

结构化学

东北师范大学

高等教育出版社

内容提要

本书是教育部师范教育司面向 21 世纪教学内容和课程体系立项研究成果,是面向 21 世纪课程教材。全书共 9 章:量子力学基础,原子结构与原子光谱,分子的对称性和点群,双原子分子结构与性质,多原子分子结构与性质,配位化合物和簇合物的结构与性质,晶体结构的点阵理论,晶体的结构与晶体材料,分子结构与材料科学。

本书可作为高等师范院校化学专业、材料专业基础课教材,也可供相关专业及科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据
结构化学/ 东北师范大学, 华东师范大学, 西北师范大学编. —北京:高等教育出版社, 2003 6
ISBN 7 - 04 - 011973 - 0
I .结... II . ①东... ②华... ③西... III . 结构化学 - 高等学校 - 教材 IV . 0 641
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 037484 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010 - 64054588
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800 - 810 - 0598
邮政编码	100011	网 址	http:// www . hep . edu . cn
总 机	010 - 82028899		http:// www . hep . com . cn
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷			
开 本	787×960 1/ 16	版 次	年 月第 版
印 张	22.5	印 次	年 月第 次印刷
字 数	410000	定 价	23.60 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。
版权所有 侵权必究

责任编辑	夏鲁惠
封面设计	张楠
责任绘图	尹莉
版式设计	陆瑞红
责任校对	杨雪莲
责任印制	

前 言

结构化学是化学专业的一门重要基础理论课,它在化学系的课程结构中占有重要地位。本课程讨论的核心问题是化学键,即原子间相互结合的方式和作用力的本质。本书首先介绍原子的结构,特别是核外电子的运动状态;然后介绍了原子间是如何相互作用而形成分子的;第三,讨论分子和晶体的结构,以及由此而决定的物质的性质,并更好地利用这些性质为人类服务。

由于讨论的对象——电子、原子、分子都是微观粒子,描写微观粒子运动状态的普遍规律是量子力学,所以,较深入地介绍量子力学方法是本课程的重要内容。随着科学技术的迅猛发展,已有多种新方法用来测试物质的结构和表征其性能,在书中对各种物理测试方法的基本原理,以及所获得的结构信息也做了适度的介绍。另外,还介绍了群论的基本知识,用于讨论分子和晶体的结构与性质。

结构化学的发展促进了现代科技进步,特别是在材料、信息、能源等领域,各种具有特殊性能的新材料的发现,遵循结构决定性能、性能反映结构的相互关系,推动了结构化学与时俱进,不断创新。因此,本书用了一章的篇幅,介绍了材料性能与分子结构的关系,期望使结构化学的学习更贴近实际。

本书主要用作高等师范院校本科生教材,对一些复杂的推演过程适度简化,着重阐述其结果的物理意义。全书还注意了结构化学与中学化学教材的联系,使学生能在更高的层次上理解中学化学教材的内容。

每章的后面都列有思考题与习题,以帮助学生加深理解教材的基本内容。书中列出了各章的主要参考文献,以使学生在进一步学习时查阅相关资料。

各章的执笔者为:华东师范大学高剑南(第一、二章),东北师范大学傅强(第三章),东北师范大学黄宗浩(第四、五、六章),西北师范大学肖泰(第七、八章),东北师范大学王荣顺(第九章)。

编者虽然多数都是长期在教学第一线主讲本门课程的教授,但毕竟各校情况不同,编写风格各异,再加上编者水平所限,错误和不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2003 年 1 月

目 录

第一章 量子力学基础	1
§ 1.1 量子力学产生的背景	1
1.1.1 经典物理学的困难与旧量子论的诞生	1
1.1.2 实物微粒的波粒二象性	7
1.1.3 不确定关系	11
§ 1.2 量子力学基本原理	13
1.2.1 波函数与微观粒子的状态	13
1.2.2 力学量和算符	17
1.2.3 量子力学的基本方程	20
1.2.4 态叠加原理	23
1.2.5 关于自旋	23
§ 1.3 量子力学基本原理的简单应用	23
1.3.1 势箱中运动的粒子	24
1.3.2 线性谐振子	32
1.3.3 量子力学处理微观体系的一般步骤与量子效应	34
思考题与习题	35
主要参考文献	36
第二章 原子结构与原子光谱	37
§ 2.1 单电子原子的薛定谔方程及其解	37
2.1.1 单电子原子的薛定谔方程	37
2.1.2 分离变数法	38
2.1.3 单电子原子薛定谔方程的一般解	40
§ 2.2 量子数与波函数	46
2.2.1 量子数 n 、 l 、 m 的物理意义	46
2.2.2 波函数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ 的物理意义	50
2.2.3 波函数与电子云的图形表示	52
§ 2.3 多电子原子结构与原子轨道	59
2.3.1 多电子原子的薛定谔方程与单电子近似	59
2.3.2 中心势场模型	61
2.3.3 哈特里自洽场法	63

II	目 录	
§ 2 4	电子自旋与保里原理	66
2 4.1	电子自旋的假设	66
2 4.2	保里(Pauli W)原理	67
2 4.3	哈特里 - 福克自洽场法	70
§ 2 5	原子的状态和原子光谱	70
2 5.1	基态原子的电子组态	70
2 5.2	原子的量子数与原子光谱项	71
2 5.3	原子光谱项的确定	74
2 5.4	洪特规则与基谱项的确定	77
2 5.5	原子光谱	78
	思考题与习题	81
	主要参考文献	82
第三章	分子的对称性和点群	83
§ 3 1	分子的对称性	83
3 1.1	对称操作和对称元素	83
3 1.2	分子的对称操作	84
§ 3 2	点群	86
3 2.1	群的定义	86
3 2.2	分子的点群	86
3 2.3	群的乘法表	89
3 2.4	分子的偶极矩和旋光性的预测	90
§ 3 3	群的表示	91
3 3.1	矩阵	91
3 3.2	对称操作的矩阵表示	93
3 3.3	群的表示	95
3 3.4	不可约表示	96
3 3.5	特征标和特征标表	97
3 3.6	应用例——H ₂ O 的分子轨道	98
	思考题与习题	101
	主要参考文献	102
第四章	双原子分子结构与性质	103
§ 4 1	分子轨道理论与 H ₂ ⁺ 结构	103
4 1.1	H ₂ ⁺ 的基态	103
4 1.2	分子轨道理论	110
4 1.3	分子轨道理论发展现状	115

§ 4 2 双原子分子的结构与性质	116
4 2. 1 同核双原子分子	117
4 2. 2 异核双原子分子	120
§ 4 3 价键理论简介	122
4 3. 1 价键法对氢分子的解	123
4 3. 2 价键理论与分子轨道理论	125
§ 4 4 双原子分子光谱	126
4 4. 1 双原子分子整体运动的分解及相应光谱	126
4 4. 2 双原子分子的转动光谱	127
4 4. 3 双原子分子的振动光谱	131
4 4. 4 双原子分子的电子光谱	134
思考题与习题	136
主要参考文献	137
第五章 多原子分子结构与性质	139
§ 5 1 饱和分子的离域、定域轨道和杂化轨道理论	139
5 1. 1 甲烷的离域、定域分子轨道	139
5 1. 2 杂化轨道理论	142
§ 5 2 共轭分子结构与 H M O 法	147
5 2. 1 H M O 法概述	147
5 2. 2 丁二烯和链烯烃的解	149
5 2. 3 苯和环烯烃的解	151
5 2. 4 分子图	154
5 2. 5 离域 π 键形成的条件及分类	157
5 2. 6 H M O 法的局限性	158
§ 5 3 缺电子分子与多中心键	159
5 3. 1 缺电子分子	159
5 3. 2 二硼烷的结构	159
5 3. 3 多硼烷和其他缺电子分子	161
§ 5 4 多原子分子的振动光谱	164
5 4. 1 分子振动的自由度	164
5 4. 2 分子的红外光谱及其应用	165
§ 5 5 分子的磁共振谱与光电子能谱	169
5 5. 1 核磁共振(N M R)	169
5 5. 2 电子顺磁(或自旋)共振(EPR 或 ESR)	173
5 5. 3 光电子能谱(PES)	175

5.5.4 分子的磁性	179
思考题与习题	182
主要参考文献	184
第六章 配位化合物和簇合物的结构与性质	185
§ 6.1 配位场理论简介	185
6.1.1 晶体场理论	185
6.1.2 配位场理论简介	190
§ 6.2 CO 和 N ₂ 配位化合物的结构与性质	193
6.2.1 羰基配合物	193
6.2.2 N ₂ 的配合物与固氮	195
§ 6.3 有机金属配合物的结构与性质	196
6.3.1 蔡斯(Zeise)盐	196
6.3.2 夹心式配合物	197
§ 6.4 原子簇化合物的结构与性质	199
6.4.1 过渡金属簇合物	200
6.4.2 碳笼烯	201
思考题与习题	202
主要参考文献	203
第七章 晶体结构的点阵理论	204
§ 7.1 晶体的点阵结构与晶体的缺陷	204
7.1.1 晶体概述	204
7.1.2 晶体的点阵结构理论	206
7.1.3 理想晶体与实际晶体中的缺陷	213
§ 7.2 晶体结构的对称性	215
7.2.1 晶体的宏观对称性	215
7.2.2 晶体宏观对称性的分类	217
7.2.3 晶体的微观对称性	221
7.2.4 对称性应用举例	225
§ 7.3 X 射线晶体结构分析原理	226
7.3.1 X 射线在晶体中的衍射	226
7.3.2 衍射方向与晶胞参数	227
7.3.3 衍射强度与晶胞中原子的分布——系统消光条件	230
7.3.4 单晶结构分析简介	233
思考题与习题	237
主要参考文献	238

第八章 晶体的结构与晶体材料	240
§ 8 1 晶体结构的能带理论与密堆积原理	240
8 1. 1 晶体结构的能带理论	240
8 1. 2 晶体结构的密堆积原理	249
§ 8 2 金属晶体的结构与应用	254
8 2. 1 金属晶体的性质与金属键的本质	254
8 2. 2 单质金属晶体的结构和金属原子半径	255
8 2. 3 合金的结构及性质	257
8 2. 4 金属晶体材料示例	261
§ 8 3 离子晶体的结构与应用	263
8 3. 1 离子晶体的典型结构型式和离子键	263
8 3. 2 点阵能的计算与测定	265
8 3. 3 离子极化和键型变异现象	267
8 3. 4 离子半径	269
8 3. 5 离子晶体材料示例	275
§ 8 4 共价键型晶体、分子型晶体和混合键型晶体的结构与应用	279
8 4. 1 共价键型晶体的结构	279
8 4. 2 分子型晶体的结构	280
8 4. 3 混合键型晶体的结构	284
8 4. 4 共价键型、分子型及混合键型晶体材料举例	285
§ 8 5 液晶	287
8 5. 1 液晶概述	287
8 5. 2 液晶的类型及结构	288
8 5. 3 液晶的特性及应用	289
思考题与习题	291
主要参考文献	292
第九章 分子结构与材料科学	293
§ 9 1 导电高分子材料	294
9 1. 1 结构型导电高分子材料	294
9 1. 2 复合型导电高分子材料	302
9 1. 3 应用	303
§ 9 2 磁性材料	303
9 2. 1 物质磁性的基本概念	303
9 2. 2 无机磁性材料	311
9 2. 3 有机磁性材料	312

9.2.4 问题与展望	315
§ 9.3 非线性光学材料	316
9.3.1 概述	316
9.3.2 非线性晶体光学基础	317
9.3.3 有机非线性光学晶体	318
9.3.4 非线性光学材料的应用	324
§ 9.4 纳米材料	325
9.4.1 基本概念	325
9.4.2 纳米材料的制备	327
9.4.3 纳米材料的结构	327
9.4.4 纳米材料的性能	329
9.4.5 纳米材料的应用	333
§ 9.5 超导材料	335
9.5.1 超导材料的发展	335
9.5.2 超导体的基本物理性质	336
9.5.3 超导机理	337
9.5.4 超导材料的类型	339
9.5.5 超导材料的应用	340
主要参考文献	340
化学上重要对称群的特征标表	341

第一章 量子力学基础

结构化学是在原子、分子的水平上,深入到电子层次,研究物质的微观结构及其与宏观性能关系的科学。电子、原子、分子等微观粒子的运动遵循量子力学的规律。量子力学与相对论是 20 世纪物理学的两大支柱。1927 年,海特勒(Heitler W)、伦敦(London F)运用量子力学理论成功地解释了氢分子的成因,标志着量子化学新学科的诞生,从此,结构化学乃至整个化学科学有了可靠而坚实的理论基础,化学由经验科学向理论科学过渡。正如诺贝尔奖获得者李远哲教授曾经说过的:“化学的规律是有的,那就是量子力学,所有化学现象都是原子核和外围电子的重新排列和组合。”

本章首先讨论量子力学产生的必然,然后学习量子力学的基本原理,最后研究量子力学原理的简单应用。量子力学本质上是一个公理体系。化学系学生熟悉归纳法,而对演绎法比较生疏。初学量子力学可能有些困难,学习时要注意体会每个量子力学基本假设的必要性和合理性,并且通过量子力学原理的简单应用与对原子结构、分子结构的讨论逐渐体会其重要性。

§ 1.1 量子力学产生的背景

1.1.1 经典物理学的困难与旧量子论的诞生

以牛顿三大定律为中心内容的经典力学适用于宏观物体的机械运动。当经典力学的应用范围推广到高速运动和小线度范围时,实验表明经典力学遇到了不可克服的困难。对高速运动物体的研究导致了相对论的诞生;对微观体系运动的研究导致了量子力学的诞生。本节讨论量子力学产生的背景。

1.1.1.1 黑体辐射实验与普朗克的量子论

任何物体都既能自发辐射能量,又能受激吸收能量。物体在低温时能吸收什么波长的电磁波,在高温时也会发出同样波长的电磁波。吸收本领越强即越黑的物体,高温时发光本领越强,因而越白。所谓黑体就是能 100 % 吸收投射到它上面的电磁波的物体。绝对黑体是不存在的。19 世纪末物理学家将一个带有小孔的空腔作为理想黑体,光线进入小孔后,在空腔内壁来回反射,几乎没有机会再从小孔逃逸出去,于是任何辐射都将完全被带小孔的空腔吸收,犹如一个

黑体。小孔在吸收能量的同时也不断地辐射能量,特别是空腔在高温时更加明显。从小孔辐射出来的电磁波是一个连续谱,它比同样温度下任何其他物体表面的辐射都强,这种空腔辐射便是黑体辐射。

在一定温度下,小孔单位面积每秒向 2π 立体角方向辐射频率 $\nu-\nu+\mathrm{d}\nu$ 范围内的电磁波的能量为 $E(\nu, T)\mathrm{d}\nu$, $E(\nu, T)$ 称为辐射能量密度。图 1.1 绘出了不同温度下 $E(\nu, T)$ 对 ν 的分布情况。随着温度的升高,总辐射能量 E (即曲线包罗的面积)急剧增加, E 与热力学温度 T 符合下列关系:

$$E = \sigma T^4 \quad (\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4})$$

(1 - 1)

称为斯忒藩公式, 每条曲线都有一个峰值对应于辐射最强的频率, 相应的波长 λ_{max} 随温度升高而发生位移, 满足(1 - 2)式:

$$\lambda_{\text{max}} T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

(1 - 2)

称为维恩位移定律。

为了解释黑体辐射的能量曲线, 瑞利 (Rayleigh) 与金斯 (Jeans) 从能量连续的经典力学出发, 推导出黑体辐射平衡时在频率范围 $\nu-\nu+\mathrm{d}\nu$ 内:

$$E(\nu, T)\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} \mathrm{d}\nu$$

(1 - 3)

式中 k 为玻耳兹曼常数, 由(1 - 3)式可知, $E(\nu, T)$ 正比于 ν^2 , $E(\nu, T)$ 对 ν 作图应为一条抛物线, 显然, 它只在低频区(长波区)与实验曲线近似相符, 而在高频区(紫外区)则因实验结果随 ν 增大、 $E(\nu, T)$ 趋于零而严重不符(紫外灾难)。

1900 年, 德国物理学家普朗克 (Planck M) 注意到要克服上述困难, 必须摒弃经典力学中能量连续的概念。他认为, 黑体辐射的是一些带电的谐振子, 它们在各自的平衡位置附近作谐振动。并且假定谐振子处在某些特定的、不连续的状态中, 其能量只能是最小能量的整数倍:

$$\varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \cdots$$

(1 - 4)

这个最小能量与频率 ν 成正比, 称为能量子 (quantum of energy):

$$\varepsilon = h\nu$$

(1 - 5)

式中 h 为比例因子, $h = 6.626\,068\,91 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, 称为普朗克常数。

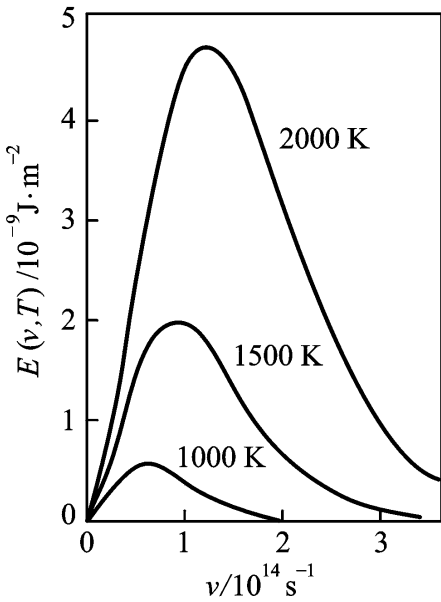


图 1.1 黑体辐射分布曲线

振子在吸收或发射电磁波时,只能从某一个特定状态过渡到另一个特定状态。根据这一假说,普朗克用瑞利 - 金斯相同的方法推导出:

$$E(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{1 - 6}$$

按(1 - 6)式既可计算能量分布曲线的极大值,导出维恩位移定律,又能推出总辐射能量 E 与 T^4 成正比的斯忒藩公式;既能在高温低频时,还原成瑞利 - 金斯的结果,又能说明高频时能量密度趋于零。

普朗克的振子能量量子化的概念不仅成功地解释了黑体辐射的能量曲线,而且第一次冲击了经典物理学对于微观领域的束缚,开创了用量子论研究小线度的微观粒子的新时代。能量变化不连续的结论对于科学家的自然观也产生了革命性的影响。值得一提的是,普朗克本人曾为自己提出的假定与经典力学格格不入而深感不安,并且在以后的 10 多年里试图复归于经典理论,然而他的种种努力都以失败而告终,这才使普朗克坚定地相信 h 的引入确实反映了新理论的本质。1918 年,他荣获诺贝尔物理学奖。1947 年普朗克逝世,墓碑上只刻着他的姓名和“ $h = 6.62 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}$ ”。

1.1.1.2 光电效应与爱因斯坦光子学说

光电效应是电子吸收光的能量而脱出金属表面的现象,也称光致电离。这种因光的作用而产生的电子称为光电子,由光电子形成的电流称为光电流。实验表明:

- (1) 对于每一种金属,入射光的频率 ν 只有超过某一值 ν_0 时才能产生光电子。这个临阈频率 ν_0 与金属性质有关。
- (2) 从光照到产生光电流的时间很短,一般不超过 10^{-9} s 。
- (3) 光电子的最大初动能正比于照射频率 ν 与临阈频率 ν_0 的差值,而与光照强度无关。
- (4) 在单位时间里从金属表面脱出的光电子数与入射光强度成正比。

按照经典的电磁理论,光波传递的能量正比于光的强度(即概率振幅的平方),而与频率无关。但光电效应能否发生却取决于入射光的频率是否大于临阈频率,与入射光的强度无关,可见经典物理在解释光电效应时又遇到了困难。

1905 年,爱因斯坦(Einstein A)发表了光子学说,圆满地解释了光电效应。光子学说认为:

- (1) 光的能量是不连续的,也是量子化的。其最小单位称为一个光量子或简称为光子,光子的能量 ε 为:

$$\varepsilon = h\nu \tag{1 - 7}$$

(2) 光是一束以光速 c 行进的光子流。其强度 I 正比于单位体积内光子的数目即光子密度 ρ 。

$$I = \rho h \nu \quad (1-8)$$

(3) 光子不但有能量 ε , 还有质量 m 。根据质能联系定律, 光子的质量 m 为:

$$m = \frac{\varepsilon}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{h}{c\lambda} \quad (1-9)$$

光子的质量与光的频率或波长有关。注意, 光子虽有质量却没有静止质量, 因为根据相对论:

$$m = \frac{m_0}{1 - (\nu/c)^2} \quad (1-10)$$

对于光子, $\nu = c$, 所以 m_0 必定为零。

(4) 光子既然有质量, 就必然有动量 p :

$$p = mc = \frac{mc^2}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1-11)$$

(5) 光子与电子碰撞时服从能量守恒和动量守恒定律。

光子学说对于光电效应的解释是: 金属中的电子由于受到金属离子的吸引, 即使是金属表面的电子也不能自由逸出。金属中电子的束缚能由功函 W 表征。入射光子与电子相碰撞, 光子的能量传递给电子后光子消失, 能量一部分用于克服功函 W , 剩余的部分转化成光电子的动能 T :

$$h\nu = W + T \quad (1-12)$$

对于不同的金属, 功函 W 不同。由 W 决定临阈频率 $W = h\nu_0$, 由此可解释, 只有 $\nu \geq \nu_0$ 的光才会发生光电效应; 不论用光子密度大的强光还是光子密度小的弱光照射, 每次碰撞传递的能量都是 $h\nu$, 只要 $\nu \geq \nu_0$, 都能立即产生光电子, 这是一种不连续的量子过程。差别仅在于光电流的大小不同; $T = h\nu - h\nu_0$, 因此, 光电子的动能 T 正比于 $(\nu - \nu_0)$, T 对 ν 作图, 斜率为普朗克常数 h 。1921 年, 爱因斯坦“因在数学物理方面的成就, 尤其是发现了光电效应的规律”而获诺贝尔物理学奖。

有趣的是, 黑体辐射与光电效应是两个不同类型的实验, 但却都与普朗克常数 h 有关。以后大量的实践证明, 普朗克常数 h 是一个只有光速 c 才可与之比拟的普适常数, 普朗克常数 h 在量子论中的作用犹如光速 c 在相对论中的作用。

爱因斯坦的光子学说在概念上远远超过普朗克的量子论。因为普朗克只是

使谐振子能量量子化,而且量子化对他来说开始只是一个计算手段;而爱因斯坦则把量子化理解成一种基本现象:辐射场本身就是量子化的。

1.1.1.3 氢原子光谱与玻尔的氢原子模型

当原子被电火花、电弧、火焰或其他方法激发时,能够发出一系列具有一定频率(或波长)的光谱线,这些谱线就构成了原子光谱。宇宙中氢原子的浓度很高,因此,氢原子光谱很早就受到人们的重视。图 1.2 是氢原子在可见和近紫外区的一组光谱线。实验总结出的氢原子光谱线用波数表示的公式为:

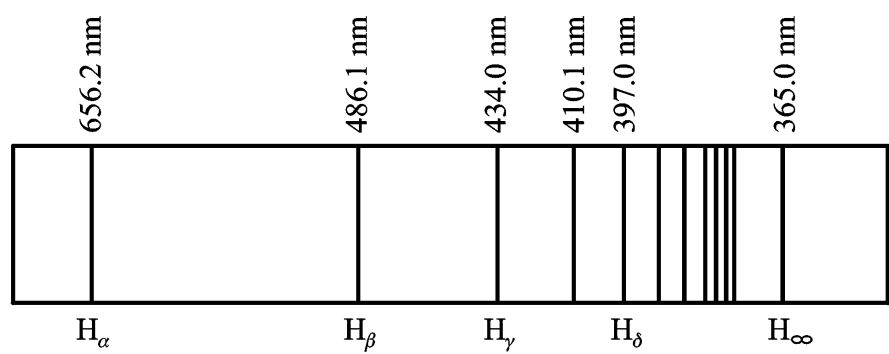


图 1.2 氢原子在可见和近紫外区域的发射光谱

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1, n_2 \text{ 均是正整数, } n_2 \geq n_1 + 1 \quad (1 - 13)$$

式中, $R_H = 1.096\,775\,76 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, 称为里德堡(Rydberg)常数。(1 - 13)式是根据氢光谱的实验数据,凭经验归纳出来的,但是如此简单的公式,却把大量的光谱线科学地分成许多谱线系,计算所得的波长与实验值非常一致,这在当时是一个无人知晓的“谜”。这个谜底由丹麦物理学家玻尔(Bohr N H D)揭晓了。

在普朗克和爱因斯坦量子论与氢光谱实验公式的启发下,经过两年坚持不懈的努力,玻尔终于在 1913 年,将量子化概念用到卢瑟福的原子有核模型中,并将原子结构与光谱联系起来,提出了玻尔模型:

(1) 原子存在于一些具有分立能值的稳定状态,简称定态。其中,能量最低的为基态,其余的为激发态。对应于原子中各种可能存在的定态,其电子轨道运动的角动量 $|M|$ 必等于 $h/2\pi$ 的整数倍。

$$|M| = m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1 - 14)$$

称为玻尔量子化规则, n 称为量子数。

(2) 处于定态的原子不发射能量,原子从一个定态(E₁)跃迁到另一个定态

(E_2) 时,原子会发射($E_1 > E_2$)或吸收($E_1 < E_2$)辐射能,其频率满足于:

$$\nu = \frac{1}{h} |E_2 - E_1| \quad (1-15)$$

称为玻尔频率规则。

根据玻尔的假定,结合经典物理学的知识,可求出氢原子中电子的各个可能轨道的半径及其能量。

氢原子核外电子在半径 r 的圆形轨道上以速度 v 运动时受到的离心力与核对电子的库仑吸引力相抗衡:

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1-16)$$

式中 ϵ_0 为真空电容率。

与(1-14)联立,可得

$$r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} n^2 = 52.9 n^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-17)$$

r 的单位是 pm 。 $n = 1$, $r = 52.9 \text{ pm}$ 为氢原子的最小半径,称为玻尔半径,以 a_0 表示。氢原子的总能量为:

$$E = T + V = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-18)$$

将(1-14)、(1-17)式代入得:

$$E = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -R_H \frac{1}{n^2} \quad (1-19)$$

式中, $R_H = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J} = 13.6 \text{ eV}$ 。

由(1-17)式和(1-19)式可见,氢原子的半径和能量都是量子化的。若电子在两个能级间跃迁时满足:

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

便吸收或发射电磁波,故

$$\tilde{\nu} = \frac{R_H}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-20)$$

R_H 的计算值 $1.097\,373\,2 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 与实验值基本一致。如用约化质量 $\mu =$

$\frac{M m_e}{M + m_e}$ (其中, M, m_e 分别为氢原子核和电子的质量)代替式中电子质量 m_e , 可得到更符合实验结果的 珮_H 值 $1.096\,772\,6 \times 10^7\, \text{m}^{-1}$ 。玻尔理论不仅成功地解释了当时已知的氢光谱的三个谱线系,即 $n_2 = 2, 3, 4$ 的巴尔麦系(Balmer)、帕邢系(Paschen)和布喇开系(Brackett),而且预测跃迁到量子数 $n_1 = 1$ 的光谱线,其波长为 $121.64\, \text{nm}$,……。1915年,赖曼(Lyman T)终于在技术很困难的远紫外区域找到了这个线系,称为赖曼系。

玻尔理论的伟大成就在于第一次将量子论用于原子结构,提供了原子中电子运动的简单图像,说明了氢原子处于定态时,电子在量子化的轨道上运动,不辐射能量;而在受外界激发时,电子可在不同能级间跃迁,表现为分立的线状光谱。这不但解释了氢光谱,而且成功地解释了类氢离子(He^+, Li^+)的光谱。值得注意的是,“定态”的概念和玻尔频率规则至今仍然沿用。基于玻尔对量子论和原子结构理论作出了重大贡献,1922年他荣获诺贝尔物理学奖。但是,玻尔只是承认原子是稳定的,不能解释为什么稳定;他人为地引进量子化条件,但不能解释为什么量子化;玻尔理论不能计算氢原子光谱的谱线强度,不能解释高分辨氢光谱的精细结构,对于除氢以外的其他元素的原子光谱的计算和解释更是无能为力。

从1900年普朗克提出振子能量量子化开始,人们力图以某些物理量必须量子化的假定来修正经典力学,用于解释某些宏观现象,并且给出其微观机制。这种在量子力学建立以前形成的量子理论称为旧量子论。旧量子论冲破了经典物理学能量连续变化的框框。对于黑体辐射、光电效应与氢光谱等现象的解释取得了成功。但是,旧量子论是一个以连续为特征的经典力学加上以分立为特征的量子化条件的自相矛盾的体系,本质上还是属于经典力学的范畴。由于把微观粒子当作经典粒子,并把经典力学的运动规律应用于微观粒子,因而必然遭到严重的困难。旧量子论必然会被新的量子论——量子力学所替代。

1.1.2 实物微粒的波粒二象性

1.1.2.1 德布罗依假说

在经典物理中,粒子就是粒子,波就是波,粒子和波各自遵循不同的运动规律:粒子服从牛顿运动方程,电磁波服从麦克斯韦波动方程。然而,光既是由波动方程描绘的以光速 c 传播的频率为 ν 、波长为 λ 的电磁波,又是一束由运动速度为 c 、动量为 $\frac{h}{\lambda}$ 、能量为 $h\nu$ 的光子组成的粒子流。光在发射或与实物微粒相互作用时,如在光发射、光吸收、光电效应中主要表现为粒子性;而与光传播有关