

21

世纪高等院校教材

量子化学基础

夏少武 夏树伟 编著

12-43



科学出版社
www.sciencep.com

-601

21 世纪高等院校教材

量子化学基础

夏少武 夏树伟 编著

0641.12-43

X209

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书介绍量子化学原理及其应用。全书共 11 章,内容包括:量子力学基础及简单应用;普通原理和定理,主要介绍变分法、Hellmann-Feynman 定理、virial 定理;定态微扰方法及其应用;角动量,主要介绍轨道角动量、自旋角动量、角动量的耦合与引入光谱项的原因;群论简介;含时微扰方法与量子跃迁;自洽场方法,主要介绍 HF 方程与 HFR 方程;电子相关;密度泛函理论;布居数分析和频率分析,主要介绍不同类型的布居数分析、热力学函数、过渡态的计算方法;量子化学的计算方法,主要介绍从头计算法。书中用 * 号标记的章节可作为选讲内容。

本书可作为高等院校化学、化学工程与工艺、材料化学、生物化学等专业高年级本科生和研究生教材,也可供有关科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

量子化学基础/夏少武,夏树伟编著. —北京:科学出版社,2010

21 世纪高等院校教材

ISBN 978-7-03-026324-7

I. 量… II. ①夏…②夏… III. 量子化学-高等学校-教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 243641 号

责任编辑:丁 里 王国华 / 责任校对:宋玲玲

责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 1 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2010 年 1 月第一次印刷 印张:23 1/4

印数:1—3 000 字数:545 000

定价:46.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

目前,化学仍然是一门实验科学。但是,人们一直在探究发生化学反应的原因是什么,实验中的一些现象如何解释,判断所得产物的根据是什么,一些经验规律的内在原因是什么。这就是说,化学需要从经验上升到理论,需要理论指导实验。

要建立化学理论,必须找出化学反应的共性特征。由于化学反应种类的多样性,不同的化学反应有不同的特点。找出化学反应的共性特征,提出化学理论,是化学工作者多年来追求的方向。

量子力学是研究微观粒子运动规律的理论基础,是在 20 世纪初到 20 年代建立起来的,并很快就应用到化学中来:1927 年,Heitler 和 London 用量子力学研究氢分子,为价键理论的建立打下了基础;20 世纪 30 年代,Milliken 和 Slater 等提出分子轨道理论;50 年代以来,计算机的出现和发展促进了计算方法的发展,加强了结构与性质关系的研究……量子化学就这样形成了。量子化学是用量子力学研究化学问题的科学。

从量子化学角度看,化学反应是原子核重新排布的过程,化学作用主要是原子核与外层电子以及电子之间的作用,量子化学抓住化学作用这一内在的共性特征,分析、解释物质的化学稳定性与分子结构及性质的关系,提出化学反应的量子理论,进而指导化学实验工作。

当前量子化学广泛应用于化学各分支领域中,如无机化学、有机化学、分析化学、高分子化学、生物化学、材料化学等。随着高速电子计算机的普及,人们已经能够对一些复杂分子进行计算,进一步了解了结构与性质的关系。

概括来说,量子化学使人们能够从微观水平描述化学作用。对于一些当前实验难以测定的反应过渡态、中间体,通过计算可得到电子结构、几何结构,进而有助于确定反应机理,解释实验结果。由此可见量子化学的重要性。

当然,量子化学也有一定的局限性,它不是人类追求的最终真理。量子化学当前还存在一定的困难,如缺乏预言能力、对于较大分子体系的计算采用过多的近似等,随着量子理论的发展,量子化学理论会逐步建立和完善。有志于发展化学理论的人,应把量子化学作为一个阶梯,沿着这个方向继续前进。

基本概念与原理是学习量子化学的难点。人们习惯于根据已有的知识和经验去思考新问题、分析新现象,这种逻辑思维方法有一定的合理性,但也存在着束缚人们思维的不利方面。这种束缚经常是习惯性的,因而不易摆脱。量子化学初学者从 Newton 力学过渡到量子力学,必须善于摆脱 Newton 力学的束缚,深入到微观物质世界领域,接受量子化学概念与原理,建立起量子理论观点,用以分析化学问题、解释实验结果。

学习量子化学的另外一个难点是数学公式较多。但就本书而言,没有较深的数学知识,只要学过高等数学以及线性代数的基础知识,再了解几个特殊函数就可以阅读本书。读者一看见较复杂的数学公式,就认为是多难的数学问题,其实只是常见的微积分。

考虑到量子化学的概念、原理比较抽象,难以理解,本书在介绍量子化学概念时力求

准确、清楚,不含糊其辞。在叙述上尽量细致,有时从不同角度去阐述,不追求语言精练,目的是便于读者理解和接受。在写法上力求由浅入深,通俗易懂。公式的推导尽可能详细。我们认为,公式推导是培养学生逻辑思维、严谨学风的过程,公式表达是感性认识上升到理性认识的高级阶段,因此,初学者要喜欢推导,主动记忆公式,这有助于初学者打下扎实的理论基础,至少在阅读文献时遇到相关内容不再感到困难。

在内容安排上,除重点叙述基本概念与基本原理外,还加强了应用环节,几乎在介绍基本原理的同时都介绍应用。例如,在介绍定态微扰法时还介绍了它在反应活性方面的应用,得到了普遍化微扰方程, virial 定理在原子、分子体系中的应用,含时微扰理论在光谱中的应用,群论在配位场中的应用等。目的是便于初学者体会量子化学是如何解决实际化学问题的,使其头脑灵活,善于从实验结果中捕捉到本质的东西,进而上升到理论,即培养其解决问题的能力。

量子化学是在学习了结构化学以后开设的课程,为了避免不必要的重复,在结构化学中已经介绍过的化学键理论在量子化学中不再讲授,关于一些深入的相关知识,相信读者有能力自学,本书集中介绍量子化学的基本概念、原理和方法,以及近年来的发展。

全书共 11 章。第一章量子力学基础及简单应用,主要参考 2002 年以后我国出版的量子力学教材写成,反映了量子力学对某些概念的深入认识。第二章普通原理和定理,介绍变分原理、Hellmann-Feynman 定理和 virial 定理,考虑到后面两个定理在化学中日趋重要,因此,本书对这两个定理进行了详细介绍。第三章定态微扰方法及其应用,主要介绍定态微扰方法及其在共轭体系和反应活性方面的应用。第四章角动量,主要内容是轨道角动量、自旋角动量与角动量耦合,这些知识有助于认识质点在有心力场的运动、共价键的形成、原子光谱。第五章群论简介,它自成一个体系,为以后的应用做准备。第六章含时微扰方法与量子跃迁,应用量子力学观点对光谱进行解释。第七章自洽场方法,分别介绍原子体系的 Hartree-Fock 方程和分子体系的 Hartree-Fock-Roothaan 方程, Hartree-Fock-Roothaan 方程是进行量子化学计算的基本方程式。以下四章都是与量子化学计算有关的内容。第八章电子相关,介绍电子相关能的计算。第九章密度泛函理论,介绍基本原理及进行量子化学计算的方法。第十章布居数分析和频率分析,介绍不同类型的布居数分析、热力学函数、过渡态的计算方法。第十一章量子化学的计算方法,主要介绍从头计算方法。每章末附有习题,书后有主要参考文献和附录。书中用 * 号标记的章节可作为选讲内容。

在本书编写过程中得到青岛科技大学研究生处、教务处、化学与分子工程学院领导的支持和鼓励,材料学院于庆先老师审阅了本书部分章节并提出宝贵意见,在此一并表示感谢。感谢国家自然科学基金(编号 20677053)的资助,同时感谢科学出版社编辑丁里博士对本书出版给予的关心与帮助。

衷心感谢已故邓从豪院士,在他的教导下,我才有能力讲授量子化学,并编写本书;才能开展研究工作,有一定的收获。我深深地怀念他,他的音容笑貌常浮现在我的眼前,督促我自新。

由于水平有限,书中难免有疏漏和不妥之处,敬请读者批评指正。

夏少武

2009 年 7 月于青岛

外文-中文人名对照表

Abel	阿贝尔	Faraday	法拉第
Avogadro	阿伏伽德罗	Fermi	费米
Ballhansen	鲍汉森	Feynman	费恩曼
Becke	贝克	Fourier	傅里叶
Bessel	贝塞尔	Fock	福克
Bloch	布洛克	Frank	弗兰克
Bohr	玻尔	Gamow	伽莫夫
Born	玻恩	Gaspar	加斯帕
Bose	玻色	Gauss	高斯
Boltzmann	玻耳兹曼	Gerlach	盖拉赫
Boys	波伊斯	Germer	革末
Brönsted	布朗斯台德	Gillespie	吉莱斯皮
Bragg	布拉格	Goeppert	戈佩特
Brillouin	布里渊	Gordan	高登
Cartesian	笛卡儿	Goudsmit	古兹密特
Cizek	塞克	Grag	葛拉格
Clebsch	克来勃希	Gurney	葛尼
Compton	康普顿	Hamilton	哈密顿
Condon	康登	Hankel	汉克耳
Coulomb	库仑	Hartree	哈特里
Coulson	考尔松	Heisenberg	海森堡
Cusachs	丘萨克斯	Heitler	海特勒
Davidson	戴维森	Hermite	厄米
Davission	戴维孙	Hellmann	赫尔曼
de Broglie	德布罗意	Higgins	希金斯
Dirac	狄拉克	Hilbert	希尔伯特
Edmiston	爱德米斯通	Hofmann	霍夫曼
Einstein	爱因斯坦	Hohenberg	霍恩贝格
Euler	欧拉	Helmholz	亥姆霍兹
Eyring	埃林	Hückel	休克尔

Hund	洪德	Planck	普朗克
Huygens	惠更斯	Plesset	普莱西特
Hylleraas	海勒雷斯	Pullman	普尔曼
Jeans	金斯	Polangi	波兰吉
Johnson	琼斯	Pople	波普尔
Kekulé	凯库勒	Racah	雷卡哈
Kirchhoff	基尔霍夫	Ragleigh	瑞利
Klopman	克洛普曼	Roothaan	罗特汉
Kohn	科恩	Ruedenberg	鲁迪伯格
Koopmans	科普曼斯	Russell	罗素
Lagrange	拉格朗日	Rutherford	卢瑟福
Laguerre	拉盖尔	Rydberg	里德堡
Laplace	拉普拉斯	Santry	桑特里
Legendre	勒让德	Saunders	桑德斯
Lennard	勒纳德	Schrödinger	薛定谔
L'Hospital	洛必达	Schoenflies	熊夫利
London	伦敦	Segal	西格尔
Longuet	朗奎特	Sham	谢姆
Löwdin	洛丁	Shortely	肖特利
Maxwell	麦克斯韦	Sklar	斯格勒
Müller	穆勒	Slater	斯莱特
Millikan	密立根	Smith	史密斯
Mulliken	马利肯	Stark	斯塔克
Monte-Carlo	蒙特-卡洛	Stern	斯特恩
Mager	麦格尔	Taylor	泰勒
Nesbet	内斯贝特	Thomas	托马斯
Newton	牛顿	Uhlenbeck	乌伦贝克
Oppenheimer	奥本海默	Wien	维恩
Pariser	帕里塞尔	Wheland	惠兰
Parr	帕尔	Wiberg	韦伯格
Pauli	泡利	Wolfsberg	沃尔夫斯贝格
Pauling	鲍林	Zeeman	塞曼

目 录

前言

外文-中文人名对照表

第一章 量子力学基础及简单应用	1
第一节 量子力学诞生的实验基础与基本概念的引出	1
一、能量量子化与光的波粒二象性	1
二、实物粒子的波动性假设与实验证实	6
第二节 量子力学基本假设 I ——波函数及其意义	7
一、第一假设——波函数	8
二、波函数的统计解释	10
三、不确定关系	12
第三节 量子力学基本假设 II ——Schrödinger 方程	14
一、Schrödinger 方程	14
二、定态 Schrödinger 方程	14
三、定态波函数的性质	16
第四节 量子力学基本假设 III ——力学量的算符表示	16
一、第三假设——力学量的算符表示	16
二、Hermite 算符的本征函数与本征值	19
三、完备共同的本征函数系	22
第五节 量子力学基本假设 IV ——力学量平均值	24
第六节 量子力学基本假设 V ——全同性原理	26
一、第五假设——全同性原理	26
二、Pauli 不相容原理	28
第七节 简单应用	32
一、一维谐振子	32
* 二、隧道效应与应用	37
习题	42
第二章 普通原理和定理	44
第一节 变分法	44
一、基态变分原理	44
* 二、激发态变分原理	46
三、线性变分法	47
四、HMO 法	50

第二节 Hellmann-Feynman 定理	57
一、微分 H-F 定理	57
* 二、H-F 静电定理	58
三、积分 H-F 定理	62
四、举例	62
第三节 量子力学的 virial 定理	63
一、含时力学量	63
二、Euler 定理	64
三、virial 定理	65
四、virial 定理对原子体系的应用	68
* 五、virial 定理对分子体系的应用	69
六、virial 定理与化学键	70
第四节 么正变换与 Dirac 符号	71
* 一、么正变换(酉变换)	71
二、Dirac 符号	77
习题	80
第三章 定态微扰方法及其应用	82
第一节 定态非简并微扰方法	82
一、基本方程组	82
二、非简并的一级微扰	83
三、氢原子基态能量的计算	87
第二节 定态简并微扰方法	88
* 第三节 微扰分子轨道法	90
一、基本原理	91
二、分子内微扰	92
三、分子间微扰	97
* 第四节 反应活性的微扰理论	99
一、反应活性微扰理论的基本原理	100
二、普遍化的微扰方程和化学反应	101
习题	105
第四章 角动量	107
第一节 轨道角动量	107
一、轨道角动量算符	107
二、轨道角动量的对易关系	108
三、轨道角动量算符的本征方程	109
四、 $\hat{l}^2$ 、 $\hat{l}_z$ 与 $\hat{H}$ 相互对易	112

五、轨道角动量与磁矩	112
第二节 电子的自旋	113
一、电子自旋的早期实验基础和特点	113
二、电子自旋算符与本征值	115
三、自旋轨道	116
四、自旋波函数与自旋本征函数	117
五、两个电子体系的自旋本征函数	118
第三节 角动量耦合	121
一、总角动量算符及其规则	121
二、总角动量平方算符 $\hat{J}^2$ 的本征值与总角动量 z 分量算符 $\hat{J}_z$ 的本征值	123
三、总角动量量子数 j 的可能取值	124
* 第四节 多电子原子中的相互作用	125
一、多电子原子中作用的分类	125
二、电子相关能	125
三、剩余 Coulomb 作用	126
四、电子自旋-轨道相互作用	126
第五节 原子的量子态与光谱项	128
一、电子组态与原子量子态	128
二、原子的各种总角动量量子数	129
三、 L - S 耦合与 j - j 耦合	129
四、原子光谱项	130
习题	135
第五章 群论简介	136
第一节 群的定义与分子点群	136
一、群的定义	136
二、分子点群	137
第二节 群的基本概念	138
一、群的乘法表	138
二、子群	139
三、共轭元素与类	140
四、同构	140
第三节 群的表示	141
一、矩阵	141
二、对称操作的矩阵表示	142
三、点群的表示	144
四、特征标	149
五、不可约表示的性质与可约表示的约化	151

六、应用举例	153
* 七、循环群的表示	154
第四节 群论与量子化学	157
一、波函数作为不可约表示的基	157
二、投影算符	160
三、表示直积与积分值的判断	162
* 第五节 简单应用	167
一、在 HMO 法中的应用	167
二、在配位场理论中的应用	171
习题	181
第六章 含时微扰方法与量子跃迁	182
第一节 含时微扰方法与跃迁概率	182
第二节 Einstein 的辐射理论	185
第三节 电偶极跃迁周期微扰	187
一、发生明显跃迁的频率	187
二、体系吸收光子的情况, A_{mk} 与 B_{km} 的计算	189
三、体系受激发射光子的情况	191
* 四、激发态的平均寿命与能级宽度	192
第四节 选择定则与原子光谱选择定则	193
一、选择定则概述	193
* 二、原子光谱的选择定则	194
第五节 分子光谱的选择定则	196
一、双原子分子转动光谱的选择定则	196
二、双原子分子振动光谱的选择定则	197
三、电子光谱的选择定则	199
四、Franck-Condon 原理与双原子分子电子振动跃迁的选择定则	202
第六节 应用群论讨论分子的电子光谱跃迁	207
一、反-丁二烯	207
* 二、甲醛	209
习题	211
第七章 自洽场方法	213
第一节 原子的 HF 自洽场方法	213
一、原子体系的 Hartree 方程及其解	213
二、原子体系的 HF 方程	217
第二节 自洽场分子轨道法	223
一、原子单位	223
二、分子轨道法在物理模型上的三个近似	225
三、闭壳层分子的 HF 方程	229

四、Roothaan LCAO-MO 自洽场	235
* 五、开壳层体系 HFR 方程	240
第三节 分子轨道的性质	245
一、Koopmans 定理	245
二、Brillouin 定理	246
* 三、定域与离域	247
习题	248
第八章 电子相关	250
第一节 电子相关作用	250
一、费米相关与库仑相关	250
二、电子相关能	252
第二节 组态、Nesbet 定理和大小一致性	253
一、组态和电子激发组态	253
二、Nesbet 定理	254
三、大小一致性	256
第三节 组态相互作用	256
一、全 CI 计算	257
二、有限 CI 计算	259
第四节 多组态自洽场	260
第五节 Müller-Plesset 微扰法	261
第六节 耦合簇理论	264
一、GC 原理	264
二、GC 与组态相互作用的关系	266
三、GC 理论计算相关能	267
* 第七节 几种计算相关能方法的比较	269
习题	270
第九章 密度泛函理论	272
第一节 Thomas-Fermi 方法	273
一、电子密度与电子对密度	273
二、Thomas-Fermi 气体模型	274
三、Thomas-Fermi 公式	276
第二节 Hohenberg-Kohn 定理	277
一、Hohenberg-Kohn 第一定理(电子密度与能量)	278
二、Hohenberg-Kohn 第二定理(变分原理)	280
第三节 Kohn-Sham 方法	281
一、非相互作用参考系	281
二、Kohn-Sham 方程	283
第四节 局域密度近似和广义梯度近似	285

一、LDA 和局域自旋密度近似	285
二、广义梯度近似	288
第五节 杂化方法	289
一、绝热关系式	289
二、一半和一半方法	290
三、B3 与 B3LYP 杂化	292
第六节 自相互作用	294
习题	295
第十章 布居数分析和频率分析	296
* 第一节 Mulliken 布居数分析	296
一、电子密度和电子密度矩阵	296
二、布居数分析	298
第二节 自然轨道、自然布居数分析	300
一、约化密度矩阵	300
二、自然轨道	301
三、自然轨道 Mulliken 布居数	303
第三节 简正坐标和频率分析	305
一、分子振动的经典理论	305
二、振动能量的量子化	307
第四节 热力学函数	308
一、化学反应的焓变与热力学能的变化	308
二、热力学能与简正频率的关系	310
第五节 过渡态	312
一、势能面	312
二、势能面上的稳定点与过渡态	313
三、谐振动频率的计算	314
四、内禀稳定性和内禀反应坐标	316
习题	318
第十一章 量子化学的计算方法	320
第一节 半经验法	321
一、推广的 Hückel 分子轨道法	321
二、半经验自洽场分子轨道法	323
第二节 从头计算法	328
一、基本理论	328
二、HF 自洽场计算	329
三、基函数的选择	330
四、基组	334
* 第三节 X_α 方法	338

一、 X_a 方程	338
二、 X_a 方程的性质	340
三、多重散射 X_a 方法	341
习题	344
主要参考文献	346
附录	348
附录 I 基本物理常数	348
附录 II 能量单位换算	349
附录 III 常见对称群的特征标表	349

第一章 量子力学基础及简单应用

量子力学是关于微观粒子(电子、原子、分子等)运动规律的理论,是深入研究物质结构及其特性的理论基础。

20 世纪 20 年代,法国青年物理学家 de Broglie 在 Planck-Einstein 光量子理论(光具有波粒二象性)的启发下,假设实物粒子也具有波粒二象性,这一假设为创建量子力学迈出关键的第一步;1926 年初,Schrödinger 找到了描述 de Broglie 波运动的方程;同年 Born 对波函数作出统计解释;1927 年,Heisenberg 提出的不确定关系式,充分反映了微观粒子波粒二象性这一基本特征,量子力学基本原理就这样被确定下来。

至今,量子力学已经过 80 多年的发展,内容更加丰富了,它不仅是物理学的基础理论之一,也广泛应用到化学中来,建立了化学的一个分支——量子化学,这就是本书第一章介绍量子力学基础知识的原因。

第一节 量子力学诞生的实验基础与基本概念的引出

量子力学是依据 19 世纪末、20 世纪初一些著名实验结果发展起来的,黑体辐射、光电效应等实验促使发现光的波粒二象性。在这一发现的启发下,de Broglie 设想实物粒子也具有波粒二象性,后来被电子衍射实验所证实。这些实验为量子力学基本原理的形成奠定了基础(有些内容在结构化学中已经介绍过,这里仅做简述)。

一、能量量子化与光的波粒二象性

1. 黑体辐射

黑体是能全部吸收照射到它上面辐射的物体。实验测得黑体辐射的能量密度按波长(频率)分布的曲线(如图 1-1 中黑点所示)。许多人试图用经典物理学来说明这些能量分布规律,推导出与实验结果相符合的能量分布公式,但都没能成功。Wien 公式(图 1-1 中虚线所示的 Wien 线)短波部分与实验结果较符合,但长波部分则明显不一致。Ragleigh 和 Jeans 公式(图 1-1 中虚线所示的 Ragleigh-Jeans 线),长波部分与实验结果较符合,但短波部分与实验结果完全不相符。这些公式都是建立在经典物理学能量连续变化基础上推导出来的,所以都失败了。

1900 年,Planck 假设:黑体辐射的能量是不连续的,只能取能量最小单位 E_0 整数倍,即 $E_0, 2E_0, 3E_0, \dots, nE_0, E_0$ 的能量值为

$$E_0 = h\nu \quad (1-1)$$

式中: ν 为辐射频率; h 为一个与频率无关,也与辐射性质无关的普适常数,后来称为 Planck 常量,现在精确测定为

$$h = 6.626\ 18 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

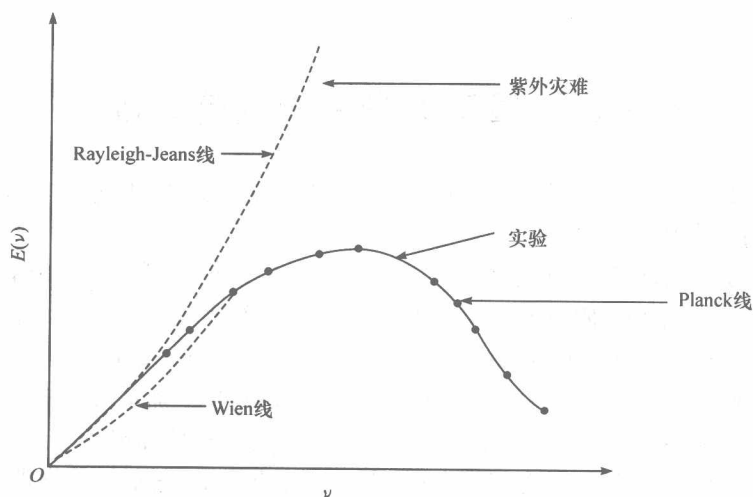


图 1-1 黑体辐射能量分布曲线
黑点代表实验值 ($T=1600\text{K}$), 实线代表 Planck 线,
虚线分别代表 Wien 线和 Rayleigh-Jeans 线

黑体发射或吸收的能量只能是 E_0 的整数倍, 这种能量的不连续变化称为能量量子化, 最小的能量单位称为能量子, 或简称量子。基于这个假定, Planck 得到了与实验结果符合得很好的黑体辐射公式(图 1-1 中实线所示的 Planck 线)。

式(1-1)在物理学史上犹如一颗闪烁灿烂光辉的明珠, 成为量子理论发展的起点。因为它冲破了经典力学认为吸收或辐射能量只能是连续的思想的束缚, 首次提出能量量子化。

2. 光电效应

一定频率的光照射到金属表面上, 使电子从金属表面发射出来的现象称为光电效应, 逸出来的电子称为光电子。

研究光电效应的实验装置如图 1-2 所示。阴极 K 和阳极 A 被封闭在真空管内, 在

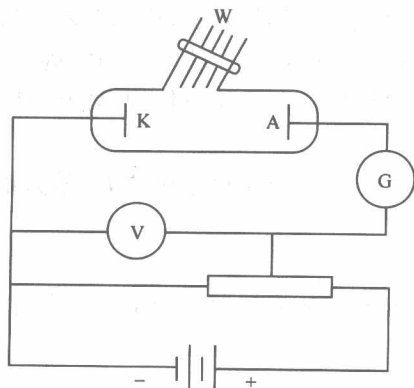


图 1-2 光电效应实验示意图

两极之间加一可变电压, 用来加速或阻挡释放出来的电子。光通过石英小窗 W 照到阴极 K 上, 在光的作用下, 电子从阴极 K 逸出, 并受电场加速而形成电流。

光电效应的实验结果可归纳成以下几点:

(1) 对于一定的金属, 只有达到或超过某一频率 ν_0 的光才能使电子从金属表面上射出, 频率低于 ν_0 的光, 无论光多么强, 都没有光电子产生。

(2) 在满足 $\nu > \nu_0$ 的情况下, 光的强度越大, 光电子数目越多, 但光电子的动能只与光的频率 ν 有关, 而与光的强度无关。

(3) 光的照射与光电子的产生几乎同时发生,一般不超过 10^{-9} s。

光电效应的实验结果与光的波动性矛盾。经典理论认为光是电磁波,光的能量只取决于光的强度。在光的照射下,光波中的电场作用于电子,迫使电子振动,使电子有足够的能量挣脱金属的束缚而逸出表面。因此光越强,电子接受的能量越多,释放出去的电子的动能也越大,而与光的频率无关;关于光照的时间问题,从波动观点来看,光能量是均匀分布在它传播的空间中的,由于电子截面很小,积累足够能量而释放出来必须经过较长的时间(几十秒甚至几分钟)。这些都与实验结果不符。

1905年, Einstein 推广了 Planck 的能量子概念,提出光子理论,给出光子的能量与动量公式,认为光是由许多微粒组成的,这种粒子称为光子。对于频率为 ν 的光,每个光子的能量为

$$E = h\nu \quad (1-2)$$

式中: h 为 Planck 常量。当金属中一个电子吸收一个频率为 ν 的光子时,它立刻获得了这个光子的全部能量 $h\nu$, 如果这个能量大于挣脱金属对它的束缚而需要的功(脱出功) W 时,其中一部分能量用来克服脱出功 W , 另一部分变成光电子的动能,按能量守恒定律,有

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W = h\nu - h\nu_0 \quad (1-3)$$

式中: m 为电子的质量; v 为其速度; $\nu_0 = W/h$ 称为光电效应的临阈频率。式(1-3)称为 Einstein 光电效应方程。

应用式(1-3)对光电效应的解释如下:

(1) 如果入射光的频率过低,以致 $h\nu < W$, 那么电子就不可能脱离金属表面,即使入射光很强,也就是这种频率的光子数很多,也不会产生光电效应。只有当入射光的频率 $\nu > \nu_0$ 时,电子才能脱离金属。

(2) 对于给定金属来说, W 为常数,由式(1-3)可以看出,光子的频率 ν 越高,光电子的动能 $1/2mv^2$ 就越大,而与光的强度无关。

(3) 入射光的强度表示单位时间到达金属表面的光子数。在满足 $\nu > \nu_0$ 的情况下,吸收光子的能量才能形成光电子,所以光的强度越大,光电子数目越多。

(4) 因为金属中的电子一次吸收入射的光子,所以光电效应的产生无需积累能量的时间。

1917年, Einstein 又指出光子还有动量。光子在真空中以速度 c 运动,根据相对论公式:

$$E = mc^2 \quad (1-4)$$

与式(1-2)联立,求得

质量

$$m = h\nu/c^2$$

动量

$$p = h\nu/c$$

波长