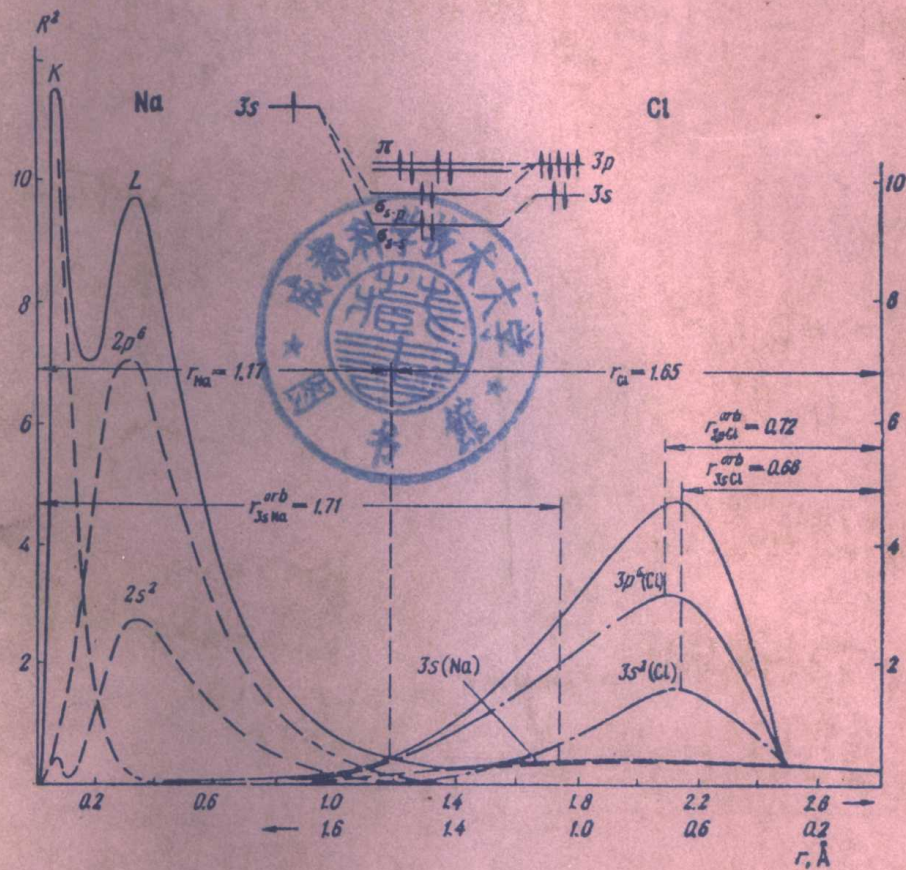


高等学校教学参考书

矿物物理学导论

[苏] A. S. 马 兹 诺 夫



成都科学技术大学图书馆

基本藏书

地质出版社

742764

35112

E/7113

31.13
5711

高等学校教学参考书

矿物物理学导论

〔苏〕 A.S. 马尔福宁

李高山等译 潘道均校

地质出版社

内 容 提 要

本书是根据苏联A. S. 马尔福宁博士所著的英译本译出的。全书共分八章,从量子论开始系统地介绍了矿物中主要的化学键模型和理论,重点介绍了矿物中的化学键与光谱、一些矿物类和族中的化学键特征,作者充分地运用了近15年来固体物理方面的先进理论和实验成果。对从事岩矿方面的理论工作者、教师、研究生和高年级学生均有参考价值。

A. S. Marfunin

Physics of Minerals and Inorganic Materials An Introduction

Translated by N. G. Egorova and A. G. Mishchenko
Springer-Verlag

高等学校教学参考书
矿物物理学导论

〔苏〕A. S. 马尔福宁
李高山等译 潘道均校

地质矿产部教材编辑室编辑

责任编辑 杨洪钧

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: 787×1092¹/₁₆ 印张: 17¹/₂ 字数: 407,000

1984年4月北京第一版·1984年4月北京第一次印刷

印数: 1—4,825册 定价: 2.40元

统一书号: 15038·教176

译 序

本书是根据苏联A. S. 马尔福宁博士一九七九年所著的英译本译出的。

A. S. 马尔福宁是苏联矿物岩石学博士，从事矿物物理研究多年，在六十年代初期就曾在各种刊物上发表过多篇有关矿物谱学方面的文章，并于1974年出版了俄文版的《矿物物理学导论》，这在国际上是第一本关于矿物物理学的专著。

矿物物理学在我国正在兴起，为了配合矿物物理学的研究和学习，地质矿产部矿物学教材编审委员会推荐翻译出版本书作为高等院校结晶学及矿物学等教学参考用书。

全书共分八章，有附图138幅，表50个。作者从固体物理学的基础——量子理论开始，介绍了矿物中的主要化学键模型和各种近似方法，进而讨论了矿物中的各种化学键和光谱，尤其详尽地介绍了矿物的光学吸收光谱和矿物的颜色本质，最后综合介绍了一些矿物类族的结构和化学键。由于作者是一位矿物岩石学专家，故在全书中尽可能地避开复杂的数学推导，侧重于利用各种量子化学公式中的物理含义去说明矿物物理学所涉及的各种问题，使矿物学工作者更易于理解。

本书对于从事矿物学、矿物物理学和地球化学方面工作的同志以及大专院校的有关教师、研究生和岩矿专业的高年级学生都具有较大的参考价值。

本书由李高山（译一、二、三、五、六、八章）、贺义兴（译前言和第七章）、何绍武（译第四章）等翻译，由贺义兴、李鸿超对全部初译稿进行了校审，最后由潘道均副教授对全书进行了详细校订。在校订过程中潘道均同志对译文和原书中的错误和不当之处都做了改正，并在必要处加了校者注附在书页下部，使本书的译文质量得到了很大的提高。在本书翻译过程中曾得到地质矿产部矿物学教材编审委员会的支持，译者在此表示深切的感谢。为了方便读者，译者将本书中常见英文缩写编成附录列于书末。由于译者对矿物物理学方面的学识浅薄，英文水平有限，故错误和不当之处在所难免，殷切希望读者批评指正。

译者

1983年5月于长春地质学院

前 言

矿物物理学从广义上讲是指对矿物物质如下几个基本方面的理解：与原子在地球化学过程中的行为有关的原子的电子结构；矿物的原子结构和电子结构；矿物的性质及其在成因、地球物理和技术上的意义，以及矿物性质对于压力和温度的依赖关系；在矿物的形成和转变过程中，各种现象和反应的机理；用于矿物学、地球化学和岩石学研究中的物理方法，以及更大范围来说，那些用于地质调查和勘探中的物理方法。

从狭义上讲，矿物物理学是矿物学和固体物理学之间的一门边缘学科，它论及矿物学中那些需要运用现代固体物理和固体化学的专门知识去理解和研究的问题。

矿物物理学构成了本世纪内在矿物学的理论基础方面的第三次重大变革：继物理化学矿物学（从相关关系的实验研究到共生分析）和矿物晶体化学之后，接着是固体物理学，它经历了25年才发展到目前的状况。

矿物学的任务已经有了很大的发展，除了矿物的鉴定和描述之外，确定矿物的成分、结构、性质与矿物的成因，与矿物在各地质区域、岩浆建造、变质建造和沉积建造中的分布，以及与矿床类型之间的关系，日益显得必要了。一些新的研究方法的发展，则要求能够理解所测定的各种参数的物理意义。

现今，已积累了大量的经验资料，并且由于新方法、新技术和新仪器的继续发展，经验资料正在迅速增长；但是，如果不弄清其内在的、非经验的关系，再进一步积累这类资料看来似乎是毫无效益的。

矿物的使用范围也有所扩大。由于人工合成了巨大的单晶体，矿物可用于制做激光器、光学晶体和压电晶体；它们可用于制做探测系统，以供研究发光体、闪烁体、半导体和超导体、铁磁体和铁电体、热发光计量器、分子筛、非线性的和感声的光学晶体之用。

有一些矿物，诸如白钨矿、萤石、刚玉、石榴石、尖晶石、闪锌矿、金刚石、方铅矿、磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿、石英、绿柱石、硬石膏、磷灰石、沸石和许多其它矿物，不仅代表着不同的结构类型，也各自代表着具有特殊性质的化合物类别，并且长期以来，在许多物理研究和应用研究中，把它们作为典型的体系看待。这一事实说明矿物物理学和日益发展的无机材料科学之间有着密切的、不可分割的联系。

对月球上的样品的研究深刻地表明，现代矿物学和地球化学是各种技术的一种潜力极大的源泉，并且还表明，需要具备足够的关于各种新方法的知识。

矿物物理学指的是由一系列的概念、模型、专门理论、形式体系、计算方法和描述矿物性质的实验参数构成的一个体系。它是以与矿物结构、谱学和化学键相关的晶体场理论、分子轨道理论和能带理论为基础的*。这些理论在矿物学中提供了一个新的前提条件，并展现了一种新的地球化学前景，以代替在维尔纳茨基（Vernadsky），哥德施密特（Goldschmidt）和费尔斯曼（Fersman）著作中提出的、统治着对地球物质的研究工作

* 矿物物理学的另一些章节载于A. S. Marfunin, 矿物的光谱、发光和辐射中心(Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals)一书中(Berlin Heidelberg, New York, Springer, 1979)。

达数十年之久的观念。这意味着必须从原则上把矿物中具有不变特性（例如，原子和离子半径、电离势、电负性）的原子概念，用自洽原子理论来代替，在下一理论中，认为原子特性在每一化合物中是有所变化的。试图根据这些不变性质和元素周期表来确定地壳中原子行为的尝试，必须代之以对具体矿物系统的测量和计算。因此，需要用关于个别特性和特殊现象的最新、最精辟的专门理论来代替一般性的物理定律。

本书的主要意图是为矿物物理学的所有章节提供一个总的概述，因此，本书内容主要包括与矿物特别有关的固体理论和化学键理论。

当然，先进的固体理论在已出版的专著和论评中已作过透彻的论述。但是，本书（1）为矿物学者选择的论题提供一个完整的阐述；（2）把它们当作矿物学的一部分来处理，事实上它们是矿物学的概念和方法中最基本的部分；（3）符合地质学的思考方式、教学方式和提出问题的方式。

从固体物理学向矿物学中引入的新概念和新理论是很多的，很可能比从其它任何有关学科引入矿物学中的都多。所以，要详细阐明这些理论和概念是有困难的，因为必须从基础的、最深奥而最复杂的概念开始，同时又要包括进最新的高度精辟的论述。矿物学者所需要的是利用有关矿物的最终数据所得出的结果，而不仅仅是对一般定律的解释。

著者编写本书，自始至终都致力于使所论述的那些新的和复杂的问题易于被矿物学者和材料研究人员理解和接受。经验表明，困难经常发生在探讨最一般性概念的时候。因此，本书开头几章对量子理论和原子结构原理的论述，要比法夫（Fyfe）、格里戈里耶夫（Grigoriev）、列别捷夫（Lebedev）、波瓦伦尼克（Povarennikh）的著作、地球化学教程以及费尔斯曼和哥德施密特早期著作中的叙述详细得多，这样，首先把重点放到理解参数、概念和计算的意义上来。

这样构成的内容体系，其材料展示了巨大的研究潜力，这种潜力几乎在该体系的每一节中都有所体现。极重要的是，矿物物理学在矿物学史上第一次提供了对各种矿物性质、矿物学现象和方法的理解。

参考文献列出了主要从最近10—15年内发表的资料中选择出来的文献目录，其中包括了所有重要的文献资料。这份文献目录可以作为有关实验资料、专著和论评的综合性指南。

.....

A. S. 马尔福宁

1979年1月于莫斯科

目 录

1 量子理论和原子结构	1
1.1 地球化学—自洽原子的历史	1
1.2 量子理论的早期阶段	2
1.2.1 氢原子的卢瑟福—玻尔模型和“旧量子论”的三个假设	2
1.2.2 氢原子轨道半径和能量计算	4
1.2.3 原子结构和光谱, 氢原子线光谱的计算	4
1.2.4 光谱的精细结构和索末菲对玻尔理论的发展, 量子数	7
1.3 量子力学的基本方程——薛定谔方程	10
1.3.1 物理基础	10
1.3.2 薛定谔方程的推导	14
1.4 原子轨道 (薛定谔方程的解)	19
1.4.1 薛定谔方程解的物理意义	19
1.4.2 原子轨道的物理意义	19
1.4.3 原子轨道的 s 、 p 、 d 、 f 分类	24
1.5 轨道半径 (薛定谔方程的解)	26
1.5.1 关于多电子原子的电子结构计算	26
1.5.2 轨道半径和原子波函数	28
1.6 电子自旋	30
1.7 电子组态和元素周期系	32
1.8 谱项符号和原子态	36
1.8.1 原子态的描述	36
1.8.2 谱项符号	38
1.8.3 从电子组态推导谱项	39
1.8.4 自由原子能级和哈密顿算符	41
1.8.5 原子光谱学与矿物、岩石和矿石的光谱化学分析, 光谱学—宇宙化学—天体物理学	42
2 晶体场理论	44
2.1 晶体场对原子轨道和谱项的作用	45
2.1.1 在晶体场中原子轨道的对称性, 特征标和不可约表示的概念	45
2.1.2 不同点群对称类型的相关表	54
2.1.3 与对称类型有关的选律	56
2.2 晶体场中离子行为的三种类型: 弱、中和强晶体场	59
2.3 铁族: 晶体场作用下谱项的分裂	61
2.3.1 电子组态、谱项、立方场分裂 (定性图)	61
2.3.2 晶体场参量; Tanabe-Sugano 图	64
2.3.3 由于自旋轨道相互作用、Jahn-Teller效应和对称性降低造成的分裂	69

3 分子轨道理论	75
3.1 引言	75
3.2 化学键的一般性理论; 分子轨道法; 价键法	78
3.2.1 分子轨道的描述和分类	78
3.2.2 分子轨道能量和系数的计算 (以 H_2^+ 分子离子为例)	84
3.2.3 过渡金属和非过渡元素离子的八面体和四面体络合物的分子轨道计算	91
3.2.4 价键法; 杂化原子轨道	102
3.3 分子轨道体系的分析: 从分子轨道获得的信息和化学键理论的基本概念	106
3.3.1 分子轨道法中的库伦积分 H_{AA} —电离势—价态电离能 (VSIE); 自洽性的深刻含义; 电负性	107
3.3.2 原子轨道线性组合 (LCAO) 系数 c_i 和电子布居数分析; 化学键的离子—共价性和有效电荷; 化合价和电荷	112
3.4 分子轨道法的进一步发展	120
3.4.1 关于孤立原子团分子轨道计算的方法	120
3.4.2 大原子团的分子轨道	121
3.4.3 键轨道模型	122
4 能带理论和矿物的反射光谱	122
4.1 能带理论的基本原理和方法	123
4.1.1 自由电子情况中的波矢量 k	124
4.1.2 能带理论两种近似: 近自由电子模型和紧束缚模型	125
4.1.3 k 空间和布里渊区的概念	126
4.1.4 晶体中的轨道按对称类型的分类	128
4.1.5 能带结构图	130
4.1.6 能带的占据; 态密度; 费米面	132
4.1.7 能带结构计算方法	132
4.2 能带体系的分析 and 矿物的反射光谱	133
4.2.1 本征吸收和反射光谱; 测定的和计算的参数	134
4.2.2 NaCl—MgO—PbS 的结构类型	135
4.2.3 闪锌矿 (立方 ZnS) 的结构类型	138
4.2.4 纤锌矿 (六方 ZnS) 的结构类型	138
4.2.5 其它矿物的资料	139
5 光谱学和化学键	140
5.1 固体谱学概述和谱学参数	140
5.2 从谱学观点看化学键的基本概念和主要参数	144
6 光学吸收光谱和矿物颜色的本质	149
6.1 光学吸收光谱参数	149
6.1.1 光学跃迁能量的度量单位	149
6.1.2 吸收强度	150
6.1.3 漫反射光谱	154
6.2 光学吸收光谱的类型和选律	155

6.3 过渡金属离子光谱的分析和实验观测	159
6.4 矿物颜色的本质	185
6.4.1 矿物颜色的类型	185
7 结构和化学键	188
7.1 现代的固体化学键的描述和计算方法	188
7.1.1 对于方英石和石英结构键轨道方法的推广	190
7.2 离子晶体的晶格能	193
7.3 晶格和、晶体场参数、谱学参数、晶体内的分布	199
7.4 原子和离子半径、轨道半径和平均半径	206
7.4.1 离子半径和分子轨道	207
7.4.2 加和的离子半径和原子半径体系	210
7.4.3 加和性半径体系的评价	212
7.4.4 轨道半径	212
7.4.5 原子大小的X射线实验测定和电子衍射测定	213
8 某些矿物类和矿物族中的化学键	215
8.1 固体中化学键复杂现象的各个方面	215
8.2 硅酸盐中的化学键	217
8.2.1 根据计算的分子轨道图对 SiO_4^{4-} 中化学键的描述	217
8.2.2 依据X射线谱和化学分析用电子能谱(ESCA)确定 SiO_4^{4-} 的分子轨道图	217
8.2.3 硅酸盐和铝硅酸盐中硅和铝的有效电荷	219
8.2.4 二氧化硅同质多象变体:能带体系、键轨道模型以及电子结构和性质的计算	220
8.2.5 硅酸盐晶体结构中的阳离子多面体	220
8.2.6 根据电子顺磁共振(EPR)谱的超精细结构确定阳离子多面体中离子—共价性的程度	221
8.2.7 硅酸盐中的结构位置能、稳定能和内晶体场	222
8.2.8 硅酸盐矿物中铁的化学键状态和位置布居数在穆斯堡尔谱上的特征	223
8.2.9 硅酸盐中核磁共振(NMR)参数的晶体化学涵义	223
8.2.10 键长和键角的变化,桥式氧和非桥式氧	223
8.2.11 层状硅酸盐的层间键和表面能的计算	225
8.2.12 地幔性质、高压谱学和硅酸盐的电子结构	226
8.3 硫化物和有关化合物中的化学键	226
8.3.1 硫化物及有关化合物中化学键的各个方面及理论概要	227
8.3.2 硫化物中的能隙、晶体类型和光学跃迁类型;离子性和能带图	228
8.3.3 过渡金属硫化物中M—M和M—S—M相互作用及其与性质和结构的关系	230
8.3.4 依据穆斯堡尔谱参数确定硫化物中铁的态	234
8.3.5 依据核四极共振(NQR)资料确定硫化物及As、Sb、Bi含硫盐中的极性和施主—受主键	235
8.3.6 从电子结构的观点看硫化物和有关化合物的结构特征	237
8.3.7 关于硫化物中化学键资料的综述	241
8.4 在其他的矿物类中化学键的特征	243
参考文献	247
索引	265
附录 本书常见英文缩写及其意义	271

1 量子理论和原子结构

1.1 地球化学—自洽原子的历史

按照维尔纳茨基[12],费尔斯曼[3]和哥德施密特[6]的定义,地球化学作为一门科学,不仅涉及地质物质的分析资料的积累和解释,而且还强调应承认原子是研究的对象。根据他们的定义,地球化学是地球上原子的自然历史[8—11]。原子在地壳中的分布,它们的组合(元素共生)以及它们在地球化学过程中的运移,在矿床中的分散和集中,都与原子的结构,特别是与它们的外电子壳层有关。在这些讨论中,人们考虑诸如原子的电子组态、离子半径和体积以及电离势等等。利用原子在门捷列夫周期表中的位置划分了元素在不同类型地质过程中的分布,从而提出了元素的地球化学表,特别是与岩石化学和矿床矿物学有关的元素地球化学表[14]。在研究单个元素的地球化学时,通常是从原子的电子结构入手的(见[4,5,7—11])。在地球化学和矿物学中,关于矿物物质的基本概念取决于有关物质结构的普遍概念。

然而,从历史上看,在自然科学家试图弄清物质结构的基本规律之前,矿物学和经济地质学已发展了几个世纪;地球化学也是在量子时期以前出现的(克拉克的地球化学数据可追溯到1908年,而玻尔(Bohr)的“旧量子论”始于1912年)。在1926年量子力学出现以前,地球化学已经有了相当大的发展;作为自然科学的一个分支,它的骨架在1920—1930的十年间,经过哥德施密特、维尔纳茨基和费尔斯曼的全面研究已经形成。而此时,量子力学原理在理解物质方面尚未起巨大作用,多电子原子的特性尚未得到计算,有关固体中原子行为的量子理论尚未发展起来。

因此可以预料,在地球化学发展的这些奠基年代中,关于原子结构的资料仅限于在初期的玻尔行星模型的范围内,地球化学中最主要的,具体的或普遍性的问题都是从原子的固定特性出发来考虑的,而并未顾及到这些原子进入不同固体时这些特性的变化。自由原子特性的加和性概念被广泛地应用于固体。

在1950—1960的十年间,描述固体中原子行为的量子论得到了详细的阐述,它证实自由原子特性加和性的命题是不正确的。原子特性的资料仅代表在理解固体的漫长过程中的第一步。对于固体的理解必须包括化学键理论(固体的电子结构)、分子轨道理论、晶体场理论、能带理论和实验方法(大部分属固体谱学),以及对实际化合物和晶体的电子结构的研究。

如果你想在近代的固体理论连同其所有的繁杂计算和实验当中找出它的主要特征,那么,你很可能会选择在一个化合物中原子的电子特性彼此之间的自洽性,以及它们与整个化合物结构之间的自洽性作为它的主要特征。正因为这样,现在把地球化学定义为地球上矿物(溶液和熔体)中自洽原子的历史(107页)。

因而,在地球化学中对原子的理解是与对矿物中原子的理解联系在一起的,也就是与

描述固体中原子特性变化的量子论联系在一起的。然而，为此就需要足够详细的表示出自由原子的特性，并以此为起点。

量子力学是电子运动的力学。正如在经典力学中那样，它讨论运动粒子的速度、质量、位置和其它特性；然而不像地球上或宇宙中宏观物体的运动那样，电子和其它基本粒子的运动是由量子定律制约的，并且所考虑的不是运动本身，而是把它作为决定着物质全部物理和化学特性的诸现象的原因和机理来考虑的。

经典力学处理各种不同的对象，而量子力学讨论的是具有恒定质量和电荷的同样的电子，并且只有根据它相对于核和其它电子的位置来辨别它。

微观世界的过程已超出直接知觉的范围。量子力学的概念与日常的经验是不符合的。电子的运动根本不同于经验所观察的、并为经典力学所描述的有形物体的运动，这就给理解量子力学基本概念的物理意义带来了困难。另一个困难在于对电子运动的描述总是需要对应用数学问题求解。因而理解量子力学的原理就意味着首先要理解其数学工具。然而，这还不是困难的全部。在量子力学发展过程中，首先要提出一种数学工具，然后再给它以解释，并转化为物理概念。数学形式体系相对来说与地质思维是不相符的，虽然人们曾碰到过这种处理方式，如在晶体光学描述中借助于光率体来表达观察结果，在电子顺磁共振中，借助于自旋哈密顿参量描述电子顺磁共振谱。

应当明确指出，量子力学中有关数学工具的知识是不可避免的。薛定谔 (Schrödinger) 方程对于量子力学来说，就像热力学第一和第二基本定律的数学表达式对于热力学那样，具有同样的意义。薛定谔方程的近似解法导致了主要的量子化学方法：分子轨道法和价键法。群论体现了晶体场理论的基础。哈密顿 (Hamilton) 算符描述了电子吸收光谱。

不只是没有量子力学的数学表达式不能理解量子力学的基本概念，就是当代固体物理的成果，包括有关矿物及其人工合成的相似物的许多资料，不用数学也是难于理解的，固体谱学的结果，不用数学也不能给予解释。

然而，我们将力图把数学的应用减少到最低程度，并把它限制在用来说明如何用数学来表示基本的物理概念，以及给出推导某些表达式的计算步骤的梗概。这些最终表达式在处理和理解实验资料时是必需的。

在理解量子力学的数学内容时，知道其困难的原因是有益的。大部分原因常常与最简单的数学概念有联系，与那些已经忘记了的或未包含在大学教科书中的概念有联系。况且对每一个这样的概念都需要思考它的物理意义。人们必须逐渐习惯于这些概念，并且能够结合不同实例，在不同场合下来考虑这些概念。因而，数学的基本原理类似于语言的基本法则：要熟悉它们，就必须使用它们。

1.2 量子理论的早期阶段

1.2.1 氢原子的卢瑟福—玻尔模型和“旧量子论”的三个假设

在卢瑟福 (Rutherford) 原子结构的行星式描述中，电子绕核运动，服从牛顿力学的经典定律 (图1)。在一个环形轨道中，电子运动的角动量以 mvr 来表示，这里 m 和 v 分别代

表电子的质量和速度, r 是轨道半径。

由于原子是以静电力为其特征, 不同于行星体系。行星体系是由地球引力所控制。一个电子和核之间的相互作用由库仑定律表示, 即电荷的乘积除以距离的平方 (也即除以轨道半径的平方)。由于核电荷等于 $+Ze$, 电子电荷是 $-e$, 它们之间的相互作用力将是 $-Ze^2/r^2$ 。这个向心力必然与离心力 mv^2/r 相等:

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (1)$$

然而, 从经典电动力学观点来考虑, 这种模型是不稳定的, 并且不能解释原子的线状光谱。为了消除这些矛盾, 玻尔(1913)假设原子存在一些不连续的稳定状态, 并且只能以一定的不连续的份额发射和吸收能量, 这些是不能用经典力学来解释的, 应当看作是普朗克 (Planck, 1900) 所提出的量子能概念相一致的假说。

按照这个概念, 电磁辐射的吸收和发射是以不连续的能量份额 ϵ (或能量为 ϵ 的量子) 的形式进行。 ϵ 与辐射频率 ν 成正比:

$$\epsilon = h\nu$$

式中 h 为普朗克常数, 其值为 $\sim 6.625 \cdot 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}$ 。

普朗克常数具有作用量 (能量·时间) 的量纲, 并且常称为作用量子。

由于频率以 s^{-1} (或每秒周数或 Hz) 度量, 所以 $h(\text{erg} \cdot \text{s}) \cdot \nu(\text{s}^{-1})$ 的乘积以能量单位 (erg) 表示。

如果频率 ν 对应于光谱的光学区域, 则 $h\nu$ 称为光量子或光子。

在射频区域 (例如在核磁共振波谱学中), 这个量是射频量子; 在超高频区 (电子顺磁共振), 则是微波量子; 对于光谱的其它部分来说, 则分别为 X 射线量子、紫外或红外量子。

$\epsilon = h\nu$ 值是一个能量量子, 即从一个态向另一个态跃迁时被原子吸收或发射的能量。在许多计算中, 用 $\hbar$ 值来代替 h 值, $\hbar = h/2\pi = 1.05 \cdot 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}$ (由于 $2\pi = 6.2832$, $h \approx 6.625 \cdot 10^{-27}$, 把 $\hbar$ 值近似为 $1 \cdot 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}$ 易于记住)。在这种情况下, 能量量子是 $\epsilon = \hbar\omega$, 式中 ω 是角频率, 等于 $2\pi\nu$ 。

普朗克常数是基本的自然常数之一, 它是微观力学的普适测度。

“旧量子论”的原理 (不同于现代量子力学, 现代量子力学的起源应归功于薛定谔和 Heisenberg 方程), 由玻尔的三个假设给出:

1. 稳定态假设 电子在某些称之为稳定的轨道中绕核旋转不辐射能量。在原子中存在一套这样不连续的“量子化”稳定轨道, 其中之一具有最小能量, 相当于常态或基态。当原子处于基态时, 其它的稳定轨道是空的, 在原子的激发态中, 它们为电子所占据。

2. 跃迁频率假设 (玻尔的“频率条件”) 当一个电子在轨道中运动时, 不发生电磁辐射, 只有当它从一个稳定态跳到另一个稳定态时才发生辐射。其辐射能与跃迁频率成正比, 等于这两个态的能量差: $h\nu = E_2 - E_1$ 。

3. 角动量量子化假设 稳定轨道是这样一些轨道, 对于它们, 电子的角动量 mvr 是量子化的, 并且是 $\hbar/2\pi$ 的整数倍:

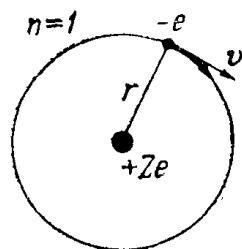


图 1 氢原子的玻尔模型

具有质量为 m , 电荷为 $-e$ 的一个电子, 围绕具有 $+Ze$ ($Z=1$) 电荷的核, 在具有主量子数 $n=1$ 的轨道中, 以速度 v 运动; r 是第一轨道半径

$$mvr = n \cdot h / 2\pi = n\hbar \quad (2)$$

式中 n 是整数, 相当于轨道的“号数”, 称之为主量子数。

借助这些假设, 玻尔计算了氢原子的电子运动力学, 并解释了氢原子的线状光谱。

1.2.2 氢原子轨道半径和能量计算

最简单原子的计算 (首先是氢原子的计算), 可以说具有某种“教学法”的意义, 它有助于探索利用少数描述电子性质的基本常数进行各种原子性质的全部计算过程。然后, 人们才有可能设想对更为复杂得多的体系的计算过程, 如对晶体中的原子的计算过程。对于这种体系的计算十分困难, 以致在此不能做详细的研究。

只用电子的质量和电荷两个值以及普朗克常数 (原子体系力学的测度), 借助于经典力学的最简单的关系并用玻尔假设加以补充, 就能完成氢原子的全部计算。

比较方程 (1) 和 (2) 就能确定电子轨道的半径。根据静电吸引和离心力之间处于平衡的方程 (1), 我们得到 $v^2 = e^2 / mr$ (氢原子 $Z=1$); 根据稳定轨道量子化的方程 (2) $mvr = n\hbar$, 或 $m^2 v^2 r^2 = n^2 \hbar^2$, 并代入方程 (1) 的 v^2 值, 我们获得:

$$r = \frac{n^2 \hbar^2}{me^2} \quad \text{或} \quad r = \frac{n^2 \hbar^2}{4\pi^2 me^2} \quad (3)$$

氢原子的第一个圆形轨道的半径是:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{(1)^2 \cdot (6.62491 \cdot 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s})^2}{4(3.1416)^2 \cdot (9.1091 \cdot 10^{-28} \text{g}) (4.8030 \cdot 10^{-10} \text{ESU})^2} \\ &= 0.529 \cdot 10^{-8} \text{cm} = 0.529 \text{\AA} \end{aligned}$$

第二个轨道 ($n=2$) 半径等于 $4r_1$, 第三个轨道半径 ($n=3$) 为 $9r_1$... 等等 ($r_n = n^2 r_1$)。

在一个特定轨道中, 一个电子的能量可以由经典力学方程确定, 用上面得到的半径表达式代入其中即可。

总能量 E 等于动能 T 和势能 V 之和。 $T = mv^2/2$, 根据方程 (1) $v^2 = e^2 / mr$, 则 $T = e^2 / 2r$, $V = -Ze^2/r = -e^2/r$ ($Z=1$), 即动能等于势能的一半 (对于氢原子), 电子的总能量是:

$$E = T + V = \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r} \quad (4)$$

代入方程 (3) 的玻尔轨道半径值, 则得

$$E = -\frac{e^2 me^2}{2n^2 \hbar^2} = -\frac{me^4}{2n^2 \hbar^2} = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 \hbar^2} \quad (5)$$

由于取第一玻尔轨道半径 $r_1 = (1)^2 \hbar^2 / (4\pi^2 me^2) = 0.529 \text{\AA}$ 作为原子的长度单位, 氢原子的电子能量常写成:

$$E = -\frac{Z^2 e^2}{2r_1 n^2} \quad (6)$$

1.2.3 原子结构和光谱; 氢原子线光谱的计算

假如在 n_1 轨道中一个电子的能量等于 E_1 , 在 n_2 轨道中为 E_2 , 则发射的能量 $E = h\nu$ (当从一个轨道向另一个轨道跃迁时,) 按玻尔第二假设进行计算: $E_{1-2} = h\nu = E_2 - E_1$ 。把方程 (5) 的能量值代入该式, 我们获得:

$$E_{1-2} = h\nu = -\frac{2\pi^2 me^4}{n_2^3 h^2} - \left(-\frac{2\pi^2 me^4}{n_1^3 h^2} \right) = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (7)$$

据此, 跃迁频率 (以 s^{-1} 为单位) $\nu = E/h$ 是:

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (8)$$

或者, 以波数 cm^{-1} 表示频率, 则为:

$$\nu (cm^{-1}) = \frac{\nu (s^{-1})}{c (cm \cdot s^{-1})}$$

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (9)$$

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (10)$$

式中
$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c} = \frac{2 \cdot (3.1416)^2 \cdot 9.1091 \cdot 10^{-28} \cdot (4.8030 \cdot 10^{-10})^4}{(6.62491)^3 \cdot 2.9979 \cdot 10^{10}}$$

$$= 109,737 cm^{-1}$$

计算的 R 值 (Rydberg 常数) 与从氢原子光谱精确测定获得的实验值 $R = 109,677 cm^{-1}$ 符合得很好, 而方程 (10) 与在玻尔理论提出之前, 根据对氢原子光谱的观测实验导出的关系式是吻合的。

处于基态的电子在 $n=1$ 的稳定轨道中运动。当一个原子被激发时 (例如光谱分析时被电弧所激发), 电子被“簇射”到 $n>1$ 的不同的激发轨道上, 电子靠发射射线从这些激发态返回到正常的基态 (通过几个中间态), 每两个态之间的跃迁就给出一条光谱线; 一系列的光谱线就构成了原子的发射光谱。

氢原子光谱的范围 (图2a), 从真空紫外 (UV) 到近红外 (IR) 区域。光谱中的谱线组合成五个线系, 并按其发现者的名字命名 (图2b)。每一个线系的谱线都是从较高位置的不同轨道向较低位置的同一轨道跃迁产生的。在一个线系中, 谱线的顺序是由方程 (10) 决定的。

应当指出, 在光谱线和原子结构之间有一直接关系; 每一条谱线都具有确定的频率, 因而有确定的能量 $E = h\nu$, 对应于两个轨道之间的一个跃迁。因此, 光谱是理解原子结构的线索。

氢原子能级图 在不同轨道 (不同态) 中电子的能量通常用能级图来表示 (图2c)。从较高能级向较低能级的跃迁相应于辐射的发射, 而相反方向的跃迁相应于辐射的吸收, 跃迁频率则由这些能级的能量差来确定。

应当指出, 由于轨道半径与 n^2 成正比, 而这些轨道的电子能量与 n^2 成反比 [见方程 (3) 和 (5)], 因此, 相邻轨道半径之差随 n 增大 (图2b), 相邻能级的间距则随 n 迅速减小 (图2c)。这相应于在每个线系内向着短波长 (高能量) 方向, 谱线的间距迅速减小。最短波长的谱线所代表的每个线系的极限相应于 $n_2 \rightarrow \infty$, 而频率 $\nu = R/n_1^2$ 。

注意, 能级图 (图2c) 标有两个刻度。

右边的刻度, 最低能级相当于一个原子正常的未激发的基态。正如在光谱学中那样, 通常把基态能级作为零态; 这样, 在图2c中右边的刻度表明从基态能级 (从第一个轨道)

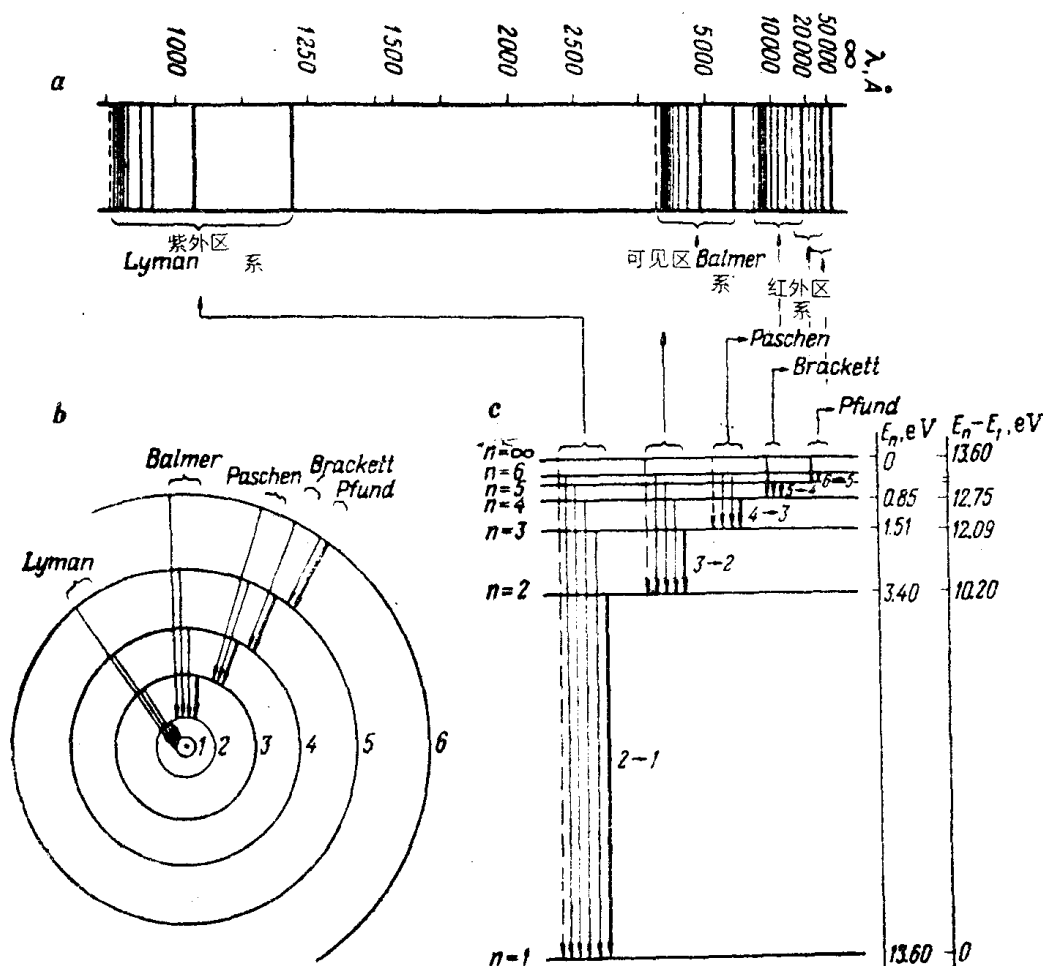


图 2 氢原子结构和光谱

a. 氢原子的发射光谱, b. 在圆形轨道之间跃迁所产生的光谱线组合为线系: Lyman 系 (从所有较高位轨道跃迁到 $n=1$ 的轨道), Balmer 系 (跃迁到 $n=2$ 的轨道), Paschen 系 ($n=3$), Brackett 系 ($n=4$), Pfund 系 ($n=5$); c. 氢原子的能级图, 相当于图 b 中的跃迁和图 a 中光谱的解释, 这些能级只对应于圆形轨道 (即只对应于主量子数 n) (见图 3 和 4)

向某一激发态 (某一较高轨道) 跃迁所需要的正能量值, 即它表示的是能量差 $E_n - E_1$ 或跃迁到某一激发轨道的激发势能。最上面的能级代表一个电子完全移开 (即跃迁到 $n_2 = \infty$ 的“轨道”) 它对应于电离势 (即电离能除以电子电荷), 根据方程 (7), 用 $n_1 = 1$ 和 $n_2 = \infty$ 代入, 得出氢原子的电离能:

$$E_{1-\infty} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} = 2.180 \cdot 10^{-11} \text{ erg} = 13.60 \text{ eV}$$

(1 erg = $6.2419 \cdot 10^{-4}$ eV)

左边的刻度 (图 2c), 取原子的电离能作为零能级。负能量值在此相当于从这一能级移出一个电子所需的能量。对于第一能级 (基态) 来说, 这个值是用负电离能来表示的。

能量刻度不是以尔格 (erg) 为单位, 而是以电子伏特 (eV) 为单位; 然而在光谱学中, 经常使用与能量刻度成正比的频率刻度 ν (s^{-1}) 或波数刻度 ν (cm^{-1}) 来取代以 eV 为单位的能量刻度, 因为 $E = h(\text{erg} \cdot \text{s}) \cdot \nu (\text{s}^{-1})$ 和 $E = h \cdot \nu \cdot c = h(\text{erg} \cdot \text{s}) \cdot \nu (\text{cm}^{-1}) \cdot c (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$ 。由此我们导出光谱项 $T = E/hc (\text{cm}^{-1})$, 这样构制的图是光谱项图, 通常就称为能级图。

谱项之差直接给出相应跃迁的频率。在射频区域, 使用 s^{-1} 单位 (Hz) 较为方便, 在光学区域, 使用 cm^{-1} 单位较为方便。

1.2.4 光谱的精细结构和索末菲对玻尔理论的发展; 量子数

高分辨光谱图表明, 在低分辨光谱图中所观察到的氢光谱单线, 实际上是间隔很小的光谱线对或双线, 它们构成了光谱的精细结构。

精细结构的观测已揭示出原子的更为复杂的电子结构, 并且表明在原子中存在着附加的量子态 (图3)。

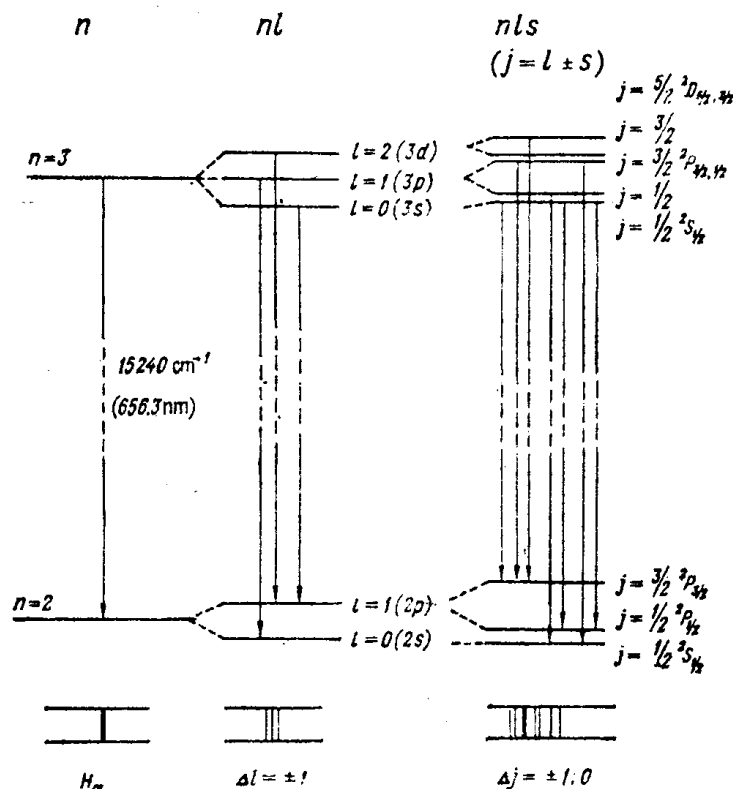


图 3 H_{α} 谱线的精细结构 (656.3nm , $n=3 \rightarrow n=2$)

H_{α} 线是氢光谱的 Balmer 系中第一条最强的线。左边: 只考虑圆形轨道, 电子从主量子数 $n=3$ 的轨道向 $n=2$ 的轨道跃迁只产生一条谱线; 中间: 考虑到具有轨道量子数 $l=0, 1, 2$ 的椭圆轨道及选律 $\Delta l = \pm 1$, 人们观测到 (靠较高的仪器分辨本领) 三条间隔很小的谱线而不是一条 H_{α} 线; 右边: 考虑到电子自旋和自旋-轨道耦合 (内量子数 $j=l+s$), 靠更高的分辨本领能观测到 H_{α} 线进一步分裂成七条线 (参见图4)

主量子数 n 只顾及了圆形 (玻尔的) 轨道。 $3 \rightarrow 2$ 的跃迁只给出一条谱线 (图 2 和图 3 的左部)。注意 $n=3$ 和 $n=2$ 能级之间的距离 (15240cm^{-1}) 与分裂的能级之间的距离 (数量级为 $0.03 \div 0.3\text{cm}^{-1}$) 相比是很大的。这表明主量子数 n 几乎完全决定着电子态的总能量。

轨道量子数 l 的引入是索末菲 (Sommerfeld) 对原子中运动电子的玻尔图象加以改进的结果。它不仅包括圆形轨道, 也包括椭圆形轨道。在椭圆形轨道中电子的运动需要两个量子数标记其允许态, 因而主量子数 n 表示为径向量子数 n_r 和方位角量子数 n_{ϕ} 的和:

$n = n_r + n_\varphi$ (相应于椭圆模型中的径矢 r 和方位角 φ)。由于这些量子数是彼此相关的, 所以, 只须指出其中的两个, 主量子数 n 和方位角量子数 $k = n_\varphi$ 。

在量子力学中, 波尔-索末菲理论中的方位角量子数 k 由方位角量子数或轨道角量子数 $l = k - 1$ 取代。轨道角量子数 l^* 与轨道量子数 l 的关系为: $l^* = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$, 式中 l 取从 0 到 $(n-1)$ 的整数。

具有不同 l 的态用光谱学符号 $s, p, d, f, \dots$ 来标记, 这些符号源出于光谱线系的名称: 即碱金属原子光谱中的锐线系 (Sharp), 主线系 (Principal), 漫线系 (diffuse), 基线系 (fundamental) 等。

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$$

$$s \quad p \quad d \quad f \quad g \quad h$$

因而就这样来描述电子态:

若 $n = 1$ 则 $l = 0$ (1s 态)
 $n = 2$ $l = 0, 1$ (2s, 2p 态)
 $n = 3$ $l = 0, 1, 2$ (3s, 3p, 3d 态)
 $n = 4$ $l = 0, 1, 2, 3$ (4s, 4p, 4d, 4f 态) 等。

在能级图 (图4) 中, 具有相同 n 值的能级依 l 量子数而分裂。因此出现的不是一个能级 E_3 (图3), 而是能量值有所不同的三个能级: $E_{3,0}$ (E_{3s}), $E_{3,1}$ (E_{3p}), $E_{3,2}$ (E_{3d}); 不是 E_2 , 而是 $E_{2,0}$ (E_{2s}) 和 $E_{2,1}$ (E_{2p})。

然而在光谱中观测到的谱线数目要少于在这些能级间可能跃迁的数目。因此, 经验地引入了选律, 用条件 $\Delta l = \pm 1$ 来限制允许的跃迁 (即只有当 l 的改变值为 ± 1 时才是允许的跃迁)。其它跃迁是被选律所禁戒的 (图3)。

电子在一个轨道中的运动可以看成是产生磁场的环形电流圈 (图5)。在此电子轨道角动量 l^* 将与轨道磁矩 μ_l (具有轨道量子数 m_l) 相关, 轨道磁矩的取向, 与角动量的方向相反 (由于电子为负电荷)。

为了解释碱金属光谱的双线分裂, 哥德斯密特和 Uhlenbeck (1925) 提出电子具有本征角动量或自旋角动量, 这份角动量与电子绕其自身轴的旋转相互关联 (见1.6节)。对于一个电子, 自旋量子数 (或简称自旋) 取单值

$$s = \frac{1}{2}。$$

$$\text{自旋角动量数值为: } s^* = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar = \sqrt{1/2(1/2+1)} \cdot \hbar = \sqrt{3/2} \cdot \hbar = 0.866\hbar$$

自旋是与自旋磁矩相伴的, 即, 可把电子看成磁偶极子 (图5)。

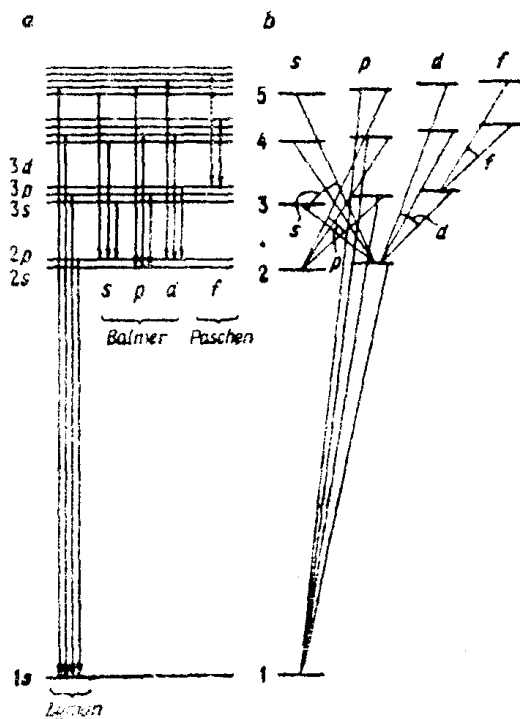


图4 考虑了轨道相互作用的氢原子能级图 (见图2和3)

a. 通常形式的能级图; b. 常见于原子光谱学中的 Grotrian 一类型的能级图。按照选律 $\Delta l = \pm 1$, 氢光谱中的谱线系解释如下: Lyman系 ($n \rightarrow 1$), $np \rightarrow 1s$ 跃迁; Balmer系 ($n \rightarrow 2$), $ns \rightarrow 2p$, $np \rightarrow 2s$ 和 $nd \rightarrow 2p$ 跃迁; Paschen系 ($n \rightarrow 3$), $nf \rightarrow 3d$ 跃迁