



WUZHI JIEGOU

物质结构 (上册)

主 编 刘海燕 吴莉莉 刘凤华



哈尔滨地图出版社

物 质 结 构

(上册)

WUZHI JIEGOU

刘海燕 吴莉莉 刘凤华 主编

哈尔滨地图出版社

• 哈尔滨 •

图书在版编目 (CIP) 数据

物质结构. 上册/刘海燕, 吴莉莉, 刘凤华主编. —哈尔滨: 哈尔滨地图出版社, 2009. 6

ISBN 978-7-5465-0079-9

I. 物… II. ①刘…②吴…③刘… III. 物质结构—高等学校—教材 IV. 0552.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 101269 号

哈尔滨地图出版社出版发行

(地址: 哈尔滨市南岗区测绘路 2 号 邮政编码: 150086)

佳木斯大学印刷厂印刷

开本: 787 mm×1 092 mm 1/16 总印张: 28.75 总字数: 718 千字

2009 年 6 月第 1 版 2009 年 6 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5465-0079-9

印数: 1~3 000 总定价: 48.00 元 (共贰册)

前 言

结构化学是一门比较抽象的科学,包含许多重要的概念、原理和规律。由于“物质结构”这门学科发展迅速,化学领域中的很多理论以及更多的新的物理测试方法都要以“物质结构”的基本概念、基本理论及基本方法作为基础。为此,我们对微观世界物质运动的普遍规律——量子力学规律以及应用此规律的方法进行了较为系统的介绍;本书较多地运用与宏观现象作比较的方法来阐明微观现象的特点。在利用量子力学处理化学问题时,借助简单的体系或模型对所用的数学方法进行系统的介绍;着重讨论物理意义,得到的新概念和新规律,再利用这些新的概念和规律去分析复杂体系的化学现象。本书保留了经典结构化学的主要内容,包括量子力学基础、原子结构和性质、原子光谱、多原子分子的结构和性质、配位场理论和配位化合物结构、分子光谱、分子的对称性、晶体的结构和性质等。本书减少了部分烦琐的数学运算过程,增加了对基本概念、基本原理的解释及阐述,目的在于使学生深刻理解结构化学的基本知识,掌握结构化学研究问题的方式和方法,提高灵活运用结构化学知识的能力,培养从事化学科学研究的素质。通过对这些知识的学习和理解,我们能够将物质结构和性能联系起来并指导化学实践。

本书根据1980年教育部颁发的高等师范院校化学专业用书,《物质结构》大纲进行编写,可作为高等理工和师范院校化学、应用化学、化学工程与工艺、材料化学、冶金化学、环境化学、生物化学、药物化学等专业本科生的教学用书。

本书针对高等院校师范专业的特点,在理论阐述方面力求做到深度适当,讲解清楚;注意理论与实践的结合;在部分内容的讲述中,采用大集中、小分散的方法,即将某些集体问题分散在具体问题中讲授,便于学生的理解。此外,为了便于学生自学,我们除了注意图文并茂外,还在每个知识点的后面进行了小结。

本书的内容较多,对于先修课程中涉及的内容在讲授的过程中可酌情进行选讲或学生自习。对于某些物理测试方法的内容也可以作为课外讲座内容,不做基本要求。

本书由佳木斯大学多名具有丰富教学经验的教师编写。各章执笔者为:刘海燕(绪论、第一章和第三章);刘红(第五章和第八章);吴莉莉(第四章);白术杰(第七章);刘凤华(第二章);高洪福(第六章)。本书由吕玉光、周淑晶担任主审。

尽管在本书的编写过程中,各位编者尽最大努力的想把书稿编写得更好,但是由于水平有限,谬误之处在所难免。我们诚恳地希望读者批评指正,不吝赐教。

编 者

2009年4月

目 录

绪论	1
第 1 章 量子力学基础知识	4
1.1 经典物理学的困难和量子论的诞生	4
1.1.1 量子力学诞生的实验基础—微观粒子的能量量子化	4
1.1.2 德布罗意物质波与微观粒子的波粒二象性	14
1.1.3 德布罗意的实验证实与统计解释	15
1.2 量子力学基本假设	21
1.2.1 波函数和微观粒子的状态	22
1.3 定态薛定谔方程的算符表达式	26
1.3.1 算符	26
1.3.2 本征函数、本征值、和本征方程	30
1.3.3 算符、本征方程的应用	30
1.3.4 薛定谔方程的算符表达式方法	32
1.4 一维势箱中粒子的薛定谔方程及其解	34
1.4.1 建立一维势箱模型写出薛定谔方程	34
1.4.2 根据波函数合格条件和边界条件求解方程	35
1.4.3 简单应用	42
1.4.4 三维势箱中运动的粒子	45
1.4.5 势垒贯穿(隧道效应)	48
思考题与习题	51
第 2 章 原子结构	52
2.1 单电子原子的结构	52
2.1.1 建立单电子原子的 Schrödinger 方程	52
2.1.2 基态的解	54
2.1.3 单电子 Schrödinger 方程的一般解	56
2.1.4 单电子原子波函数(氢原子或类氢离子)解的讨论	64
2.1.5 波函数的特点	71
2.1.6 实波函数和复波函数	72
2.2 波函数和电子云的图形	74
2.2.1 氢原子基态的各种图形	74
2.2.2 径向分布图	79
2.2.3 角度分布图	82
2.2.4 空间分布图	86
2.3 多电子原子结构	87
2.3.1 多电子原子的 Schrödinger 方程及其近似解	87
2.3.2 电子自旋	93
2.3.3 保里原理及其数学表达式—斯来托行列式	97
2.4 原子的整体状态与原子光谱项	103
2.4.1 原子量子数与角动量的耦合	103
2.4.2 原子光谱项	107

2.4.3 光谱项的确定	108
思考题与习题	112
第3章 双原子结构和性质	113
3.1 H_2^+ 的结构及共价键的本质	113
3.1.1 定核近似和 H_2^+ 的薛定谔方程	113
3.1.2 变分原理及性线变分法	115
3.1.3 用线性变分法对 H_2^+ 的第一步近似处理	117
3.1.4 对第一步近似分子轨道的讨论—离域效应	121
3.1.5 对 H_2^+ 中共价键较全面的分析—收缩效应和极化效应	128
3.2 分子轨道理论和双原子分子结构	132
3.2.1 分子中的单电子波函数—分子轨道 (MO)	132
3.2.2 分子轨道的形成	132
3.2.3 分子轨道理论对简单的多电子分子的处理	133
3.2.4 LCAO—MO 的三条基本原则	138
3.2.5 分子轨道的类型、符号和能级顺序	145
3.3 双原子分子结构	151
3.3.1 组态、键级和轨道能	151
3.3.2 同核双原子分子举例	152
3.3.3 异核双原子分子	159
3.4 H_2 分子结构和价键理论	166
3.4.1 氢分子的结构	166
3.4.2 氢分子的完全波函数	167
3.4.3 价键理论是处理 H_2 所得结果的推广, 基本内容如下	169
思考题与习题	169
第4章 多原子分子结构	170
4.1 饱和分子的离域轨道和定域轨道	170
4.1.1 离域分子轨道和离域键	170
4.1.2 定域分子轨道和定域键	176
4.2 杂化轨道理论	179
4.2.1 杂化轨道理论的基础	179
4.2.2 杂化轨道理论的要点	181
4.2.3 杂化轨道理论的应用	187
4.3 HMO 与共轭分子结构及缺电子分子结构	200
4.3.1 分子轨道法处理共轭分子问题的提出	200
4.3.2 σ - π 分离近似和 π 电子近似	200
4.3.3 休克尔分子轨道法	201
4.3.4 HMO 法对链烯烃处理的一般方法	210
4.3.5 HMO 法对环烯烃处理的一般方法	215
4.3.6 HMO 法的局限性	218
思考题与习题	219

绪 论

一、物质结构课程的主要内容及研究途径

物质结构课程是高等学校化学、化工、材料化学等本科专业学生重要的必修基础理论课之一。课程主要包括量子力学基础知识、原子的结构和性质、双原子分子的结构和性质、分子的对称性、多原子分子的结构和性质、配位化合物的结构和性质、晶体的点阵结构和性质、金属的结构和性质等。通过本门课程的各个教学环节,逐步培养学生的抽象思维能力、逻辑推理能力、空间想象能力和分析、解决问题的能力。

物质结构是在原子、分子的水平上,深入到电子层次研究原子、分子及晶体的结构(几何结构和电子结构)及物质的微观结构与其宏观性质关系的学科,是一门直接应用多种近代实验手段测定分子静态、动态结构和静态、动态性能的实验学科。它要从各种已知化学物质的分子构型和运动特征中,归纳出物质结构的规律性;还要从理论上说明分子中原子相互结合的各种作用力方式、分子中原子相对位置的立体化学特征;研究元素的原子或基团在不同的微观化学环境中的价态、电子组态、配位特点等结构特征。

当我们研究的是处于稳定状态下的物质内部结构时,这种结构不随时间而变化,称为静态结构。如果我们要进而研究物质的化学反应是如何发生的,那就要研究反应物分子如何因相互作用而使其结构发生变化,从而使原来的静态结构转变为另一种新的静态结构。这种在化学反应过程中分子结构变化的过程就称为动态结构。

很明显,物质动态结构的研究要以研究静态结构所得的成果为基础,其内容也比较复杂。本课程作为一门基础课将主要探讨物质的静态结构。

研究的基本思维方法和途径是从物质结构的角度阐明物质的各种宏观化学性质、各种宏观非化学性质与微观结构之间的关系及其规律性。在这个基础上就有可能不断地运用已知的规律性,设法合成出具有新颖结构的物质,在化学键理论和实验化学相结合的过程中创立新的结构化学理论。与此同时,还要不断地建立新的阐明物质微观结构的物理和化学实验方法。

与其他的化学分支一样,物质结构一般按从宏观到微观、从静态到动态、从定性到定量各种不同层次来认识客观的化学物质。演绎和归纳仍是结构化学研究的基本思维方法和途径。

演绎方法是由量子力学规律出发,通过逻辑思维和数学方法处理研究存在于原子内部的电子与原子核之间的复杂的相互作用,由此推导出原子性质和电子结构的关系,并且特别要阐明元素周期律的本质,在此基础上进一步研究两个或多个原子(离子)如何组成分子或晶体,由此探讨化学键本质。如果研究动态结构,则需要研究在整个化学反应过程中电子状态如何随着原子核的相对运动而发生变化,并讨论这种变化如何制约着化学反应的进行。

归纳法主要应用一些物理测试方法,包括X射线结构分析、原子和分子光谱、核磁共振谱、光电子能谱来研究物质内部原子的排列及运动状况、原子和分子中电子的运动状态等。在对多个具体对象进行电学、光学和磁学等性质的测量后,再通过数据总结出规律和原理。

当然这些测试方法的原理，也是以量子理论为基础。

两条途径中，虽然前者主要是量子化学的基础内容，后者主要是物理测试方法的基本原理等内容，但是这两部分内容密切相关。因为演绎方法的基本理论来源于实践，而由实践总结成基本理论时，归纳法也起到重要作用。归纳法又依靠演绎方法作为理论基础，在由基本理论指导新实验技术的建立和发展时，演绎法同样起着重要作用。

通常将量子化学与物质结构这两部分内容合二为一，称之为结构化学。本课程在量子化学方面着重介绍其实验基础、基本概念和基本方程的意义以及一些简单的数学处理方法，系统地阐明元素周期律的本质，定性、定量地阐明化学键本征。

其中物理测试方法以X射线结构方法作为重点进行比较系统的介绍，而其他方法仅介绍其基本原理和基本的结构信息。

二、发展简史

物质结构这门学科是在19世纪末叶逐步发展起来的。当时由于生产力不断提高，实验技术有了很大的发展。有一些物理学家观察到许多现象用当时已经非常完整的经典物理学理论无法加以说明，甚至与其推论完全相反。最主要的发现有电子、元素天然放射、黑体辐射的规律等。这就迫使人们对经典物理学的体系提出革命性的见解，并逐步发展成新的理论体系。

1900年普朗克(M. Planck)提出量子论，该理论是在微观领域内对经典物理学的第一次强有力冲击，且为以后量子力学理论的建立奠定了良好的基础。

1905年爱因斯坦(A. Einstein)提出相对论，该理论在高速运动的物体的力学方面对经典力学提出重要修正与补充。之后他又在量子论和相对论基础上以光电现象作为实验基础，提出光的量子论，进一步推动了对微观世界物质运动规律的研究。

1913年玻尔(N. Bohr)提出原子结构的量子理论，他把量子理论与卢瑟福(E. Rutherford)的原子有核模型巧妙地结合起来，首次提出原子内部电子运动状况具有不连续性即量子化特性的思想，又提出定态的概念，并成功地把氢原子光谱现象与氢原子内电子运动的定态联系起来，为运用光谱现象研究原子的内部结构提供了理论基础与成功经验。玻尔建立了化学键的电子理论，使化学基础理论的发展进入一个新的阶段。

由于玻尔原子结构理论在进一步发展中遇到难以克服的困难，1924年法国青年物理学家德·布罗意(De Broglie)用与光的量子论相类比的方法提出电子等微观质点的运动兼具波动性的见解。后来他的这一假说得到实验的证明。

1927年薛定谔(E. Schrödinger)、海森堡(Heisenberg)、狄拉克(Dirac)等建立了量子力学理论。他们在德·布罗意(De Broglie)提出的波粒二象性这一假说的基础上选择性地吸取了经典物理学的成果，建立了量子力学理论。从此物质微观结构的研究获得比较可靠而有效的理论基础。同年量子化学学科诞生，借助于各种物理测试方法的不断完善使化学键的理论得到了进一步发展，有力地推动了化学基础理论的研究。

近代测定物质微观结构的实验物理方法的建立，对结构化学的发展起了决定性的推动作用。X射线衍射方法使人们清晰地认识了物质分子中原子空间的排布情况，并提供了数以万

计的晶体和分子结构的可靠数据。此外，通过晶体衍射的研究，人们能够从分子和晶体结构的角度说明这些物质在晶态下的物理性质。

量子化学是近代结构化学的主要理论基础。量子化学中的价键理论、分子轨道理论以及配位场理论不但能用来阐明物质分子构成和原子的空间排布等特征，而且还可阐明微观结构与宏观性能之间的联系。由于量子化学计算方法的发展和完善，加上高速电子计算机的应用，有关分子及其不同聚集状态的量子化学方法已有可能用于特殊材料的分子设计和制备方法的探索中，从而将结构化学理论推向新的高度。

100年来全球89次诺贝尔化学奖的获奖成果中，有关物质结构研究的获奖率处于第二位，其内容涉及用量子力学原理与方法研究化学问题，进而建立物质结构理论，提出创造结构的分析方法，剖析以生物大分子为主的复杂物质的结构。

目前，由于电子计算机的迅速发展，量子化学的精确计算成为可能。同时各种物理测试的手段也得到突飞猛进的发展，特别是光电子能谱技术的兴起，以无可辩驳的实验事实直接证明了量子化学中所用单电子轨函模型的合理性，使理论计算与实验研究更紧密地结合起来。经过两个世纪发展起来的化学研究方法在吸收了量子化学理论方法及物理测试的实验方法后将如虎添翼，取得更加辉煌的成就。

第 1 章 量子力学基础知识

通过学习量子力学形成的辩证过程,理解量子力学的基本概念,培养学生的科学思维方法和探索能力。

介绍微观粒子的特征、量子论的形成、量子力学的基本概念和假设,并用量子力学的基本原理研究简单的微观系统——维势箱粒子,由此得到量子力学的一些重要结论,为研究原子、分子的结构奠定基础。

1.1 经典物理学的困难和量子论的诞生

1.1.1 量子力学诞生的实验基础——微观粒子的能量量子化

电子、原子、分子和光子等微观粒子,具有波粒二象性运动特征,即在一些场合显示波动性,在另一些场合又显示粒子性。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。这些理论对当时的许多物理现象都能作出合理的解释,唯独有几个物理实验还没找到解释的途径,而恰恰是这几个实验为我们打开了一扇通向微观世界的大门。下面讨论黑体辐射、光电效应、氢原子光谱等几个经典物理学无法解释的现象,说明微观粒子的运动特征;也正是这三个著名实验导致“量子”概念的提出和应用。

1.1.1.1 实验一—黑体辐射

普朗克提出“量子论”,主张振子能量具有不连续性。

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,使射入的光线实际上全部被吸收。当空腔受热时,空腔壁会发出辐射,极小部分通过小孔逸出。如图 1-1 所示:

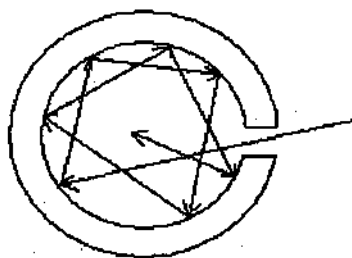


图 1-1 黑体示意图

黑体是理想的吸收体,也是理想的发射体,即能够全部吸收入射的辐射光。当把几种物体加热到同一温度时,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,就能在指定的狭窄频率范围内测量黑体的单色辐出度 $M_{\lambda 0}(T)$ 。若以 λ 代表波长,作 $M_{\lambda 0}(T)-\lambda$ 图,得到黑体在不同温度下辐射能量随波长变化的分布曲线。如图 1-2 所示:

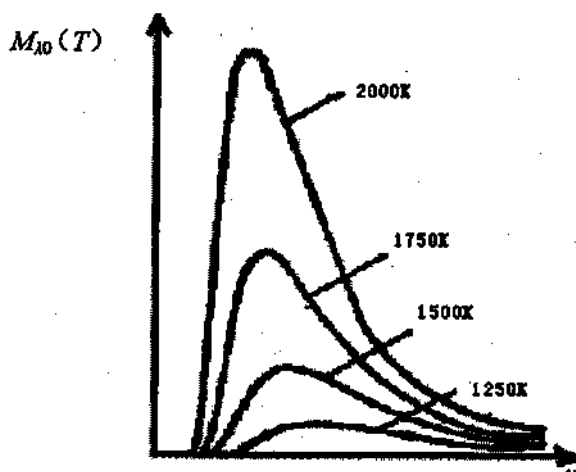


图 1-2 黑体在不同温度下辐射能量随波长分布曲线图

由图 1-2 中不同温度的能量变化曲线可见，随温度增加， $M_{\lambda 0}(T)$ 增大，且其极大值向短波方向移动，这种分布曲线随温度而变化的现象无法用物理学理论解释。许多物理学家试图用经典热力学和统计力学理论来解释此现象，其中 Rayleigh and Jeans (瑞利和金斯) 把分子物理学中的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，计算结果与实验结果比较发现，在长波长处接近实验曲线，而在短波长处与实验结果显著不符。另一位学者维恩 (Wein) 按波长分布假设辐射类似于 麦斯威尔 (Maxwell) 的分子速率分布模型进行计算，所得公式在短波长处与实验比较接近，但长波长处与实验曲线相差很大。按经典理论只能得出能量随频率 (波长) 单调变化的曲线，而得不到这种有极大值的曲线。如按 Rayleigh and Jeans (瑞利和金斯) 把分子物理学中的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，计算结果与实验结果比较发现，频率越高辐射强度越大，在紫外一端辐射能量将随频率的增高而趋于无穷大，这违反了能量守恒定律，也不符合黑体辐射的实验事实，这种矛盾被当时的科学家称为“在紫外区的意外事件”，它动摇了经典物理学的基础，如图 1-3 所示：

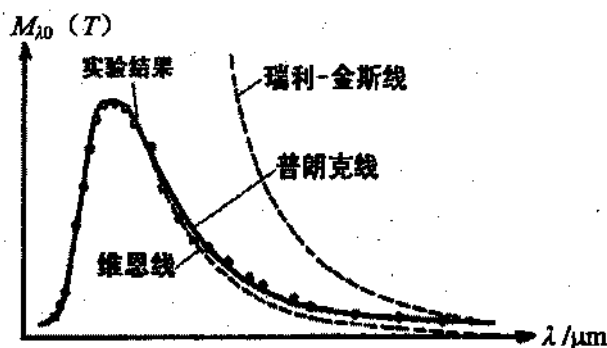


图 1-3 黑体辐射能量随波长变化的分布曲线

1900年，德国物理学家普朗克 (M. Planck) 根据这一实验事实，突破了传统物理观念的束缚，提出了量子化假设：

一是黑体内分子、原子做简谐振动，这种做简谐振动的分子、原子称谐振子。黑体由不同频率的谐振子组成。每个谐振子的能量只能取某一最小的能量单位 ϵ_0 的整数倍， ϵ_0 被称为能量子，它与振子频率成正比： $\epsilon_0 = h\nu_0$ ， h 为普朗克常数 ($h = 6.626 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec} = 6.626$

$\times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)。

$$E = n\varepsilon_0 = v_0 h n$$

(1.1.1)

式中 v_0 为谐振子的频率, h 为 planck 常数, 整数 n 为量子数。

二是谐振子的能量变化不连续, 能量变化是 ε_0 的整数倍。

$$\Delta E = n_2 \varepsilon_0 - n_1 \varepsilon_0 = (n_2 - n_1) \varepsilon_0 \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

这种某物理量的变化是不连续的, 而且以某一最小单位做跳跃式增减, 称这种物理量的变化是“量子化”的, 这一最小单位就叫做这个物理量的“量子”。因此, 后人称普朗克的假设为量子说。

普朗克提出的能量量子化的概念和经典物理学是不相容的, 因为经典物理学认为谐振子的能量由振幅决定, 而振幅是可以连续变化的, 并不受限制, 因此能量可以连续地取任意数值, 而不受量子化的限制。

普朗克 (M. Planck) 是在黑体辐射这个特殊的场合中第一个引入了能量量子化的概念, 成功地解释了黑体辐射实验。它标志着量子理论的诞生, 从此开辟了旧量子论时代。普朗克的能量量子化概念第一次冲破了经典物理学对微观领域的束缚, 虽然普朗克已意识到处理黑体辐射问题的创新性, 但他并未明确引入的常数“ h ”究竟只是一个数学意义上的符号, 还是有着深刻的物理意义, 普朗克还是谨慎地局限于振子能量是“量子论”的结论。但是, 能量量子化概念却受到伟大的科学家爱因斯坦的重视, 他看到了普朗克工作的一个成果——在经典统计力学和电磁学中需要进行一次深刻的改革。并且进一步发展了普朗克的量子论观点, 提出光除具有波动性以外还具有微粒性的学说。

1.1.1.2 实验二 光电效应

爱因斯坦根据光电效应提出光子学说, 主张光兼有粒子性。

光电效应是19世纪末人们发现的新的物理现象, 实验装置如图1-4所示:

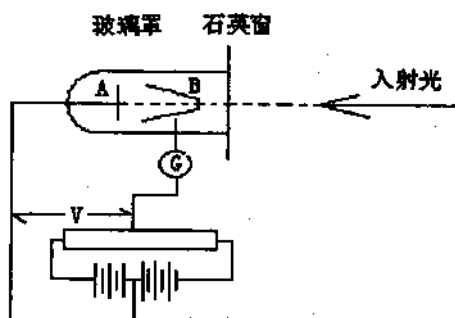


图1-4 光电效应实验装置示意图

当合适频率的入射光经石英窗照射到纯净金属电极 A 表面时会有电子(称光电子)从 A 极释放出来。如果在金属杯 B 极和 A 极间加以电压 V 时, 就可以在灵敏电流计 G 中检测到光电流 i 的大小。这种光束射到金属表面使电子从金属中脱出的现象称为光电效应。实验发现光电流 i 和外加电压 V 之间关系如图1-5所示。

当外加电压 V 足够大时, $i \rightarrow i_{\max}$, i 表明 A 极发射的光电子全部被 B 极吸收。

当外加电压 V 减小到零, 并逐渐变负时, $i \neq 0$, 表明 A 极发射的光电子具有动能, 故能克服反向电场力的作用, 而仍向 B 极运动。

只有当外加电压 V 负值足够大时, 才使 $i = 0$, 这个电压称为遏止电压 V_s , 这时光电子不能达到 B 极(电子逸出速度降低到零), 而遏止电压 V_s 与电子电荷的乘积 eV_s , 就是发射光电子的最大动能。

$$K_{\max} = \frac{1}{2} m v^2 = e V_s \quad (\text{在 } i = 0 \text{ 时数值与电场的位能相等})$$

由实验发现：这个最大动能 $K_{\max}$ 和光强无关，即：将光强减少到原来的一半，但遏止电压 V_s 仍然不变；而这遏止电压 V_s 却随入射光的频率 ν 的增加而增大。

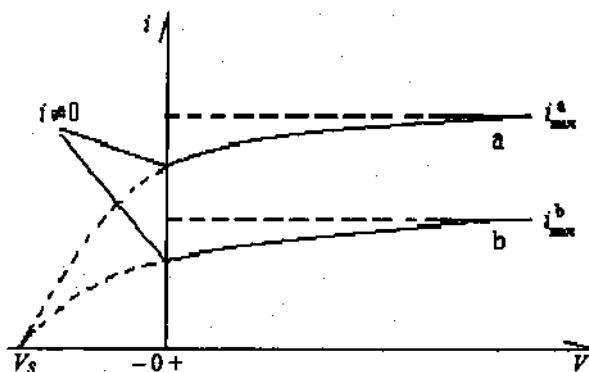


图1-5 光电流 i 和外加电压 V 的关系

光电效应具有如下几点规律：

一是每种金属均有一种固定频率 ν_0 （即最大动能 $K_{\max} = 0$ 时的频率），是表征电极 A 材料特征的一个极限频率，称临阈频率。

当入射光频率 ν $\begin{cases} > \nu_0, \text{ 有光电流产生;} \\ = \nu_0, \text{ 电子跃欲射;} \\ < \nu_0, \text{ 无论光强多大、照射时间多长, 都不会产生光电流。} \end{cases}$

二是光电子的动能随入射光的频率 ν 的增加而增大。

三是单位时间内光电子的数目，即光电流的大小与光的强度成正比。

四是光电效应是瞬时发生的，弛豫时间不超过 10^{-9} s 。

对于上述实验事实，应用经典的电磁波理论得到的却是相反的结论。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，而电子的动能将随着光强的增加而增加，与光的频率无关；光的频率只决定光的颜色；电子积累能量需要一段时间，光电效应不可能瞬时发生。这些经典物理学家的推测与实验事实不符。

1905年爱因斯坦用普朗克的量子概念解释光电效应。后来人们把爱因斯坦的这种理论称为光子学说。光子学说的内容如下：

一是光的能量是不连续的，也是量子化的，其最小单位为 $h\nu$ ，取决于光的振动频率 ν ，称为一个光量子或简称“光子”，光子的能量与光子的频率成正比，即：

$$\varepsilon_0 = h\nu \quad (1.1.2)$$

二是光为一束以光速 c 进行的光子流 ($c = 2.997\,9 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)。其强度取决于体积内光子的数目，即光子密度 ρ ，空间中任一点的光子密度可表示为

$$\rho = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta\tau} = \frac{dN}{d\tau} \quad (1.1.3)$$

三是光子不但有能量 ε_0 ，还有质量 m ，按相对论质能联系定律 $\varepsilon_0 = mc^2$ ，有能量的粒子必然有质量，光子的质量为：

$$m = \frac{\varepsilon_0}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{h}{c\lambda} \quad (1.1.4)$$

$$\text{式中用到} \quad \lambda \nu = c \quad (1.1.5)$$

所以不同频率的光子有不同的质量。但按照相对论力学原理，物体的质量 m 和它的运动速度 ν 有这样的关系：

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-(\nu/c)^2}} \quad (1.1.6)$$

此处 m_0 为物体的静止质量。由于光子 $\nu = c$ ，所以 m_0 必为 0，即光子虽有质量却没有静止质量。

$$\text{四是光子具有一定的动量 } (p), \quad p = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1.1.7)$$

(这里因为 $m_0 = 0$ ，则 $\nu = c$ ，一般应为 $p = m\nu = \frac{h}{\lambda c} \nu = \frac{h}{\lambda c} \frac{c}{\lambda} = \frac{h}{\lambda}$ 。)

五是光子与电子碰撞时服从能量守恒与动量守恒定律

由光子说可知，光在空间是以一定的振动频率 ν 和光速 c 进行传播的，体现了波动性，而在吸收或发射过程中的表现形式是具有一定能量 ($h\nu$) 和动量 (h/λ) 的微粒流，体现了微粒性，这是光的波粒二象性思想。

根据光子学说，爱因斯坦提出了解释光电效应的方程式：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，其余则表现出光电子的动能。根据能量守恒定律即有：

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + h\nu_0 = \frac{1}{2}mv^2 + w_0 \quad (1.1.8)$$

式中： m 是自由电子的质量； ν 是电子逸出金属表面后的速度； ν_0 是临阈频率； $\frac{1}{2}mv^2$ 是自

由电子的动能； w_0 是电子逸出金属所用的最少能量，称逸出功，它等于 $h\nu_0$ 。

由式 (1.1.8) 可以看出：当入射光频率 ν 很小时， $\nu < \nu_0$ ， $h\nu < w_0$ ，则光子没有足够的能量使电子逸出金属，不会产生光电子；当入射光频率 ν 小到极限值， $\nu = \nu_0$ ， $h\nu = w_0$ ，则金属表面电子跃跃欲射，这时的频率是产生光电效应的临阈频率 (ν_0)，这时电子吸收光子能量后恰好达到金属表面，动能 $\frac{1}{2}mv^2 = 0$ ，即 $k_{\max} = 0$ ；当入射光频率 ν 很大时， $\nu > \nu_0$ ， $h\nu > w_0$ ，

从金属中发射的电子具有一定的动能，它随频率的增加而增加，与光强无关。因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而产生光电子，发生光电效应。

入射光频率 ν 越大，电子逸出金属表面后动能也越大，而且与频率成线性关系，整理式 (1.1.8) 得：

$$h\nu - h\nu_0 = \frac{1}{2}mv^2 = eV_s$$

即

$$V_s = \frac{h}{e}\nu - \frac{h}{e}\nu_0$$

当 V_s 对 ν 作图，为直线关系，斜率为 h/e ，说明 V_s 与频率 ν 成线性关系，而与光的强度无关。

光子能量一次被一个电子全部吸收，不需要积累能量的时间，说明光电效应瞬时发生。

这样光子学说就成功地解释了光电效应。光简单地转换为电，有很大的应用价值，如光电管广泛地应用于测光、计数、自动控制录音设备上等。

光的本质是什么？看起来似乎很矛盾。因为光在传播过程中体现出干涉、衍射和偏振等波的性质，而在与实物作用时又显示出微粒性；波在空间是不定域的，而粒子在空间是定域的，因而，由形而上学的观点出发，这绝对是不可能的：是波就不会是微粒，是微粒就不可能是波；波和微粒，非此即彼。但按辩证唯物主义观点来看，光如同自然界一切事物一样包含着矛盾，光是连续的波和不连续的微粒的矛盾的统一体。这一点从下列关系式中可清楚地反映出来：

$$\begin{aligned}\epsilon_0 &= h\nu \\ p &= h/\lambda\end{aligned}$$

等式左边是光子的能量 ϵ 和动量 p ，表征了微粒性的物理量；等式右边是光子的频率 ν 和波长 λ ，表征了波动性的物理量，彼此通过普朗克常数 h 联系起来。因而光具有波动和微粒的双重性质，称为光的波粒二象性。

1.1.1.3 实验三 氢原子光谱

根据氢原子光谱，玻尔提出原子结构理论，主张原子能量具有不连续性。

人们对原子中电子的分布和运动状态的了解，起初受到光谱的启发。发光是原子的重要特征。不同原子所发光谱不同。对原子光谱的研究是探索原子内部结构的一条重要途径。

当原子被电火花、电弧或其他方法激发时，能够发出一系列具有一定频率（或波长）的光，这些光通过棱镜或光栅等仪器，可观察到一系列彩带，这种彩带被称为光谱线，这些光谱线构成原子光谱。

氢原子是原子结构中最简单的元素，而宇宙中有很大部分物质是由孤立的氢原子构成的，因此氢原子光谱很早就受到了人们的重视。氢原子光谱可以通过氢气放电管获得，实验中可通过光谱仪观察到氢原子的线状光谱。实验发现，氢原子光谱是一些不连续的线状光谱，如图 1-6 所示：

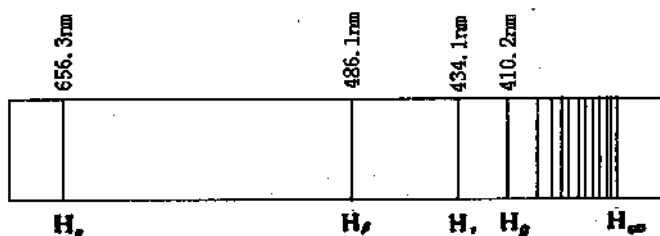


图 1-6 氢原子在可见和近紫外区域的发射光谱

氢原子光谱的特征：不连续光谱，即线状光谱，其频率具有一定的规律。

1885 年瑞士的一个中学物理教师巴尔麦 (J. Balmer) 经实验测定，给出了一个光谱经验公式：

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 2^2} \quad n = 3, 4, 5, 6 \quad (1.1.9)$$

$B = 3646 \text{ \AA}$ ，由实验确定 ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$)。

这是一个很重要的实验发现，将 n 值代入式(1.1.9)可分别计算出图中 H_α , H_β , H_γ , H_δ 4 条谱线的波长。这个谱线系叫巴耳麦系，式(1.1.9)也称巴耳麦公式。而在光谱学上常用波长

的倒数, 即波数 $\bar{\nu} = 1/\lambda$ 来表示光谱线, 它的意义是“每单位长度中包含几个完整的波”。

用频率和波数表示的巴尔麦公式分别为:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{4c}{B} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{4}{B} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

几年后里德堡 (Rydberg) 改进巴尔麦公式, 写成如下形式:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5 \dots \quad (1.1.10a)$$

式中: $\tilde{R}_H = \frac{2^2}{B}$, 称为里德堡常数, 其值为 $\tilde{R}_H = 1.096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, 由于 B 是由实验决定的, 所以 $\tilde{R}_H$ 为实验值, 由于原子核质量有所不同, $\tilde{R}_H$ 也稍有不同, 基本一致。20世纪初又在紫外和红外区发现了许多新的氢谱线, 公式推广为:

$$\bar{\nu} = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (n_1 = 1, 2, 3 \dots) \quad n_2 \geq n_1 + 1 \quad (1.1.10b)$$

$$\text{式中 } n_1, n_2 \text{ 均为正整数} \left\{ \begin{array}{l} \text{远紫外区, 拉曼系: } n_1 = 1, n_2 = 2, 3, 4 \dots \\ \text{可见光区, 巴尔麦系: } n_1 = 2, n_2 = 3, 4, 5 \dots \\ \text{红外光区, 帕邢系, 三条谱线: } \left\{ \begin{array}{l} n_1 = 3, n_2 = 4, 5 \dots \\ n_1 = 4, n_2 = 5, 6 \dots \\ n_1 = 5, n_2 = 6, 7 \dots \end{array} \right. \end{array} \right.$$

由式(1.1.10b)可看出每个线系的谱线, 随 n_2 的增大, 分布会越来越密, 最后将趋于一个极限, 即 $\tilde{R}_H/n_1^2$, 此后对于其他原子光谱, 也发现有类似情况。但为什么会有这样的重要规律性, 用经典理论无法解释原子内电子的运动情况和原子光谱的特征。为了解决这些问题, 1913年, 丹麦的物理学家玻尔在卢瑟福原子核模型的基础上, 把普朗克的量子概念及爱因斯坦的光子概念运用到原子电子结构和氢原子光谱问题上, 在一篇题为《论原子和分子的构造》的论文中提出了两条划时代的假设:

①定态假设: 原子有一系列具有确定能量的稳定状态, 称作定态。每一个定态有一相应的分立能量 E , 电子在这些定态的能级上绕核做圆周运动时, 既不辐射能量也不吸收能量, 能量最低的称基态, 其余的称激发态。原子各种可能存在的定态有一定的限制, 即电子做圆周运动的角动量 M 必须等于 $h/2\pi$ 的整数倍, 此为量子化条件。即:

$$M = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad E_1, E_2, \dots, E_n \quad (1.1.11)$$

式中： $\hbar = h/2\pi$ ， n 称量子数。即当电子在核外圆形轨道上运动时，其轨道角动量 M 是量子化。

②量子跃迁假设：当电子由一个定态 E_2 跃迁到另一个定态 E_1 时，以光的形式吸收或放出能量，光的频率满足于：

$$\nu = \frac{1}{h} |E_2 - E_1| \quad (1.1.12)$$

若 $E_2 > E_1$ 时发射能量， $E_2 < E_1$ 时吸收能量，称为玻尔频率规则。

玻尔运用此假设计算了氢原子定态的轨道半径及能量，圆满地解释了氢原子光谱，且可计算出 $n_2 - n_1 = 1, 2, 3 \dots$ 时氢原子轨道半径和相应的电子能量。按玻尔提出的氢原子的模型，设氢原子核带正电荷 Ze (Z 为原子序数)，电子质量为 m ，以速率 v 绕核做半径为 r 的圆周运动，如图 1-7 所示：

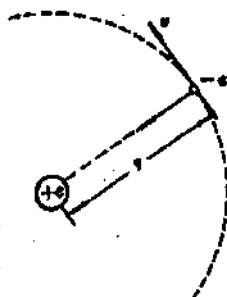


图 1-7 玻尔理论分析氢原子中电子受力情况

由库仑定律及牛顿第二定律，并忽略万有引力得：

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m \frac{v^2}{r} \quad (1.1.13)$$

式中： Z 为原子序数； e 为电子电量； ϵ_0 为自由空间介电常数。

根据玻尔轨道角动量量子化假设，电子轨道运动角动量为：

$$M = \frac{nh}{2\pi} = mvr \quad (1.1.14)$$

代入式(1.1.13)消去 v ，并整理可得原子中第 n 个稳定轨道的半径 r_n ：

$$r_n = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{Z\pi m e^2} n^2 \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (1.1.15)$$

对于氢原子 $Z=1$ ，当 $n=1$ 时，将各常数值代入式(1.1.15)，即得氢原子的最小轨道半径