woodward R B)又提出了分子轨道对称守恒原理,对理论有机化学、无机化学和生物化学的发展起着重要的作用。

本章框架

本章介绍微观层次物质运动的普遍规律。首先从实验现象归纳出微观粒子运动的基本特征,在此基础上系统介绍量子力学的基本假定,中心是建立量子力学的基本方程即薛定谔方程。最后是初步应用。本章分三个部分:

I. 量子力学基本原理

(1) **量子力学的实验基础**。介绍四个最重要的实验,黑体辐射、光电效应、氢原子光谱和电子衍射,以及相应产生的新概念(9.2)。

(2) **微观粒子运动的基本特征**。主要有三点:一是波粒二象性;二是二象性的统计性;三是不确定原理。其中波粒二象性是最基本的特征(9.3)。

(3) **量子力学的基本假定和基本方程**。在简要介绍必需的算符知识后,系统阐述三个问题:一是微观粒子系统的状态由波函数描述(假定 1);二是可测量的力学量与状态的关系(假

定2,3),其中要用到力学量的算符、本征方程、本征函数和本征值等重要概念;三是微观粒子的运动方程或基本方程,即薛定谔方程(假定4)。最后重点讨论与时间无关的薛定谔方程(9.4,9.5)。

II. 对平动、转动和振动的应用

- (1) 势箱中粒子的平动。得到平动能级和平动量子数(9.6)。
- (2) 线型刚性转子的转动。得到转动能级、转动角动量和转动量子数(9.7)。
- (3) 谐振子的振动。得到振动能级和振动量子数(9.8)。

III. 对原子中电子运动的应用

- (1) 只有一个电子的氢原子和类氢离子。得到电子能级和主量子数、角动量和角量子数、磁量子数以及自旋量子数。介绍电子云图像(9.9,9.10,9.11)。
- (2) 多电子原子。介绍自洽场方法的初步知识,以及多电子原子的量子数和光谱项的常识(9.12,9.13)。

在下面一章中还要进一步介绍对分子的化学键和分子间力的应用。

I. 量子力学基本原理

9.2 量子力学的实验基础

量子力学的诞生和许多其它理论体系一样,也建筑在一些重要的实验基础之上,它们需要用崭新的理论来解释。

1. 黑体辐射

任何物体加热后都会产生辐射。不同物体在同样温度下的辐射显示不同的光谱特征,它决定于物质的本性。所谓黑体,是指一种理想的辐射体,它在任何温度下都能完全吸收任何波长的辐射,相应产生辐射的能力也比任何物质要大。图9-1所示的具有一个小孔的空腔,可近似地看做黑体,因为光一旦从小孔进入,经过多次反射将被完全吸收,由小孔逸出的概率极小。当加热这一空腔时,从小孔向外发射的光称为黑体辐射。

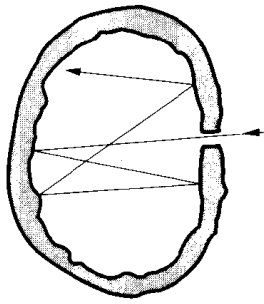


图9-1 黑体

斯蒂芬-玻耳兹曼定律 1879年斯蒂芬(Stefan J)由实验得出,1884年玻耳兹曼用热力学证明:黑体辐射单位面积的发光度 R 与 T^4 成正比,

$$R = \sigma T^4 \quad (9-8)$$

$\sigma = 5.67051 \times 10^{-8} \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$, 称为**斯蒂芬-玻耳兹曼常数**。

维恩位移定律 实验表明, 黑体辐射的发光度随波长变化有一个极值, 1893年维恩(Wien W)得出: 最大发光度的波长与温度成反比,

$$\lambda_{\max} = C/T \quad (9-9)$$

$C = 2.898 \times 10^{-3} \text{m} \cdot \text{K}$ 。由式可得出在 1000K 时, $\lambda_{\max} = 2.898 \times 10^{-6} \text{m}$, 2000K 时, $\lambda_{\max} = 1.449 \times 10^{-6} \text{m}$ (可见光的波长约为 $3.9 \times 10^{-7} \text{m} \sim 7.7 \times 10^{-7} \text{m}$)。

瑞利-金斯方程 在黑体(空腔)内部, 由于内表面不断辐射又不断吸收, 在一定温度下最后达到平衡, 这时空腔

内充满着具有一定密度的各种波长的电磁辐射。图 9-2 是空腔中单位体积单位波长间隔的辐射能量与波长的关系, 呈现极值。这一实验规律促进了对机理的研究。19 世纪末, 人们已认识到辐射是一种电磁波, 它是由物体中带电微粒的振动而产生的。如近似地按简谐振动处理, 相应地将带电微粒当作谐振子, 它可连续改变振动状态, 发射或吸收电磁波。平衡时空腔内则形成驻波。1900 年 6 月, 瑞利 (Lord Rayleigh J W) 和金斯 (Jeans J H) 从

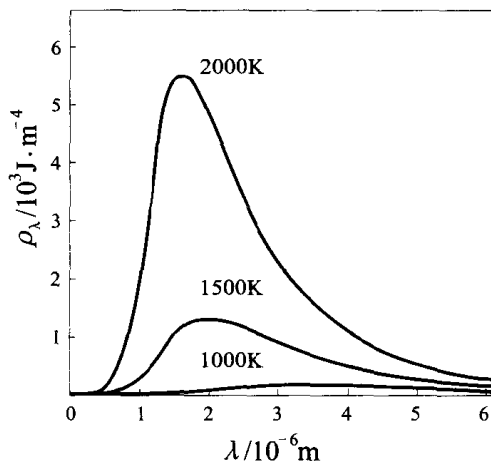


图 9-2 不同温度下, 黑体单位体积单位波长间隔的辐射能量与波长的关系

经典的电磁理论出发, 考虑到一方面驻波的个数与频率的平方成正比; 另一方面, 振幅和能量可以连续地变化, 因而可以应用统计力学的能量均分原理(第 12 章), 每个驻波具有相同的平均能量 kT (电场和磁场分量的总贡献), $k = 1.380658 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, 是玻耳兹曼常数。这就导出瑞利-金斯方程, 它描述黑体辐射时单位体积的辐射能量随频率的分布

$$dE_V(\nu) = \rho_\nu d\nu = 8\pi kT \frac{\nu^2}{c^3} d\nu \quad (9-10)$$

式中 $dE_V(\nu)$ 是单位体积中频率范围 $\nu \sim (\nu + d\nu)$ 间的辐射能量, ρ_ν 是单位体积单位频率间隔的辐射能量。以式(9-7)代入, 得方程的另一形式

$$dE_V(\lambda) = \rho_\lambda d\lambda = 8\pi kT \frac{1}{\lambda^4} d\lambda \quad (9-11)$$

式中 $dE_V(\lambda)$ 是单位体积中波长范围 $\lambda \sim (\lambda + d\lambda)$ 间的辐射能量, ρ_λ 是单位体积单位波长间隔的辐射能量。图 9-3 是在 1600K 时, 式(9-11)的计算值(虚线)

与实验结果的比较。由图可见,只有当 λ 很大时,预测值才与实验值接近。随着 λ 减小, ρ_λ 单调增大,直至 ∞ ,而实验显示 ρ_λ 应有极值。瑞利-金斯的理论预示在短波区域包括紫外以至 X 射线、 γ 射线将有愈来愈高的辐射能量密度,整个曲线下的积分值应为 ∞ ,这显然是荒谬的。此即所谓的紫外灾难。

普朗克量子论 为了克服这一困难,普朗克于 1900 年 10 月首先得出了一个与实验结果一致的经验式 $\rho_\nu = a\nu^3/(e^{b\nu/T} - 1)$, a 和 b 是常数。他发现只要在瑞利-金斯的推导中放弃能量连续变化的假设,就可导出此式。1900 年 12 月,他提出能量量子化的假设,即量子论:物体中频率为 ν 的谐振子的能量是不连续的,它是一最小值 E_0 的整数倍:

$$E_0 = h\nu \quad (9-12)$$

普朗克称这个 $h\nu$ 为量子, h 为普朗克常数, $h = 6.626\,075\,5 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 。谐振子吸收或放出的能量只能是这个最小值的整数倍, $E = nE_0 = nh\nu$, n 为正整数。根据统计力学的玻耳兹曼分布(第 12 章),这时能量不再是均分的,而是随着频率的升高而很快下降。由此导出如下公式:

$$dE_V(\nu) = \rho_\nu d\nu = 8\pi h \frac{\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \quad (9-13)$$

$$\text{或} \quad dE_V(\lambda) = \rho_\lambda d\lambda = 8\pi h \frac{c}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} d\lambda \quad (9-14)$$

将式(9-13)与上述经验式比较,可知 $a = 8\pi h/c^3$, $b = h/k$ 。当 ν 很小, λ 很大时,由于 $e^{h\nu/kT} - 1 \approx h\nu/kT$, 式(9-13), 式(9-14)还原为瑞利-金斯的式

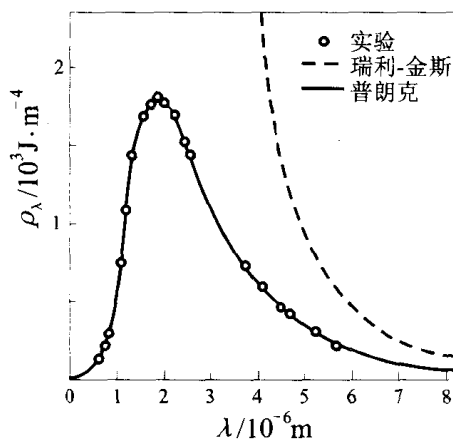


图 9-3 1600 K 时黑体辐射的实验结果与理论预测的比较

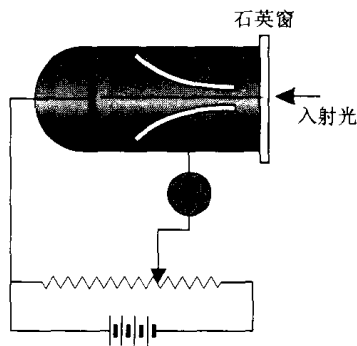


图 9-4 光电效应实验装置示意