



91国优教材

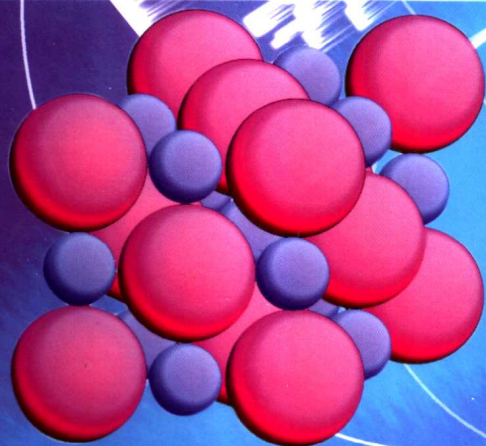


普通高等教育“十五”国家级规划教材

结构化学基础

(第3版)

周公度 段连运 编著



北京大学出版社

普通高等教育“十五”国家级规划教材

结构化学基础

(第3版)

周公度 段连运 编著

北京大学出版社
北京

图书在版编目(CIP)数据

结构化学基础/周公度,段连运编著. —3版. —北京:北京大学出版社,2002.7
ISBN 7-301-05773-3

I. 结... II. ①周... ②段... III. 结构化学-高等学校-教材 IV. 0641

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 046223 号

书 名: 结构化学基础(第3版)

著作责任者: 周公度 段连运

责任编辑: 赵学范

标准书号: ISBN 7-301-05773-3/O·0549

出版者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址: <http://cbs.pku.edu.cn>

电 话: 出版部 62754962 发行部 62754140 编辑部 62752021

电子信箱: zpup@pup.pku.edu.cn

排 版 者: 兴盛达打字社 62549189

印 刷 者: 中国科学院印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787毫米×1098毫米 16开本 23.5印张 600千字

2002年7月第3版 2002年7月第1次印刷

印 数: 0001~3000册

定 价: 32.00元

内 容 简 介

本书是北京大学化学学院结构化学(即物质结构)基础课教材,主要包括量子力学基础知识、原子的结构和性质、分子的结构和性质、超分子结构化学、化学键理论、晶体化学、研究结构的实验方法等内容。本书注重介绍结构化学的基本原理,同时也反映结构化学的新成就、新进展以及作者在教学中的经验和体会。

本书第1版在1992年国家教育委员会举办的全国优秀教材评选中获国家级优秀教材奖。1995年经过修订出第2版,几年来已印刷了10次,累计印数超过54000册。在目前的第3版中,作者根据广大读者的意见和建议,特别是使用本教材的兄弟院校反馈的信息,并结合化学科学的新进展以及教学经验和体会,对全书再次进行了全面的修订。

本书可作为综合大学和师范院校化学专业或应用化学专业结构化学基础课的教材,也可供工科院校相关专业师生及有关科技人员使用。

第 3 版序言

本书第 2 版问世已 6 年多了,在此期间先后印刷了 9 次,共计发行 5 万余册,被许多兄弟院校用作教材或教学参考书.为了进一步提高教材质量,使它更符合教学的需要,我们根据广大读者对本书的意见和建议,特别是使用本教材的兄弟院校反馈的信息,并结合化学科学的发展以及教学过程中所积累的经验 and 体会,对本书全面加以修订.

在教学过程中,我们和同行们一起探讨结构化学的教学内容和教学方法时,归纳出一些体会,为了便于记忆,用“三二一”3 个字表达.“三”指引导学生全面地学习微观体系三方面的内容:三种理论(量子理论、化学键理论和点阵理论),三种结构(原子结构、分子结构和晶体结构),打好三个基础(量子力学基础、对称性基础和晶体学基础).“二”指在教学中要注意两个方法:一是用电子因素和几何因素两条主线阐明化学物质的结构、性能和应用;二是注意“精”和“新”,即精细地分析典型结构,巩固基本概念和原理,以学科的新进展,启迪学生的思维.“一”指阐述结构决定性能,性能反映结构的原则,沟通结构-性能-应用的一条渠道.我们力求在这次修订中体现出这些特色.

周公度 段连运

2002.1 于北京大学化学学院

第 2 版序言

本书第 1 版问世后,受到了国内学生和教师的欢迎.许多大学的化学系和应用化学系采用本书作为教材.4年多来已印刷了 4 次,累计达 2 万册.在 1992 年国家教育委员会举办的全国优秀教材评选中,本书第 1 版获国家级优秀教材奖.马来西亚马来亚大学化学系陈晖教授将本书第 1 版译成了英文,由新加坡世界科学出版社(World Scientific Publishing Co.)于 1993 年出版.我衷心地感谢国内外同行、学者和读者对本书的关注和爱护,这是给我最大的荣誉、鼓励和鞭策.

随着近年来科学的发展和从事教学的实践,我们感到本书第 1 版的若干内容需要更新、修订和重写.我很高兴地与段连运教授一起对它做了全面的修订:删去不太重要的内容,增补新的进展,改写若干章节,每章列出参考文献(有的参考文献涉及全章内容,正文中未加编号).希望它能够更适合于教学的要求(文中排楷体部分为参考内容).

作者衷心地感谢北京大学化学系领导和同志们的关怀和帮助,感谢北京大学出版社领导对本书出版的支持,感谢赵学范和段晓青副编审认真细致的编辑加工.

周公度

1994 年 8 月于北京大学

第 1 版序言

本书是作者根据在北京大学化学系教授结构化学时所用的讲义以及教学心得体会编写而成的。

作者认为结构化学基础中应当包括下面两个核心内容：一是描述微观粒子运动规律的波函数，即原子轨道和分子轨道，通过轨道的相互作用了解化学键的本质；二是分子和晶体中原子的空间排布，了解分子和晶体的立体结构。这两部分内容是学生进入结构化学园地所必经的台阶。另外，为了使学生学好结构化学，要引导他们注意实验基础，注意理论和实际的联系，了解“结构决定性能，性能反映结构”的结构和性能相互联系的原则。所以在编写教材时，作者除注意正确阐述各个理论的实验依据、基本原理的正确表达外，还注意选择适当实例，沟通“结构-性能-应用”的渠道，注意基本原理和实际应用的联系，启迪学生的思维，提高解决实际问题的能力。

教学工作是一项不断继承和发展的集体事业。本书的编写出版也是集体的劳动成果。

早在 50 年代，唐有祺教授和徐光宪教授为化学系学生开设了结晶化学和物质结构两门基础课，编写了相应的教材，为本课程打下了坚实的基础。两位老师在化学系进行的教学实践和科学研究的思想、方法和成果，是作者编写本书的重要依据。

赵深、谢有畅、邵美成、桂琳琳、林炳雄、郝润蓉、徐晓杰、张婉静等同志多年来在从事结构化学课的教学工作中，积累了丰富的教学资料和教学经验。谢、邵两位同志还合编了《结构化学》。他们都为作者从事教学和本书的编写提供了重大的帮助。

在作者从事本课程的教学过程中，郭国霖、张玉芬、段连运、张泽莹、金祥林、潘佐华、杨清传、刘英骏、卜乃瑜、赵璧英、褚德萤、蔡小海、李旺荣、郭沁林、章士伟、李翠娟、徐万丽以及许多位参加教学实习的研究生和进修教师积极参加了本课程的教学工作，对改进教学、提高教学质量作出了重大的努力，不仅使教学工作顺利完成，也为本教材的编写提供了很大的帮助。特别是张玉芬和段连运两位同志，从事本课程教学工作时间较长，在本教材中有一部分习题和实习是他们编写的。

本书的出版还得到北京大学出版社孙德中和赵学范同志的关心和帮助，以及本书的责任编辑段晓青同志认真细致的编辑工作。

作者谨向上述同志们表示衷心的感谢。

在我多年的教学工作中一直得到我的导师唐有祺教授的关心和指导，本书的编写出版正是得益于此的结果。

由于作者水平所限，加以本书涉及的面很广，有些内容又非作者之所长，错误和缺点在所难免，谨请读者给予批评指正。

周公度

1987 年 8 月 2 日于北京大学

目 录

第 1 章 量子力学基础知识	(1)
1.1 微观粒子的运动特征	(1)
1.1.1 黑体辐射和能量量子化	(1)
1.1.2 光电效应和光子学说	(2)
1.1.3 实物微粒的波粒二象性	(3)
1.1.4 不确定度关系	(6)
1.2 量子力学基本假设	(8)
1.2.1 波函数和微观粒子的状态	(8)
1.2.2 物理量和算符	(10)
1.2.3 本征态、本征值和 Schrödinger 方程	(11)
1.2.4 态叠加原理	(13)
1.2.5 Pauli(泡利)原理	(14)
1.3 箱中粒子的 Schrödinger 方程及其解	(15)
习题	(20)
参考文献	(21)
第 2 章 原子的结构和性质	(22)
2.1 单电子原子的 Schrödinger 方程及其解	(24)
2.1.1 单电子原子的 Schrödinger 方程	(24)
2.1.2 变数分离法	(25)
2.1.3 Φ 方程的解	(26)
2.1.4 单电子原子的波函数	(27)
2.2 量子数的物理意义	(29)
2.3 波函数和电子云的图形	(32)
2.3.1 $\psi-r$ 图和 ψ^2-r 图	(32)
2.3.2 径向分布图	(33)
2.3.3 原子轨道等值线图	(34)
2.4 多电子原子的结构	(38)
2.4.1 多电子原子的 Schrödinger 方程及其近似解	(38)
2.4.2 原子轨道能和电子结合能	(39)
2.4.3 基态原子的电子排布	(45)
2.5 元素周期表与元素周期性质	(46)
2.5.1 元素周期表	(46)
2.5.2 原子结构参数	(46)
2.5.3 原子的电离能	(48)

2.5.4	电子亲和能	(50)
2.5.5	电负性	(51)
2.5.6	相对论效应对元素周期性质的影响	(53)
2.6	原子光谱	(55)
2.6.1	原子光谱和光谱项	(55)
2.6.2	电子的状态和原子的能态	(56)
2.6.3	单电子原子的光谱项和原子光谱	(58)
2.6.4	多电子原子的光谱项	(60)
2.6.5	原子光谱的应用	(64)
	习题	(66)
	参考文献	(68)
第3章	共价键和双原子分子的结构化学	(69)
3.1	化学键概述	(69)
3.1.1	化学键的定义和类型	(69)
3.1.2	键型的多样性	(70)
3.2	H_2^+ 的结构和共价键的本质	(73)
3.2.1	H_2^+ 的 Schrödinger 方程	(73)
3.2.2	变分法解 Schrödinger 方程	(73)
3.2.3	积分 H_{aa} 、 H_{ab} 、 S_{ab} 的意义和 H_2^+ 的结构	(75)
3.2.4	共价键的本质	(78)
3.3	分子轨道理论和双原子分子的结构	(79)
3.3.1	简单分子轨道理论	(79)
3.3.2	分子轨道的分类和分布特点	(81)
3.3.3	同核双原子分子的结构	(84)
3.3.4	异核双原子分子的结构	(87)
3.3.5	双原子分子的光谱项	(88)
3.4	H_2 分子的结构和价键理论	(89)
3.4.1	价键法解 H_2 的结构	(89)
3.4.2	价键理论	(92)
3.4.3	价键理论和分子轨道理论比较	(93)
3.5	分子光谱	(95)
3.5.1	分子光谱简介	(95)
3.5.2	双原子分子的转动光谱	(97)
3.5.3	双原子分子的振动光谱	(99)
3.5.4	Raman 光谱	(105)
3.5.5	分子的电子光谱	(105)
3.6	光电子能谱	(106)
3.6.1	原理	(106)
3.6.2	双原子分子的紫外光电子能谱	(108)

3.6.3 X射线光电子能谱	(111)
3.6.4 俄歇电子能谱	(112)
习题	(113)
参考文献	(115)
第4章 分子的对称性	(116)
4.1 对称操作和对称元素	(116)
4.1.1 旋转操作和旋转轴	(116)
4.1.2 反演操作和对称中心	(118)
4.1.3 反映操作和镜面	(119)
4.1.4 旋转反演操作和反轴	(119)
4.1.5 旋转反映操作和映轴	(120)
4.2 对称操作群与对称元素的组合	(121)
4.2.1 群的定义	(121)
4.2.2 群的乘法表	(122)
4.2.3 对称元素的组合	(123)
4.3 分子的点群	(124)
4.3.1 分子点群的分类	(124)
4.3.2 分子所属点群的判别	(129)
4.4 分子的偶极矩和极化率	(129)
4.4.1 分子的偶极矩和分子的结构	(130)
4.4.2 分子的诱导偶极矩和极化率	(133)
4.5 分子的手性和旋光性	(134)
4.6 群的代表	(136)
4.6.1 对称操作的表示矩阵	(136)
4.6.2 特征标的性质和特征标表	(138)
4.6.3 特征标表应用举例	(139)
习题	(142)
参考文献	(144)
第5章 多原子分子中的化学键	(145)
5.1 价电子对互斥理论(VSEPR)	(145)
5.2 杂化轨道理论	(146)
5.3 离域分子轨道理论	(150)
5.4 休克尔分子轨道法(HMO法)	(153)
5.4.1 HMO法的基本内容	(153)
5.4.2 丁二烯的HMO法处理	(155)
5.4.3 环状共轭多烯的HMO法处理	(157)
5.5 离域 π 键和共轭效应	(158)
5.5.1 离域 π 键的形成和表示法	(158)
5.5.2 共轭效应	(160)

5.5.3	肽键	(161)
5.5.4	超共轭效应	(162)
5.6	分子轨道的对称性和反应机理	(163)
5.6.1	有关化学反应的一些概念和原理	(163)
5.6.2	前线轨道理论	(164)
5.6.3	分子轨道对称守恒原理	(166)
5.7	缺电子多中心键和硼烷的结构	(168)
5.7.1	硼烷中的缺电子多中心键	(168)
5.7.2	硼烷结构的描述	(169)
5.7.3	八隅律和分子骨干键数的计算	(171)
5.8	非金属元素的结构特征	(172)
5.8.1	非金属单质的结构特征	(172)
5.8.2	非金属化合物的结构特征	(175)
5.9	共价键的键长和键能	(177)
5.9.1	共价键的键长和原子的共价半径	(177)
5.9.2	共价键键能	(178)
	习题	(181)
	参考文献	(183)
第 6 章	配位化合物的结构和性质	(185)
6.1	概述	(185)
6.1.1	配位体	(185)
6.1.2	配位化合物结构理论的发展	(187)
6.2	配位场理论	(188)
6.2.1	ML_6 八面体配位化合物的分子轨道	(188)
6.2.2	八面体场的分裂能 Δ_0	(190)
6.2.3	配位场稳定化能与配位化合物的性质	(191)
6.2.4	配位化合物的热力学稳定性	(195)
6.2.5	其他多面体配位化合物的配位场	(196)
6.3	σ - π 配键与有关配位化合物的结构和性质	(197)
6.3.1	金属羰基配位化合物和小分子配位化合物	(197)
6.3.2	不饱和烃配位化合物	(199)
6.3.3	环多烯和过渡金属的配位化合物	(199)
6.4	金属-金属四重键	(200)
6.5	过渡金属簇合物的结构	(202)
6.5.1	18 电子规则和金属-金属键的键数	(203)
6.5.2	等瓣相似、等同键数和等同结构	(205)
6.5.3	簇合物的催化性能	(206)
6.6	物质的磁性和磁共振	(208)
6.6.1	物质的磁性及其在结构化学中的应用	(208)

6.6.2	顺磁共振	(211)
6.6.3	核磁共振	(213)
6.6.4	化学位移	(215)
6.6.5	核的自旋-自旋耦合作用	(217)
习题	(218)
参考文献	(220)
第7章	次级键及超分子结构化学	(221)
7.1	键价和键的强度	(221)
7.2	氢键	(223)
7.2.1	氢键的几何形态	(224)
7.2.2	氢键的强度	(225)
7.2.3	非常规氢键	(227)
7.2.4	冰和水中的氢键	(229)
7.2.5	氢键和物质的性能	(231)
7.2.6	氢键在生命物质中的作用	(233)
7.3	非氢键型次级键	(235)
7.3.1	非金属原子间的次级键	(235)
7.3.2	金属原子与非金属原子间的次级键	(236)
7.3.3	金属原子间的次级键	(238)
7.4	范德华力和范德华半径	(240)
7.5	分子的形状和大小	(242)
7.5.1	构型和构象	(242)
7.5.2	分子大小的估算	(244)
7.6	超分子结构化学	(246)
7.6.1	超分子稳定形成的因素	(247)
7.6.2	分子识别和超分子自组装	(249)
7.6.3	晶体工程	(253)
7.6.4	应用	(256)
习题	(260)
参考文献	(262)
第8章	晶体的点阵结构和晶体的性质	(263)
8.1	晶体结构的周期性和点阵	(263)
8.1.1	晶体结构的特征	(263)
8.1.2	点阵和结构基元	(264)
8.1.3	点阵单位	(267)
8.1.4	晶体的缺陷	(268)
8.2	晶体结构的对称性	(269)
8.2.1	晶体的对称元素和对称操作	(269)
8.2.2	晶胞	(272)

8.2.3	晶系	(272)
8.2.4	晶体的空间点阵型式	(273)
8.2.5	晶体学点群	(275)
8.2.6	点阵点、直线点阵和平面点阵的指标	(275)
8.3	空间群及晶体结构的表达	(278)
8.3.1	空间群的推导和表达	(278)
8.3.2	晶体结构的表达及应用	(280)
8.4	晶体的衍射	(285)
8.4.1	X射线的产生及其性质	(286)
8.4.2	衍射方向	(287)
8.4.3	衍射强度	(289)
8.4.4	单晶衍射法	(291)
8.4.5	多晶衍射法	(292)
8.4.6	晶体的电子衍射和中子衍射	(296)
	习题	(299)
	参考文献	(302)
第9章	金属的结构和性质	(304)
9.1	金属键和金属的一般性质	(304)
9.1.1	金属键的“自由电子”模型	(304)
9.1.2	固体能带理论	(306)
9.2	球的密堆积和金属单质的结构	(307)
9.2.1	等径圆球的堆积	(307)
9.2.2	金属单质的结构概况	(310)
9.2.3	金属原子半径	(311)
9.3	合金的结构和性质	(312)
9.3.1	金属固溶体的结构	(312)
9.3.2	金属化合物的结构	(313)
9.3.3	金属间隙化合物的结构	(315)
9.4	固体表面的结构和性质	(315)
	习题	(316)
	参考文献	(318)
第10章	离子化合物的结构化学	(319)
10.1	离子晶体的若干简单结构型式	(319)
10.2	离子键和点阵能	(324)
10.2.1	点阵能的计算和测定	(324)
10.2.2	点阵能的应用	(327)
10.2.3	键型变异原理	(329)
10.3	离子半径	(330)
10.3.1	离子半径的测定	(331)

目 录

10.3.2	有效离子半径	(333)
10.3.3	离子半径的变化趋势	(333)
10.4	离子配位多面体及其连接规律	(335)
10.4.1	正负离子半径比和离子的配位多面体	(335)
10.4.2	配位多面体的连接	(336)
10.4.3	Pauling(鲍林)离子晶体结构规则	(337)
10.5	硅酸盐的结构化学	(338)
10.5.1	概述	(338)
10.5.2	SiO ₂ 的结构	(338)
10.5.3	各类硅酸盐的结构特点	(340)
10.5.4	沸石分子筛	(343)
	习题	(345)
	参考文献	(348)
附录 A	单位、物理常数和换算因子	(349)
附录 B	习题答案(摘选)	(351)
索引	(356)

第 1 章 量子力学基础知识

1.1 微观粒子的运动特征

电子、原子、分子和光子等微观粒子,具有波粒二象性的运动特征,它们表现的行为,在一些场合显示粒性,在另一些场合又显示波性.人们对这种波粒二象性的认识是和 20 世纪物理学的发展密切联系的,是 20 世纪初期 20 多年自然科学发展的集中体现.1900 年以前,物理学的发展处于经典物理学阶段,它由 Newton(牛顿)的力学,Maxwell(麦克斯韦)的电磁场理论,Gibbs(吉布斯)的热力学和 Boltzmann(玻耳兹曼)的统计物理学等组成.这些理论构成一个相当完善的体系,当时常见的物理现象都可以由此得到说明.但是事物总是不断向前发展的,人们的认识也是不断发展的.在经典物理学取得上述成就的同时,通过实验又发现了一些新现象,它们是经典物理学理论无法解释的.下面简要讨论黑体辐射、光电效应、电子波性等几个经典物理学无法解释的现象,以说明微观粒子的运动特征.

1.1.1 黑体辐射和能量量子化

黑体是一种能全部吸收照射到它上面的各种波长辐射的物体.带有一个微孔的空心金属球,非常接近于黑体,进入金属球小孔的辐射,经过多次吸收、反射,使射入的辐射实际上全部被吸收.当空腔受热时,空腔壁会发出辐射,极小部分通过小孔逸出.黑体是理想的吸收体,也是理想的发射体,若把几种物体加热到同一温度,黑体放出的能量最多.用棱镜把黑体发射的各种频率的辐射分开,就能在指定狭窄的频率范围内测量黑体辐射的能量.若以 E_ν 表示黑体在单位时间、单位面积上辐射的能量,则 $E_\nu d\nu$ 表示频率在 $\nu \sim \nu + d\nu$ 范围内、单位时间、单位面积上辐射的能量.以 E_ν 对 ν 作图,得能量分布曲线.图 1.1.1 示出不同温度下实验观测到的黑体的能量分布曲线.

由图中不同温度的曲线可见,随着温度升高, E_ν 增大,且其极大值向高频移动.例如将一块金属加热,开始发红光,然后依次变为橙色、白色和蓝白色.许多物理学家曾试图用经典热力学和统计力学理论来解释此现象,其中比较好的有 Rayleigh-Jeans(瑞利-金斯).他用经典力学能量连续的概念,把分子物理学中能量按自由度均分原则用到电磁辐射上,得到辐射强度公式.和实验结果比较,它在长波长处很接近实验曲线,而在短波长处与实验显著不符.另一位是 Wien(维恩),他假设辐射波长的分布类似于 Maxwell 的分子速度分布,所得公式在短波处与实验比较接近,但长波处与实验

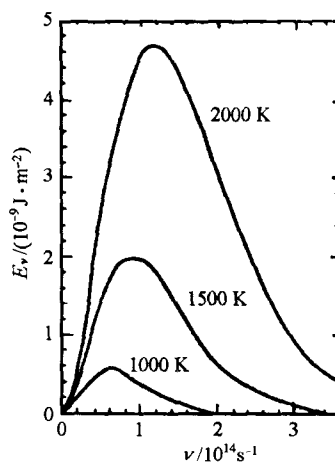


图 1.1.1 黑体在不同温度下辐射的能量分布曲线

曲线相差很大. 1900年 Planck(普朗克)在深入分析实验数据和经典力学的计算基础上, 假定黑体中的原子或分子辐射能量时作简谐振动, 它只能发射或吸收频率为 ν 、数值为 $\epsilon = h\nu$ 的整数倍的电磁能, 即频率为 ν 的振子发射的能量可以等于 $0h\nu, 1h\nu, 2h\nu, \dots, nh\nu$ (n 为整数) 等. 它们出现的概率之比为: $1 : e^{-h\nu/kT} : e^{-2h\nu/kT} : \dots : e^{-nh\nu/kT}$. 因此, 频率为 ν 的振子的平均能量为

$$\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

由此可得到单位时间、单位表面上辐射的能量

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

用(1.1.1)式计算 E_ν 值, 与实验观察到的黑体辐射非常吻合. 式中 k 是 Boltzmann 常数; T 是热力学温度; c 是光速; h 称为 Planck 常数. 将此式和观察到的曲线拟合, 得到 h 的数值, 目前测得 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

由此可见, 黑体辐射频率为 ν 的能量, 其数值是不连续的, 只能为 $h\nu$ 的整数倍, 称为能量量子化. 这一概念是和经典物理学不相容的, 因为, 经典物理学认为谐振子的能量由振幅决定, 而振幅是可连续变化的, 并不受限制, 因此能量可连续地取任意数值, 而不受量子化的限制.

Planck 能量量子化假设的提出, 标志着量子理论的诞生. Planck 是在黑体辐射这个特殊场合中引进了能量量子化概念的, 此后, 在 1900~1926 年间, 人们逐渐地把能量量子化的概念推广到所有微观体系.

1.1.2 光电效应和光子学说

首先认识到 Planck 能量量子化重要性的是 Einstein(爱因斯坦), 他将能量量子化的概念应用于电磁辐射, 并用以解释光电效应.

光电效应是光照在金属表面上, 使金属发射出电子的现象. 金属中的电子从照射光获得足够的能量而逸出金属, 称为光电子. 1900 年前后, 许多实验工作已经证实:

- 只有当照射光的频率超过某个最小频率 ν_0 (称阈频率) 时, 金属才能发射光电子, 不同金属的 ν_0 值不同, 大多数金属的 ν_0 值位于紫外区.
- 随着照射光强的增加, 发射的光电子数也增加, 但不影响光电子的动能.
- 增加照射光的频率, 光电子的动能也随之增加.

根据光波的经典图像, 波的能量与它的强度成正比, 而与频率无关. 因此只要有足够的强度, 任何频率的光都能产生光电效应, 而电子的动能将随光强的增加而增加, 与光的频率无关, 这些经典物理学的推测与实验事实不符.

1905 年, Einstein 提出光子学说, 圆满地解释了光电效应. 光子学说的内容如下:

(1) 光是一束光子流, 每一种频率的光的能量都有一个最小单位, 称为光子, 光子的能量与光子的频率成正比, 即

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

式中 h 为 Planck 常数, ν 为光子的频率.

(2) 光子不但有能量, 还有质量 (m), 但光子的静止质量为零. 按相对论的质能联系定律, $\epsilon = mc^2$, 光子的质量为

$$m = h\nu/c^2 \quad (1.1.3)$$

所以不同频率的光子有不同的质量.

(3) 光子具有一定的动量(p)

$$p = mc = h\nu/c = h/\lambda \quad (1.1.4)$$

光子有动量在光压实验中得到了证实.

(4) 光的强度取决于单位体积内光子的数目,即光子密度.

将频率为 ν 的光照射到金属上,当金属中的一个电子受到一个光子撞击时,产生光电效应,光子消失,并把它能量 $h\nu$ 转移给电子.电子吸收的能量,一部分用于克服金属对它的束缚力,其余部分则表现为光电子的动能.

$$h\nu = W + E_k = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.1.5)$$

式中 W 是电子逸出金属所需要的最低能量,称为脱出功,它等于 $h\nu_0$; E_k 是光电子的动能,它等于 $mv^2/2$. (1.1.5)式能解释全部实验观测结果:当 $h\nu < W$ 时,光子没有足够的能量使电子逸出金属,不发生光电效应;当 $h\nu = W$ 时,光子的频率是产生光电效应的临阈频率(ν_0);当 $h\nu > W$ 时,从金属中发射的电子具有一定的动能,它随 ν 的增加而增加,与光强无关.但增加光的强度可增加光束中单位体积内的光子数,因而增加发射电子的速率.在后面3.6节中讨论的光电子能谱,就是利用光电效应以测定分子轨道能级的高低.

由上述可见,只有把光看成是由光子组成的光束才能理解光电效应,而只有把光看成波才能解释衍射和干涉现象.光表现出波粒二象性.即在一些场合光的行为像粒子,在另一些场合光的行为像波.粒子在空间定域,而波却不能定域.光子模型得到的光能是量子化的,波动模型却是连续的,而不是量子化的.因此粒和波两者从表面上看是互相矛盾、互不相容的.在(1.1.2)和(1.1.4)式中, ϵ 和 p 是粒的概念, ν 和 λ 是波的概念,彼此通过Planck常数 h 联系在一起.粗略地看,这两个方程本身是矛盾的,但实际上这两个方程把光具有波粒二象性的运动特征统一起来了.

关于光的本质,历史上曾有以Newton为代表的微粒说(1680年)和以Huygens(惠更斯)为代表的波动说(1690年)之争论.争论结果波动说获胜,到19世纪Maxwell发展了波动说,建立了电磁波理论.Einstein光子学说又提出微粒说,但他的微粒说和Newton的微粒说本质上是不同的.光子学说和光的波动说并不矛盾.

1907年,Einstein把能量量子化的概念用于固体中原子的振动,证明当温度趋于0K时,固体热容也趋于零.这个结论与实验结果一致,却和经典的能量均分定理不同.

1.1.3 实物微粒的波粒二象性

波粒二象性是微观粒子的基本特性,这里所指的微观粒子既包括静止质量为零的光子,也包括静止质量不为零的实物微粒,如电子、质子、原子和分子等.

1924年de Broglie(德布罗意)受到光的波粒二象性理论的启发,提出实物微粒也有波性的假设.他认为,在光学上,比起波动的研究方法,是过于忽略了粒子的研究方法;在实物微粒上,是否发生了相反的错误?是不是过多地考虑了粒子的图像,而过于忽略了波的图像?他提出实物微粒也有波性,以后称这种波为德布罗意波.

de Broglie认为联系光的波性和粒性的关系式也适用于实物微粒,即

$$E = h\nu \quad (1.1.6)$$