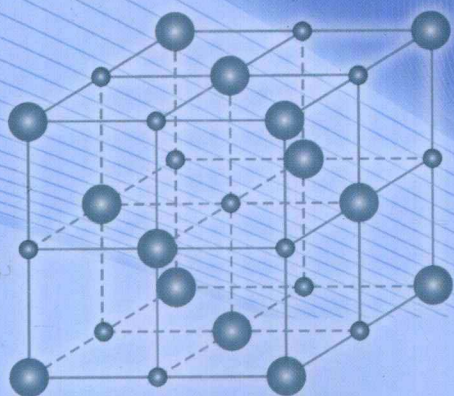




普通高等教育“十二五”规划教材

结构化学

夏少武 夏树伟 编著



科学出版社

内 容 简 介

本书以化学键理论、结构与性质的关系、结构的测定方法为主线编写,反映当代结构化学新的研究进展和发展趋势。本书共十一章,包括量子力学基础、原子的结构和性质、分子的对称性、分子轨道理论、价键理论、配合物的化学键理论、簇合物和团簇、分子的物理性质及次级键、结构分析方法简介、晶体的对称性与X射线衍射法、晶体结构与功能材料。本书在介绍基本概念和基本理论的同时注重介绍应用,并简要通俗地介绍当前理论研究的前沿成果,扩大学生视野,培养学生深入探讨的兴趣。

本书可作为高等学校化学、应用化学等专业的本科生教材,也可供相关专业的教师和科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

结构化学/夏少武,夏树伟编著. —北京:科学出版社,2012

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-03-033702-3

I. ①结… II. ①夏… ②夏… 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(2012)第035281号

责任编辑:丁 里 / 责任校对:张怡君
责任印制:张克忠 / 封面设计:迷底书装

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>

随主印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年3月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2012年3月第一次印刷 印张:23 插页:1

字数:589 000

定价:49.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

结构化学研究原子、分子和晶体的微观结构,阐述分子和晶体的成因——化学键;研究结构与性能的关系;测定分子和晶体的实验方法,这三者是相辅相成的。只有了解原子、分子和晶体的微观结构,才能研究结构和性质的关系,才有可能认识分子和晶体的成因。

本书是以结构化学研究的以上三点内容为主线编写的。内容尽量反映以下思想:①吸收一些新知识;②对基本概念与原理作较清晰和系统的说明,不作“蜻蜓点水式的表述”;③公式推导尽可能详细,认为公式推导是培养学生逻辑思维和严谨学风的过程;④加强应用,在介绍基本原理与基本理论的同时注重介绍应用。

全书共十一章。第一章量子力学基础,近年来,人们对量子力学基本概念与原理的认识不断深入,阐述更清晰。本章以假设的形式介绍量子力学的基本理论,选取张永德教授所著《量子力学》(科学出版社,2002年)中的五点假设;由于态叠加原理可包含在波函数假设中,就不再作为假设提出,引入平均值假设(测量假设);因为全同性原理更具有代表性,并且可导出泡利不相容原理,所以采用全同性原理代替泡利不相容原理作为假设。同时,作为补充阅读材料,还编写了“关于量子力学基本理论的争论”一节,目的是扩大学生的知识面。第二章原子的结构和性质,介绍构成分子的基石——原子,本章介绍了单电子薛定谔方程的解法,也简单介绍了求解多电子原子体系薛定谔方程的方法;还介绍了引入光谱项的原因;由于当前薛定谔方程中关于原子体系势能的计算不够精确,所以不能解释光谱中的精细结构,应用角动量耦合理论,引入光谱项,能够较好地解释光谱精细结构。作为补充阅读材料,编写了“关于价电子的讨论”一节。第三章分子的对称性,增加“群的表示初步”,虽然该节内容超出教学大纲,但是在看文献时,常遇到有关群表示的某些概念与符号,所以有必要补充相关知识。作为补充阅读材料,编写了“浅谈对称性”一节。第四章分子轨道理论,主要介绍了简单分子轨道理论及其较成熟的应用——双原子分子体系和多原子共轭分子体系。作为补充阅读材料,编写了“当前分子轨道理论的概况”一节。第五章价键理论,应用全同性原理讨论 H_2 分子的空间波函数,指出交换能对 H_2 形成共价键起着关键作用。增加了“价键理论与分子轨道理论比较”一节,通过对 H_2 解的比较,指出两种理论的优缺点,这是对初期理论的比较。两种理论发展至今,分子轨道理论已成为化学键理论主流。作为补充阅读材料,编写了“价键理论的发展”一节。第六章配合物的化学键理论,增加了配合物理论的初步介绍与金属夹心配合物,对配体场理论给出了合理的定义。作为补充阅读材料,编写了“配合物化学键理论简述”一节。第七章簇合物和团簇,主要介绍了缺电子分子和团簇的结构。“结构决定性质,性质反映结构”,为了表明分子性质的重要性,将分子的物理性质放在一章中讲授,这就是第八章的内容。已指出结构测定是结构化学主要研究内容之一,测定结构的现代实验方法无论对科研和生产都很重要。因此,将主要的结构分析方法放在第九章中介绍,这样便于系统地了解、分析、对比,有利于应用。对应用较广泛的红外光谱和紫外光谱做了较详细的介绍,包括了图谱的分析。晶体结构主要包括三部分内容:几何结晶学、X射线结构分析和晶体化学。将前两项内容编写成第十章,强调应用布拉维准则划分出十四种点阵型式,指出不能以空间点阵型式划分晶系,还认为在点阵理论中采用“晶格”一词欠妥,建议以空间格子(格子)代替。关于结构因子的讨论本书作了较详细

的推导和说明。第十一章晶体结构与功能材料,主要介绍结晶化学与固体能带理论,并增加了“功能晶体材料”一节。为了启发学生求解结构化学习题的思路,每章都有基本例题解作为参考,章后都附有习题,书后有习题参考答案。书中标有“*”号的内容为参考阅读材料。

感谢青岛科技大学教务处、化学与分子工程学院的领导对编写本书的支持。感谢科学出版社丁里编辑给予的关心与帮助。本书还得到中国海洋大学教材建设基金资助,在此一并表示感谢。

由于编者水平有限,书中难免有疏漏和不妥之处,敬请读者批评指正。

夏少武 夏树伟

2011年5月1日

目 录

前言

第一章 量子力学基础	1
第一节 量子力学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	4
三、德布罗意波的统计解释	7
第二节 不确定关系	8
一、不确定关系的表述	8
二、应用	9
第三节 量子力学的基本假设	10
一、波函数	11
二、力学量的算符表示	14
三、量子力学的基本方程	18
四、平均值假设	19
五、全同性原理	20
第四节 金属中自由电子的运动与能量量子化	23
一、能量	25
二、波函数	26
* 第五节 关于量子力学基本理论的争论	28
第六节 基本例题解	29
习题	31
第二章 原子的结构和性质	32
第一节 类氢原子体系的薛定谔方程及解	32
一、类氢原子体系的薛定谔方程	32
二、分离变量法	33
三、三个方程的求解与量子数	34
四、类氢原子的波函数	39
第二节 量子数的物理意义	42
一、主量子数 n	42
二、角动量与角量子数 l	42
三、磁量子数 m	43
第三节 原子轨道和电子密度图形	44
一、概述	44
二、原子轨道与电子密度径向分布	44
三、原子轨道角度分布与电子密度角度分布	46

第四节 多电子原子	51
一、氢原子的薛定谔方程	51
二、中心力场近似	52
三、屏蔽效应和钻穿效应	54
四、原子体系的哈特里自洽场方法	55
第五节 电子的自旋与自旋波函数	57
一、斯特恩-格拉克实验	57
二、乌仑贝克-古德斯米特电子自旋假设	57
三、自旋与自旋在磁场方向分量的表达式	58
四、自旋轨道与自旋波函数	58
第六节 基态原子核外电子排布的原则	59
一、泡利不相容原理	59
二、能量最低原理	59
三、洪德规则	60
第七节 原子的量子态和光谱项	60
* 一、多电子原子相互作用的分类	61
二、电子组态与原子量子态	62
三、原子光谱项	64
第八节 原子电离能、电子亲和能和电负性	68
一、原子电离能和电子亲和能的定义	68
二、原子的电负性	69
* 第九节 关于价电子的讨论	73
一、电子在原子核周围有一个相对较大的活动空间	73
二、库仑力是决定原子结构的主要作用力	73
三、价电子层	74
四、价电子的重要性	75
第十节 基本例题解	75
习题	77
第三章 分子的对称性	79
第一节 对称操作与对称元素	79
一、旋转轴和旋转操作	80
二、镜面和反映操作	81
三、对称中心和反演操作	82
四、象转轴和旋转反映操作	82
第二节 分子点群	83
一、群的数学定义	83
二、对称操作群	84
三、群的乘法表	85
四、分子点群的分类	86
五、分子点群的判别	90

第三节 分子的对称性和分子偶极矩、旋光性的预测	91
一、分子的偶极矩	91
二、分子的旋光性	92
* 第四节 群的表示初步	93
一、对称操作的矩阵表示	93
二、点群的表示	94
三、特征标	97
* 第五节 浅谈对称性	98
一、晶体学与群论	99
二、对称性与守恒定律	99
三、全同多粒子体系交换对称性对波函数的限制	99
四、分子轨道对称守恒原理	100
五、未来的发展	100
第六节 基本例题解	100
习题	101
第四章 分子轨道理论	103
第一节 氢分子离子与变分法	103
一、氢分子离子的薛定谔方程	104
二、原子单位	105
三、变分法简介	105
四、用线性变分法求解 H_2^+ 的薛定谔方程	106
五、变分法处理 H_2^+ 所得主要结果的分析	108
第二节 简单分子轨道理论	112
一、简单分子轨道理论的要点	113
二、应用简单分子轨道理论处理 H_2 的结果	117
第三节 分子轨道的类型、符号和能级顺序	119
一、类型和符号	119
二、能级顺序	120
第四节 双原子分子的结构和性质	121
一、分子的电子组态与键级	121
二、同核双原子分子	122
三、异核双原子分子	125
第五节 休克尔分子轨道法和共轭分子结构	127
一、休克尔分子轨道法	128
二、离域 π 键形成条件和类型	137
三、离域效应	139
四、超共轭效应	140
第六节 前沿轨道理论与分子轨道对称守恒原理	140
一、前沿轨道理论	140
二、分子轨道对称守恒原理	142

* 第七节 当前分子轨道理论的概况	144
一、哈特里-福克-罗汤方程	144
二、计算方法	145
第八节 基本例题解	146
习题	148
第五章 价键理论	150
第一节 海特勒-伦敦处理氢分子的结果	150
一、海特勒-伦敦法解 H_2 分子结构简介	150
二、海特勒-伦敦法对氢分子形成共价键的认识	156
第二节 价键理论的要点及对简单分子的应用	156
一、价键理论的要点	156
二、价键理论对简单分子的应用	156
第三节 价键理论与简单分子轨道理论的比较	157
一、理论比较	157
二、实验检验	159
第四节 杂化轨道理论	159
一、杂化轨道理论要点	159
二、等性杂化轨道的主要类型	161
三、 sp 不等性杂化	163
* 第五节 价电子对互斥理论	164
一、VSEPR 判断分子几何构型的规则	164
二、应用 VSEPR 分析实例	164
* 第六节 价键理论的发展	166
一、价键理论的早期工作	166
二、广义价键理论	166
三、价键理论的新进展	167
第七节 基本例题解	167
习题	169
第六章 配合物的化学键理论	170
第一节 概述	170
* 第二节 配合物的价键理论	171
第三节 晶体场理论	172
一、中心离子 d 轨道能级的分裂	172
二、中心离子 d 电子的排布——高自旋态和低自旋态	175
三、晶体场稳定化能	176
四、扬-特勒效应	177
* 第四节 配体场理论简介	178
一、 d^1 轨道能级在 O_h 场中的分裂	178
二、 d^N 原子谱项在配体场中的分裂	181
第五节 配合物的分子轨道理论初步	183

一、金属离子的原子轨道分组	183
二、配体的 σ 群轨道	183
三、 π 分子轨道	185
第六节 σ - π 配键及有关配合物	187
一、金属羰基配合物中的 σ - π 配键	187
二、 π 配合物的 σ - π 配键	188
三、金属夹心配合物	188
* 第七节 配合物化学键理论简述	189
一、价键理论	189
二、晶体场理论	190
三、配体场理论	190
四、分子轨道理论	190
第八节 基本例题解	191
习题	192
第七章 簇合物和团簇	193
第一节 主族簇合物	193
一、硼烷	193
二、多面体碳烷	200
第二节 过渡金属簇合物	200
一、金属簇合物中的 M—M 键及其特征	200
二、簇合物的十八电子规则和金属-金属键的键数	202
三、过渡金属簇合物的分类	203
第三节 团簇	206
一、概述	206
二、几种团簇介绍	207
第四节 簇合物的催化作用	209
一、金属簇催化	209
二、团簇催化	210
第五节 基本例题解	210
习题	212
第八章 分子的物理性质及次级键	213
第一节 分子的电学性质	213
一、偶极矩	213
二、小分子的极化	213
三、极化率与电容率的关系	215
四、极化作用与频率的关系	218
* 第二节 分子的磁学性质	219
一、磁化率	219
二、物质的磁性分类	220
三、分子磁矩	221

四、铁磁性、反铁磁性与亚铁磁性	221
五、摩尔顺磁磁化率与磁矩的关系	222
第三节 分子间作用力	223
一、范德华力的组成	224
二、兰纳-琼斯势	226
三、分子间作用力对物质物理性质的影响	227
四、原子的范德华半径与分子的大小和形状	227
第四节 次级键	229
一、氢键	230
* 二、非金属原子间的次级键	234
* 三、金属原子间的次级键	234
四、分子间配键	235
第五节 基本例题解	235
习题	236
第九章 结构分析方法简介	238
第一节 分子光谱	238
一、概述	238
二、吸收光谱	239
三、双原子分子的转动光谱	241
四、双原子分子的振动光谱	244
五、双原子分子的振动-转动光谱	248
六、多原子分子的振动光谱	250
七、红外光谱	252
八、拉曼光谱简介	255
九、紫外-可见光谱及其应用	258
第二节 光电子能谱	262
一、X 射线光电子能谱	263
二、紫外光电子能谱	264
第三节 核磁共振	265
一、核自旋	265
二、核磁共振	267
三、化学位移	267
四、核磁共振谱示例	269
第四节 基本例题解	270
习题	272
第十章 晶体的对称性与 X 射线衍射法	275
第一节 晶体结构的周期性和点阵	275
一、晶体的宏观通性	275
二、晶体结构的周期性	276
三、点阵	276

四、14 种空间点阵型式	278
第二节 晶胞、晶棱和晶面	280
一、晶胞和晶胞中微粒的位置	280
二、晶面指标	281
三、晶棱指标	282
四、点阵与晶体之间的对应关系	283
第三节 晶体的宏观对称性	283
一、晶体的宏观对称元素与对称操作	284
二、晶体的 32 种宏观对称类型	286
三、七个晶系	287
第四节 晶体的微观对称性	288
一、平移轴与平移操作	289
二、螺旋轴与螺旋旋转操作	289
三、滑移面与滑移反映操作	290
第五节 实际晶体的缺陷	291
一、实际晶体与理想晶体	291
二、实际晶体缺陷的种类	291
三、单晶体、多晶体和微晶体	293
第六节 X 射线晶体结构分析原理	293
一、X 射线的产生	293
二、X 射线衍射的基本原理	294
三、晶体衍射方程	294
四、X 射线的衍射强度	297
五、系统消光	300
六、常用 X 射线衍射分析方法	301
第七节 基本例题解	308
习题	309
第十一章 晶体结构与功能材料	310
第一节 固体能带理论	310
一、晶体中电子的波函数	310
二、能带理论的基本原理与能带的种类	312
三、能带理论的导出	314
四、绝缘体、导体和半导体	316
五、半导体的能带结构	317
第二节 等径圆球的密堆积与最密堆积空隙	318
一、等径圆球密堆积	318
二、最密堆积空隙	320
第三节 金属晶体	321
一、金属键	321
二、单质金属晶体的结构和金属原子半径	322

三、合金的结构及性质	323
第四节 离子晶体	325
一、离子晶体的几种典型的结构形式	326
二、点阵能的计算	327
三、离子半径	329
四、不等径圆球的堆积与多面体空隙	331
五、离子堆积规律	333
六、离子的极化	335
第五节 离子晶体结构的鲍林规则与离子晶体举例	336
一、鲍林规则	336
二、离子晶体举例——尖晶石结构	338
第六节 共价晶体与分子晶体	339
一、共价晶体	339
二、分子晶体	339
* 第七节 功能材料晶体	340
一、超导材料	340
二、磁性材料	341
三、有机非线性光学材料	342
四、液晶高分子材料	344
第八节 基本例题解	346
习题	347
部分习题参考答案	349
主要参考文献	355
附录	356
附录 1 基本常数	356
附录 2 能量单位换算	356

第一章 量子力学基础

结构化学是研究原子、分子和晶体的微观结构,阐述分子和晶体的成因;研究结构与性能之间的关系;以及测定分子和晶体结构实验方法的学科。因此结构化学是化学各学科、各专业的重要基础理论课程。

量子力学是研究微观粒子(电子、原子、分子等)运动规律的理论,是深入探讨物质结构及其性能关系的理论基础。结构化学讨论的对象是分子结构,涉及电子、原子等微观粒子,这些粒子的运动规律服从量子力学基本原理,所以本章内容是学习结构化学必备的基础知识。

本章简单介绍量子力学诞生的实验基础,引出微观粒子的能量量子化与波粒二象性两个最基本、最重要的概念。以假设的形式介绍量子力学基本原理^①,并应用讨论无限深势阱中的电子。同时,扼要地介绍了关于量子力学基本理论的争论。

第一节 量子力学实验基础与基本概念的介绍

人们把牛顿(Newton)力学、热力学、统计力学、麦克斯韦(Maxwell)电磁理论等称为经典物理学,将量子力学以及在其基础上发展起来的量子场论称为量子理论。

19 世纪末,经典物理学已发展得相当完善,大多数物理学家相信,理论上不会有什么新的发现,以后的工作只是如何应用现有的理论解决具体问题及提高计算结果的精确度。可是在 19 世纪末到 20 世纪初,发现了一些新的实验现象,如黑体辐射、光电效应、原子线状光谱等,都是经典物理学无法解释的。这些现象揭示了经典物理学的局限性,暴露了经典物理学与微观粒子运动规律的矛盾,从而为量子力学的创立提出了要求和准备了条件。

一、能量量子化与光的波粒二象性

1. 黑体辐射和能量量子化

实验证明物体在任何温度下都向周围发射电磁波,即产生辐射,物体发出的辐射能以及辐射能按波长的分布主要取决于物体的温度,所以这种辐射称为热辐射。热辐射是自然界普遍存在的现象。物体发射电磁波的同时也吸收周围其他物体所发射的电磁波。如果物体在单位时间辐射出的能量恰好等于吸收其他物体辐射出来的能量,则辐射过程达到平衡,称为平衡热辐射。

对于外来的辐射,物体有反射或吸收作用。如果一个物体在任何温度下都能将投射于其上的辐射全部吸收而无反射,这种物体就称为绝对黑体,简称黑体。自然界没有真正的黑体,绝对黑体显然是一种理想模型。一个带有小孔的空腔可以近似看作黑体,如图 1-1 所示。所有射入该小孔的辐射会在空腔内经过多次反射才可能由小孔射出空腔,而每次反射,腔壁都吸

^① 张永德, 2002. 量子力学. 北京: 科学出版社.

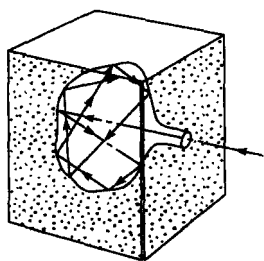


图 1-1 黑体辐射示意图

收一部分能量,经多次反射后,仅有极微弱的能量从小孔逸出,实际上可以忽略不计,认为空腔中的辐射全部被吸收,因此可以把开有小孔的空腔视为黑体。

现在来研究被包围在空腔内的平衡辐射的性质。在恒定温度 T , 单位体积中, 频率在 ν 附近, 单位频率间隔的辐射能量称为辐射能量密度 E_ν 。实验给出, 辐射能量密度 E_ν 按频率 ν 的分布曲线如图 1-2 所示。许多人试图用经典物理学来解释这一能量分布规律, 并试图推导出与实验结果相符合的能量分布公式, 但都未能成功。威恩(Wien)公式(图 1-2 中虚线所示的威恩线)在 ν 较大时与实验结果符合, 而 ν 较小时则明显不一致。瑞利(Rayleigh)和金斯(Jeans)公式(图 1-2 中虚线所示的瑞利-金斯线)在 ν 较小时与实验结果较符合, 而 ν 较大时与实验结果完全不符。这被认为是经典物理学遇到的一个灾难, 称为“紫外灾难”, 这些公式都是建立在能量连续变化基础上导出来的。

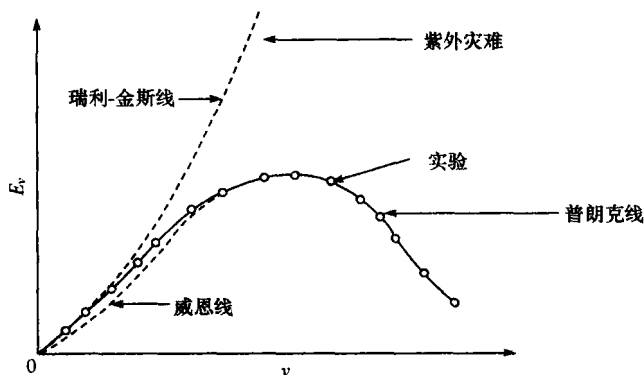


图 1-2 黑体辐射能量分布曲线

圆圈代表实验值($T=1600\text{ K}$), 实线代表普朗克线

1900 年普朗克(Planck)为了解决上述困难, 在认为辐射体系由带电谐振子组成的基础上假设: 谐振子的振动能量是不连续的, 只能取能量最小单位 E_0 的整数倍, 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 为一个与频率和辐射性质无关的普适常数, 后来称为普朗克常量, 现在精确测定为

$$h = 6.626\,176 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

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 $E_0 = h\nu$ 称为能量子, 或简称量子。基于这个假设, 普朗克得到了与实验结果符合得很好的黑体辐射公式(图 1-2 中实线所示的普朗克线)。

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束缚, 首次提出能量量子化。

1900 年 12 月 14 日, 即普朗克发表量子论的这一天为量子论诞生日, 物理学家公认这是一个划时代的日子。

2. 光电效应与光子

当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 1-3 所示。阴极 K 和阳极 A 被封闭在真空管内,在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为以下几点:

(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,低于 ν_0 的光,无论光多么强,都没有光电子产生。

(2) 在满足 $\nu > \nu_0$ 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相矛盾。按照经典理论,认为光是电磁波。光的能量只取决于光的强度,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,爱因斯坦(Einstein)推广了普朗克的能量子概念,提出光子理论,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 为普朗克常量。

1917 年,爱因斯坦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

$$E = mc^2 \quad (1-3)$$

与式(1-2)联立,求得

$$m = \frac{h\nu}{c^2} \quad p = \frac{h\nu}{c}$$

波长 $\lambda = c/\nu$, 所以光子的动量为

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-4)$$

式(1-2)与式(1-4)联合起来称为普朗克-爱因斯坦关系式。运用光量子假设,爱因斯坦成功地解释了光电效应。

当金属中一个电子吸收一个频率为 ν 的光子时,它立即获得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(逸出功) W 时,其中一部分能量用来克服逸出功 W , 另一部分变成光电子的动能,按能量守恒定律有

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W = h\nu - h\nu_0 \quad (1-5)$$

式中, m 为电子的质量; v 为电子的速度; $\nu_0 = W/h$, 为光电效应的临阈频率。式(1-5)为爱因斯坦光电效应方程。

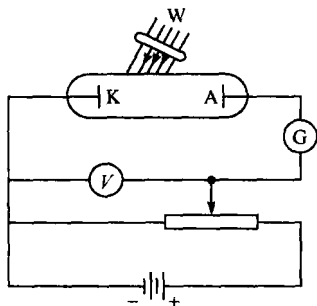


图 1-3 光电效应实验示意图

应用式(1-5)对光电效应的解释如下:

(1) 如果入射光的频率过低,以致 $h\nu < W$, 则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 为常量,由式(1-5)可以看出,光子的频率 ν 越高,光电子的动能 $\frac{1}{2}mv^2$ 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 $\nu > \nu_0$ 情况下,电子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。

爱因斯坦光电效应方程提出后,密立根(Milikan)花费了 10 多年时间,于 1916 年用精密实验证实了该方程。密立根研究了 Na、Mg、Al、Cu 等金属的光电效应,测得了普朗克常量 h 的精密数值,并与热辐射或其他实验中测得的 h 值很好地符合。密立根因在测量电子电荷和光电效应方面的研究成果而获得 1923 年诺贝尔物理学奖。

3. 光的波粒二象性

关于光的本质,经历了两个多世纪的争论。早在 1672 年,牛顿就提出微粒说,认为光是由微粒组成的。1678 年,惠更斯(Huygens)提出光的波动说。由于牛顿的巨大科学成就和权威声望,光的微粒说长期占上风,直到 19 世纪 20 年代,干涉、衍射等实验证实了光的波动性,光的波动说才被人们普遍接受。19 世纪末,电磁场理论又确定了光是电磁波。仅用经典电磁波不能解释光电效应等光和物质相互作用的实验,波是一个弥散图像,说“空间某一点的波”是没有意义的;而把光当成经典粒子流(牛顿关于光的微粒说),又无法解释光的干涉、衍射现象。经典波或经典粒子都不能描述光的物理性质。

分析大量的实验结果,可以归纳为凡是在与光传播有关的过程中,光表现为波动性;凡是在光与物质相互作用发生转移能量的过程中,光表现为粒子性。光具有双重性质,即波粒二象性。有些现象中光以波动性出现,另一些现象中又以粒子性出现。

光的波粒二象性深刻地反映在光的能量与动量关系式中

$$E = h\nu \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

上两式等号左边的能量 E 和动量 p 体现了光的粒子性,等号右边的频率 ν 和波长 λ 体现了光的波动性,两者通过普朗克常量联系起来,光是粒子性和波动性的矛盾统一体。

二、实物粒子的波动性假设与实验证实

在相对论力学中,运动速度等于零的物体的质量称为静止质量。光子总是按光速 $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 运动,所以光子的静止质量为零。电子、原子、分子等粒子的静止质量不为零,凡是静止质量不为零的粒子称为实物粒子^①。

1. 德布罗意波

关于光的波粒二象性的认识,人们从实验中发现了它的波动性,又发现了粒子性。但是对

^① 实物粒子本书简称粒子。

于实物粒子,如电子、原子、分子等,其粒子性(有一定的质量、电荷,占有一定的空间位置等性质)早已被人们所了解,它们是否存在波动性呢?在普朗克-爱因斯坦量子论的启发下,法国年轻物理学家德布罗意(de Broglie)认为,在历史上对光的研究曾经只看到光的波动性,而忽略了它的粒子性,那么在研究实物粒子的问题上,很可能发生相反的错误,即过分看重其粒子性,而忽视波动性。1923年,他在法国科学院《会议通报》上发表了三篇短文,并于1924年向巴黎大学提交了题为《量子理论的研究》的博士论文,总结了他从前的工作,并作了更完善的论证和提升。提出实物粒子具有波动性的假设,并称为物质波,以后称为德布罗意波。对于质量为 m 、运动速度为 v 的物体与波长 λ 的关系表述为

$$\nu = \frac{E}{h} \quad (1-6)$$

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1-7)$$

式中,动量 $p=mv$,通常 $v \ll c$ (c 为光速),这是具有深远意义的假设。式(1-6)和式(1-7)就是著名的德布罗意关系式。它将式(1-6)由仅适用于静止质量为零的光推广到静止质量大于零的实物粒子。显然式(1-6)和式(1-7)等号左边的频率 ν 和波长 λ 体现了实物粒子的波动性质,等号右边的能量 E 和动量 p 体现了实物粒子的粒子性质,两者通过普朗克常量联系起来。德布罗意把光的“波粒二象性”推广到实物粒子,为量子力学的创建开辟了道路^①。

式(1-7)表明:①实物粒子既是微粒的又是波动的;②表示粒子性与波动性之间的关系。

根据式(1-7)计算实物客体的波长。

例如,一块石头的质量为 0.1 kg ,飞行速度 $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,德布罗意波长为

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{0.1 \text{ kg} \times 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 6.626 \times 10^{-33} \text{ m}$$

这个波长 λ 与氢原子长度之比为 $1:10^{23}$ (数量级之比),因此宏观物体的波动性不会表现出来,而粒子性则是主要的,所以用经典力学来处理宏观物体运动状态是恰当的。

又如,一个电子的质量 $m=9.110 \times 10^{-31} \text{ kg}$,如果电子在电势差为 100 V 的电场中运动,则

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad p = \sqrt{2mE}$$

代入式(1-7),则德布罗意波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

已知电子电荷 $q=1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$,电子的能量 E 为

$$E = qV = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 100 \text{ V} = 1.602 \times 10^{-17} \text{ J}$$

因此

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 9.110 \times 10^{-31} \times 1.602 \times 10^{-17}}} = 1.226 \times 10^{-10} \text{ (m)} = 122.6 \text{ (pm)}$$

① 最初德布罗意的工作很少为人所知,他的工作能受到科学界的重视,爱因斯坦起了重要作用。据德布罗意回忆,“1923年我写了博士论文,送给了朗之万,让他决定是否可以作为博士论文接受,他拿不定主意,请爱因斯坦评定。爱因斯坦认为我的博士论文很有价值,促使朗之万接受我的论文。不久之后爱因斯坦向柏林科学院递交了一篇论文,文中强调了我的博士论文思想基础的重要性。爱因斯坦的这篇论文引起了科学家对我的工作的注意。”