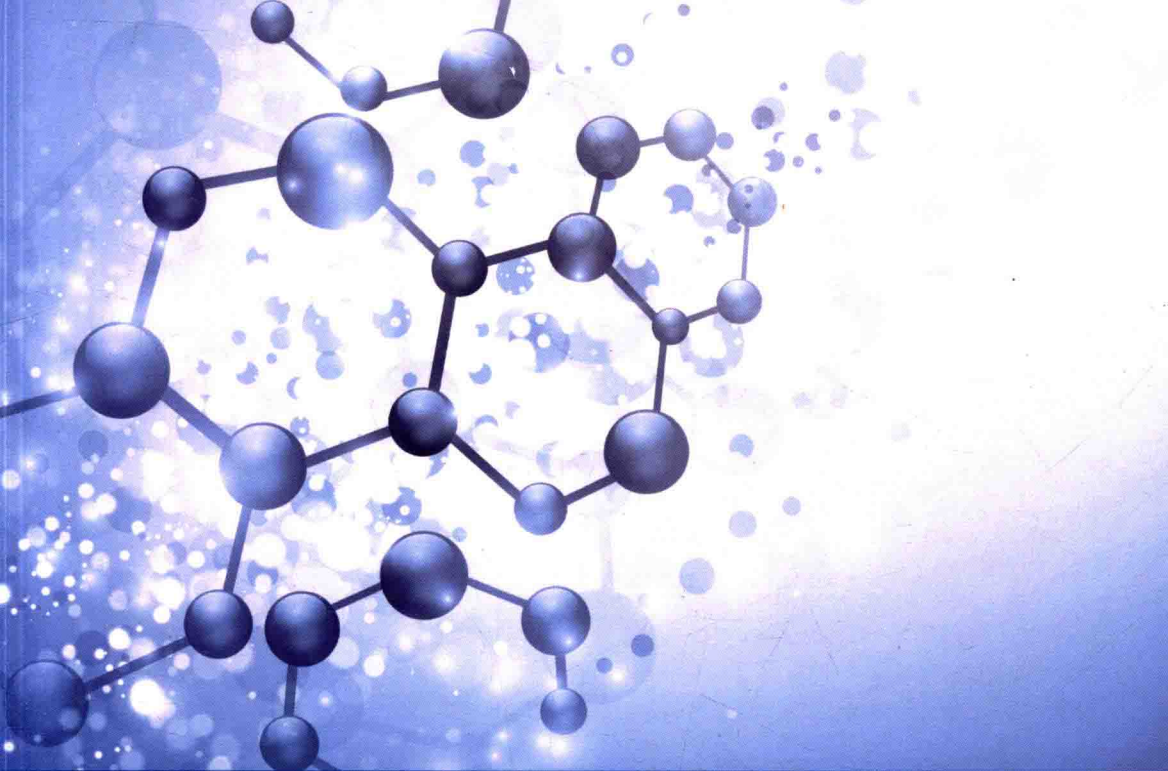




原子分子 光谱导论

李瑞 祖宁宁 郝斌政 滕永富 © 编著

原子分子光谱导论

李 瑞 祖宁宁 郝斌政 滕永富 编著



机械工业出版社

本书系高等院校物理类与光电子技术类统编教材,系统地阐述了原子光谱、塞曼效应与斯塔克效应以及分子光谱的基本规律和基础理论。重点突出,利于理解和掌握。为正确理解和应用光谱学的基本规律、概念和知识,学习者需要具备量子力学的相关知识。

本书可作为本科生原子和分子光谱学课程教材,也可作为有关专业教师的教学参考书,并可供从事光电子技术的工程技术人员和科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

原子分子光谱导论/李瑞等编著. —北京:机械工业出版社, 2018. 12
ISBN 978-7-111-61961-1

I. ①原… II. ①李… III. ①原子光谱学-教材 IV. ①O562.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第025306号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:张超 责任编辑:张超 张金奎

责任校对:刘志文 封面设计:张静

责任印制:常天培

北京虎彩文化传播有限公司印刷

2018年12月第1版第1次印刷

169mm×239mm·12.5印张·244千字

标准书号:ISBN 978-7-111-61961-1

定价:39.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线:010-88379833

机工官网:www.cmpbook.com

读者购书热线:010-88379649

机工官博:weibo.com/cmp1952

教育服务网:www.cmpedu.com

封面防伪标均为盗版

金书网:www.golden-book.com

前言

原子分子光谱导论课程是物理专业和光电信息科学与工程专业的一门专业基础课，它既可以作为普通物理的最后一门基础课，也可以作为近代物理课程的开始。作为普通物理课程和近代物理课程的衔接，学生往往觉得这门课程很多物理图像较为抽象，尤其是与量子力学相关的部分内容。

原子分子结构和光谱技术的发展极大地推动了科学技术和国民经济的发展。许多学科（例如光学、凝聚态物理和材料科学等）的研究对象已经深入到了原子分子这一层次。国民生产的很多部门，例如医学、安检和冶金等，也越来越多地用到了原子分子结构和光谱的探测手段。近些年，随着各学科的交叉融合和渗透，很多理工科学生研究的问题涉及原子和分子等微观尺度，因此有必要在大学的高年级阶段学习原子分子结构和光谱。

本书侧重用通俗的语言介绍原子分子光谱导论课程中繁琐的数学推导和抽象的量子力学概念。同时还注重讲解原子分子结构和光谱发展演化的历史，使得读者能够清晰地掌握近代物理学中对原子分子结构和光谱的认知规律。通过对原子分子结构和光谱的认知过程的介绍，培养学生的创新思维和在研究工作中独立解决问题的能力。作为普通物理最后一门基础课程，本书在讲解相关内容的过程中，注重理论和实际相结合，通过相关的实验现象引出相应的物理规律，增强对物理规律的理解。本书在清晰地讲解了量子力学的基本理论后，从量子力学方法出发来研究原子和分子的电子结构，并借助原子分子的对称性讲解相关的能级跃迁的选择定则，分析原子和分子的光谱。

本书共分为七章。第1章主要介绍原子分子结构和光谱的发展历程。第2章主要介绍原子内部结构的认识过程、原子结构模型的建立和玻尔对原子结构的解释。第3章主要介绍学习原子和分子结构所用到的量子力学的基础理论，涉及量子力学的薛定谔方程、波函数和算符等。第4章采用量子力学手段阐述单电子原子的光谱规律，主要介绍氢原子能级的精确求解，能级之间跃迁的基本规律。第5章主要介绍多电子原子的结构和能级之间跃迁的选择定则，通过最简单的双电子原子氦原子的能级分布规律说明了多电子原子的电子之间的作用规律，讲述了最常见的两种耦合方式（LS 耦合和 JJ 耦合）所形成能级，以及多电子原子的能级之间的跃迁规律。第6章介绍了处于磁场中原子的能级变化情况，讲述了原子处于磁场中的正常和反常塞曼效应。第7章介绍了分子的

结构和分子光谱。主要讲述如何用量子力学方法得到分子的结构和光谱。

本书编写分工如下,李瑞编写第3章、第4章的4.1节和第5章,祖宁宁编写第7章,郝斌政编写第1章、第2章和第4章的4.2~4.6节,滕永富编写第6章。本书个别章节的内容较深,可以作为相关专业学生深入探讨和开阔眼界的参考,不同专业的教师在教学过程中可以根据学生的基础适当进行取舍。

由于编者水平有限,书中难免有不当之处,欢迎批评指正。

编 者

2018.06

目 录

前 言

第1章 绪论	1
第2章 玻尔模型下的原子光谱	3
2.1 原子的结构	3
2.1.1 物质的原子性	3
2.1.2 电子的发现	3
2.1.3 原子模型	4
2.2 玻尔理论	5
2.2.1 玻尔模型的物理基础	6
2.2.2 玻尔模型	9
2.2.3 玻尔理论下的氢光谱	14
2.2.4 玻尔理论下的类氢光谱	15
2.2.5 玻尔模型的推广	17
2.2.6 玻尔模型下的碱金属原子光谱	20
习题	23
第3章 量子力学基础	25
3.1 量子论的实验证据之一：黑体辐射	26
3.1.1 黑体辐射	26
3.1.2 黑体辐射的经典物理解释	27
3.1.3 黑体辐射实验的普朗克理论解释	28
3.2 量子论的实验证据之二：光电效应	29
3.2.1 光电效应的实验描述	29
3.2.2 经典物理对于光电效应的解释	29
3.2.3 爱因斯坦对光电效应的解释	29
3.3 量子论的实验证据之三：康普顿效应	32
3.4 实物粒子的波粒二象性	33
3.5 不确定关系	36
3.6 波函数及其统计诠释	37
3.6.1 经典物理对物体的“粒子性”和“波动性”的理解	37
3.6.2 量子力学对物体的“粒子性”和“波动性”的理解	38
3.6.3 波函数的统计解释	43
3.6.4 单个微观粒子波函数的基本性质（波函数的标准条件）	44

3.7 薛定谔方程	48
3.7.1 薛定谔方程的建立	48
3.7.2 定态薛定谔方程	50
3.7.3 定态 Schrödinger 方程的一些基本性质	51
3.8 一维定态问题的求解方法	54
3.8.1 一维定态薛定谔方程	54
3.8.2 一维束缚定态无简并定理	54
3.8.3 一维定态薛定谔方程在特定势场区域中的通解	55
3.9 定态薛定谔方程问题	56
3.9.1 一维无限深方势阱	56
3.9.2 一维有限深方势阱	61
3.9.3 δ 势阱中的粒子的本征问题	63
3.9.4 方势垒	65
3.9.5 方势阱的反射、透射与共振	74
3.9.6 δ 势垒的散射	76
3.9.7 一维简谐振子	81
3.10 平均值与算符	89
3.10.1 平均值的求法	89
3.10.2 算符的引入	90
3.10.3 量子力学力学量算符化的法则	93
3.11 表象	95
3.11.1 态空间和态矢量	95
3.11.2 态矢量的运算规律	95
3.11.3 态矢量间的内积运算	96
3.11.4 本征值谱连续的本征函数选为态空间的基底	96
3.11.5 坐标表象	97
习题	99
第4章 量子力学下的原子光谱	100
4.1 类氢离子的量子力学表述	100
4.1.1 类氢离子的薛定谔方程解	100
4.1.2 类氢离子量子数的物理意义	106
4.2 跃迁概率和选择定则	110
4.2.1 原子的跃迁	110
4.2.2 跃迁概率	112
4.2.3 选择定则	113
4.2.4 谱线的宽度	114
4.3 原子能级中的精细结构	117
4.3.1 原子中的轨道磁矩	117

4.3.2 电子的自旋	121
4.3.3 原子中的磁矩	123
4.4 原子能级的精细结构	126
4.4.1 氢原子的精细结构	127
4.4.2 碱金属谱线的结构	129
4.5 斯塔克效应和塞曼效应	132
4.6 氢光谱的新进展	134
习题	136
第5章 多电子原子	137
5.1 氢的光谱和能级	137
5.2 具有两个价电子的原子态	139
5.2.1 电子组态	139
5.2.2 LS 耦合	140
5.2.3 j 耦合	143
5.3 泡利原理与同科电子	147
5.4 选择定则	148
5.5 原子辐射跃迁应用的例子—氦氖激光器	150
5.6 周期表的物理解释	152
习题	158
第6章 磁场中的原子	159
6.1 原子的磁矩	159
6.2 外磁场对原子的作用	161
6.2.1 拉莫尔旋进	161
6.2.2 原子受磁场作用的附加能量	162
6.3 史特恩—盖拉赫实验	164
6.4 塞曼效应	166
6.4.1 塞曼效应的实验事实	166
6.4.2 塞曼效应的理论解释	168
6.5 物质的磁性	171
6.5.1 抗磁性、顺磁性和铁磁性	171
6.5.2 顺磁共振	173
习题	174
第7章 分子结构和分子光谱	175
7.1 分子的键联	175
7.2 分子光谱和分子能级	177
7.3 分子的电子态	178
7.3.1 分子中电子的轨道角动量	179

7.3.2 分子中的电子自旋	180
7.3.3 分子总角动量、多重态	180
7.3.4 双原子分子电子态跃迁的选择定则	181
7.4 双原子分子的振动光谱	181
7.5 双原子分子光谱的转动结构和分子常数的测定	184
7.5.1 双原子分子的转动能量和纯转动谱	184
7.5.2 振动-转动光谱(振-转光谱)	185
7.5.3 分子的电子-振转光谱	187
7.6 多原子分子简述	189
7.6.1 多原子分子的电子态	189
7.6.2 多原子分子的振动	189
7.6.3 多原子分子的转动	190
习题	190
参考文献	192

第 1 章 绪 论

物质结构的研究，是现阶段化学和材料科学的重点内容，前者主要侧重于物质分子的结合情况，而后者则主要研究物质组元在空间上的排列。不过，这些研究都需要深入了解物质的各种结合能。对于微观粒子而言，直接测量分子之间、原子之间甚至是原子内部结构的能量是不经济的或者不现实的，一种比较方便的做法是通过研究它们在各种条件下吸收或发射的光的波长、强度乃至于偏振情况来间接获得物质的结构特性，这就是近代光谱学的主要内容，它也因此成为原子和分子物理学的实验基础。

经典光谱学已经取得了巨大成就，而且还在随着新技术的诞生和应用而快速发展，然而因受测量仪器光谱分辨率的限制，其本身有很大的局限性。近代光谱学，如激光高分辨率光谱学和超快光谱学等，它们的特点是光谱分辨率和测量精度大大提高，对物质结构和物质余光的研究可以精细得多。另外，新的强光源如同步辐射光源，以及新的处理技术如傅里叶光谱技术以及新的由大规模计算机集群为主导的处理手段，都使得现阶段光谱学的应用范围得到扩大。

光谱学的发展最早可以追溯到 1666 年牛顿用三棱镜对太阳光的分解。在牛顿的分光实验中，第一次观察到了在白色的太阳光通过三棱镜后得到一套彩色的光带，他把这条彩色光带称为光谱。进一步，通过对其中一种色光再通过一个三棱镜，发现光不会变成新的彩带，证明了太阳光本来就是由各种颜色的光混合而成，而不是三棱镜使光产生了颜色，这可以说是最初的光谱学知识。后来，人们用各种方法来得到光谱，尤其是光栅的应用使得精确的分光成为可能。基尔霍夫和本生提出的太阳光谱中的暗线是太阳外表较低温度大气的吸收谱线。通过对这些谱线的分析，确认了太阳大气的多种元素，如钠、铁、镁等，以及发现新元素氦。这是光谱用于物质成分分析的开端。

技术的发展需要对物理规律有更深入的认识，为了寻找复杂光谱背后的规律以使得光谱的应用更加广泛，科学家把目光对准了最简单也是最轻的元素——氢的发射光谱。在光谱学史乃至近代物理学史上，氢原子光谱的实验和理论研究都具有特别重要的意义。对于氢原子光谱的研究，实验上很早就得到了一系列的光谱线，科学家对此进一步分析得到了一组简洁的经验公式，可以很好地匹配氢原子的各条谱线，就是著名的里德伯公式：

$$\frac{1}{\lambda} = \sigma = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

式中, n 、 m 是正整数; σ 为波数; R 为里德伯常数。

光谱学的新时代始于 1913 年, 玻尔把普朗克的量子论应用于氢原子问题, 提出了一些简单的假设, 完美地解释了氢原子和电离氢离子的线系, 并精确地计算出了里德伯常数, 赋予了里德伯公式右侧项确定的物理意义。此后索末菲对此做了进一步的推广, 可以解释诸如氢光谱线的相对论效应等一些新的实验现象。然而, 这些理论都不能解释光谱中的某些细节, 比如钠的双线结构, 这一切直到自旋和不相容原理的提出才得到了较好的解决, 然而在解释中也遇到了许多偏差和问题, 直到被新的量子理论代替时, 问题才得到澄清。

如今光谱学的应用领域非常广泛。原子光谱学在原子物理、天文、等离子体以及激光物理学中都有重要应用, 在计量学、化学、生物学、刑事侦查学、地质学等领域, 主要用于结构参数的测定、系统的诊断以及物质中元素的定性和定量分析。分子光谱学则主要用于研究分子结构, 从而了解各态物质的分子光学性质及分子中化学键的特征。另外, 光谱学作为一项应用技术科学, 与光谱仪器是一起发展的。近年来各种新的光源以及分光设备和处理手段的出现, 都促使光谱研究越来越深入。

第 2 章 玻尔模型下的原子光谱

2.1 原子的结构

2.1.1 物质的原子性

“原子”这个词最早来自于希腊文，意思是“不可分割的”，这个概念是由古希腊自然哲学家德谟克利特提出来的，并且认为它是物质的最小组成部分，不能进一步被分割。但是，差不多同时代的亚里士多德等人却反对这种物质的原子观念，认为物质是连续的，可以无限地分割下去，这一观点在中世纪的时候占统治地位。由于当时社会文化和技术的局限性，不论认为物质是原子性的还是连续的，这些观点都仅停留在哲学层面。随着文化的进步，科学开始脱离空想的哲学，依靠有科学实验支撑的实证主义。在这一时期，伴随技术的不断进步，对物质是原子性的证据越来越多，尤其是化学化合物分子定比定律和倍比定律。随后，麦克斯韦和玻耳兹曼发展起来的气体分子运动论取得了巨大的成就，并给原子学说提供了有力的支持。而对原子假说的最引人注目的支持，也许来自对布朗运动的观察。1826 年，英国人布朗观察到液体中的悬浮微粒在做无规则的起伏运动，这种运动被命名为布朗运动，它给了原子假说的最直接的支持。事实上，阿伏伽德罗常数最早的值，就是根据这类涨落的量度而算出的。通过原子量的定义、阿伏伽德罗常数的值，以及各种物质的密度，可以方便地计算出每种物质的原子质量和体积（实际上，这里得到的体积应该是物质组元的有效体积）。

2.1.2 电子的发现

电荷的“原子性”的第一个实验现象来自法拉第的电解定律。1833 年，法拉第在实验中发现，当电流通过导电的化合物溶液（电解质）时，有如下的定律：

- (1) 一定时间内电极上释放出来物质的质量 m 和这段时间内通过溶液的电量 Q 成正比；
- (2) 当 Q 一定时，电极上释放出来的物质质量 m 和化合当量（原子量 A 除以相应的化学价）成正比。

电解定律意味着：1mol 任何原子的单价离子永远带有相同的电量。这暗示着存在电荷的基本单位。1881 年，G. J. Stoney 明确将这个基本电荷的携带者称为

“电子”。

1897 年, 汤姆孙 (J. J. Thomson) 从阴极射线实验中确认了电子的存在, 并实际测量了电子的荷质比。紧接着, 密立根 (R. A. Millikan) 于 1909 年用油滴实验比较精确地测定了电子的电荷量, 同时证明所有带电体的电荷是量子化的, 所有带电体的电荷都是电子电量的整数倍, 使得人类对电子的认知达到了新的高度。电子电荷的现代值 (1986 年) 为

$$e = 1.602\,177\,33(49) \times 10^{-19} \text{ C}$$

利用电荷 e 的数值和荷质比, 可以直接计算出电子的质量:

$$m_e = 9.109\,389\,7(54) \times 10^{-31} \text{ kg}$$



约瑟夫·约翰·汤姆森 (J. J. Thomson, 1856—1940), 英国物理学家。1906 年由于他的“气体电导的理论和实验研究”对科学做出伟大贡献而获诺贝尔物理学奖。



罗伯特·安德鲁·密立根 (Robert Andrews Millikan, 1868—1953), 美国实验物理学家。通过油滴实验测定电子电荷以及光电效应的相关工作, 获得 1923 年诺贝尔物理学奖。

在原子物理学中, 为了表示的简化, 常常使用如下单位:

原子质量单位 u : 定义碳 12 元素原子质量的 $\frac{1}{12}$ 为 1 个原子质量单位, 用 u 表示 ^{12}C 的质量为 $12u$;

电子伏特 eV : 带电 $1e$ 的粒子在电势差为 1V 的电场中加速所得到的能量。

质子与电子的质量也经常表示为

$$m_p = 938.272\,31(28) \text{ MeV}/c^2$$

$$m_e = 0.510\,999\,06(15) \text{ MeV}/c^2$$

在很多时候, 光速 c 也可以省略。

2.1.3 原子模型

前面的讨论中我们确定了原子和电子的存在, 进一步实验显示任何物质在高

温 and 放电时都会产生电子，这些都表明电子是原子的组成部分，因此原子也是具有复杂结构的。在此基础上，汤姆孙提出了原子的“枣糕模型”，但是它无法定量地解释原子的发光问题。

为了检验该模型，卢瑟福（Ernest Rutherford）和他的学生们在 1911 年完成了原子对粒子的散射实验。通过测量 α 粒子对金箔的散射现象，定量地计算原子的内部结构位形，却得到了意想不到的结果。这些结果使卢瑟福不得不放弃汤姆孙模型而提出新的“核式结构模型”，他认为：原子的中心有一个极小的原子核，它的尺度约为原子的一万分之一，其直径大约为 10^{-15}m ，原子核集中了原子的全部正电荷，并且几乎占有原子的全部质量，很轻的电子在核外空间绕原子核运动。这种模型类似行星绕太阳运动，因此也称为原子结构的行星模型。但是该模型也有着无法解释的困难，那就是原子的稳定性、同一性和再生性。卢瑟福模型将元素的化学性质归结为核外电子，但是它却不能告诉我们电子确定元素的化学性质的方式以及对于一种特定样品所有原子都有完全相同的性质。更糟糕的是，按照经典的电磁学理论，卢瑟福模型的电子是极其不稳定的，它的寿命只有不到 1ns ，这是绝对不可能的！后来这一问题被玻尔（Niels Bohr）用一种极为激进的观点彻底解决了。



欧内斯特·卢瑟福（Ernest Rutherford, 1871—1937），英国物理学家，原子核物理学之父，创建了卢瑟福模型，获 1908 年诺贝尔化学奖。



尼尔斯·亨利克·戴维·玻尔（Niels Henrik David Bohr, 1885—1962），丹麦物理学家，哥本哈根学派的创始人，1922 年获得诺贝尔物理学奖。

2.2 玻尔理论

为了解决卢瑟福模型中面临的问题，玻尔提出了新的假设：原子中的电子只能处于包含基态在内的定态上，定态上的电子是稳定的，不向外辐射能量；电子

可以在两个定态之间跃迁而改变它的能量，同时辐射出一定波长的光，光的波长取决于定态之间的能量差。玻尔在此基础上，建立了氢原子的玻尔模型，这个模型可以定量描述氢原子的光谱问题。

2.2.1 玻尔模型的物理基础

在此之前，大量的实验显示物理学需要新的理论。在这些实验中，黑体辐射、光电效应和原子光谱是最重要的三个。

(1) 原子光谱

光谱是光的频率成分和强度分布的关系图，它是研究原子结构的重要途径。光谱是用光谱测量仪来完成的，光谱仪种类繁多，大小各异，价格相差悬殊，但是基本工作原理却是一致的。几乎所有的光谱仪都是由三部分构成：光源、分光器和记录仪。最古老的光谱仪就是牛顿做三棱镜分光实验室用的仪器。它的光源就是天然的太阳光，分光器就是一块三棱镜，记录仪为实验者的直接观察。现在的光谱仪，分光器主要为光栅（包括晶体光栅），极少数使用棱镜；记录仪有底片、胶片或者 CCD，随着近年来电子技术的发展，使用 CCD 摄谱的情况越来越多；而光源视情况而定，可能是主动发光的气体，也可能是同步辐射光源，不同的光源会有不同的光谱。如使用氢灯做光源时，那么在光谱仪中得到的便是氢光谱；如果用同步辐射光源，通过低温钠蒸气，得到的主要就是连续谱背景的钠的吸收光谱。

1885 年，人们从氢的光谱中发现了 14 条谱线，巴尔末 (J. J. Balmer) 在对这些谱线进行仔细做了分析后得到了一个经验公式，由此可以得到可见光所有谱线的波数：

$$\sigma = \frac{4}{B} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, \dots \quad (2-1)$$

式中， B 为经验常数，大小为 364.56nm。根据该公式得到的波长值与实验值在误差允许范围内完全一致，该公式称为巴尔末公式，这一组谱线也被称为巴耳末系，它全部在可见光区。

1889 年，里德伯 (J. R. Rydberg) 提出了一个更普遍的方程：

$$\sigma = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = T(n) - T(m) \quad (2-2)$$

这就是里德伯方程，并将最右边的项称之为光谱项

$$T(n) = \frac{R}{n^2} \quad (2-3)$$

氢的所有谱线都可以使用该方程来表示， R 也是一个经验常数，称为里德伯常量，当 $n < m$ 时，每一个 n 都对应一个谱线系。随后不久，除巴耳末系外，其他的

线系也被陆续发现, 1914 年发现莱曼系 ($n=1$), 1908 年发现帕邢系 ($n=3$), 1922 年发现布拉开系 ($n=4$), 1924 年发现普丰德系 ($n=5$)。

从式 (2-2) 可以知道, 氢的任何一条谱线都可以表示为两个光谱项之差, 而氢光谱就是这些光谱项差的综合。如此简单美妙的公式, 虽然只是实验的总结和拟合, 可是如此之高的精度显然不是偶然的, 它的背后一定有着更深层次的原因。

(2) 黑体辐射

无独有偶, 黑体辐射也出现了相似的情形。在黑体辐射中, 当时主流的物理学理论给出的解释都不完全正确。其中 1893 年维恩 (W. Wien) 发现黑体辐射的位移定律, 并由此给出了黑体辐射能量密度的经验公式:

$$E(\nu, T) d\nu = C_1 \nu^3 e^{-C_2 \nu / T} d\nu \quad (2-4)$$

公式中包含 C_1 和 C_2 两个经验常数, 该公式除了家、数学家, 光谱学的奠基人之外, 在低频阶段有较大误差外与实验符合得很好。在一, 提出里德伯公式。

1900—1905 年, 瑞利 (J. W. Strutt) 和金斯 (J. H. Jeans) 根据经典电动力学和统计物理学得到一个与维恩公式截然不同的公式:

$$E(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} kT \nu^2 d\nu \quad (2-5)$$

在这个被称为瑞利—金斯公式中, 低频部分表现良好, 可是在高频部分则出现了完全违背常识和物理规律的现象, 能量密度会发散, 这就是有名的“紫外灾难”。

1900 年, 普朗克 (M. Planck) 提出了一个新的合体辐射能量分布公式:

$$E(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (2-6)$$

这个公式同样是为了匹配试验数据而凑出来的一个经验公式。可以很显然地在公式中发现, 在低频和高端, 普朗克公式可以自然地退化为维恩和瑞利—金斯公式。在提出公式的当天, 就有人对此公式与当时最精确的实验结果进行核对, 发现两者以极高的精度相吻合。很显然, 和光谱一样, 这个公式中也一定有一个未知的理论使得它如此完美。幸运的是普朗克在经过两个月的奋斗后发现, 假设电磁辐射的能量交换只能是量子化的, 且与频率成正比即可, 比例系数被命名为普朗克常数 h , 并在此基础上得到了普朗克常数和玻尔兹曼常数的具体值

$$h = 6.55 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$k = 1.346 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

这两个值和现代值相比, 相对误差分别仅为 1% 与 2.5%。由此还可以在相当高的精度下计算出电子电荷和阿伏伽德罗常数, 这一切直到很多年后才在实验上达到



里德伯 (Johannes Rober Rydberg, 1854—1919), 瑞典物理学

相应的精度。这一假说后来被称之为量子假说，自此物理学开始进入新的纪元。

(3) 光电效应

光电效应于 1887 年被赫兹 (H. R. Hertz) 在发现电磁波的试验中同时发现。在随后的研究工作中，大量关于光电效应的实验现象被发现，但是却难以用经典物理学给出解释。图 2-1 是光电效应的实验示意图，当光照射到金属表面时，会有光电子产生。金属和栅极之间可以加一个控制电压来调节光电子的运动，也就是控制光电流（光电子运动产生的电流）。

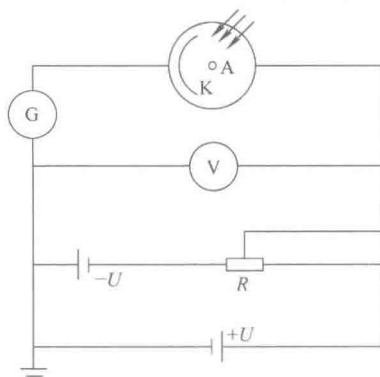


图 2-1 光电效应的实验示意图

第一，光电效应中存在截止频率，频率低至截止频率以下时，光电效应现象消失，高于截止频率时，电流产生的弛豫时间低于 1ns，如图 2-2 所示。

第二，当给一个确定的控制电压对电子减速时，对于确定频率的光而言，光电流正比于光强，如图 2-3 所示。

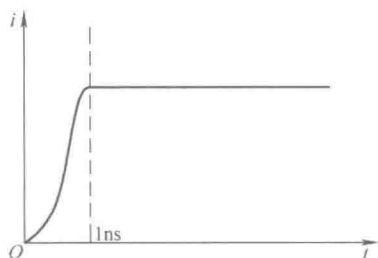


图 2-2 光强和频率一定时，
光电流和产生光电子的时间关系

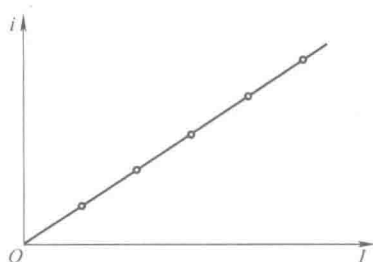


图 2-3 减速电压和频率固定时，
光强与光电流的关系

第三，当光强和频率一定时，光电流随减速电压增加而减小，直到减为 0，此时该减速电压也称为遏止电压。实验表明，遏止电压完全取决于频率，与光强无关，如图 2-4 所示。

第四，定量的实验表明，遏止电压与频率成简单的线性关系，且与材料无关，为一常数。如图 2-5 所示。

这些实验事实在用经典理论进行解释时遇到了极大的困难，有的甚至是互相矛盾的。对此，1905 年爱因斯坦 (Albert. Einstein) 发表了一篇名为《光的产生和转化的一个启发性观点》的论文，文中明确地提出这样一个假设：光的能量也是量子化的，光在空间的传播正像粒子那样运动。这种粒子被命名为光量子或者光子，光子拥有确定的能量和动量，应用简单的能量守恒方程式就可以给光电效应一个完美的解释。按照此观点，当光射到金属表面时，能量为 $h\nu$ 的光子被电子吸