

有机光伏材料的 模拟、计算与设计

郑绍辉 著



冶金工业出版社
www.cnmip.com.cn



Metallurgical Industry Press
冶金工业出版社

YOUJI GUANGFU CAILIAO DE
MONI JISUAN YU SHEJI



体验更多精彩阅读
尽在冶金工业出版社微信平台

ISBN 978-7-5024-8285-5



9 787502 482855 >

定价48.00元

销售分类建议：材料

内容简介

有机光伏材料的 模拟、计算与设计

郑绍辉 著

冶金工业出版社

2019

内 容 提 要

本书系统讲述了计算和预测有机光伏材料关键参数的理论和方法。主要内容为量子力学基础理论即波函数和密度泛函理论,有机光伏的发展简史,有机分子建模和结构优化,计算其分子前线轨道和能隙、给体受体开路电压,电子吸收光谱计算与模拟,介电常数和激子结合能的预测,运用 Marcus 理论计算电子跃迁速率和电荷复合速率及电子和空穴迁移率。基本涵盖了有机光伏材料的所有关键参数和性能预测。

本书可供从事有机光伏材料计算和实验的研究人员参考,也可作为大学三、四年级的选修课或是研究生(硕士、博士)课程的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机光伏材料的模拟、计算与设计/郑绍辉著. —北京:冶金工业出版社, 2019. 10

ISBN 978-7-5024-8285-5

I. ①有… II. ①郑… III. ①光生伏打效应—有机材料—研究
IV. ①TB322

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 218423 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 于昕蕾 美术编辑 彭子赫 版式设计 禹蕊

责任校对 卿文春 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-8285-5

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2019 年 10 月第 1 版,2019 年 10 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 10.75 印张; 8 彩页; 227 千字; 162 页

48.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

中国人口众多，人均资源匮乏，尤其是石油对外依存度高。因此，为国家和解决能源危机考虑，发展绿色可持续能源对中国具有特别重要的意义。有机光伏材料，种类多、能耗低、柔性轻薄、可利用现代化工大规模生产，是当今材料科学的前沿研究领域，是下一代清洁能源材料的有力竞争者。因此，研究其工作机理，并预测其光伏特性对有机光伏研究和产业化具有重要意义。

笔者从事有机光伏理论研究多年，与很多业内科研工作者、一线工程师交流过，深感目前业内对有机光伏材料的研究缺乏系统性理论指导，还处于凭借经验和感性摸索阶段，同时，目前尚无有关系统性理论计算预测有机光伏材料性质的专著。因此，笔者从2015年底开始准备材料，并和多位一线科研工作者、工程师讨论，先后五次改动提纲，最终确定了本书的内容和读者对象。

本书系统讲述了设计有机光伏材料并计算和预测其关键参数的理论和方法。主要内容包含量子力学基础理论即波函数和密度泛函理论，有机光伏的发展简史，有机分子建模和结构优化，计算其分子前线轨道和能隙、给体受体开路电压，电子吸收光谱计算与模拟，介电常数和激子结合能的预测，运用 Marcus 理论计算电子跃迁速率和电荷复合速率及电子和空穴迁移率。基本涵盖了有机光伏材料的所有关键参数和性能预测。需要指出的是，由于本书目的在于光电材料性能预测，所以在量子力学基础和密度泛函理论章节讲述得比较简单，如果读者想进一步了解相关知识，请查阅本书附录所列参考文献。

本书可供从事有机光伏材料计算和实验的研究人员参考，也可作为大学三、四年级的选修课或是研究生（硕士、博士）课程的参考书。

特点是通俗易懂，重点突出，内容精干，实例较多，可操作性强。本书介绍的计算方法基本涵盖了当前相关研究的最新进展和方法，对实验结果重现性好，为有机光伏材料的性能预测提供了可行的方法和思路。

本书主要由我和我的学生们一起完成。第1章由郑绍辉、邱梧珂、徐春林完成，第2章由郑绍辉、徐小萍、张捷完成，第3章由郑绍辉、陈文蓝、王文静完成，第4章由郑绍辉、陈雪、张思远完成，第5章由郑绍辉、徐春林完成。在此对我的学生们致以深深的感谢！没有他们，就没有这本书的出版。

本书的出版得到了西南大学材料与能源学院的资助，此外，陈志强院长的鼓励和支持也是本书得以出版的重要原因，在此，再次深深感谢学校、学院和各位同僚（程南璞、徐茂文、向芸颖、潘欣欣等）。也感谢重庆市“百人计划”和重庆市人社局对我科研工作的支持！最后，感谢有机会一起讨论的专家和学者们：帅志刚、李象远、易院平、邹应萍、陆仕荣、史强、宋群梁、朱权、冯双林、肖泽云、阚志鹏、孙宽、臧志刚、唐孝生、任海生等。

感谢我的家人帆、世敏、世嵘，你们是我前进的动力！

由于计算方向的新技术、新软件、新方法的快速发展，有机光伏材料的进展也非常快，加之本人水平有限，遗漏或不妥当的地方在所难免，还请同行和读者多多批评指正！

郑绍辉

2019年5月于重庆北碚

目 录

1 量子力学基础	1
1.1 量子力学的诞生	1
1.1.1 黑体辐射	2
1.1.2 光电效应	4
1.1.3 原子结构与玻尔的旧量子论	6
1.1.4 微粒的波粒二象性	8
1.2 薛定谔方程	10
1.3 一维无限深势阱	13
1.4 类氢原子波函数	16
1.5 Hartree-Fock 方法	19
1.6 密度泛函理论	25
1.6.1 Hohenberg-Kohn 定理	25
1.6.2 Kohn-Sham 方程	26
1.6.3 含时密度泛函理论	26
1.6.4 常用泛函简介	27
参考文献	29
2 有机光伏材料的发展简史	32
2.1 有机光伏电池分类	33
2.2 有机光伏电池工作原理	35
2.2.1 光子的吸收与激子的产生	35
2.2.2 激子的扩散与分离	35
2.2.3 自由电子与空穴的传输	36
2.3 有机光伏性能的影响参数	36
2.4 给体受体材料类型	38
2.4.1 聚合物材料	38
2.4.2 小分子材料	39
2.5 富勒烯和非富勒烯受体材料	45
2.5.1 富勒烯材料	45

2.5.2 非富勒烯受体	47
参考文献	50
3 分子前线轨道和能隙、开路电压、激发态和电子吸收光谱	54
3.1 结构优化原理与实例	54
3.1.1 分子建模	56
3.1.2 结构优化	59
3.1.3 频率计算	61
3.2 薄膜与凝聚态中分子轨道能量、能隙计算实例	64
3.2.1 HOMO/LUMO 校正	65
3.2.2 计算泛函选择	65
3.3 薄膜中有机太阳能电池的分子排列影响	66
3.3.1 给体间分子排列方式对分子轨道能量的影响	66
3.3.2 给体/受体界面间分子排列影响	68
3.4 薄膜中开路电压的计算与实例	71
3.4.1 开路电压	71
3.4.2 开路电压计算方法	71
3.4.3 开路电压计算实例	74
3.5 薄膜中有机太阳能电池的分子排列对电子吸收光谱的影响	77
3.6 溶剂效应对亚酞菁在溶液中吸收光谱的影响实例	79
3.6.1 亚酞菁单分子在不同溶剂中的吸收光谱模拟	81
3.6.2 亚酞菁分子与第一溶剂层在不同溶剂中的吸收光谱模拟	83
参考文献	84
4 介电常数和激子结合能	87
4.1 介电常数计算	87
4.1.1 介电常数的常见计算方法	88
4.1.2 计算实例	91
4.2 激子结合能	93
4.2.1 激子的分类	93
4.2.2 有机分子激子结合能	94
4.2.3 有机分子激子结合能计算实例	95
参考文献	97
5 电荷分离、重组，载流子迁移率	99

5.1 电荷传输过程概述	99
5.2 Marcus 理论	100
5.2.1 经典 Marcus 理论	100
5.2.2 半经典 Marcus 理论	103
5.3 电荷分离与电荷复合速率重要参数计算	105
5.3.1 吉布斯自由能差的计算	105
5.3.2 内重组能的计算	106
5.3.3 外重组能的计算	108
5.3.4 电子耦合的计算	109
5.4 电荷分离与电荷复合速率计算实例	110
5.4.1 研究背景	110
5.4.2 计算细节	110
5.4.3 结果与讨论	113
5.4.4 总结	117
5.5 载流子迁移率及计算实例	117
5.5.1 载流子迁移率及其参数计算	117
5.5.2 载流子迁移率计算实例	120
参考文献	125
附录	129
附录 1 计算前线分子轨道能量取值和绘制前线分子轨道图像	129
附录 2 吸收光谱模拟及相应数据处理	133
附录 3 溶剂模型介绍	152
参考文献	154
附表 常用物理化学参数	156
附表 1 本书中一些物理量的单位符号	156
附表 2 物理常数	156
附表 3 常见溶剂的相对介电常数	157
索引	160

彩图

1 量子力学基础

1.1 量子力学的诞生

19世纪末期，经典物理学理论已经发展得非常完善。当时绝大多数物理学家认为解释世界运行规律的物理定理已经接近完美，他们能做的只是应用这些基本规律来解决实际问题。从宇宙群星的运动到人们身边常见的物理现象，都可以从经典物理学理论中得到很好的解释：当物体机械运动的速度远小于光速时，其过程将准确地遵循牛顿力学规律；电磁现象的规律可用麦克斯韦方程解释；关于热和功也有经典热力学以及玻耳兹曼和吉布斯等人建立的统计力学来解释。

然而，在19世纪末~20世纪初，一系列新的物理化学实验中出现了一些经典物理学无法解释的实验现象。由此为开端，其产生的效应在20世纪初很快发展成席卷整个经典物理学界的飓风。最终在经典物理学的旧址上，诞生了现代自然科学的两大支柱：量子力学和相对论。

第一个事件是高能极短波长的X射线的发现。1895年11月，德国科学家伦琴(W. K. Röntgen)发现了穿透力极强的X射线，在当时的科学界掀起了一波探索新射线的热潮。1896年3月法国科学家贝克勒尔(A. H. Becquerel)发现铀盐能够自发发出某种未知的辐射。同年5月，他又发现纯铀金属板也能产生这种辐射，从而确认了天然放射性的发生。后来，居里夫妇(P. Curie和M. S. Curie)又发现了放射性更强的镭，并将这种辐射正式命名为“放射性”，开创了放射性理论。由此引发的问题是：根据能量守恒定律，一种物质发出射线是需要能量的，但镭和铀既没有发生明显的物理和化学变化，也没有从外界获取能量。那么，放射的能量来源何处？难道能量守恒和转换定律将被推翻？这些问题在当时的科学界引起了极大的争论和反响，一部分物理学家认为要解开放射性的谜团，就必须深入研究原子内部结构。1897年英国物理学家汤姆森(J. J. Thomson)推导出阴极射线存在带负电的粒子。这种微粒现在已经确认为电子。电子的发现打破了长久以来人们认为原子是不可再分的最小微粒的传统观念，揭示了原子同样是具有内部精细结构的实体。

X射线、天然放射性和电子，19世纪末的这三大发现，对经典物理学造成了极大冲击，使得科学家们开始审视已形成的经典物理学框架。在这样的背景下，旧量子论粉墨登场。随着黑体辐射、光电效应、原子结构与固体低温比容现象的逐步出现，经典物理学表现得力不从心。这些现象凸显了经典物理学在微观世界

中的局限性，而旧量子论开始了对这些问题的初步探索。在 20 世纪 20 年代，科学家们在光的波粒二象性的启示下，认识到了波粒二象性的普遍性和普适性，从而进一步抛弃了旧量子论，发展了现代量子力学。

1.1.1 黑体辐射

黑体辐射的问题最早源于 19 世纪末~20 世纪初的德国。当时的德国正在迅速转变为钢铁工业国度，由于精炼钢铁需要精确测量钢铁温度，实践中的问题是：钢铁在不同温度下对应什么颜色的光？而光的颜色是由波长（频率）来标志的，这样，钢铁工业就提出了一个科学问题：光的波长频率与钢铁温度有什么关系？

物理学家们提出了基本物理模型，即假设了“黑体”这个概念。何谓黑体？一般的物体对外来的辐射，都有反射、吸收、透射作用。若物体对外来的一切波长的辐射，在任意温度下都能够全部吸收而不发生反射和透射，则该物体称为绝对黑体，简称黑体。绝对黑体在现实中并不存在，其本身就是一个完美的物理简化模型。但有些物体可以近似地作为黑体来处理，例如，一束光一旦从狭缝（狭缝的尺寸远小于空腔）射入空腔体内，很难再通过该狭缝反射回来，那么这个开着狭缝的空腔体就可以近似看作是黑体。

所有的物体都能发射热辐射，而热辐射和光辐射一样，都是一定频率范围内的电磁波。在常温和低温下，物体一般辐射出不可见的红外波；但在高温下，会辐射出更高能量的可见光、紫外光。黑体是一种物体，当然也应该辐射电磁波。例如：一个用不透明材料制成的开小口的空腔，可以看作是黑体。其开口可以看成是黑体的表面，入射到小孔上的外来辐射，在腔内经多次反射后几乎被完全吸收，当腔壁单位面积在任意时间内所发射的辐射能量与它所吸收的辐射能相等时，空腔与辐射达到平衡。研究平衡时腔内辐射能流密度按波长的分布（或频率的分布）是 19 世纪末物理学界注意的基本问题。

实验测量表明：当腔壁与空腔内部的辐射在某一绝对温度 T 下达到平衡时，单位面积上发出的辐射能与吸收的辐射能相等。频率 $\nu \sim d\nu$ 之间的辐射能量密度 $\rho(\nu)d\nu$ 只与 ν 和 T 有关，与空腔的形状及本身的性质无关，即

$$\rho(\nu)d\nu = F(\nu, T)d\nu \quad (1-1)$$

其中 $F(\nu, T)d\nu$ 表示对任何黑体都使用的某一普通函数，但是不能写出它的具体解析表达式，只能画出它的实验曲线。图 1-1 表示两种不同温度下观察到的 $\rho(\nu)$ 随频率 ν 的变化。

为了解释黑体辐射的能量分布，19 世纪的物理学家利用当时熟知的经典物理学知识做了各种计算，但都没有得到一个和实验结果完全相符的公式。其中，在 1894 年物理学家维恩由经典热力学定律推导出

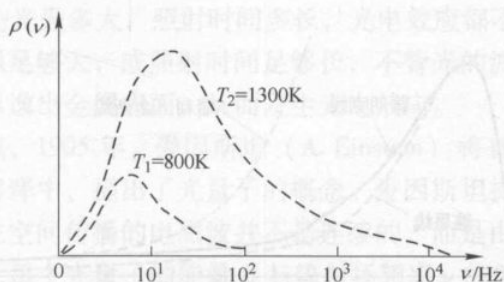


图 1-1 黑体辐射规律的实验曲线

$$\rho(\nu) d\nu = \nu^3 f(\nu, T) d\nu \quad (1-2)$$

随后他预设一些特定条件，进而得到了维恩辐射公式 (Wien's formula)

$$\rho(\nu) d\nu = C_1 \nu^3 e^{-C_2 \frac{\nu}{T}} d\nu \quad (1-3)$$

式中, T 为空腔的热力学温度; C_1 和 C_2 为与频率 ν 和温度 T 无关的常数。但是, 这个公式只在高频 (短波长) 部分与实验结果相符, 在低频 (长波长) 部分误差很大。

1900 年物理学家瑞利应用经典电磁学和统计物理推导出一个公式, 后来物理学家金斯在 1905 年重新推导了这个公式, 更正了瑞利的结果, 多出了一个因子 8, 即瑞利-金斯辐射公式 (Rayleigh-Jeans law):

$$\rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T d\nu \quad (1-4)$$

式中, k_B 为玻耳兹曼常数; c 为光速。与维恩公式相反, 瑞利-金斯公式在低频 (长波长) 部分与实验符合较好。但由于 $\rho(\nu)$ 与频率 ν 的二次方成正比, 所以 $\rho(\nu)$ 随 ν 的增大而单调地增大, 在高频 (短波长) 部分必然趋于无限大, 这就是所谓的“紫外灾难”。

黑体辐射问题, 在 1900 年, 由德国著名理论物理学家普朗克 (K. E. L. M. Planck) 引进了量子概念才得以解决。这同时也是旧量子力学发展的起点。在瑞利-金斯公式及维恩经验公式的基础上, 普朗克进一步分析了实验曲线, 得到著名黑体辐射经验公式——普朗克黑体辐射公式, 如图 1-2 所示。其出现后, 许多实验物理学家立即用它去分析了当时最精确的实验数据, 发现公式和实验结果吻合很好, 这就促使普朗克进一步去探索其所蕴含的深刻本质。普朗克黑体辐射公式 (Planck's law) 如下:

$$\rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \times \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu \quad (1-5)$$

普朗克假定, 黑体以 $h\nu$ 为能量单位不连续地发散和吸收辐射能量。能量单位 $h\nu$ 称为量子, h 称为普朗克常数, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。

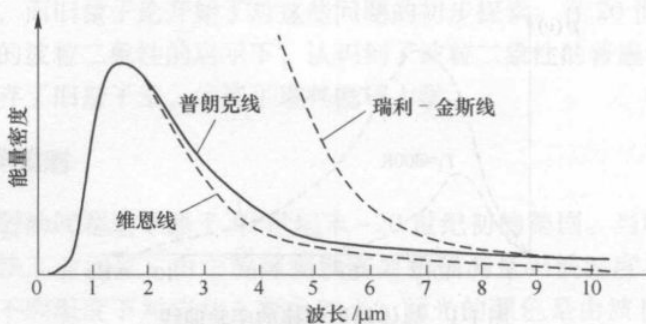


图 1-2 维恩线、瑞利-金斯线和普朗克线的对比

这是人类第一次认识到能量量子化这种现象。量子假说是对经典物理学的巨大冲击，它最终导致了量子力学的诞生。普朗克在无意中成为量子力学奠基人之一（量子力学发展历史请大家自行查阅）^[1-4]。

1.1.2 光电效应

经典物理学无法解释的另外一个实验现象是光电效应。1887年德国物理学家赫兹（H. R. Hertz）在研究两个电极之间的放电现象（作为电磁波源）时发现，用紫外光照射电极时，放电强度会增加。当时对产生这个现象的原因还不清楚，直到1897年，英国物理学家汤姆森（J. J. Thomson）发现电子之后，才认识到这是由于紫外线的照射，使金属电极表面有电子逸出，因而加大了放电强度。这种金属受到光（紫外或可见光）照射时，从表面逸出电子的现象叫光电效应，逸出的电子叫光电子^[5,6]。

光电效应有以下经典电磁学无法解释的现象：

首先，从光开始照射金属电极到光电子的产生，几乎是同步的（其时间间隔小于 10^{-9} s）。按照电磁理论，电子只能在某个面积（约为原子半径所做的圆面）内吸收入射到金属表面的电磁波能量。而电磁波的能量是均匀地分布在整個波阵面上的，如果入射光足够弱，那么从光入射到金属表面开始，到光电子产生的时刻，应该会有一个可测量出来的时间延迟。在这个时间间隔内，电子不断从入射光中吸收积累电磁波能量，直到它能逸出金属表面为止。

其次，光电子的动能与入射光强无关，反而与入射光的频率成正比（光强只影响光电子的数目）。但是按照经典电磁理论来看，电子在电场中受力为 eE （ E 为电场强度； e 为电子电荷），入射光越强，电场强度 E 就越大，相应的电子受力越大，加速越快，同样时间的照射后，动能就越大，而入射光的频率不应该影响电子的动能。

最后，要产生光电效应，入射光的频率必须大于某个频率 ν_0 （截止频率）。

如果 $\nu < \nu_0$ ，则无论光强多大，照射时间多长，光电效应都不会发生。而电磁理论为，只要入射光强足够大，或照射时间足够长，不管光的波长频率，总能使电子获得足够的动能以逸出金属表面，从而发生光电效应。

为解释光电效应，1905年，爱因斯坦 (A. Einstein) 将普朗克的能量子假设应用到光电效应的解释中，提出了光量子的概念。爱因斯坦提出，辐射能量本身就是量子化的，即在空间传播的电磁波并不是连续的，而是由一个个不可分割的光量子集中组成的，每个光量子的能量 E 与辐射场频率 ν 的关系是

$$E = h\nu \quad \text{或} \quad E = \hbar\omega \quad (1-6)$$

式中， \hbar 为约化普朗克常数； ω 为角速度。

根据相对论中的能量-动量关系式

$$E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2 \quad (1-7)$$

光子以光速 c 运动，其中 $m_0 = 0$ ，即光子的静止质量为零。因而光子的能量-动量关系式为

$$p = E/c \quad (1-8)$$

将式 1-6 代入式 1-8 中，得

$$p = h\nu/c = h/\lambda \quad \text{或} \quad p = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} \mathbf{n} = \hbar \mathbf{k} \quad (1-9)$$

这就是光子动量 p 与辐射场的波长 λ (或波矢 \mathbf{k}) 的关系式。式 1-6 和式 1-9 又叫做普朗克-爱因斯坦关系式。

爱因斯坦对于光电效应的解释是：当光子照射到金属表面，由于金属中离域电子很多，一个光子的能量可能立即被一个电子吸收 (两个或多个光子同时被一个电子吸收的可能性有，但很小)，但只有入射光的频率足够大，即光量子能量超过某个阈值时，电子才可能克服金属表面的吸引而逸出成为自由电子。光电子逸出后，根据能量守恒定律，它的动能应该为

$$\frac{1}{2} m v_m^2 = h\nu - A \quad (1-10)$$

式中， m 为光电子的质量； v_m 为电子逸出金属表面后的速度； A 为金属的逸出功。上式叫做爱因斯坦公式或爱因斯坦光电效应方程。

按照这个光量子理论，可以解释经典电磁学无法解释的所有问题：首先，无论光强如何，每个光子的能量不变，只要入射光一照射到金属表面，某个光子的能量便立刻全部交给某个电子。如果光量子的能量能使其逸出金属表面，则中间不需要时间延迟来积累能量。其次，参照公式 1-10，光电子的动能与入射光的光强无关，对于同一种金属 (逸出功 A 为常数)，其只与入射光的频率 ν 成正比。入射光强增大时，只使入射光中的光子数目增加，因而使产生的光电子数目增加，即光电流变大。最后，在式 1-10 中令 $A = h\nu_0$ ， ν_0 就是光电效应的截止频率。

当入射频率 $\nu < \nu_0$ 时, 无论光强多大, 照射时间多长, 单个电子从单个光子得到的能量都不足以克服金属的逸出功, 因而无法观测到光电效应。只有当 $\nu \geq \nu_0$ 时, 电子才能获得足够的能量, 满足逸出功, 成为自由电子。

爱因斯坦的光量子理论能够合理解释光电效应, 其后, 康普顿散射实验进一步验证了其正确性^[7]。

1.1.3 原子结构与玻尔的旧量子论

经典物理学无法解释的另外一个现象是氢原子的电子结构。

1897 年英国物理学家汤姆森 (J. J. Thomson) 发现了电子, 并且确定电子是原子的组成部分之一。但当时对于原子的构成仍然不清楚。1904 年汤姆森提出原子结构的“西瓜”模型: 正电荷均匀分布在原子内, 而电子则西瓜子似地均匀分散在原子内部, 这样的结构满足原子电中性要求, 正负电荷总量相等, 且电子在其平衡位置附近振动, 辐射各种波长的电磁波。

为验证“西瓜”模型, 英国实验物理学家卢瑟福 (E. Rutherford) 等人进行了著名的 α 粒子 (两个中子和两个质子构成的高能正离子) 散射实验。结果表明, 当 α 粒子被金属铂原子散射时, 出现了偏转, 且少量 α 粒子的偏转角高达近 180° 。如果“西瓜”模型是正确的, 这种偏转不可能发生。这充分说明正电荷在原子内部是高度集中且体积应该很小。据此, 1911 年卢瑟福提出原子组成应该有带正电的核心, 即原子核。一个原子的正电荷和几乎全部质量应该集中于原子核, 轻的电子环绕在重原子核做轨道运动, 原子半径由电子轨道决定。

卢瑟福的这种核式模型对经典电动力学提出了极大的挑战, 因为按经典电磁理论, 电子绕核的轨道运动不停改变方向, 是一种加速运动, 而电荷的加速运动会辐射电磁波, 根据能量守恒定律, 电子的运动轨道会不断接近带正电的原子核, 计算表明, 一个半径为 10^{-10}m 的原子, 电子绕核运动, 10^{-12}s 后电子就会和核碰撞, 这样原子根本不稳定, 整个物质世界都不可能稳定存在。但现实是, 绝大多数原子 (非放射性原子) 是稳定的。

1913 年, 丹麦物理学家玻尔 (N. H. D. Bohr) 为回答原子为什么能够稳定存在, 将量子概念引入, 提出了玻尔原子量子论。玻尔认为电子做轨道运动环绕原子核运动, 但原子能够稳定存在, 是基于以下假设:

首先, 轨道量子化——电子只能在一些特定的轨道上环绕原子核运动, 并且不辐射能量。当电子在某些特定轨道上运动时, 原子的这些具有确定能量的状态叫定态。其定态角动量满足条件:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1-11)$$

式中, v 为电子运动的速度; r 为电子轨道半径; m 为电子的质量; n 只能为正整数,

并不连续。这种不连续的（量子化）轨道将导致电子能量值也是不连续的（量子化），其电子轨道图像如图 1-3 所示。

其次，电子的轨道跃迁只能发生在两个定态之间，并会发射特定频率 ν_{ij} 的电磁波：

$$\nu_{ij} = \frac{|E_i - E_j|}{h} \quad (1-12)$$

定态和电子轨道跃迁假设解答了原子为什么能稳定存在的问题，但这是对经典物理学的否定，因为经典物理学无法解释这两个假设的正确性。玻尔提出的这两个假设是量子力学的基础。它们正确解释了原子核结构的稳定性问题，也解释了氢原子或类氢原子线状光谱的实验现象。

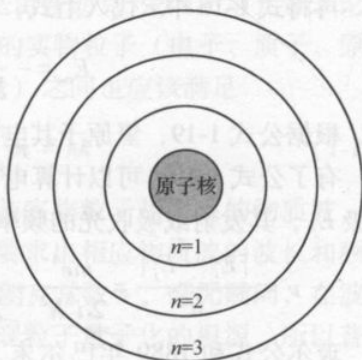


图 1-3 玻尔电子轨道

以氢原子为例，质子（氢原子核）质量是电子质量的 1836 倍，根据圆周运动方程，并假设原子核近似不动，于是有向心加速度和向心力的关系：

$$\frac{m\nu^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad (1-13)$$

式中， r 为圆周运动轨道半径； m 和 ν 为电子质量和速度。根据玻尔的定态假设式 1-11 得

$$mvr = n\hbar \quad (1-14)$$

有了 $\nu = \frac{n\hbar}{mr}$ ，将 ν 代入式 1-13 中，得

$$m \frac{n^2 \hbar^2}{m^2 r^3} = \frac{e^2}{r^2} \quad (1-15)$$

即得
$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{me^2} = n^2 a_0 \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1-16)$$

式中， $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529177 \times 10^{-10} \text{m}$ ，称为第一玻尔轨道半径，由式 1-16 可推出氢原子中电子运动轨道是不连续的，也叫做轨道半径量子化。

而电子与氢原子核的势能为 $-\frac{e^2}{r}$ （ r 取无限远变为自由电子后库仑势能为零），而由式 1-13 知，电子的动能为

$$\frac{1}{2} m\nu^2 = \frac{e^2}{2r} \quad (1-17)$$

推出电子总能量为

$$E = \frac{e^2}{2r} + \left(-\frac{e^2}{r} \right) = -\frac{e^2}{2r} \quad (1-18)$$

再将式 1-16 中 r 代入上式, 有

$$E_n = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1-19)$$

根据公式 1-19, 氢原子其电子能量是量子化的 (不连续), n 称为主量子数。

有了公式 1-19, 可以计算电子跃迁的频率波长, 可知电子由能级 E_i 跃迁到能级 E_j , 其发射或吸收光的频率应该是

$$\nu = \frac{|E_i - E_j|}{h} = \frac{me^4}{2i^2\hbar^2} - \frac{me^4}{2j^2\hbar^2} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, j = 2, 3, \dots, i < j) \quad (1-20)$$

玻尔公式和 1889 年巴尔末、里德伯等人得到的氢原子光谱线频率的经验公式:

$$\nu = Rc \left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{j^2} \right) \quad (i = 1, 2, 3, \dots, j = 2, 3, \dots, i < j) \quad (1-21)$$

联合, 可知里德伯常数 R 的表达式为

$$R = \frac{me^4}{2\hbar^2c} = 1.0973731 \times 10^7 \text{m}^{-1} \quad (1-22)$$

玻尔公式计算的 R 理论值和实验值 $1.0967758 \times 10^7 \text{m}^{-1}$ 吻合得很好, 如果加入原子核的运动的影响, 理论值可以进一步矫正, 与实验值误差更小。

玻尔理论对最简单的氢原子及其相关实验现象有很好的解释, 从而为探索更复杂的原子及其电子分布也提供了基本思路和原理, 同时也使人类对原子结构认识有了巨大的飞跃。

玻尔理论的巨大成功成就了旧量子论 (在经典物理学里强行加入能量量子化的假设), 但也暴露出其存在的严重缺陷。玻尔理论无法计算多电子 (电子数 ≥ 2 个) 体系的能级和谱线频率, 也无法计算氢原子光谱的强度。电子圆周运动为什么能够违反经典电磁学不辐射能量也无法解释。以上都表明玻尔理论需要进一步完善, 根本上讲, 玻尔理论是不彻底的, 是旧衣服上的新补丁。1923~1927 年, 物理和化学学家们进一步, 确认了物质的波粒二象性, 进而建立了全新的统一微观和宏观世界的量子力学。

1.1.4 微粒的波粒二象性

如前所述, 光同时具有微粒和波的双重性质, 这种性质称为波粒二象性。普朗克的黑体辐射公式和爱因斯坦的光电效应理论揭示了光的微粒性, 但并不否定光的波动性, 光的干涉、衍射等实验现象完全证实了光也是一种波。那么这种波粒二象性是否具有普适性呢?