

庞志成 编著

物质结构原理新编

WUZHILIEGOU YUANLI XINBIAN



化学工业出版社

物质结构原理新编

庞志成 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

物质结构是研究物质的结构与性能关系的一门科学。本书内容包括原子结构理论(玻尔氢原子轨道理论和原子结构量子力学理论)、化学键理论与分子结构、分子的对称性与性能的关系、配合物结构、晶体结构、原子核结构理论。全书着重于介绍基本原理、基本概念、基本方法及简单应用。遵循简明易学的原则,内容由浅入深,循序渐进,表述清晰,突出物理意义阐述而简化数学推导过程,容易理解,便于自学。可供工科院校化学化工材料类专业的本科生和研究生用作教学参考书,也可供相应专业的科研技术人员用作科研参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物质结构原理新编/庞志成编著. —北京:化学工业出版社, 2013. 7
ISBN 978-7-122-17625-7

I. ①物… II. ①庞… III. ①物质结构-理论 IV.
①0552.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 129460 号

责任编辑:夏叶清

文字编辑:颜克俭

责任校对:宋 玮

装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 15 $\frac{1}{4}$ 字数 313 千字 2013 年 12 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前言

宇宙的起源和演变、物质的结构和性能、生命的起源和发展可谓自然科学的三大基本问题。作为物理与化学的一门交叉学科，物质结构是研究物质的结构与性能关系的一门科学，内容包括从原子、分子结构到配合物晶体结构以及原子核结构这些关于物质世界最重要的基础科学知识，在人类认识自然、改造世界的过程中的重要性不言而喻。随着科学技术的发展，物质结构在物理、化学与材料科学中的地位与日俱增，它自身也随着科学实验和理论研究的进展而在不断地深化和发展。

在参考了国内多本关于物质结构和结构化学教材的基础上，按照少而精的原则，编者编写了本书，其中着重介绍物质结构的基本概念、基本原理、基本方法、基本公式及其简单应用。可作为工科院校化学化工及材料类专业的教材和有关学科研究生的教学参考书，内容系统而重点突出，表述清楚而简明扼要。

探索微观物质的结构形态和结构原理的强有力的工具既包括经典力学理论也包括量子力学理论，本书第一章简要地介绍了玻尔采用经典力学理论解决氢原子轨道结构取得的成果，第二章介绍了在认识到微观粒子具有波粒二象性的基础上采用量子力学理论来研究原子结构取得的巨大成功，第三章采用量子力学方法来处理经典的化学键概念而揭示了分子结构机理，第四章介绍了分子结构形态上的对称性及其对分子物理化学性能的影响，第五章介绍了具有特殊对称性的配合物分子的形成机理，第六章系统地介绍了各类晶体的结构形态和相应的对称性，第七章介绍了原子核的结构特点和对于原子核形成机理的理论探索，揭示了电磁力在物质世界结构中的独特作用。由于编者水平和经验有限，书中难免有不当之处，特别是核结构理论探索，反映了编者的一些学术见解，还很不成熟和完善，热诚欢迎读者批评指正。

庞志成

2013年5月于北京理工大学

目 录

第一章 原子轨道理论	1
第一节 卢瑟福原子模型	1
第二节 原子光谱规律	1
第三节 玻尔的氢原子理论	2
第四节 索末菲的椭圆轨道理论	5
第五节 玻尔理论的局限性	7
第二章 原子结构量子力学理论	9
第一节 光的奇妙特性	9
第二节 实物微粒的波动性	13
第三节 奇怪的测不准关系	15
第四节 奥妙无穷的薛定谔方程	18
第五节 箱中粒子如何波动	24
第六节 氢原子和类氢离子的球形态	27
第七节 薛定谔方程解开了氢原子和类氢离子的奥秘	32
第八节 氢原子和类氢离子波函数的性质	40
第九节 如何解开多电子原子的结构	47
第十节 电子自旋和泡利原理	51
第十一节 原子核外电子是如何排布的	55
第三章 分子结构理论	59
第一节 化学键如何把原子结合成分子	59
第二节 氢分子离子的结构	62
第三节 分子轨道法构造双原子分子	70
第四节 双原子分子的轨道能级图	79
第五节 定域分子轨道和杂化原子轨道	84
第六节 休克尔分子轨道法构造共轭分子	95
第七节 共轭分子中离域 π 键的特征量	105
第八节 如何构造简单的多原子分子	110
第四章 分子的对称性	116
第一节 分子对称性的概念	116

第二节	分子对称性的分类·····	125
第三节	分子的对称性和分子的物理性质·····	130
第五章	配合物结构 ·····	137
第一节	配合物的概念·····	137
第二节	配位场理论·····	142
第三节	特殊配键与特殊配合物·····	155
第六章	晶体结构 ·····	161
第一节	晶体的点阵结构·····	161
第二节	晶体学的基本定律·····	165
第三节	晶体的宏观对称性·····	167
第四节	晶胞、晶系和 14 种空间点阵·····	170
第五节	晶体的微观对称性·····	175
第六节	晶体的 X 射线衍射·····	180
第七节	金属晶体·····	189
第八节	共价晶体·····	198
第九节	离子晶体·····	201
第十节	氢键晶体和分子晶体·····	210
第十一节	混合键型晶体·····	212
第七章	原子核结构理论 ·····	214
第一节	原子核的结构和基本性质·····	214
第二节	核结构电磁力理论·····	217
第三节	星系结构电磁力理论·····	231
参考文献	·····	235

原子轨道理论

第一节 卢瑟福原子模型

现在人们已知一切原子中都有电子。最初发现的电子，是在高度真空管中的阴极受了高速度离子的碰撞而发射出来的，就是高能离子和阴极上的金属原子发生相互作用时所引起的阴极射线。实验证明，阴极射线是以高速度运行着的带电质点，测定了它的荷质比之后，才确定了它的基本性质，并把它称为电子。实验进一步证明，从不同元素所做成的阴极上发射出来的电子，都具有相同的性质，这就确定了电子是一切不同元素的原子的共同组成部分。电子带有负电荷。中性的原子中必须有正电荷来“平衡”电子的负电荷。就是说，原子必须同时含有正电荷的部分和带负电的电子部分。那么，原子中带正电荷部分的物质的分布情况是怎样的呢？

1912年卢瑟福提出一个与太阳系构造类似的原子模型：原子由处于原子中央的带正电荷的原子核和在外围轨道上绕核运行的带负电荷的电子所构成。原子的绝大部分质量集中在原子核上，在核的周围快速旋转着的电子的质量只占原子质量的极小部分。原子的半径基本上取决于电子绕核运动的轨道半径，而核的半径要比原子的半径小得很多。

卢瑟福的原子模型是根据 α 粒子原子散射实验的结果通过理论分析而提出来的。具体来说，在原子序数为 Z 的元素的原子内包含一个正电荷 Ze 的原子核，原子的质量几乎全部集中在核上，核半径的数量级为 $10^{-13} \sim 10^{-12} \text{ cm}$ ，位于原子中央；核外有 Z 个电子，分别围绕着核而运动。最简单的原子是氢原子，只有一个电子。氢原子的原子核有电荷 $+e$ ，其质量约为电子的1836倍，称为质子。

卢瑟福的原子模型的提出，为玻尔的氢原子光谱理论打下了可靠的基础。

第二节 原子光谱规律

原子发光是最重要的原子现象之一。1885年瑞士物理学家巴耳末首先发现氢

原子光谱中各谱线的波长可用一个简单的式子来表示, 即:

$$\lambda = b \frac{n^2}{n^2 - 4}$$

式中, $b = 3645.7 \text{ \AA}$, 是一个恒量。

当 $n = 3, 4, 5, 6$ 时, 上式分别地给出氢光谱中可见部分的四条谱线的波长, 与实验完全相符, 上式称为巴耳末公式。

光谱学中, 常用频率 $\nu = c/\lambda$ 或 1cm 长度中所包含的波数 $N = 1/\lambda$ 来表示每一条谱线。这样, 巴耳末公式可写作:

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

式中, $R = 4/b = 109677.6 \text{ cm}^{-1}$, 称为里德伯恒量。

后来在光谱的紫外线区、红外线区及远红外线区都发现氢原子的光谱线, 这些谱线都可用类似巴耳末公式的式子来表示, 而且氢原子的全部谱线可用一个统一的式子来表示, 即:

$$N = R \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1-1)$$

式中, k 和 n 都是整数。当 k 为给定数值而 n 为不同数值时的诸谱线, 合称为一个谱线系。例如:

$k=1, n=2, 3, 4, \dots$, 诸线合称赖曼系, 位于紫外线区;

$k=2, n=3, 4, 5, \dots$, 诸线合称巴耳末系, 位于可见光线区;

$k=3, n=4, 5, 6, \dots$, 诸线合称帕邢系, 位于近红外线区;

$k=4, n=5, 6, 7, \dots$, 诸线合称布喇开系, 位于红外线区;

$k=5, n=6, 7, 8, \dots$, 诸线合称普芳德系, 位于远红外线区。

氢原子光谱可用这样简单的规律来表示它的谱线, 而其结果又非常准确, 所以式(1-1) 绝不只是一个经验公式而已, 而且是氢原子内在规律的表现。

第三节 玻尔的氢原子理论

玻尔在原子的核模型的基础上, 结合了原子光谱的规律, 发展了普朗克的量子理论, 对原子问题提出三个基本假设, 成为原子量子理论的基础, 使光谱现象获得初步的解释。

从核模型的观点来看, 氢原子具有电荷为 $+e$ 的核和一个电荷为 $-e$ 的电子, 玻尔假设以下几点。

① 从力学上看, 电子绕核运动的所有可能的轨道中, 只有电子的角动量 p_ϕ 等于 $h/2\pi$ 的整数倍的那些轨道运动才是稳定的, 即:

$$p_\phi = n \frac{h}{2\pi} \quad (1-2)$$

式中, h 为普朗克恒量, 整数 n 取 1、2、3、4、…等值, 叫做量子数。此式称为量子条件。

② 电子在上述假设所许可的任一轨道上运动时, 原子具有一定的能量 E_n 而不会发出光来, 这称为稳定运动状态。

③ 只有原子从一个具有较大能量 E_n 的稳定运动状态过渡到另一个较低能量 E_k 的稳定运动状态时, 原子发射出单色光, 它的频率是:

$$\nu_{kn} = \frac{E_n}{h} - \frac{E_k}{h} \quad (1-3)$$

从玻尔的第一和第二两个基本假设中, 我们可以看到, 原子内的电子所可能具有的角动量 p_ϕ 是不连续的, 只有 $p_\phi = n \frac{h}{2\pi}$, n 为整数的那些角动量才是可能的。在下面要证明, 因为角动量的可能值不连续, 将使氢原子所可能具有的能量 E_n 也是不连续的, 即可能具有的能量为 E_1 、 E_2 、 E_3 、…等特定的值, 而没有大小在 E_1 和 E_2 或在 E_2 和 E_3 之间的量值。这种按照突变形式的能量量值称为能级。如果氢原子中的电子在量子数 $n=1$ 的轨道上运动, 这电子的状态称为正常状态或称基态, 它的能量 E_1 为最小可能值; 如果电子在 $n>1$ 的轨道上运动, 原子的状态称为受激状态; 如果电子完全离开了原子, 这原子就称为离子。从第三个基本假设, 我们可以看到, 原子状态的变化也是取突变形式的, 就是说, 只能从一个稳定状态过渡到另一个稳定状态, 而不可能过渡到其他中间状态。以上两点是量子理论和古典理论的基本区别。在宏观现象中, 使物体能量变化的量值, 远大于原子中能级之间的差别, 所以不连续性不很显著, 这时古典理论是近似地准确的, 这就是古典理论在宏观现象中能够适应的原因。

现在, 我们要根据玻尔的假设, 定量地计算氢原子的能级。为了使计算结果能够适用于和氢原子相似的离子 (He^+ 、 Li^+ 等), 设原子核的正电荷为 Ze , e 为电子电荷的绝对值。假定电子的质量为 m , 并以原子核为中心作半径为 r 的圆周运动, 速度为 v , 则原子核电场对电子的吸引力为 Ze^2/r^2 , 电子的向心加速度为 v^2/r , 由牛顿运动定律, 得:

$$\frac{Ze^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \quad (1-4)$$

根据第一个假设, 电子在稳定状态上运动时, 它的角动量应适合下式:

$$p_\phi = mvr = n \frac{h}{2\pi}, n=1, 2, 3, \dots$$

消去上两式中的 v , 并以 r_n 代替 r , 得:

$$r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Ze^2} \quad (1-5)$$

这就给出了原子中第 n 个稳定轨道的半径 r_n 的量值。当 $n=1$ 时, r_1 为最靠近原子核的轨道的半径, 它的量值可将已知量值代入计算之。如果是氢原子, 则 $Z=1$, 得:

$$r_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \approx 0.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

电子在第 n 个轨道上运动时, 原子的总能量 E_n 等于电子的动能 $\frac{1}{2}mv^2$ 及电子在核电场中的位能 $-\frac{Ze^2}{r_n}$ 的代数和, 即:

$$E_n = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{r_n}$$

由式(1-4) $\frac{mv^2}{r_n} = \frac{Ze^2}{r_n^2}$, 得 $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{Ze^2}{2r_n}$, 代入上式, 再将式(1-5) 所示 r_n 的值代入, 得:

$$E_n = -\frac{Ze^2}{2r_n} = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2} \quad (1-6)$$

这就是从玻尔理论导出的氢原子能级公式。

根据第三个假设, 原子从能级 E_n 过渡到能级 E_k 时, 放出单色光的频率为:

$$\nu_{kn} = \frac{E_n}{h} - \frac{E_k}{h} = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

如用波数表示, 则:

$$N_{kn} = \frac{\nu_{kn}}{c} = R \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1-7)$$

$$R = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3 c} \quad (1-8)$$

式中, R 的量值可由已知量值计算而得, 如果是氢原子, 则 $Z=1$, 得 $R=109737.3\text{cm}^{-1}$ 。可见式(1-7) 及式(1-8) 与氢谱线的经验公式(1-1) 是准确地相符合的, 而式(1-8) 给出了里德伯恒量的理论根源。这样, 玻尔就从假设的原子内部的规律, 准确地导出了氢原子光谱的规律。

根据玻尔的理论, 氢原子光谱的产生可作如下解释。原子在正常状态时, 它的能量最小、最稳定。当原子受到辐射的照射或高能粒子的碰撞等外界因素的激发时, 就吸收一定的能量而过渡到某一个能级较高的受激状态, 即电子过渡到量子数较大的轨道上运动。处于受激状态的原子能够自发地过渡到能级较低的受激状态或正常状态。由玻尔的第三个假设, 当原子从量子数为 n 的初状态过渡到量子数为 k 的末状态时, 发出一个单色光的光子, 其波数由式(1-7) 决定之。从不同的初状态过渡到同一个末状态时所放出的单色光同属于一个谱系; 例如从 $n=2$ 到 $k=1$, 从 $n=3$ 到 $k=1$, 从 $n=4$ 到 $k=1$, ... 各谱线同属于赖曼系; 又如从 $n=3$ 到 $k=2$, 从 $n=4$ 到 $k=2$, 从 $n=5$ 到 $k=2$, ... 各谱线同属于巴耳末系; 余类推。而且还可以看到, 在同一谱系的各线中, 在短波方向都有一个频率极限, 即从 $n=\infty$ 过渡到末状态时所发出的单色光的频率, 是这谱系中最大的频率。例如赖曼系的频率极限为从 $n=\infty$ 到 $k=1$, 数值为 $\frac{Rc}{1^2}$; 又如巴耳末系的频率极限为从 $n=\infty$ 到 $k=2$, 数值为

$\frac{R_c}{2^2}$; 余类推。

上述谱线产生的原因,可用原子的能级图(图 1-1)和电子在不同轨道间跳跃即原子状态的过渡图(图 1-2)表示之。由图 1-1 可见, n 愈大则能级越密,因而在同一谱系中,愈靠近短波的区域,相邻两谱线的波数差愈小,即谱线的分布愈密,而最后为上述谱系的极限,一个谱系中各线的分布情况可用图 1-3 表示之。

综上所述,可见玻尔理论能够解释氢原子的光谱,因而在一定准确程度上,这理论反映了原子内部运动变化的规律。

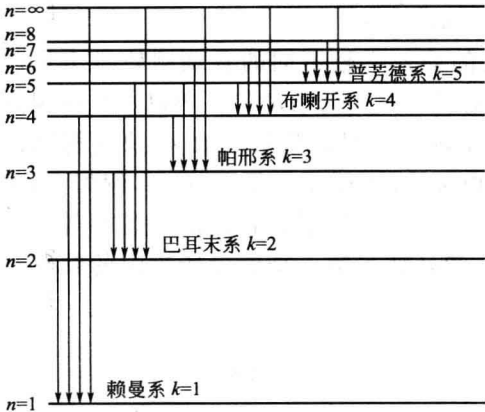


图 1-1 氢原子能级图

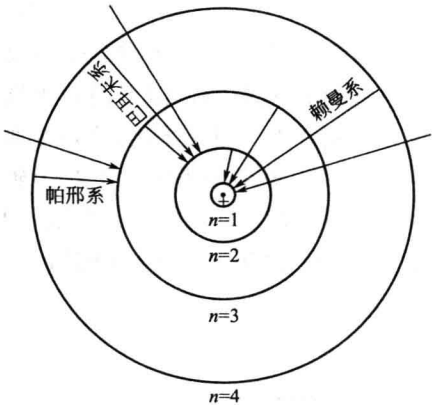


图 1-2 氢原子的量子化轨道与谱系的关系

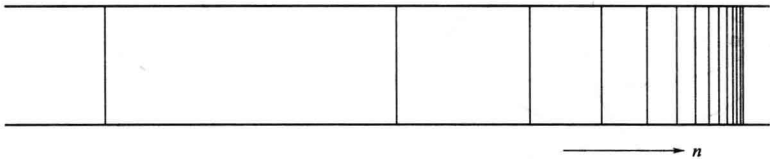


图 1-3 一个谱系中各谱线的分布图

第四节 索末菲的椭圆轨道理论

玻尔把电子绕核运动作为圆运动。索末菲在承认玻尔的基本原理的基础上,加以发展。他首先考虑电子绕核作椭圆轨道运动的可能性,其次考虑轨道平面在空间取向的可能性。

在库仑力 Ze^2/r^2 作用下,电子作平面轨道运动,这种轨道一般是椭圆。在这种运动中,机械能 E 是守恒的。由于库仑力是中心力,力矩为零,所以角动量 p 也是守恒的。索末菲假定:可能存在的稳定轨道,必须满足下列两个量子条件:

$$E = E_n(n), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$p = n_\varphi \frac{h}{2\pi} \quad n_\varphi = 1, 2, 3, \dots$$

式中, n 和 n_φ 分别称为主量子数和角量子数。

由上条件, 并可证明:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2}$$

椭圆的长半轴 a 和短半轴 b 分别是:

$$a = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2}, b = \frac{n n_\varphi h^2}{4\pi^2 m Z e^2}$$

由以上讨论, 可见质点在长半轴一定的而短半轴不同的各椭圆轨道上运动时, 总能量是相等的, 但不同短半轴的轨道具有不同的角动量。所以从几何观点来说, 主量子数 n 决定椭圆的长半轴, 长半轴一定时, 角量子数 n_φ 决定椭圆的短半轴。因为短半轴不能大于长半轴, 所以 n_φ 也不能超过给定的 n 。例如, $n=3$ 时, n_φ 可以取 1、2 和 3 三个数, 相当于三个稳定轨道, 它们的能量相等, 角动量不相等, 其中 $n_\varphi = n = 3$ 的轨道是圆, 就是玻尔第一个假设所决定的圆轨道 (图 1-4)。

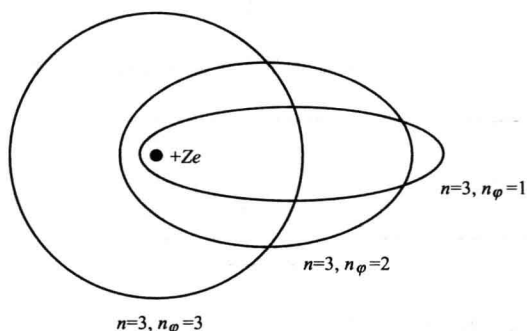


图 1-4 主量子数 $n=3$ 的各稳定轨道

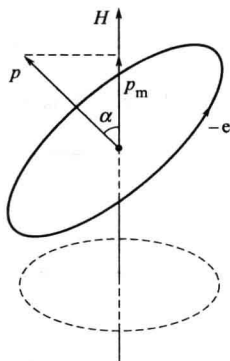


图 1-5 电子轨道在外磁场中的取向

要讨论轨道平面的取向问题, 应首先选定一个有物理意义的方向作为定向的标准, 通常是外加磁场的方向。我们设想这一外加磁场 H 的强度是非常弱的, 它不会影响轨道的形状, 仅和轨道平面的取向有联系。其次, 我们还应当指出, 角动量是一个矢量, 它的方向是转轴的方向, 而指向则按右螺旋钻法则来决定。这样, 角动量 p 的方向是与轨道平面垂直的。令 p 与 H 之间的夹角是 α , 则角动量 p 在磁场方向上的分量是 $p_m = p \cos \alpha$ (图 1-5)。索末菲假定可能存在的轨道取向必须满足下述量子条件:

$$p_m = m \frac{h}{2\pi}$$

$$m = -n_{\varphi}, -(n_{\varphi}-1), -(n_{\varphi}-2), \dots, (n_{\varphi}-1), n_{\varphi}$$

m 称为磁量子数。

由上空间量子化条件, 可见角量子数为 n_{φ} 的轨道可有 $(2n_{\varphi}+1)$ 个取向。例如 $n=3$, $n_{\varphi}=2$ 的轨道是一个椭圆, m 可取 -2 、 -1 、 0 、 1 、 2 五个数值, 相应于 5 个不同的取向, 见图 1-6(a) 和 (b)。

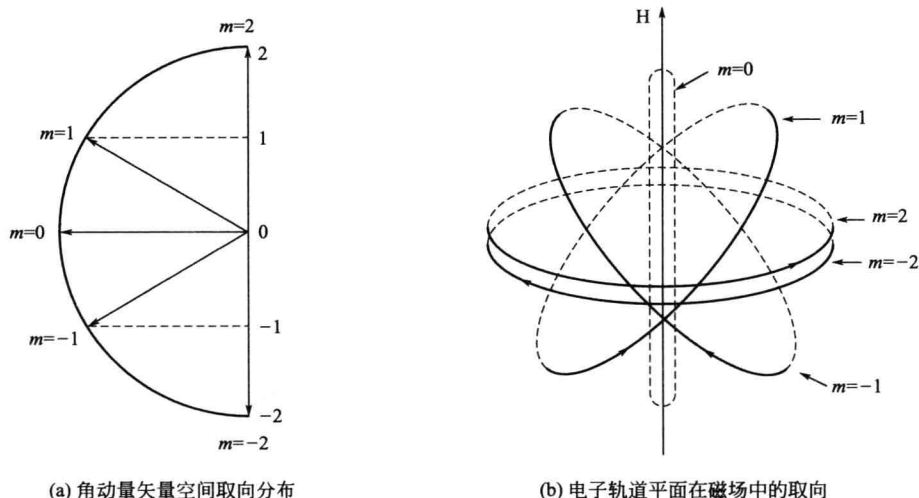


图 1-6 电子轨道运动空间取向量子化

综上所述, 如果把电子看作质点, 则原子中的电子需要三个量子数 n 、 n_{φ} 和 m 去表征它的稳定状态。这三个量子数分别地表示电子在这稳定的运动状态中所具有的能量、角动量和角动量在空间给定方向上分量的量值。

第五节 玻尔理论的局限性

玻尔理论在原子结构理论的发展过程中起了重要的作用, 玻尔在卢瑟福核式结构的基础上, 提出了原子的轨道式结构模型, 独创性地提出了稳态轨道的概念和电子在稳态轨道之间跃迁而辐射出光波的量子规律。索末菲将玻尔轨道模型作了合理的推广, 初步解决了原子轨道的空间量子化问题。这一理论在处理氢原子核类氢离子光谱问题上获得了巨大的成功, 揭开了氢光谱之谜。

然而, 玻尔理论在解决实际问题时也遇到一系列困难, 它只能处理单电子原子系统问题, 而无法处理多个电子的原子系统问题。对于只有两个电子的氦原子这样的简单系统, 玻尔理论就无法给出其光谱频率和相应的能级, 更无法解释其他原子以及分子的光谱规律。即使对于最简单的氢原子, 玻尔理论也只能谱线的波长 (及频率), 不能解释谱线强度问题, 也不能解释光谱精细结构问题。

玻尔理论的局限性，在于玻尔理论是建筑在经典力学理论的基础上，把电子等微观粒子当作完全服从牛顿力学和电磁学规律的经典粒子，而没有意识到微观粒子也具有波动性以及微观粒子的运动规律要用量子力学来描述等这些问题。第二章我们将介绍用量子力学规律来处理氢原子和多电子原子等微观粒子的基本理论和方法。

第二章

原子结构量子力学理论

第一节 光的奇妙特性

我们日常所接触到的物体，都是由很多的分子或原子组成的，这叫做宏观物体。分子、原子以及组成原子的电子和原子核等非常微小的物体，我们的感觉器官不能直接感觉到它们，称为微观物体。微观物体及其现象统称为微观世界。微观物体与宏观物体的性质大不相同，它既有粒子性又有波动性；波粒二象性的对立与统一，是微观物体的基本特征。量子力学正是在认识微观物体的这一基本特征的基础上建立和发展起来的。所以，我们在介绍量子力学的基础知识时，应从微观世界的波粒二象性谈起。

先讨论光的本性问题。关于这个问题，历史上经历了两百多年的反复争论，最后才取得了比较正确的认识。17 世纪末，对于光的本性有两种说法，一种是牛顿 (Newton) 的微粒说，另一种是惠更斯 (Huygens) 的波动说。微粒说认为光就是作直线运动的微粒流，光源就是微粒源，不同种类的微粒产生不同颜色的光，白光是各种微粒的混合物。波动说则认为光是一种波，这种波是由于发光体在其周围空间里所引起的弹性振动而形成的，不同波长的波产生不同颜色的光，白光是各种单色光混合的结果。对于光的反射和折射，这两种说法都各有解释。对于光的反射，两种说法都得到了与实验相符的结论，即光的入射角等于反射角；对于光的折射，这两种说法所得的结论就不相同了。波动说的结论是：物质的折射率与光在它里面的传播速度成反比，微粒说则认为是成正比。但由于光速测定的困难，以致长期不能判断这两种说法的是非。

19 世纪发现了光的干涉、衍射和偏振等现象。对于这些现象，波动说都能给出令人信服的解释，而微粒说却无法加以说明。例如，光的干涉，是指当光束重叠时产生明暗条纹的现象。从波动说来看，两束光相重叠就是两组波相加；一组波的波峰与另一组波的波峰相遇的地方，或波谷与波谷相遇的地方，就会出现波的相互加强。而在波峰与波谷相遇的地方，就会出现波的相互减弱甚至完全抵消 (图 2-1)。相互加强的地方就会出现明亮的条纹，相互减弱的地方会出现暗淡的条纹甚

至全黑的线条。根据这样的解释，人们还设计出种种光的干涉实验，并用这类实验从定量的方面去检验波动说。实验表明波动说确实经受得住这类实验的检验。微粒说无法说明光的干涉现象。微粒怎么会互相加强、减弱和抵消呢，当两束同样性质的光发生干涉时，按照微粒说就应该解释为相同的微粒互相加强、减弱和抵消，而微粒如何能互相抵消呢。这显然是难以设想的。

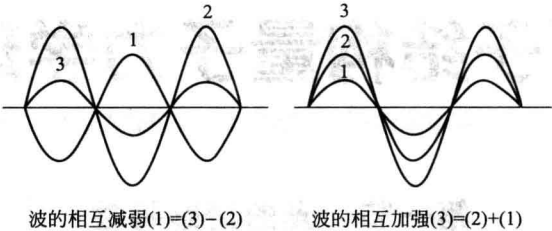


图 2-1 波的干涉

波动说也能解释光的衍射。波绕过障碍物弯曲传播的现象就叫衍射。衍射和干涉都是一切波的共性。在日常生活中我们也会见到波的衍射。在公园里的水池中，经常有沿某方向传播的微小水波，若水池中有亭台，我们就会看到：因为亭台挡住了一部分水波的传播，故亭台后面附近的水面仍照样平静；若池中有突出水面的树枝，树枝则挡不住水波的传播，树枝后面微波荡漾，水波绕到树枝的后面去了，这就是水波的衍射。此例说明只有障碍物的大小可与波长相比时，才会有显著的衍射。光的波长比水面上微波的波长小得多，普通的物体都比可见光的波长大得多，所以光不能绕过它们，因而观察不到光的衍射。要观察光的衍射也不难，我们可以做一次极为简单的实验。如图 2-2 所示，在两张卡片上分别用粗锥子和细针尖各扎一个圆孔（一个孔较大，一个孔很小）。再用点光源（也可采用平行光）分别照射这两张卡片。这时我们就会看到大孔在屏 CD 上产生一个光亮圆，小孔在屏 CD 上产生一些明暗相间的圆环，这些圆环所及的范围远远超过了针孔的大小。前一种情况因孔径太大没有观察到光的衍射，后一种情况因孔径和光的波长可比，就出现了衍射环。波动说也可以进一步从定量的方面研究各种情况下的衍射，所得的结果同样支持着这种学说。微粒说既然认为光是作直线运动的微粒，显然也无法解释光的衍射现象。

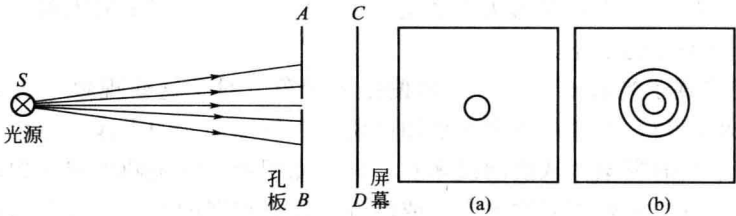


图 2-2 圆孔的衍射

(a) 圆孔较大时在屏上得到的光亮圆；(b) 圆孔很小时在屏上得到的衍射环

至于光的偏振,这只能进一步说明光是横波而不是纵波。后来又有了光的电磁理论,这就更弄清楚了光波也就是一种电磁波,只不过波长要比一般通讯用的无线电波短得多就是了。平行于 x 方向传播的单色光,它的电场或磁场强度可用简谐平面波来表示,即:

$$\psi = A \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (2-1)$$

式中, λ 为波长; ν 为频率; t 为时间; A 为 ψ 的振幅。

将 ψ 分别对 x 和 t 微商两次,得:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \psi$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = - (2\pi\nu)^2 \psi$$

结合以上两式,则得:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda^2 \nu^2} \times \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}$$

这就是一维空间的波动方程。从光的电磁理论还可以证明,在一般的情况下若 Ψ 沿三维空间传播,则它满足下列三维空间的波动方程,即:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{\lambda^2 \nu^2} \times \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}$$

在有了光的电磁理论以后,波动说放弃了形而上学的弹性振动假定,这就解决了最困难的介质问题。这样,波动说压倒了微粒说,于是两种学说的争论暂时平息下来。

到了19世纪末,又出现了波动说无法解释的黑体辐射现象和光电效应。为了解释黑体辐射现象,普朗克(Planck)在1900年发表了他的量子论。爱因斯坦(Einstein)推广了普朗克的量子论,在1905年又提出了光子学说并圆满地解释了光电效应。这里只讨论光电效应和光子学说。

金属片受到光的作用而放出电子的现象,称为光电效应。光电效应有以下3条规律。

① 各种用作电极的金属都有一个固定的频率 ν_0 (称为临阈频率)。只有当入射光的频率 $\nu > \nu_0$ 时,才有光电流产生;若入射光的频率 $\nu < \nu_0$,则无论光的强度多大、照射的时间多长,都不会产生光电流。

② 光电子的动能随着入射光频率的增加而增大。

③ 光电流的大小与光的强度成正比。

光的波动学说无法解释上述光电效应的实验结果。按照波动学说,光的频率只能和光的颜色有关,光的能量是由光的强度所决定的,而且光的强度应和振幅的平方成正比而与频率无关。这样只要光的强度足够大就应该产生光电流,而且光电子的动能应该随着光的强度增加而增大。然而这些结论都与实验规律相矛盾,所以波动说又遇到了难以克服的困难。