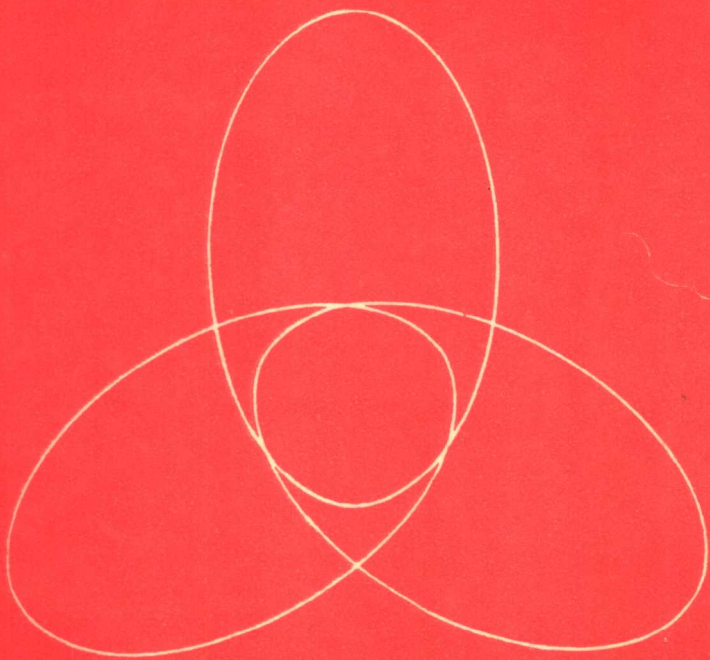


原子內電子的行爲

著者：Robin M. Hochstrasser

譯者：章 蘇 民



臺灣中華書局印行



中華民國六十五年三月二版

原子內電子的行為（全一冊）

基本定價貳元正
（郵運滙費另加）

Robin M. Hochstrasser

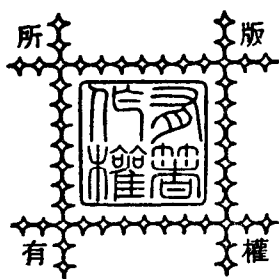
章 蘇 民

臺灣中華書局股份有限公司代表
熊 鈍 生

臺北市重慶南路一段九十四號
行政院新聞局局版
臺業字第捌叁伍號

臺灣中華書局印刷廠
臺 灣 中 華 書 局

臺北市重慶南路一段九十四號
郵政劃撥帳戶：三九四一一號
Chung Hwa Book Company, Ltd.
94, Chungking South Road, Section 1,
Taipei, Taiwan, Republic of China



著 者 發 行 人
譯 者 發 行 人
本 書 局 登 號
記 證 字 號
印 刷 者
發 行 處

前 言

向初學化學的人講解普通化學，愈來愈不容易。第一，今日化學所牽涉到的科學是那麼多，很難得面面都顧到。第二，今日化學的基礎理論都埋藏在許多數學中，沒有充份數學素養的人，很難從數式裏理出一個頭緒來。

許多化學家早就注意到這些問題，他們認為，與其撰寫一本無法十分完善的化學教本，不如將普通化學分成好幾部份，每一部份找一位專家撰寫，合起來就很可觀了。

這本小書，是十幾本化學專集之一，每一本書的作者的背景都不相同，所討論的問題也沒有相同或重複之處，可是每一位作者都一再地強調化學的基本原理中，有許多理論是統一的，他們將自己授課的經驗，處理化學跟處理語文的經驗，都安排在全書的每一角落。譬如每一章的最後有幾句提要，更是為讀者所深許的。

「原子內電子的行為」，非常淺顯地介紹了原子內部的一部份結構。這部份結構——電子的行為，是化學反應的基礎。為了省去講解量子論上的數式，每一章都介紹幾個實驗。使人了解今日化學的理論，一開始就有實驗作證據。後來的理論，也都必須要有實驗作證據。

不過其中“Orbital”一字，一般人均譯作“軌道”，但此 Orbital 的含義，不單是軌道的意思，譯作軌道似未包括全意，所以本書

均譯爲“粵”字，似較適合，在本書四十九頁另附說明。

二三十年前，有人主張用文言編譯科學論述，才能通順，好像是說口語不適合翻譯科學書，譯者不敢信以爲然；口語也應該有其嚴謹的結構，而且容易辯理達意。惟譯者學識譾陋，對於本書譯文不免還有缺點，希望讀者惠予指正。

譯者 五十八年二月

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

原子內電子的行爲 目次

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

前 言

1. 原子光譜.....	1
1-1 基本原理.....	2
1-2 分光分析實驗.....	9
1-3 光譜諸波跡間的關係.....	13
1-4 提要.....	17
2. 原子之間跟電子之間的相互關係.....	18
2-1 電子跟電子能量.....	18
2-2 Bohr 原子模型	22
2-3 電子跟原子的碰撞實驗.....	25
2-4 因電子碰撞而引起的特殊激能波跡.....	29
2-5 原子的連續光譜.....	31
2-6 提要.....	33
3. 原子結構的量子理論.....	35
3-1 波的繞射.....	35
3-2 角動量.....	37
3-3 量子力學.....	39
3-4 電子的波示法.....	40
3-5 數據的統計基礎.....	41

3-6	電子的波動力學理論的證據	43
3-7	原子罅	48
3-8	電子自旋	55
3-9	提要	56
4.	Pauli 原理跟原子的電子結構	58
4-1	原子罅內電子之成對	58
4-2	原子的電子結構跟週期律	65
4-3	全滿及半滿副殼的安定性	69
4-4	週期表在化學上的幾種功用	73
5.	原子的能集跟能態	78
5-1	原子能的正規學說	78
5-2	似氫的一些原子	80
5-3	碱金屬的分光光譜	85
5-4	碱土金屬跟鋅、鎳、汞的光譜	88
5-5	更深一層的原子能態的物理上的意義	92
5-6	提要	94
6.	原子激態或然率	99
6-1	激態的活期	99
6-2	氣體動力論	107
6-3	提要	111
7.	碰撞過程中的激態原子	115
7-1	敏感螢光	117
7-2	能之共振	123
7-3	原子能位間之互變	126
7-4	激態原子跟未激態原子之締合	128

7-5 提要.....	131
8. 原子在磁場內的行爲.....	134
8-1 電流跟磁場間的關係.....	134
8-2 一線能態之 Zeeman 效應.....	135
8-3 Zeeman 分裂跟原子的磁旋比	138
8-4 空間能量的確認實驗.....	141
8-5 提要.....	143
9. 原子間的幾種能量：簡單的分.....	146
9-1 Van der Waals 作用力.....	146
9-2 共振偶結.....	148
9-3 振動狀態.....	149
9-4 分子裏的原子.....	154
介紹幾本參考書.....	156
單 位.....	157
索 引.....	158



一、原子光譜



光跟光與物質的相互作用，可以說是讓我們今日用來了解原子跟分子的真實構造的萬能工具。光已讓我們可以“看”得見原子裏面的現象。人的肉眼雖然祇能看得見範圍很小的輻射線，但是科學上，已經造成功許多種人造眼睛——人造的探測儀器，可以把握住範圍相當大的電磁輻射線。輻射線跟物質之間的關係，是由於輻射能的增減，以及物質質量的小小變動而引起的。愛因斯坦的質能不滅定律 $E=mc^2$ ，就是一種很好的說明。如果讓物質吸收一點能量，就會讓輻射線減少一點能量，若物質放出一點能量，物質就會少掉一點質量，這一點量無論多麼少，科學家還是有辦法找到的。

現在已有很多種探測儀器可以作輻射線的分析，許多有經驗的科學家使用這些儀器，很容易找到物質的最深奧的裏面去。然後，實驗科學家會向理論科學家報告實驗結果，讓他們去計算出自然的定律，再用這些定律對更多的現象作更合理的解釋。

所以，今天的一個理論公式，往往已經經過了許多次的修訂，然後這個公式才可以包容更廣泛的現象。可是，這樣的公式就很可能不適合於給初學的人藉以去解釋一兩個最初步的實驗，而得不到公式的普遍性的證據。那麼，爲了要根本上把握得住所謂複雜的理論，就要先做一個理論的模型，就要先學習在實驗與理論的模型之間，小心判斷出自然事實的真象。

這本書，就是爲小心判斷的工作鋪路。所有有經驗的科學家都知道欣然觀察奇瑰的自然現象。但是，自然事業的歡愉，也在於去推廣其中的真意。

總而言之，想要了解原子如何結成分子，分子又如何發生化學變化，最先還得去了解原子內的微小構造。化學知識的基礎就是原子構造。每一個原子裏面都有若干個電子、質子和中子。以這些小子爲基礎，加上物理上的定律，我們可以大概地解釋：原子與原子如何結合，如何互相影響。如果要了解得更清楚一點，就需要更多的理論去說明原子構造裏面的動力的情形。就是要能說清楚，帶負電荷的電子相互之間，以及電子跟帶正電荷的核子之間，維持怎麼樣的能力。當然，所有的理論還是需要實驗事實作爲依據。沒有實驗數據，任何討論，祇能算是猜忖。

早年，原子內有關電子的許多知識，大部份得自“原子的分光(波)分析”實驗。至於，原子內何以會發生可以分析的光波，則是用一些電能或光能加到原子身上去，使原子發生代表它本身個性的效應，放光或吸光，讓人可以觀察。所以，原子的分光分析就等於是：研究原子跟電磁輻射能之間的作用。

在了解這種分析實驗之前，必要先了解實驗的原理，本章一一敘述於后。

1-1 基本原理

開始寫一本科學上的書，總要先列出幾點基本的根據，作爲以後內容發展的基礎，祇是這節書裏所寫的，並不十分詳盡，讀者如要找到更詳盡的基礎知識，可以到本書最後臚列的參考書目中去。

物質的基本小子

原子是由一個核子跟幾個電子所造成的。電子是一種帶負電荷(電荷就是有數有量的電)質量非常小($m=9.1 \times 10^{-28} \text{gm}$)的小子,比帶正電荷的核子的質量輕得多(核子內主要有質子和中子,每一個質子或中子的質量是 $1.67 \times 10^{-24} \text{gm}$,所以比電子重一千多倍)。可是,電子所佔據的空間却比核子所佔據的空間大了許多倍。事實上,甚至於可以說,原子的大小,就是電子的活動範圍,原子核太小,它在電子雲團裏面,幾乎可以略而不計。

電 磁 輻 射

電磁輻射之所以稱作電磁輻射,是因為它從一點發生而向外各方向發展時,電的脈動與磁的脈動一起都出現。爲簡便計,這裏先拿一種來說,先說磁的脈動(從聽診器聽見脈膊的跳動,知道有血在流動,同樣的,我們用儀器測得磁脈,就知道有輻射能經過)。當某一地點發生磁脈,就知道這一點上有一磁場強度,跟它附近的磁場強度都不一樣,(這一句話裏,包括了波動的本性),而且還正在增強或減弱中,強度到達最高峯之後,就會減弱,經過磁場強度等於零還會繼續減弱(血的脈動就是到零爲止,相隔一段時間,再跳第二次),一直減弱到反方向的最高峯,才開始增強,實際的效果就好像是一小片磁鐵之交換南北極的情形一樣。有南有北,有吸引有排斥,交換作用。

圖 1-1,以波動曲線來表示磁的脈動情形。圖中磁波的進行方向是向 x 傳播,而脈動的行為却正好跟波的方向垂直,所以磁波算是一種橫行波。 x 軸是波的方向軸,而 z 軸就是脈動的方向軸。 x 軸上的 1, 2, 3, ……表示某些固定的地點。1-1a 圖是時間

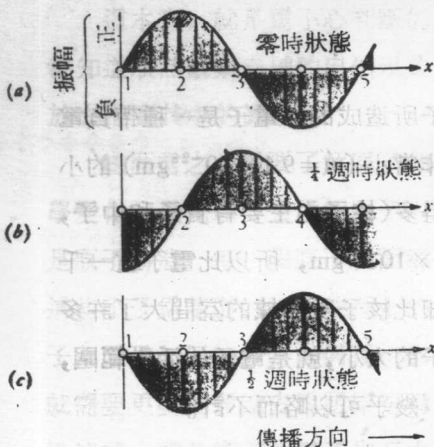


圖 1-1 假設將磁的脈動固定下來，在三個不同的時刻，可能見到磁場強度的情形。磁波的方向是 x ，(a) $t=0$ 時，(b) $t=\frac{1}{4}$ 週期時，(c) $t=\frac{1}{2}$ 週期時。

爲零（起點）時的情形（ $t=0$ ）。在第一地點，磁場強度爲零，同時第二地點的強度最大，第三地點的強度又爲零，而第四地點的強度最小，再看第五地點，它的處境跟第一地點的情況一樣。於是，從第一地點到第五地點，完成了磁波的一周。磁波就這樣可分成四部份，第一地點的磁的脈動最先開始動，然後引起第二點、第三點而第四點、第五點之脈動，從第一到第五點磁的脈動完成一週波的時間，稱作一週期，某一點每隔四分之一週期之時間，磁場強度就變更一次，1-1b 圖就是隔了四分之一週期以後，各點磁場強度分佈的情形。磁場強度最小的地點由 1, 3, 5 改變爲 2, 4, 6 幾點，磁場強度最小的地點由 3 改變到 5 及 1 點。如果過了半個週期的時間，情形則改變成 1-1c 圖的樣子，2, 4 兩地點的磁場強度恰好與原來 1-1a 圖上的強度相等而方向相反。

如此一個週期，仔細地說就是振盪的脈動週期。每一秒鐘內振盪的週數，又稱作振盪的頻率。每一週波所間隔的距離，稱作波長，在某一地點，磁場強度從極大到極小之間的差數，稱作波的振幅，某一地點磁場強度在脈動，很多連續的地點上，磁的先後

脈動串在一起就成為磁波，所以磁波是沿着某一軸而向前的一種運動。磁波的速度 v 可以用每秒鐘多少週數（頻率）代表。祇是，每一週波的波長都相同。所以磁波的速度就是頻率與波長之乘積， $v = \lambda \nu$ 式中。 λ 就是波長，以每週多少厘米（或米）計， v 就是每秒鐘多少週， $\lambda \nu$ 就是每秒鐘多少厘米（或米）。所以磁波的速度也是跟直線上的運動相類似的，以每秒鐘多少距離作因次。

電磁輻射線進行的情形比上面所說的磁的脈動進行的情形要複雜一點，除了橫行的磁脈動之外，還有橫行的電的脈動，這是由每一地點的電場強度表現出來的，它也在磁波的進行方向之上，與磁場祇差一個直角之位置。1-2 圖上的波線表示某一時刻上電磁輻射線的進行情形，圖中可見電的脈動與磁的脈動的方式，是同相的。它們同時有一處到達極大值，同時到達一極小點。強度的增減一樣的快。脈動的起伏相同。

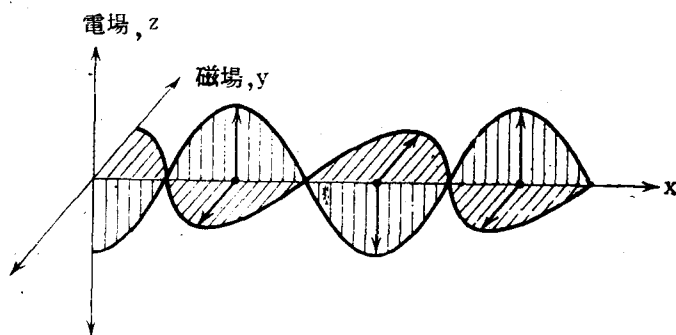


圖 1-2 橫行的電磁波

電的脈動場在 xz 面上進行，磁的脈動則在 xy 面上進行。波的傳播方向還是沿着 x 軸。

電磁波從物質（稱作介質）中穿過，有一定的速度， $c = \lambda \nu$ ，所以波長較長的電磁波，每秒鐘振動的次數（頻率）就比較少，這是反比的關係：

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1-1)$$

式中， c 是真空中光的速度 (3×10^{10} cm/sec)。由此可見，這個數式祇適合於電磁波在真空中行進的情形。如果在別的介質中穿過，不能用 c 作速度。介質對光多少有些阻碍，會使光走得慢一點。於是，電磁波在真空中所進行的速度，跟在別的介質中所進行的速度比較，所得的數就是比一大一點的比值，就稱作某介質的折射率。某種介質的折射率 n 跟光在這介質中實際的速度 v 之乘積，就等於光在真空中的速度 c ，所以得下列方程式：

$$\lambda \nu = n v = c \quad (1-2)$$

在真空中的光速 c 是常數，不變的。在介質中的光速 v 如果也是常數，則折射率 n 的大小，必定影響波長 λ ，或者頻率 ν 的增減，甚至於兩者都受影響。照一般的說法，頻率在電磁輻射線的本性中，是不受什麼影響的，那麼，折射率 n 的增減就直接影響光波波長的增減。如果有一塊玻璃，會受溫度的影響而改變折射率 n ，於是不同時刻的光線，透過不同折射率的玻璃，就會改變波長而變成不同顏色的光。建築上能用到這種會變色的玻璃，當不是一件夢想。

一般分光分析儀很容易測定輻射線(包括光)的波長，從某一定波長的輻射線，讓它穿過一種介質，再測定其出來的波長，照下列的算式，很容易算出那種介質的折射率：

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu} = \frac{n v}{\nu} = n \lambda_n$$

$$\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_n} \right) = n \quad (1-3)$$

式中的 λ_0 應該是在真空中進行的波長，一般的介質，無論是氣體或液體，折射率 n 都大於 1，所以 $\lambda_0 > \lambda_n$ ，光在介質中通過，波長總要變短一點。

譬如，綠色光的波長約祇有 $5 \times 10^{-5} \text{cm}$ ，每次記一種波長，都用一次負指數，頗不方便，所以光的波長以 A 作單位， A 就是 Angstrom 的第一個字母，爲了紀念他發現 x 光而設這單位的。 $1 A = 10^{-8} \text{cm}$ ，大約是 x 光波長的長度。所以綠色光的波長又記作 $5000 A$ 。原子級的距離都用 A 作單位比較方便，因爲原子的直徑、化學鍵的長度，也祇有幾個 A 長而已。

能的關係

電磁輻射線也可以當作是向外擴展的球珠狀的電磁輻射能。如果不把它當作脈動行進的射線，就可以把它當作行動像光一樣快的一串能小子。在物理上這種能小子稱作光子 (Photon)。光量子的能 E ，跟輻射波的頻率 ν 成正比的關係，這是 Planck 研究出來的。

$$E = h\nu \quad (1-4)$$

式中 h 是比例常數，也就稱作 Planck 常數了。

將 1-3 和 1-4 兩式合併，而得

$$E = h \frac{c}{\lambda_0} \quad (1-5)$$

或 $h = \frac{E\lambda_0}{c}$ ，分析一下這個數式的因次：

$$h = \frac{\text{ergs/每個小子} \times \text{cm}}{\text{cm/sec}} = \text{erg} \times \text{sec/每個小子}$$

於是，Planck 常數的因次是 $\text{erg} \times \text{sec}$ ，其值是 $6.624 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{sec}$

sec。具有頻率爲 ν 的輻射線，算成每一量子的能就記作 E 。

以後，還要強調在分光分析中，最重要的數量是某一狀態的能，而不是電子振盪的頻率。因爲，照光速等於 $3 \times 10^{10} \text{ cm/sec}$ 來算，綠光的波長是 $5000 \text{ \AA}$ ，亦即每一厘米長的距離之內就有 $\frac{1}{5000 \text{ \AA}} = \frac{108}{5 \times 10^3} = 2 \times 10^4$ 週波，每秒鐘所行的週波數是 $3 \times 10^{10} \times 2 \times 10^4 = 6 \times 10^{14}$ (頻率)，這是一個相當大的數，這種數用起來也很不方便。

上面的計算中，綠光波長的倒數等於 $2 \times 10^4 = 20000$ ，表示每厘米長的間隔中，綠光光波的波數是 20000 次。這個數不太大，常用 $\bar{\nu}$ 記號代表， ν 本來是頻率的記號，是每秒鐘的振動的次數，而 $\bar{\nu}$ 是每厘米的距離內，振動的次數，就算拿空中綠光的 ν 與 $\bar{\nu}$ 比較，前者顯然比後者大了 3×10^{10} 倍。別的波長的光，也有這種關係。總之，“波數”就是“波長的倒數”比較清楚。即

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_0}$$

所以 1-5 式的能 E 就跟波數成正比：

$$E = h \frac{c}{\lambda_0} = hc \left(\frac{1}{\lambda_0} \right) = (hc) \bar{\nu} \quad (1-6)$$

式中， hc 都是常數， $\bar{\nu}$ 的單位是 cm^{-1} ，所以，輻射能的大小往往看波數的多少而定。波數是計算輻射能多少的最方便的單位。也是最容易測定的數。由 1-3 式 $\frac{\lambda_0}{\lambda_n} = n$ ，兩邊取倒數， $\frac{\lambda_n}{\lambda_0} = \frac{1}{n}$ 移項， $\frac{1}{\lambda_0} = \frac{1}{n \lambda_n}$ ， $\frac{1}{\lambda_0} = \bar{\nu}$ ，所以 $\bar{\nu} = \frac{1}{n \lambda_n}$ 。

由此可知，測定介質的折射率 n (很容易)，再測定某種光在介質中的波長 (用分光分析儀測定，也很容易)，就可以算出 $\bar{\nu}$ (波數)，也就是可以算出能量。

1-2 分光分析實驗

光譜分析與吸收光譜

一束波長連貫的光線(從熱燈絲上發射出), 穿過某種元素的原子蒸汽之後, 再分析出來的光束, 發現它不再是連續的。由此可見, 必有一些電磁輻射線已跟原子發生了作用。比較一下先發生的光線的光譜與被蒸汽吸收了一部份光波之後的光譜, 則全部的關係就一目了然了。

光譜分析中的出射線可利用稜鏡分散, 也可以利用繞射光柵分析光束的繞射現象。1-3 圖上的 P 代表稜鏡, 分散出射的光束成爲不同顏色的光(波長有別)。受原子蒸汽吸收了的光就不再在連續光譜上出現, 這種失去的光的波長可以從對光很敏感的儀器, 像光電池, 或利用感光紙, 在圖上 Ph 位所示之處, 測驗出來。

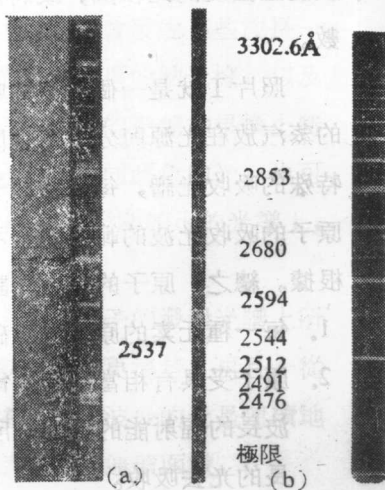
如果用的是感光紙, 還可以從感光後明暗的強度判斷: 出射

照片 I (a) 汞蒸汽在 $2537\text{\AA}$ 的吸收光譜, $2537\text{\AA}$ 光線在照片上是黑色背景上的一條白線, 上面一半的光譜線是汞的一部份發射光譜, 在 $2537\text{\AA}$ 線上, 吸收光譜和發射光譜, 都有這條線的位置。

(b) 鈉蒸汽的吸收光譜。

(c) 氫的吸收光譜的一部份, 可以看見從 H_γ 到 Balmer 一組波跡的極限。

吸收光譜上的白線, 與發射光譜上的黑線, 往往相重合的。



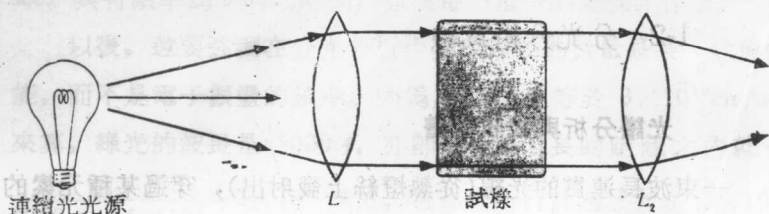


圖 1-3 攝取吸收光譜的標準實驗裝置。 L_1 透鏡將發散的多色連續的光收集起來，平行地向試樣投射， L_2 透鏡又將從試樣裡出來的平行光會聚在一起，成一小束光，往一細縫上投射，細縫之內有一套攝影的設備，準備拍攝出射線各波波長的分佈

光束上某一波長的光的強度，在同一張照片上就可以比較出各種波長的光互相之間能量之高下。上節已經說明過，電磁輻射線的能量是與輻射線的波長及頻率有關，所以分析光譜之結果往往製成能量強度的比較圖，或將照片上的明暗程度換算成波長或波數。

照片 I 就是一個典型的吸收光譜實驗的結果。受測驗的原子的蒸汽放在光源與分析儀之間，而在分析儀板上可以找出該原子特殊的吸收光譜，每一種原子都有自己吸收光波的範圍，跟別的原子的吸收光波的範圍完全不同，所以此法也是探測元素存在的根據。總之，原子的吸收光譜的實驗可得到下列三項結論。

1. 每一種元素的原子對電磁輻射線的作用，都有它自己的特性。
2. 原子受具有相當能量的電磁輻射線的影響，而不受任何別的波長的輻射能的影響，所以才能在連續的光束上選擇某些波長的光去吸收。