

2461

世界名著

高等無機化學

Advanced Inorganic Chemistry

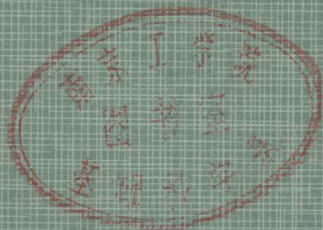
F. Albert Cotton 著
Geoffrey Wilkinson

彭育才 譯

(增訂本)

第一冊

國家科學委員會補助
國立編譯館出版



維新書局印行

再 版 序

本書之基本結構，雖未予改變；而部分章節，曾加整理並將最新之重要資料增入之。惟近年來因大量文獻之發表，致本書篇幅增多。然仍欲其為一本教科書，而非一部參考書。蓋吾人之觀點，為寧願資料豐富而不欲其過分簡略，因部分章篇可略而不授故也。

為適應多方面之需要，吾人曾將參考文獻，改善處理，計分三類：

第一類，係大部分久已週知，且屬確定之事實與理論，可於一般參考書及論文中查閱者，皆不予明列其出處，而將有關之參考典籍，刊於本書之末。

第二類，係若干不常採用之資料，而見於綜合性文獻或專門性著作，皆彙列於各章之尾。

最後一類，係將自 1962 年 1 月至 1965 年 8 月，所發表之部分原始研究文獻，皆用腳註列於各章之內；其主要目的，為供教師及從事研究工作者，對近年來之著作，獲得指引也。

於茲謹向本書第一版賜教之諸位學人，敬致謝忱。

卡 吞

美國麻薩諸塞州，劍橋鎮

危肯生

英國·倫敦

第一版序

近年來，無機化學有令人振奮之復興，自不待言。現各學府中及工業界中對於無機化學之研究，甚為風行，研究論文及評述之數量，增加異常迅速。

雖然如此，但關於化學之許多新發展，尤以解釋無機化合物中之鍵結及反應性等近代理論之進步，尚乏一部內容豐富之高等無機化學教科書。作者等積 5—10 年講授此課程之經驗，撰成此書；目的即在供應上述需要。吾人之希望，本書能在近代無機化學方面，對於現時代之學生，提供健全之基礎並激發其興趣，因學校及工業界研究室中，仍極缺乏此方面之熟練人員故也。

本書內容，包括所有已知元素及其化合物之化學，對於結構化學及原子價理論，尤以配基場理論 (ligand field theory) 等之最近進展，均詳予闡述並討論之。本書對於英國之大學 B.Sc 級學生，及美國之大學四年級學生或第一年研究生，均能使其獲相當之心得。另據吾人之經驗，習讀本書約需 80 次課程講演，即可完成之。

承諸位同仁，閱讀原稿，並賜指正，感荷良深。然最後定稿中之任何疏忽及錯誤，仍屬作者自行負責。又承諸作者及出版家惠允自彼等之論文中翻印圖表，謹此致謝。此外吾人在製備稿件時，承 C.M.-Ross 小姐及 A.B.Blake 夫人之協助，敬表謝忱。

卡 否

麻薩諸塞州，劍橋鎮

危肯生

英國·倫敦

高等無機化學

目次

第一冊

第一篇 普通理論

第一章	原子之電子結構	1
第二章	離子物質之本性	35
第三章	化學鍵結之本性	61
	價鍵(VB)理論	61
	分子軌域(MO)理論	87
第四章	原子、分子、化學鍵之性質	105
第五章	配位化合物	134
	錯合物之結構式，異構性及命名法	154
	錯離子在溶液中之安定性	164
	錯離子反應之動力學與機構	174

第二篇 非過渡性元素

第六章	氫	215
	概述	215
	氫負離子化合物與氫錯離子	223
	氫鍵	233
	氫原子及氫分子之特殊性質	242
	水中質子酸之強度	245

2 高等無機化學

第七章	第一短週期元素·····	259
第八章	鋰·····	267
	概述·····	267
	元素·····	271
	鋰化合物·····	272
第九章	鈹·····	278
	概述·····	278
	元素·····	282
	鈹化合物·····	283
第十章	硼·····	290
	概述·····	290
	元素·····	294
	硼化合物·····	295
第十一章	碳·····	335
	概述·····	335
	元素·····	338
	碳化合物·····	345
	簡單分子化合物·····	348
	有機金屬化合物·····	363

第一章

原子之電子結構

化學現象之根本解釋，應以原子構造為基礎。在最近之將來，欲能以嚴密或完整方式，闡明此類解釋，可能性固然甚小，但現代化學理論所包含之部分性及試驗性解釋，均係建立於原子構造知識之上。

1911 年拉塞福 (Rutherford) 研究物質 α 粒子 (氦核) 之散射，證明原子核在其極小體積內含有原子之全部陽電荷，及幾近原子全部之質量。現在估計原子核半徑約為 $\sim 10^{-12}$ cm，由各種事實顯示：所有原子半徑約在 10^{-8} cm 級 (order)，或曰在埃 (Angstrom) 級。所以原子均有一組電子分佈成直徑數埃之圓球，其中心有一個密緻並帶陽電荷之原子核。¹

除較輕之原子有同位素效應外，一般原子核僅能決定核外電子數目，而與化學性質無關。然而有些光譜技術如核磁共振，則依原子核之特性而定。例如核磁矩及自轉；並與核外電子密度對核效應有關。

原子及分子之化學性質，與核外電子之排列關係密切，故於討論無機化學之初，須將原子之電子結構原理及基本現象，簡明敘述之。

本世紀之初，物理學家於研究熱體輻射、光電效應及原子光譜等之若干發現，迫使其作成結論，認為關於原子級及次原子級之現象，能量之變異乃屬不連續性者。換言之，即能量僅為其基本單位名曰量子 (quantum) 之整倍數。此等體系之能，稱為已量子化 (quantized)。

¹ 關於原子核結構及性質之討論，可參考 G. Friedlander, J.W. Kennedy and J.M. Miller, Nuclear and Radiochemistry, 2nd ed. Wiley. New York, 1964.

2 高等無機化學

矣。能之量子化爲蒲郎克 (Planck) 首先提出，後經愛因斯坦研究始知與光電效應相關。彼等研究之結果，獲光之頻率 ν 及量子之能量 E ，有下列基本關係式：

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

式中能量以爾格 (erg) 表示，頻率以秒週 (cycle per second) 表示；比例常數 h 稱爲蒲郎克常數 (Planck constant) 其值爲 6.6252×10^{-27} 爾格·秒。

以方程式 (1-1) 爲基礎，有一極重要之物理觀念，即雖然人皆知光有波動性質，或爲某種目的而視其爲純波動；但敘述原子之發射或吸收光能時，則應認爲光是能粒或量子流。每一量子具有之能量，係依頻率 ν 並受 (1-1) 式所規範，所以當一原子遷變而放出能量 E 時，即出現頻率爲 E/h 之一種光量子，而非兩種不同頻率之量子能量相加之總值。反之，當原子吸收輻射能以發生過渡，因而增加能量 E 時，必將吸收一個頻率爲 E/h 之光量子，而非兩個或多個不同頻率之量子（縱令此兩個或多個量子之能量和爲 E ）。由此一簡單事實，可直接導致推論：藉分子或原子因所吸收或發射光之頻率，可區分其各種態 (energy state)。

1-1 波而原子學說 (Bohr's Theory of Atoms)

在波動力學未降臨之前，量子化觀念之最高成就爲波而之氫原子學說。此說係假定電子繞核之角動量 (angular momentum)，僅可具有 $h/2\pi$ 之整倍數 n 。此處 h 仍爲蒲郎克常數。並另用傳統力學上之關係，波而將電子在核外各軌道之半徑及能量，分別導出 (1-2) 及 (1-3) 兩公式如下：

$$r = \frac{n^2 h^2}{Z 4 \pi^2 m e^2} = n^2 \frac{a_0}{Z} \quad (1-2)$$

$$E = -Z^2 \frac{2\pi^2 \mu e^4}{n^2 h^2} = -\frac{R}{n^2} \quad (1-3)$$

上兩式中， Z 為核電荷以原子單位表示之（氫原子 $Z=1$ ）， h 為普朗克常數， e 為電子電荷， μ 為電子之折合質量（reduced mass）⁺（幾等於電子之真正質量 m ）。使角動量量子化之 n 值，稱為量子數（quantum number）。符號 a_0 稱為波而半徑，係氫原子最穩定之軌道半徑（ $n=1$ ），為 $0.529 \text{ \AA}$ ，常用於原子物理學中，為一種長度單位。 R 稱為黎德堡或黎德堡常數（Rydberg 或 Rydberg constant）係若干基本常數之乘積。

波而學說符合許多實驗結果，並為第一個對於原子綫光譜，給以滿意之解釋者（參閱第 14 頁圖 1-5）：例如自 (1-3) 式甚易算出原子在基態（ground state）之游離能，亦即使電子及質子分離至無限遠，並各處於靜態。此能量為 R ，在圖 1-5 中用箭號並標以 I 而表示之， I 為習慣上廣用於代表游離能之符號。如此算出之數值與實驗測得者，甚為相符。進一步而論，設氫原子之任何已知狀態，其 n 值為 n' 表示之；此原子可發生過渡，為另一狀態，以 n'' 表示之。設 $n'' > n'$ 即吸收能，或 $n'' < n'$ 即放出能。波而都可利用 (1-3) 式及 R 值，算出氫原子吸收或發射光譜各綫之頻率。其中 R 值可由組成之各常數計算之，此等常數均為單獨測定者。圖 1-5 中箭號表示數種過渡（transitions），係氫之發射光譜中幾個著名綫條。

波而學說（經沙墨菲德（Summerfeld）考慮修正為橢圓軌道）非常成功之處，為不久即明瞭一關於電子的基本觀念：此帶電之微粒並不確切完全適從巨視物體之有關定律（除非量子限制為角動量）。因之，理論物理學家尋得力學的新形式，以應用于原子的或次原子的現象。

⁺設 M = 核之質量， $\mu = m M / (m + M)$

1-2 波動力學之起源

(The Beginning of Wave Mechanics)

波動力學之基本觀念如下：電子一類的微小粒子在一定矩量時，吾人不能正確的敘明其在何處及其正走向何處。吾人僅能論及其在某處之機率，以及在某時有某動量。初視之，此種論說對事態之敘述，有些含糊不清，但吾人確知，如此已足以討論原子及分子結構上之問題。

吾人之考慮，將僅限於波動力學之一部分，即定態 (Stationary State)。所謂定態，即除非有外來之刺激，其可以歷久不變者。氫原子之能態，即為該體系之定態。

依照波動力學，原子、分子、電子等在自由空間中，任何體系皆可用狀態函數 (state function) 或波函數 (wave function) 描述之，其符號為 ψ ，係構成一體系所有粒子之坐標函數。換言之， ψ 值之大小係因所有粒子在空間之位置而定。以下各節將進一步討論 ψ 值在物理學上之意義。

欲知何以稱 ψ 為波函數？以及波動力學為何必先假設電子之位置不能正確確定？則在水丁格 (Erwin Schrodinger) 歸納出波動力學之前，必須先考慮物理學之發展情形。1924 年，德布格利 (De Broglie) 曾倡議光之本性有波動性，而在某種情況時，似為粒子所組成 (即前述之量子)；故微粒如電子者，應有波之性質。經一些理論上的考慮，彼創議電子流柱能具有一個波長 λ ，並以下式示之

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1-4)$$

h 為蒲郎克常數， p 為電子流柱中電子之動量，亦即其速度與質量之相乘積。

1927-28 年，德維生 (Davisson) 與革末 (Germer) 以及湯木生 (Thomson) 證明電子流柱經適當之光柵 (原子在金之晶體中)，有類似光柱，能發生繞射現象。因之，電子有波之性質，在物理上之

真實性，獲得明示。

上述微粒體系至少在某種情況下，顯示波之性質。此一事實啓示，可將他種波動之有關公式，應能同樣的用於解說此一體系。例如，波可沿一振動繩而前進，或波動歸因於電磁輻射等等。故將屬於電磁波之波方程式 (wave equation)，作部分的代換，因而轉變為屬於物質之波方程式，確屬可能。雖然此等代換乃物理的理由所規定，但彼等在基本上是泛定者。其能被接受，僅因其可導出一個方程式；且經驗上證明，此方程式能給吾人對於物理上之問題，獲得正確答案。就化學家而言，因為首應考慮者，為波方程式在原子及分子體系上之應用，而非如水丁格 (schrodinger)以物理與數學為基礎之創議；所以吾人樂於認為波方程式為無待證明而自然明白之假設。

波方程式 應用於定態體系之波方程式，可寫為下列特別簡單之符號形式：

$$\mathcal{H}\phi = E\phi \quad (1-5)$$

$\mathcal{H}$ 為代表此體系總能量之一種方式， E 為此能量之數值。與化學家具正常關係之所有體系，其總能量恰為動能 T 與位能 V 之和，即

$$H = T + V \quad (1-6)$$

此種關係為理論物理學家罕米吞 (Hamilton)首先示出，故 H 常被稱為某體系之罕米吞 (Hamiltonian)。

若舉例解釋之，吾人可考慮波而之氫原子模型。簡言之，吾人假設其核為固定者（電子繞核運動時，核幾乎不動，但非完全不動），則此體系所有之動能 T ，恰為電子之動能，以下式示之

$$T = \frac{1}{2} m v^2 \quad (1-7)$$

m 為電子之質量， v 為其速度。此體系之位能恰由于靜電作用之結果（重力較其小約 $\sim 10^{18}$ 倍），以下式示之：

$$V = - \frac{e^2}{r} \quad (1-8)$$

此處 e 爲電子電荷， r 爲軌道半徑，其負號係因一電荷爲 $+e$ 另一電荷爲 $-e$ 之故。所以在傳統物理學中（即量子力學創議之前），氫原子之罕米吞爲

$$H = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2}{r} \quad (1-9)$$

爲使其變爲現行之表示法，吾人樂將 (1-9) 式寫爲

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \quad (1-9a)$$

此處 $p = mv$ 爲電子之動量。

吾人論述此體系或任何其他體系，自傳統方法進至波動力學方法時，係將傳統之罕米吞（方程式 1-9）作部分的代換。關於此等定則，若作正確之處理，其所應用之數學將不屬本書範圍，但吾人能給予簡單解釋之。

基本法則是將傳統之罕米吞中的動量，以下列導出式代替之

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (1-10)$$

如此，氫原子之罕米吞以波動力學形式 $\mathcal{H}$ 示之爲

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{r} \quad (1-11)$$

將罕米吞式代入波方程式之通式 (1-5 式) 中，得

$$\mathcal{H}\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{r} \right] \psi = E\psi \quad (1-12)$$

此即氫原子之波方程式。吾人能知其如何導出；但其意義如何以及如何解此方程式，猶諸待論述。

波方程式之意義 (1-12) 式指示吾人須作函數 ψ 之第二導數，再相加，並乘以 $-\hbar^2/8\pi^2 m$ 。設再加上 $(-e^2/r)\psi$ ，則將與 $E\psi$ 有相同之處。當吾人發現函數 ψ ，其可以令吾人如此行之，則此函數即爲此波方程式之解，故稱爲波函數 (wave function)。一般而論



2461

，有許多不同的波函數如 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_i$ ，皆為此波方程式之解，每一函數均可得一能位 $E_1, E_2, \dots, E_i$ 。

欲知波方程式意義為何，吾人必須知 ϕ 之意義。依據事實，吾人以電子之 x, y, z 為坐標作 ϕ 的第二導數 (second derivatives)，得 ϕ 必為這些坐標之函數。誠然， x, y, z 諸值之任何特別組合 $\phi(x, y, z)$ 必有一特別數值。或以他方法表明之，即在空間任何一點 (以質子之位置為坐標系的原點) 均可以 x, y, z 坐標表示之， ϕ 即有一定值。

此值在物理上意義，為其值與電子在此點出現之機率有關。其正確的關係式非常簡單，即電子在 (x, y, z) 點出現之機率 P ，如

$$P = \phi(x, y, z) \phi^*(x, y, z) \quad (1-13)$$

ϕ^* 為 ϕ 的共軛複數 (complex conjugate)。因 ϕ 能有虛數 (imaginary values) 欲使 P 為實數，一般均須乘其共軛複數。在任何一點，電子出現之機率可大、可小或至於無，但顯然不能為虛數。設 ϕ 為真，則 $\phi = \phi^*$ ，由 (1-13) 式吾人知機率為 ϕ 的平方。

由 ϕ 的物理意義，知任何此類函數必須適合下列條件：

1. 不論 x, y, z 值為何，在各點及每一點均僅有一值，因為“電子在 (x, y, z) 點之機率為何？”只有一個正確答案故也。

2. 在任何一點其值不得為 ∞ 。

3. 在全部點上其絕對值必為下式：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(x, y, z) \phi^*(x, y, z) dx dy dz = \int \phi \phi^* d\tau = 1 \quad (1-14)$$

(1-14) 式之左端為通過全部空間，電子在各點出現之機率之和。因氫僅一個電子，其必須在此處或彼處，故機率總和必等於一。(1-14) 式之中間部份係左端之簡化， τ 是全部坐標的一個總括符號，積分號假定包括全部坐標， ϕ 則顯示全部坐標之函數，當一個波函數能滿足上述條件時稱為正規化 (normalized)。

當(1-12)式寫為球極坐標(spherical polar coordinates)時，亦能求解，並可得一組波函數。為求達到解釋 ψ 之物理上的意義，試以其中之一，作相當之論述。茲用最低能量之一， ψ_1 ，有下列簡單形式：

$$\psi_1 = \frac{\exp(-r/a_0)}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}}$$

a_0 仍代表波而半徑， r 為距原子核之距離。圖1-1為 ψ 以及 ψ^2 之繪圖。因其值與 θ 及 ϕ 無關，故此等函數為球形對稱者。從圖上能看出 ψ_1 適合于波函數所需之條件，即(a)一個數值(b)永不無限大(c)正規化。

另一種描述 ψ_1 函數的方法為圖1-2。此圖可用數種方法解說之。

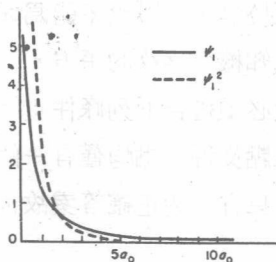


圖1-1. 氫原子基態之波函數

ψ_1 與 ψ_1^2

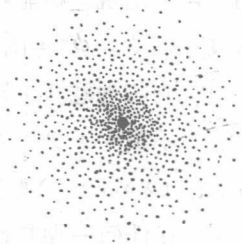


圖1-2. 氫原子基態波函數

之模型

1 吾人可想像有極多的氫原子，在某時間各氫原子中之電子，其距核之距離各不相同。設吾人將所有的氫原子的圖樣重疊之，即得圖1-2。

2 吾人僅對一個氫原子，以核為基準，觀察其電子位置之改變。設吾人遮蔽其空間之一小部分，尋求其中電子常出現之比率，則可獲

圖 1-2。

3. 吾人可放棄“把電子視為一個硬小物體圍質子而轉”之觀念，而如(1-13)式所需者，視其為定量之負電荷及質量，分佈或點塗於原子核之周圍。如此，設吾人能看到此原子，則圖 1-2 大致可代表所見情狀。此一最後觀念，習用時可能有些許困難，但無疑為最有用者。

吾人試將氫原子基態之波動力學模型—用點塗電子觀念—與波而模型比較。設將核外空間分為無限個無限小而薄的同心圓殼，求電子在每一殼上出現之機率。殼之厚為 Δr ，其總體積為 $4\pi r^2 \Delta r$ 。在此體積中電子出現之總機率為 $(4\pi r^2 \Delta r) \psi_1^2$ 。圖 1-3 係以 $4\pi r^2 \psi_1^2$ 對 r 而繪。其最大值位於 r 等於 a_0 時， a_0 即前述之波而半徑，因 a_0 係波而之氫原子最低軌道之半徑，故如前述，稱之為波而半徑。如此，雖然波而氫原子模型導出結論，謂在基態時電子以 a_0 為半徑，作圓形圍繞質子；而波動力學僅謂此為最可能之半徑。

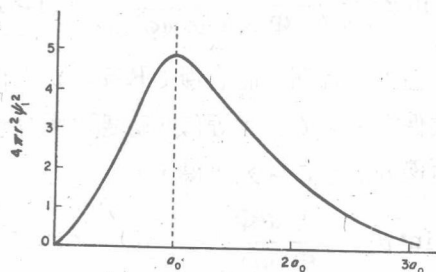


圖 1-3. 氫原子基態軌道之密度機率函數 $4\pi r^2 \psi_1^2$

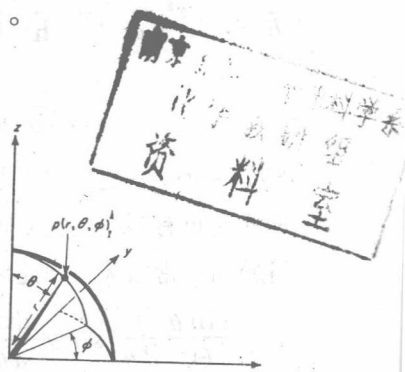


圖 1-4. 極坐標系

1-3 氫原子

所有關於原子結構之處理，均係自最簡單之氫原子開始，求解其

波方程式：然而，原子結構之最終階段，則甚為複雜也。

當使用球極坐標 r, θ, ϕ 與笛卡兒坐標 x, y, z 之關係，以表示氫原子之波方程式 (1-12) 時，如圖 1-4，得下式：

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (1-15)$$

氫原子波方程式之解法。欲解 (1-15) 式，吾人可尋求下式之解法。

$$\psi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

其中 ψ 為 r, θ, φ 三坐標之函數，係 $R(r)$ ， $\Theta(\theta)$ 及 $\Phi(\varphi)$ 之乘積。其 $R(r)$ 為僅言 r 之函數， $\Theta(\theta)$ 為僅含 θ 之函數， $\Phi(\varphi)$ 為僅含 φ 之函數。設將此等代入 (1-15) 式中，並重新排列之得：

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) r^2 = - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \quad (1-16)$$

現 (1-16) 式之左邊 (LHS) 僅與 r 有關，而右邊 (RHS) 則僅與 θ 及 φ 有關。為使 (1-16) 式保有 r, θ 及 φ 等值，每邊必需分別等於同一常數 λ ，如此將上式兩邊分別重新排列：得，

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta = - \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \quad (1-17)$$

及

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R = 0 \quad (1-18)$$

類同 (1-16) 式分解為 (1-17) 及 (1-18) 兩式之處理，亦可將 (1-17) 式分解為 (1-19) 及 (1-20) 兩式如下：

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta = m^2 \quad (1-19)$$

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2\Phi \quad (1-20)$$

此處 m 爲一常數。現在吾人有 (1-18), (1-19) 及 (1-20) 等三式, 由彼等之解答, 可知氫原子之波函數分別與坐標 r , θ 及 φ 之關係。

茲從 (1-20) 式開始求解, 甚易發現下式爲滿足良好波函數所需之唯一解答。

$$\Phi = (2\pi)^{-1/2} \exp(im\varphi) \quad (1-21)$$

其中 m 必須是正整數或負整數; 故 m 爲一量子數 (quantum number)。關於 (1-19) 式以普通式寫之, 其解甚爲複雜。茲不擬給出其通解。但最重要之一點是: 所有解答, 即各種 Θ 值, 都是量子數 l 及 m 之函數; l 僅有正整數, m 則爲自 $-l$ 至 $+l$ 之間全部整數值

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$m = l, (l-1), \dots, 0, -1, \dots, -l$$

最後, 用 l 與 λ 之關係: $\lambda = l(l+1)$, 求解 (1-18) 式時, 可得一組徑波函數 (radial wave function), 如此爲之, 關於此體系之能量, 亦可解 (1-18) 式而得之。

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2\mu^2 e^4}{h^2} \quad (1-22)$$

此處 n 仍爲另一量子數, 可爲自 1 至 ∞ 之正整數。此外, n 亦與 l 之各可能值有關, 故

$$l = (n-1), (n-2), \dots, 0$$

由此可知, 氫原子之能僅與量子 n 有關, n 稱爲主量子數 (principal quantum number)。

氫原子軌域 吾人試分析 (1-15) 式解答中之某些波函數, 特別是能量漸增之首先十四個波函數。此等函數常被稱爲軌域 (orbitals), 係描述圍繞原子核的電子密度之分佈, 每一軌域均有其特定之量子數 n , l , m 等。表 1-1 列有似氫原子 (hydrogenlike atom) 之

軌域，亦即原子之核電荷為 Z 而電子數為 1。氫原子本身是 $Z = 1$ 之特殊例證。其他似氫原子如 Li^{2+} ， C^{5+} ， F^{8+} 等等。

表 1 - 1 中亦列有軌域之通用符號，每一符號包含一個數目及一個字母。數目即主量子數，字母係與 l 值相對應，如下列表示法：

$$l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5$$

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

前四個字母係歷史原因而泛定的， f 之後則以字母為序。但 n 及 l 相同而 m 不同之軌域，表中通用符號未能區別之。隨後吾人將討論三個 p 軌域間之不同，或 5 個 d 軌域間之差別。

n ， l ， m 等三個量子數，係由解算波方程式而得，故均有其物理意義。

(1-22) 式中，量子數 n 可用以計算軌域中電子之能量，常被稱為軌域之能量。此種說法，稍為欠週，但通常則如此敘述之。軌域之 n 值最小（即 1）時，有最低之能量，亦即能值為最負。當 n 值增加，軌域之能量亦增，即負值漸小。在 $n = \infty$ 為極限時，軌域之能變為零，電子即不再受核之約束。此外，有一個連續的能量範圍——稱為連續區（continuum）——在此範圍中電子之結合能（binding energy）為零，而動能可為任何特定之量。在 $n = 1$ 及 $n = \infty$ 時，兩狀態能量之差，即為此原子之游離能（ionization energy）。原子自各激動態轉變為普通低能態，即構成各組發射光譜綫。圖 1 - 5 顯示此等能量之關係。

量子數 n ，亦為電子密度距核的平均半徑之計量，如 圖 1-6。

因為吾人不再視電子為有一定位置及速度的單獨個體。故在波動力學中，傳統的電子角動量觀念，已乏意義，雖然如此，但量子數 l 仍可被認為電子角動量之計量者。軌域的角動量之大小為 $\sqrt{l(l+1)} \hbar/2\pi$ ， $\hbar$ 為蒲郎克常數。故為方便計，常將 $\hbar/2\pi$ 定為角動量的單位，如此，吾人知 s 電子之角動量為零， p 電子（ $l = 1$ ）的角動量為 $\sqrt{l(l+1)} = \sqrt{2}$ 單位， d 電子為 $\sqrt{6}$ 單位，餘類推。