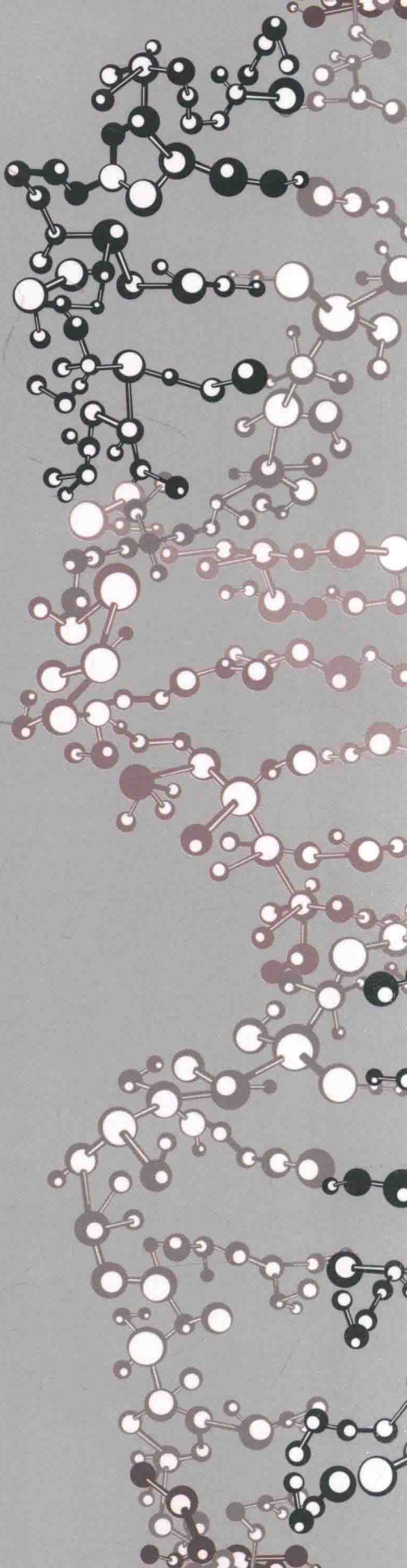
 iCourse · 教材

结构化学

南开大学 孙宏伟 编著

高等教育出版社

A large, stylized molecular structure graphic on the right side of the cover, composed of black, white, and grey spheres connected by lines, representing a complex chemical structure.



iCourse · 教材

结构化学

南开大学 孙宏伟 编著

高等教育出版社·北京



内容提要

本书为国家级精品资源共享课“结构化学”的配套教材。全书强调结构化学的基本知识,并始终贯穿“结构决定性质,性质反映结构”这一基本原理。全书内容按电子结构和空间结构分为两大部分,共九章。

读者可通过扫描书中二维码观看有关知识点的视频讲解。

本书可作为综合性大学、师范院校化学类专业,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

结构化学/孙宏伟编著. —北京:高等教育出版社,2016.11

iCourse·教材

ISBN 978-7-04-046616-4

I. ①结… II. ①孙… III. ①结构化学—高等学校—教材 IV. ①O641

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 252350 号

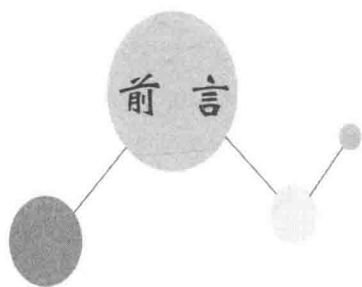
策划编辑 曹 瑛 责任编辑 曹 瑛 封面设计 李小璐 版式设计 马 云
插图绘制 杜晓丹 责任校对 高 歌 责任印制 朱学忠

出版发行	高等教育出版社	网 址	http://www.hep.edu.cn
社 址	北京市西城区德外大街 4 号		http://www.hep.com.cn
邮政编码	100120	网上订购	http://www.hepmall.com.cn
印 刷	高教社(天津)印务有限公司		http://www.hepmall.com
开 本	787mm×1092mm 1/16		http://www.hepmall.cn
印 张	22.25	版 次	2016 年 11 月第 1 版
字 数	450 千字	印 次	2016 年 11 月第 1 次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	32.50 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 46616-00



结构化学是化学类专业本科生重要的基础理论课,在化学课程体系中占有重要的地位。通过结构化学课程的学习,学生不仅可以掌握结构化学的基本知识,而且能够进一步理解“结构决定性质,性质反映结构”这一基本原理,从而能够从更高水平上理解各种化学现象。

结构化学是现代物理化学学科的重要分支,是在原子、分子水平上讨论物质的性质与电子结构和空间结构之间的关系。在电子结构上,根据量子力学研究原子和分子中电子的运动状态及化学键的本质。在空间结构上,通过数学中的群论等工具,研究分子对称性,探讨分子空间结构与性质的关系;基于X射线衍射等技术,对晶体的微观结构进行研究,阐明晶体性质与其内部周期性结构的联系。

本书内容按电子结构和空间结构分为两大部分。第一部分为电子结构,分为五章。第一章量子力学基础是结构化学的理论基础,重点讲授微观粒子的运动特征(量子论的引入)、量子力学基本假设(量子力学的理论体系)和量子力学的一般应用;第二章原子结构介绍原子的电子结构和性质,主要包括单电子原子的结构(Schrödinger方程精确解)、多电子原子结构(近似解)和原子光谱(多电子原子状态);第三章共价键理论基础重点介绍研究分子体系的量子化学方法——分子轨道理论;第四章共轭体系和Hückel分子轨道理论既是加深对分子轨道理论的理解,同时也是量子化学计算的入门;第五章计算化学基础为扩展内容,通过学习可以了解现代计算化学的理论和应用。第二部分为空间结构部分,包括分子和晶体的空间结构。第六章分子对称性介绍分子对称性和群论基础;第七章晶体结构介绍晶体学的理论基础和研究晶体的模型方法;第八章金属晶体与离子晶体讲授典型的晶体结构(结晶化学);第九章介绍晶体和分子结构的测定原理和方法。

本书章节的编排顺序,主要考虑了教学的需求。空间结构部分包含了5个模型实习(10课时),分别为分子对称性、点阵理论、晶体的宏观对称性、密置层和金属密堆积,以及离子晶体。为课程安排方便,本书将分子对称性部分放在了Hückel分子轨道理论和计算化学后面,以便保证空间结构模型实习的连

续性。

本书的内容和教学思想传承自南开大学化学学院的朱剑寒、赖城明、袁满雪等几代教师,作者只是尽自己的努力将这些思想方法进行整理和汇集。书后习题为原结构化学教研室老师收集编写而成,本书仅进行了章节调整。

作者从 2000 年讲授结构化学开始,一直得到导师赖城明教授的关心和悉心指导,许多教学难题都是在他的帮助下得以解决的,本书的完成也同样得益于此。袁满雪教授和结构化学教学组的其他几位老师在教学和本书的编写过程中给予了作者大量的帮助。

北京大学段连运教授和兰州大学李炳瑞教授认真细致地审阅了全部书稿,提出了许多宝贵的意见。在多年的教学交流中,作者从两位老师处学习了许多结构化学知识和教学经验,受益颇深。责任编辑曹瑛为本书的出版做了大量细致的编辑工作,在此一并表示感谢。

由于作者水平有限,书中一定存在不少的错误,请广大读者批评指正。

孙宏伟

二〇一六年九月于南开园

目 录

第一章 量子力学基础	1
1.1 旧量子论	1
1.1.1 经典物理学遇到的问题	1
1.1.2 黑体辐射和能量量子化	2
1.1.3 光电效应与 Einstein 的光子学说	4
1.1.4 氢光谱和 Bohr 理论	5
1.2 实物粒子的波粒二象性	6
1.2.1 光的波粒二象性(对光子的认识过程)	6
1.2.2 实物粒子的波粒二象性	7
1.2.3 不确定原理	9
1.3 实物粒子的运动规律——波函数与 Schrödinger 方程	10
1.3.1 量子力学公设 I: 状态函数和概率	11
1.3.2 量子力学公设 II: Schrödinger 方程	12
1.4 势箱中运动的粒子	13
1.4.1 一维势箱中运动的粒子	13
1.4.2 二维势箱中的粒子	17
1.4.3 三维势箱中的粒子	18
1.4.4 势箱模型在化学中的应用	19
1.5 量子力学算符及所对应的力学量	23
1.5.1 算符的基本知识	24
1.5.2 量子力学公设 III: 量子力学算符及对应的力学量	26
1.5.3 量子力学公设 IV: 力学量算符的本征值和本征函数	27
1.5.4 态叠加原理与力学量的平均值	29
1.6 一些简单体系的量子力学	31
1.6.1 线性谐振子	31
1.6.2 在半径为 r 的圆环上运动的粒子	33

1.6.3 两粒子刚性转子	34
习题	35
第二章 原子结构	39
2.1 单电子原子体系的 Schrödinger 方程及其解	39
2.1.1 单电子原子体系的 Schrödinger 方程	39
2.1.2 单电子原子体系的 Schrödinger 方程的变数分离	40
2.1.3 $\Phi(\phi)$ 方程的解	41
2.1.4 $\Theta(\theta)$ 方程的解	42
2.1.5 $R(r)$ 方程的解	43
2.1.6 单电子原子体系 Schrödinger 方程解的综合	44
2.2 量子数的物理意义	45
2.2.1 主量子数 n 与能量 E	45
2.2.2 角量子数 l 及角动量 M	47
2.2.3 磁量子数 m 和角动量在磁场方向上的分量 M_z	48
2.2.4 ψ_{nlm} 是 \hat{H} 、 \hat{M}^2 和 \hat{M}_z 共同的本征函数	49
2.3 波函数和电子云的图形	49
2.3.1 径向部分图形	50
2.3.2 角度部分图形	53
2.3.3 空间分布图	55
2.4 多电子原子结构	60
2.4.1 零级近似	61
2.4.2 中心力场近似	61
2.4.3 自洽场方法	63
2.5 电子自旋与 Pauli 原理	65
2.5.1 电子自旋	65
2.5.2 电子自旋的基本假设	66
2.5.3 量子力学公设 V: Pauli 原理	67
2.6 多电子原子状态	69
2.6.1 多电子原子的角动量耦合	69
2.6.2 多电子原子的角动量和量子数	70
2.6.3 多电子原子电子状态的描述	74
2.7 原子光谱项	76
2.7.1 原子光谱项和光谱支项	76
2.7.2 原子光谱项的推求	76
2.7.3 原子光谱项和对应的能级	81
2.7.4 原子光谱	83
习题	84

第三章 共价键理论基础	89
3.1 Born - Oppenheimer 近似	90
3.2 氢分子离子结构	91
3.2.1 原子单位制和定核近似下 H_2^+ 的 Schrödinger 方程	91
3.2.2 H_2^+ 体系 Schrödinger 方程的精确解	92
3.2.3 变分原理和线性变分法	93
3.2.4 变分法解 H_2^+ 的结构	95
3.2.5 H_2^+ 体系 Schrödinger 方程解的讨论	96
3.3 分子轨道理论	102
3.3.1 分子轨道理论的基本要点	102
3.3.2 有效形成分子轨道的条件——成键三原则	103
3.3.3 分子轨道的类型和符号及能级	105
3.4 双原子分子结构	107
3.4.1 同核双原子分子	107
3.4.2 异核双原子分子的结构	111
3.5 多原子分子结构	113
3.5.1 离域分子轨道	113
3.5.2 定域分子轨道	115
3.6 价键理论	116
3.6.1 价键法解 H_2 的结构	116
3.6.2 价键法	118
3.6.3 杂化轨道理论	119
习题	124
第四章 共轭体系和 Hückel 分子轨道理论	127
4.1 共轭体系和共轭效应	127
4.1.1 共轭体系	127
4.1.2 共轭效应	129
4.2 Hückel 分子轨道理论	130
4.2.1 HMO 方法的基本内容	130
4.2.2 应用 HMO 方法处理丁二烯	131
4.2.3 共轭烯烃久期行列式的规律	135
4.2.4 直链多烯烃的 HMO 方法处理	136
4.2.5 利用对称性简化苯的 HMO 方法处理	137
4.2.6 单环共轭体系的 HMO 方法处理	139
4.3 电荷密度、键级、自由价和分子图	141
4.3.1 电荷密度	141

4.3.2 键级	143
4.3.3 自由价	144
4.3.4 分子图及应用	145
4.4 分子轨道对称性守恒原理	147
4.4.1 前线轨道理论	147
4.4.2 分子轨道对称性守恒原理	152
习题	154
第五章 计算化学基础	156
5.1 计算化学的一些基本概念	156
5.1.1 计算化学	156
5.1.2 分子的构建	158
5.1.3 势能面及优化	160
5.1.4 构象搜索	164
5.2 计算量子力学简介	165
5.2.1 分子体系 Hartree - Fock 自洽场(SCF)方法	165
5.2.2 基组	167
5.2.3 电子相关	170
5.2.4 密度泛函方法	171
5.2.5 半经验方法	171
5.3 量子力学计算	172
5.3.1 单点能计算	172
5.3.2 构型优化及过渡态搜寻	174
5.3.3 频率分析	174
5.3.4 计算举例	175
5.4 经验力场模型——分子力学	179
5.4.1 势函数形式	179
5.4.2 力场	182
5.4.3 分子力学应用	184
5.5 分子动力学模拟与 Monte Carlo 模拟	186
5.5.1 分子动力学模拟	186
5.5.2 基于分子动力学的构象搜索	188
5.5.3 溶液的模拟	188
5.5.4 Monte Carlo 模拟	189
5.6 计算机辅助药物设计	190
5.6.1 定量构效关系方法	190
5.6.2 药效团模型	191
5.6.3 分子对接	192
5.6.4 全新药物设计	193

习题	193
第六章 分子对称性	195
6.1 对称操作和对称元素	195
6.1.1 对称操作	195
6.1.2 旋转轴与旋转操作	196
6.1.3 镜面与反映操作	197
6.1.4 对称中心与反演操作	198
6.1.5 映轴与旋转反映操作	198
6.2 群的基础知识	199
6.2.1 群的定义	199
6.2.2 群的乘法表	200
6.2.3 对称元素的组合规律	201
6.2.4 如何找出分子中全部独立的对称元素	202
6.2.5 子群、共轭类和群的同构	202
6.3 分子点群	203
6.3.1 点群	203
6.3.2 C_n 群	204
6.3.3 C_{nv} 群	205
6.3.4 C_{nh} 群	207
6.3.5 D_n 群	208
6.3.6 D_{nh} 群	208
6.3.7 D_{nd} 群	210
6.3.8 S_4 群和 C_{3i} 群	212
6.3.9 T_d 、 T 和 T_h 群	212
6.3.10 O_h 和 O 群	215
6.3.11 I_h 和 I 群	216
6.3.12 C_i 群	216
6.3.13 C_s 群	216
6.3.14 C_1 群	217
6.3.15 分子点群的确定	217
6.4 分子对称性和分子的物理性质	220
6.4.1 分子对称性和偶极矩	220
6.4.2 分子对称性与旋光性	221
6.5 群表示理论及应用	221
6.5.1 对称操作的矩阵表示	221
6.5.2 群的不可约表示和特征标表	223

6.5.3 群论在量子化学中的应用	225
习题	228
第七章 晶体结构	230
7.1 晶体学基础	230
7.1.1 晶体的特征	231
7.1.2 点阵	232
7.1.3 晶体具有点阵结构	236
7.1.4 晶胞	239
7.1.5 晶面和晶面指标	241
7.2 晶体的宏观对称性及 32 点群	243
7.2.1 晶体的宏观对称元素及对称操作	243
7.2.2 晶体的七个晶系及特征对称元素	245
7.2.3 晶体的宏观对称类型(32 点群)的判断	246
7.2.4 晶体 32 点群的国际记号	246
7.3 晶体的微观对称性及 230 个空间群简介	251
7.3.1 微观对称元素及相应的对称操作	251
7.3.2 晶体的微观对称类型和 230 个空间群	252
习题	255
第八章 金属晶体与离子晶体	259
8.1 金属键的自由电子模型	259
8.2 密置层和最密堆积	260
8.3 六方最密堆积(A3)和立方最密堆积(A1)	261
8.4 体心立方堆积(A2)和金刚石型堆积(A4)	264
8.5 金属单质晶体结构及金属原子半径	266
8.6 合金的结构及性能	267
8.6.1 金属固溶体	267
8.6.2 金属化合物	268
8.7 离子键和点阵能	269
8.8 离子晶体的若干典型结构形式	271
8.9 离子半径	277
8.10 二元离子晶体的结晶化学规律	279
8.11 确定复杂离子晶体结构的 Pauling 规则	283
8.12 其他键型的晶体结构	285
8.12.1 共价晶体	285
8.12.2 混合型晶体	286
8.12.3 分子晶体	287

习题	289
第九章 分子、晶体结构测定方法基本原理	292
9.1 X 射线晶体结构分析原理	292
9.1.1 晶体的 X 射线衍射效应	293
9.1.2 衍射方向和晶胞参数	295
9.1.3 衍射强度与晶胞中原子的分布	299
9.1.4 X 射线粉末法	302
9.1.5 单晶衍射法——四圆衍射仪	306
9.2 分子光谱	307
9.2.1 双原子分子转动光谱	308
9.2.2 双原子分子振动光谱	309
9.2.3 双原子分子的振转光谱	310
9.2.4 多原子分子的振动光谱	311
9.2.5 双原子分子的电子光谱	313
9.2.6 多原子分子的电子光谱	314
9.2.7 光电子能谱	314
9.3 核磁共振谱	316
9.3.1 核的自旋和核磁矩	317
9.3.2 核磁共振谱	318
9.3.3 化学位移	319
9.3.4 核间自旋——自旋耦合	320
习题	321
参考书目	326
附录	328
附录 I 常用物理常数	328
附录 II 习题答案(选)	329
附录 III 模型实习	337

1.1 旧量子论



旧量子论

1.1.1 经典物理学遇到的问题

19 世纪末,经典物理学历经 200 多年的发展,已经取得了辉煌的成就。在当时看来,物理学已经发展到了相当完善的地步,一般物理现象都可以从已建立起来的“完美”的理论得以说明,例如机械运动遵循 Newton 力学定律,电磁现象和光的波动归结到 Maxwell 电磁理论,热现象则有完整的热力学方程及 Boltzmann 和 Gibbs 等建立起来的统计物理学。面对此境,当时绝大多数物理学家深信物理学的基本规律已完全被揭示,剩下的只是这些理论的具体应用问题,用 Michelson 的话说,“绝大多数重要的基本原理已经牢固地确立起来了,下一步的发展看来主要在于把这些原理认真地应用到我们所注意的种种现象中去”。

1900 年 4 月 27 日, Kelvin 勋爵(W Thomson)在英国皇家学会发表的《新年献词》中,宣告物理学的大厦已经建成,以后只需对这座大厦作点小小的修补工作就行了;同时,他也承认,“动力学理论断言热和光都是运动的方式,可是现在,这种理论的优美性和明晰性被两朵乌云遮蔽得黯然失色了”。Kelvin 勋爵提到的两朵乌云,一朵与 Michelson-Morley 实验有关。另一朵则与黑体辐射有关。对第一朵乌云他有点忧心忡忡,“恐怕我们还必须把第一朵乌云看做是很浓密的”。而对第二朵乌云他则十分放心,“人们在 20 世纪初就可以使其消失”。但他没料到的是,这两朵乌云不仅没有消失,反而引起了一场深刻的物理学革命。这两朵乌云直接导致了相对论力学和量子力学的诞生,而这两个理论正是构成现代物理学的两大支柱。

经典物理学建立在日常经验的基础上,其研究对象的质量要远大于原子和

分子的质量,而其运动速度要远小于光速。在这样的条件下,经典物理学的一些基本观点,如质量不随速度改变、物体能量是连续变化的、物体有确定的运动轨道,以及光现象是一种波动等都是普遍适用的,这些研究对象的运动规律可以通过 Newton 力学定律、Maxwell 电磁理论、热力学方程和统计物理学完美地解释。但当研究领域向高速领域推广、研究对象的运动速度接近光速时,其质量就不再是恒定的,经典物理学不再适用,而应采用 Einstein 的相对论力学,物体的质量 m 与它的运动速度 v 存在着下列关系:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-(v/c)^2}} \quad (1.1.1)$$

当研究领域向微观领域推广时,即研究对象的质量接近于分子、原子和电子质量时,经典物理学的后三个观点就都不适用了。

1.1.2 黑体辐射和能量量子化

热的物体可以辐射电磁波,这一现象是大家十分熟悉的。例如,当一个铁块被加热时,它先发出红色的光,随着温度上升,就逐渐变为橙黄色,最后变为波长较短的蓝色光。19 世纪末,由于炼钢、照明等生产的需要,热辐射研究是一个十分重要的课题。1859 年,德国物理学家 Kirchhoff 定义了一种理想的模型——绝对黑体(简称黑体)。所谓黑体,就是指在任何温度下能够完全吸收外来的辐射而不进行反射和透射的理想物体。Kirchhoff 证明当黑体与热辐射达到平衡时,辐射能量密度随频率变化曲线的形状和位置只与黑体的绝对温度有关,而与空腔的形状及组成物质无关。这样,热辐射的研究就可以简化为黑体辐射的研究。1893 年,Wien 发现黑体辐射的位移律,黑体辐射能量密度按波长的分布曲线有一个峰值,当温度升高时,与峰值对应的波长向短波方向移动(见图 1.1)。

$$\lambda_{\max} T = 2.898 \times 10^{-3} \text{ km} \quad (1.1.2)$$

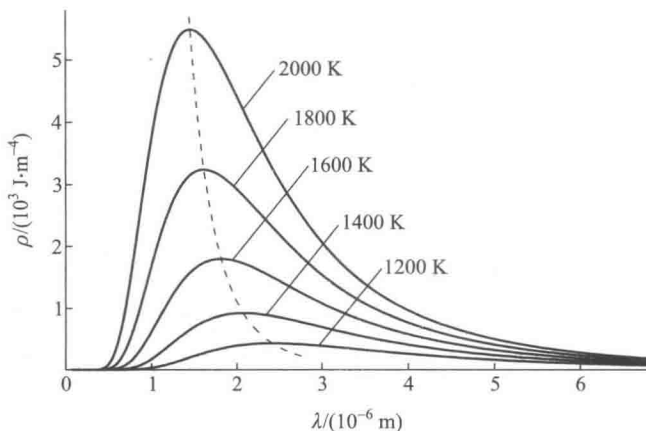


图 1.1 黑体在不同温度下,不同波长时辐射能量密度曲线

1896年, Wien 假设黑体辐射是由一些服从 Maxwell 速率分布的分子发射出来的, 得到了辐射能量密度与波长的关系式:

$$dE = \rho d\lambda \quad \rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} e^{-hc/\lambda kT} \quad (1.1.3)$$

公式(1.1.3)在波长较短时与实验符合得很好, 但在长波区域明显存在偏差, 因为实验表明在长波范围内能量密度应和绝对温度成正比。Wien 于 1911 年获得 Nobel 物理学奖。Rayleigh 和 Jeans 从经典电动力学出发也得到一个黑体辐射公式, 称为 Rayleigh-Jeans 公式:

$$\rho = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} \quad (1.1.4)$$

公式(1.1.4)在波长较长时与实验测得的曲线比较吻合, 但在波长较短时则完全不适用。更为严重的是, 当波长趋近零时, 能量密度 ρ 趋向于无穷大, 在任何封闭的容器内, 都有无限大的能量(在所有波长范围内对能量密度的积分是发散的)。这与实验明显不符, 这就是有名的“紫外灾难(ultra-violet catastrophe)”。由经典物理学基本原理出发, 经过严密的逻辑演绎, 却得到了近似荒谬的结论, 显然, 在黑体辐射问题上, 经典物理学是不适用的。

1900年10月, Planck 提出一个新的黑体辐射公式, 从该公式出发, 在长波一端可得到 Rayleigh-Jeans 公式(1.1.4), 在短波端得到 Wien 公式(1.1.3), 其在全部波段与实验数据均吻合(见图 1.2):

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right) \quad (1.1.5)$$

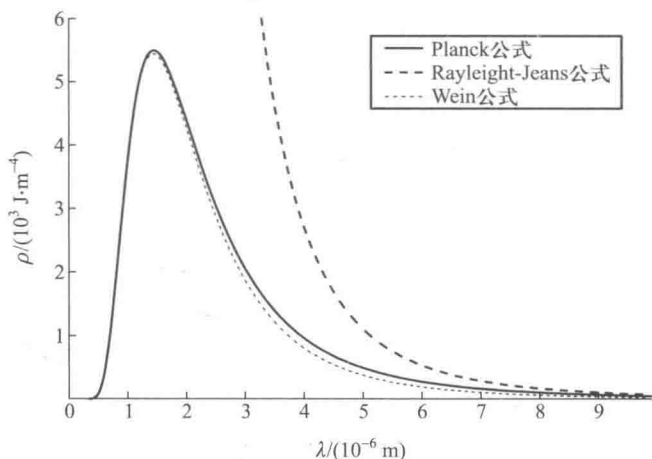


图 1.2 Wien 公式、Rayleigh-Jeans 公式与 Planck 公式比较

1900年12月14日, Planck 在柏林德国物理学会会议上, 提出以下假设:

- ① 黑体由不同频率的谐振子组成;
- ② 每个特定频率谐振子的能量 E 总是某个最小能量单位 ε_0 的整数倍 $E = n\varepsilon_0$, 这个基本单位叫量子;

③ 每个量子的能量与谐振子的振动频率的关系为 $\varepsilon_0 = h\nu_0$ 。

基于上述假设,就可以推导出 Planck 黑体辐射公式,而常数 h 被称为 Planck 常量($h = 6.626\ 069\ 57 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)。

能量量子化是对经典物理学的一次革命,在当时,大多数物理学家都不愿接受这一概念,其中也包括 Planck 本人。在能量量子化假设提出之后的十余年里,Planck 本人一直试图利用经典的连续概念来解释辐射能量的不连续性,但最终失败了。1918 年,Planck 因首次提出能量量子化概念而获得 Nobel 物理学奖。

1.1.3 光电效应与 Einstein 的光子学说

1887 年,Hertz 发现当波长较短的光照射到金属表面上时,会发射出电子,这就是光电效应。在对光电效应的研究中,有三个实验结果是经典物理学无法解释的:① 光电效应发射出电子的动能与光强度无关;② 只有当光的频率超过阈值时,电子才会发射,并且即使光线很弱,仍然会立刻发射电子;③ 当入射光的频率超过阈值时,发射电子的动能与光的频率呈线性关系(见图 1.3),与光的强度无关,光的强度只影响光电子的数量。按照经典物理学中光的电磁理论,光的能量吸收和放出是连续的,光的能量与强度成正比,与频率无关。

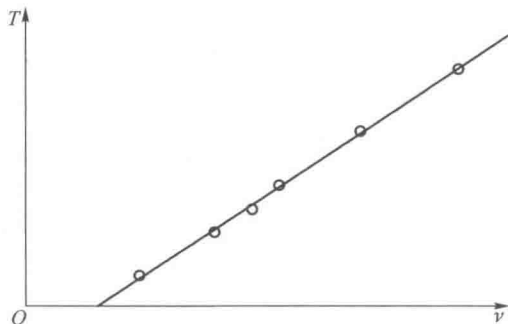


图 1.3 光电子的动能与入射光频率的关系

1905 年,Einstein 应用 Planck 的量子论来解释光电效应,他认为:光的最小能量单位叫光量子(光子),其能量为 Planck 常量 h 与频率 ν 的乘积 $h\nu$ 。根据 Einstein 的观点,当光照射到金属表面时,金属吸收了能量为 $h\nu$ 的光子,该能量的一部分用来克服将电子从金属表面移走时所需要的最低能量(功函数 Φ),剩余的部分就是电子的动能,其关系可写为

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \Phi \quad (1.1.6)$$

1916 年,Millikan 从实验上证实了 Einstein 的解释,所测得的 Planck 常量 h 与黑体辐射结果相同。两个毫不相关的物理实验中得到了相同的 Planck 常量 h ,这个结果本身就证明了 Planck 常量 h 的客观性。Einstein 于 1921 年因成功地解释了光电效应获得 Nobel 物理学奖,Millikan 在 1923 年获得了 Nobel 物理

学奖。

1.1.4 氢光谱和 Bohr 理论

在氢气中放电时, H_2 分子被解离成处于能量激发态的氢原子, 会产生一系列分立的光谱线, 这就是氢原子光谱。Balmer 于 1885 年准确地给出氢光谱(见图 1.4)可见区谱线频率所符合的公式, 称为 Balmer 线系:

$$\tilde{\nu} = \tilde{R} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, \dots \quad (1.1.7)$$

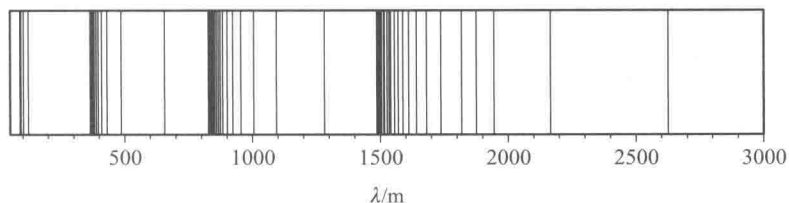


图 1.4 氢光谱

瑞典光谱学家 Rydberg 于 1889 年提出了一个普遍的方程——Rydberg 方程, 氢的所有谱线均可用这个方程表示:

$$\tilde{\nu} = \tilde{R} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.1.8)$$

式中, $n_1 = 1, 2, 3, \dots$, 对于每一个 n_1 有 $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, n_1 + 3, \dots$, $\tilde{\nu}$ 为谱线波数, \tilde{R} 为 Rydberg 常量, $\tilde{R} = 109\,677.58 \text{ cm}^{-1}$ 。

1908 年, 在近红外区发现了 Paschen 线系 ($n_1 = 3$); 1914 年, 在紫外区发现了 Lyman 线系 ($n_1 = 1$); 1922 年, 在红外区发现 Brackett 线系 ($n_1 = 4$); 1924 年, 在远红外区发现 Pfund 线系 ($n_1 = 5$), 这些线系均符合 Rydberg 方程。

为解释氢光谱, Bohr 在 1913 年基于 Rutherford 提出的原子模型, 综合了 Planck 和 Einstein 的量子论, 提出了关于氢原子结构的模型:

(1) **经典轨道加定态条件** 氢原子中的电子绕原子核作圆周轨道运动, 在一定轨道运动的电子具有一定的能量, 电子若不发生跃迁, 总是处于定态, 处于定态时的原子不产生辐射, 根据原子核对电子的静电引力与电子在轨道上运动的离心效应的平衡, 可以求出允许的定态;

(2) **频率条件** 电子从一个定态 (E_1) 跃迁到另一个定态 (E_2) 要吸收或发射频率为 ν 的辐射, 其频率条件由 $h\nu = |E_2 - E_1|$ 决定;

(3) **角动量子化** 对于原子各种可能存在的定态有一个限制, 即电子轨道运动的角动量大小必须等于 \hbar (即 $h/2\pi$) 的整数倍:

$$|M| = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad (1.1.9)$$

根据以上假定, Bohr 计算得到电子绕核运动的半径: