

高等学校教学用书



原子与分子的初等量子論

M. Γ. 維謝洛夫著

高等教育出版社

高等学校教学用书



原子与分子的初等量子論

M. Γ. 維謝洛夫著

馮景宋譯

高等教育出版社

本书系根据苏联国立技术理论书籍出版社 (Государственное издательство технико-теоретической литературы) 1955 年出版的維謝洛夫 (М. Г. Веселов) 著“原子与分子的初等量子論” (Элементарная квантовая теория атомов и молекул) 一书譯出。原书經苏联高等教育部綜合大学、財經学院和政法学院主管司审定为綜合大学化学专业用的教学参考书。

书中介紹量子力学的基本概念及量子力学在原子理論和分子理論中的应用，闡述了量子力学原理、相同粒子的量子論特点、研究量子化学时所需的原子理論知識、以及量子化学的主要问题。

本书除可作綜合大学化学专业的教学用书外，也可作綜合大学物理系及其他各院校有关专业学习量子論的参考书。

原子与分子的初等量子論

М. Г. 維謝洛夫著

馮景宋譯

高等教育出版社出版 北京宣武門內永昌寺 7 号

(北京市書刊出版業營業許可證出字第 054 号)

外文印刷厂印刷 新华书店发行

統一書号 13010·585 开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印張 5 $\frac{1}{16}$

字數 119,000 印數 0001—9200 定价 (6) 0.60

1959 年 4 月第 1 版 1959 年 4 月北京第 1 次印刷

序

本书所讲述的是作者多年来在国立列宁格勒大学化学系所讲授的一門簡短課程的內容。这門課程的目的是給学生們介紹一些量子力学的基本概念和量子力学在原子理論及分子理論中的应用。

量子理論是在原子和分子界中电子現象的唯一普遍理論(这些电子現象是由比較复杂的物理过程和化学过程的基础)。作者想再強調一下,特别是这种理論的本身有可能对原子和分子电子壳层的化学性質給以完善的解釋。这一点可以用量子化学的成就來說明:除了量子論中大量的物理問題之外,一些理論化学的基本問題,諸如化学鍵的性質,价的飽和能力,原子和分子的光学性質与化学性質的联系,双分子反应中激活势垒(активационный барьер)的性質,分子間的相互作用力等等,也第一次得到了解决。量子化学是理論化学发展的一个阶段,化学結構理論著名的創立者布特列洛夫(А. М. Бутлеров)在当时曾經不止一次地提到过这个发展阶段。在他的报告“化学結構的現代学說”中(1879年4月17日在俄国物理化学协会总会上宣讀的),^①他总结了20年来結構理論的发展,并且指出当时关于化学运动形式的概念的现象性特点,他說:“……最近,我們还不了解能造成化学能量貯藏的运动种类,但是我們并不怀疑这种运动是属于原子的,也不怀疑我們所称呼的化合过程是这种运动形态的变化”。在这个报告中繼續說:“这是不言而喻的,当我們將要了解化学能的本性(原子运动的真实方

^① 例如,請看 А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии. А Н СССР, 1951.

式)的时候——当力学规律在这里也能够应用的时候,那时,关于化学结构的学说就要减少,就象从前的化学理论减少一样,但是,与大多数的这些理论一样,它的减少并不是为了取消它,而是为了以改变了的形式适用于新的和更广泛的观点范围”。

目前,建立了化学运动形式的电子性质,并且指出,化合过程是电子壳层重新建造的过程,用布特列洛夫的话说,化合过程实际上也就是这种运动状态的改变。量子力学就描述了这种运动的规律。

书中的第三章,第四章和第五章阐述量子化学的问题。

在化学键理论的阐述当中,对最习惯用的原子价化学概念,即电子对方法作了最多的讲述。

开头的一章中,阐述原子物理领域中与量子概念的发展有关的一些基本实验事实。

在第一章中,作者给自己规定的任务是提出有关于量子力学原理方面的概念,而不是局限于计算方法上的阐述。

在第二章中,讲述相同粒子的量子论的特点,以及讲述了搞懂以下各章中阐述量子化学时所必需的原子理论知识。

在此篇幅不大的教材范围内,不可能将原子及分子的物理性质和化学性质的量子论方面对化学家来讲是重要的许多问题容纳进去。如果要研究这些问题,读者应当阅读专著著作。

作者衷心感谢耶尔亚舍维奇(М. А. Ельяшевич)教授,他曾经仔细地读过手稿,并提了很多重要的意见。

М. 維謝洛夫

目 录

序	iii
緒論 光量子及原子的行星模型	1
§ 1. 光量子	1
§ 2. 原子的行星模型	5
§ 3. 波尔的原子論	8
§ 4. 原子的磁性与电子的自旋	14
第一章 量子力学基础	19
§ 5. 粒子的波动性与薛丁諤方程式	20
§ 6. 波函数的物理意义	25
§ 7. 量子理論与經典概念	33
§ 8. 定态	41
第二章 原子的量子力学	44
§ 9. 有心力場中的电子	45
§ 10. 多粒子的量子問題	54
§ 11. 門捷列夫周期系	61
§ 12. 二电子系統·氦原子	69
第三章 价的量子理論	74
§ 13. 无极性鍵的理論	75
§ 14. 自旋与价	81
§ 15. 定向价的理論	86
§ 16. 碳原子的价态	94
第四章 各种类型的鍵和它們的計算方法	100
§ 17. 价系統的迭加法	102
§ 18. 分子軌道法	107
§ 19. 各种类型的鍵	115
§ 20. 离子鍵的静电計算	120
§ 21. 复杂分子的金属模型	124
第五章 分子光譜·分子間的相互作用	126
§ 22. 分子的振动与轉动	126
§ 23. 势曲线与电子跃迁	135

§ 24. 激活性.....	149
§ 25. 分子間的相互作用力.....	147
結束語	152
附录	155
表 I. 某些中性原子与負离子的电离电位.....	153
表 II. 物理常数	155

緒論 光量子及原子的行星模型

量子力学是关于物质结构近代学说的理论基础，在量子力学发现以前，曾经有为期 20 年量子概念的发展，它构成了所谓的旧量子论。这种理论、它的基本思想以及它的缺点的简要历史性的概述，包括在前四节中。它们构成量子力学研究中的引言，尤其重要的是旧理论的许多概念，在现代量子力学中仍保有独特的意义，并且由于量子论的直观性而被广泛的加以利用。

§ 1. 光量子

量子论的发展起始于普朗克关于光的发射与吸收过程的不連續性质的假设。这个假设是在 1900 年提出的，它可以在理论上导出绝对黑体的辐射强度是频率和温度函数的正确公式。

经典理论把辐射过程看做电磁波的連續发射，电磁波用振动频率 ν 及波长 λ 来描写，并以速度 c 传播。众所周知，这些量 ν 、 λ 和 c 为下式所連系

$$c = \nu \lambda. \quad (1.01)$$

与经典理论相反，普朗克曾假设，电磁辐射以单一的能量（辐射量子）作不連續地发射与吸收。按照下公式，光量子的能量 ϵ 依下式取决于相应的频率 ν ：

$$\epsilon = h^0 \nu, \quad (1.02)$$

其中 h^0 是常数，等于 6.62×10^{-27} 尔格·秒。这个常数具有运算因次，即能量乘以时间的因次，现在称此系数为普朗克常数。以后我们将使用圆频率 ω 和常数 h ，它们与 ν 和 h^0 用下式連系：

$$\omega = 2\pi\nu; \quad h = \frac{h^0}{2\pi}. \quad (1.03)$$

用了这些符号,公式(1.02)被改写成下面的形式

$$\varepsilon = h\nu. \quad (1.02')$$

后来,主要由于爱因斯坦的工作,普朗克的假设被发展成为光的量子论。按照爱因斯坦的见解,辐射的传播可以看做是以光速 c 飞行着的量子流——光子流。辐射强度决定于单位体积内光子的数目。光电现象诸规律的解释,曾经是促使推广光量子论的一个巨大成就。

众所周知,这种现象是在光的照射下金属表面发射电子时所发生的,在它的本质的揭露以及它的性质的研究中,主要的功迹归功于莫斯科大学著名的教授斯托列托夫(А. Г. Столетов)。光电子出现的最大可能性,也可以由光的电磁波理论的观点得到解释。当电磁波投射在金属表面上的时候,位于一块金属邻近表面处的电子,就遭遇到波的电场的力的作用。当场强足够大时,也就是说辐射强度足够大时,场对电子的作用力胜过金属内部束缚电子的内力,这时电子就被拉到外面来。因此,由波动理论的观点看来,它被拉出的可能性,应当取决于对入射波足够大的辐射强度的要求。

实际上,虽然由表面飞出电子的数目也与辐射强度成比例,可是无论有多么小的强度下,这种现象都可出现。除此之外,在单色光的作用下,金属发射电子,仅仅当辐射频率高于每种金属的特征频率 ω_0 时才发生。光电现象的这些性质与光的经典波动理论是不相符合的。

量子理论给了它们详尽的解释。很明显,当由金属拉出电子时,为克服金属内部对电子的束缚力,要做一定的功 A 。每个投射在金属上的光量子,能够把自己的能量 $h\nu$ 交给一个电子。如果被电子获得的能量 $h\nu$ 不超过脱出功 A ,那应吸收了量子的电子,就不能由金属飞出。特征频率 ω_0 应由下式决定

$$h\omega_0 = A. \quad (1.04)$$

如果量子的能量 $h\omega$ 超过了 A 量, 那么吸收了量子能量的电子, 以某种速度 v 由金属飞出。被它吸收的能量的一部分消耗在脱出功上, 而其余的则将构成动能 $\frac{mv^2}{2}$ 。根据能量守恒定律, 得出下面的方程式

$$h\omega = A + \frac{mv^2}{2}, \quad (1.05)$$

为了解释光电现象的规律性, 爱因斯坦于 1905 年提出了上式。

密立根 (P. A. Милликен) 测得飞出电子的速度 v , 并证实了这个方程式的正确性。最精确的这类的测量, 是后来被鲁基尔斯基 (П. И. Лукирский) 和普里列沙耶夫 (С. С. Прилежаев) 在列宁格勒大学完成的。后者的测量结果, 被利用来确定常数 h 以及电子的电荷 e 的数值。

很显然飞出的电子数目与光强度之间的比例关系正如入射的量子数目与被打出的电子数目之间的比例关系一样。

光压的存在是, 由著名的莫斯科物理学派 (Московская школа физиков) 的缔造者列别捷夫 (П. Н. Лебедев) 用非常精确灵敏的实验证实的, 它迫使给光波附加以动量。在光量子论的发展下, 它引导爱因斯坦作出一个结论, 即光量子、光子除了能量之外还具有动量 p 。向量 p 的方向与光波的传播方向相同, 而它的数值按下式由频率 ω 决定

$$p = \frac{h\omega}{c}. \quad (1.06)$$

利用频率 ω 与波长 λ 之间的关系, 按照表示式 (1.01) 和 (1.03), 我们还可以把公式 (1.06) 改写成下面的形式

$$p = \frac{2\pi h}{\lambda}. \quad (1.06')$$

康普頓于1923年发现当倫琴射綫被电子散射时，波长增加，并且这种增加与散射的角度有关，这一发现就証实了以上的結論。由光量子論的观点看来，电子与光子碰撞的简单行为是散射过程的基础。当光量子与电子碰撞时光量子按公式(1.02)交出一份能量給电子，而引起了频率减少，因此，被散射的輻射波长就增加。应用碰撞粒子的动量与能量守恒定律，对光子的动量与能量取表示式(1.02)及(1.06)，能够导出輻射波长的改变 $\Delta\lambda$ 与散射角度間关系的公式(图1)：

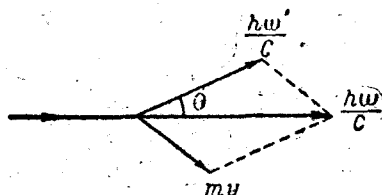


图1. 康普頓現象中动量的守恒

$$\Delta\lambda = \frac{4\pi h}{mc} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (1.07)$$

实验考驗的結果完全証实了上式。

光的量子本性同样地可用一些明显的实验說明，它們于30年代的初期，在列宁格勒被瓦維洛夫(С. И. Вавилов)院士及其共事者們所完成。在这些实验中，直接用眼睛观察强度很弱的光流的量子化漲落。

存在着大量的，当光与物質相互作用时所发生的現象，它們无法用光的波动理論观点来解釋，但是却証实了量子概念。由另一方面講，我們要記住，很多早已熟知的与光的干涉、衍射及偏振有关系的現象，在光傳播的波动性質概念的基础上，完全可以得到解釋。进一步的研究表明，粒子——波动的二重性存在于事物本身的性質之中。

在受实验条件规定的各种现象中, 我們有时观察到光的粒子性, 有时观察到光的波动性, 因此, 这些性质彼此并不矛盾, 而仅仅是互相补充。因此, 根据现象的特点, 我們有时可以利用光的波动概念, 有时可以利用光的粒子概念。在电磁场的现代量子理论中, 成功地统一了粒子与波动的概念, 虽然由经典的直观的观念看来, 使我們好象觉得它們是矛盾的。

§ 2. 原子的行星模型

关于量子概念的进一步发展, 是和原子論的建立分不开的, 在这个理論中, 普朗克常数起着很重要作用。我們先初步的談一下现代原子模型与它的光学性质。

原子的行星模型到现在还具有它的意义, 它是由卢瑟福于 1911 年根据快 α 粒子通过薄的金属层而散射的实验基础而提出的。快 α 粒子通过物质时, 由于和原子中的带电粒子相互作用而改变它本身的运动方向。利用闪光的方法发现了这种方向的改变, 此方法是根据 α 粒子落在荧光屏上能引起闪光, 并且这种闪光用放大鏡就可以观察到的。用这种方法, 卢瑟福把荧光屏安放在散射粒子的行徑上, 确定了散射在各个不同角度的 α 粒子数目。发现大部分的粒子通过物质薄层后, 仅仅稍微地偏离原来的方向。只有大約百分之一的粒子以大于 90° 的角度, 也就是向相反的方向散射。

在解释这些结果的时候, 应当注意到, 原子中带有负电荷的組成部分, 电子, 对于快 α 粒子的运动不可能有显著的影响, 这是因为电子的质量差不多相当于 α 粒子质量的 $\frac{1}{7000}$ 。因此, 显著的偏轉是由于和原子中带有正电荷的重部分相撞而引起的。卢瑟福从散射粒子按角度分布的情况得到結論: 这个重部分占有非常小的

体积,构成了原子核,电子圍繞原子核运动。原子的体积决定于电子所占有的体积,其綫长度的数量級为 10^{-8} 厘米,但核的綫长度数量級不超过 10^{-12} 厘米。

卢瑟福的同事們进一步的研究指出, α 粒子偏轉是由于电荷 eZ 产生的庫倫力而引起的,这里 Z ——門捷列耶夫周期表中分散物質的原子序数, e ——电子电荷的絕對值。由此可以确定,位于中性原子中并与核中正电荷 eZ 相抵消的电子数目,也等于元素的原子序数 Z 。

其次要求借助于著名的力学定律及电的学說,用这个有实验根据的原子模型来解釋其他的原子現象,而首先是解釋輻射光譜和吸收光譜的产生及其結構。光譜研究証实,原子光譜,即孤立原子的光譜,是由許多单个譜綫所組成的,对应于每个譜綫都有着不同的波长,按一般說法,也就是原子光譜具有綫状特征。例如单原子气体的原子光譜,或金属蒸气的原子光譜就是如此。由于获得輻射的方法不同,光譜綫的强度可以改变,但是譜綫的波长或譜綫的頻率对于一定的气体是不变的。輻射光譜的頻率和原子的化学个性之間的单值联系,早在 1859 年就由基尔霍夫和布恩节建立了,它是光譜化学分析的基础。

原子光譜中各光譜綫的分布是具有某些規律性的。十九世紀末二十世紀初很多科学家作了一系列的研究并确定,可以把原子光譜綫的总合分成个別的綫組——系。可以把每一系的光譜綫記上号碼,于是綫系中各譜綫的位置就决定于它們的順序号碼。

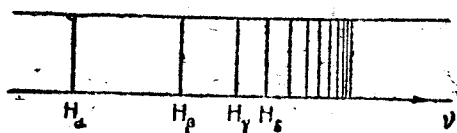


图 2. 巴尔末系光譜的分布

图 2 位于可見部分的氫光譜的一个系,它被称做巴尔末系。

此系中各譜線的頻率由下式確定

$$\nu = Rc \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (2.01)$$

这里 R ——叫做黎德堡常数, 等于 109677.76 ± 0.05 厘米⁻¹。 n 取从 3 开始的整数值, 即 3, 4, 5, ……等等一直到无穷, 按照这个公式我們可以得到譜綫系中所有譜綫的頻率, 从第一条开始到最后确定的极限 ν_{∞} 为止, ν_{∞} 是譜綫系在高频率方面的极限。氢原子光谱的其他譜綫系的譜綫頻率, 可用下面的类似公式

$$\nu = Rc \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n > k \quad (2.02)$$

确定。可以用来确定黎德堡常数的大量符号, 証实了这些綫系的公式的精确性。

这里应着重指出, 频率可用称做项的两项之差来表示。組成某一定譜綫系的各項, 可以給新綫系以开头(瑞茲的并合原則)。

因此, 一对对項的組合相对应着各光谱綫, 故而, 項的数目少于频率的数目, 例如, N 項能組成 $\frac{N(N-1)}{2}$ 对組合, 即 $\frac{N(N-1)}{2}$ 个不同的频率。

我們回头来研究卢瑟福的原子模型。根据經典力学的定律来研究电子在核的庫倫場中的行为时, 我們首先发现这个問題与行星在太阳的引力場中的运动有相同之处。在两种情况下都有吸引力, 它与相吸引物体之間的距离平方成反比。在这种情况下, 封閉的运动軌道将是橢圓形的, 或者, 在特殊情况下是圓形的。原子問題的特点在于, 电子正如任意的所具有加速运动的带电粒子一样, 它根据經典电动力学的定律, 是应当辐射电磁波。电荷以一定的频率做周期运动时, 它所辐射的波应当是单色的, 并且波动频率应当等于机械运动的频率。处于引力作用下的电子具有加速度, 因而应当辐射。辐射必定使电子能量不断减少, 因此, 实际上橢圓軌

道是維持不住的,而是變成螺旋綫,最終電子落在核上。那種沿螺旋綫的運動在 10^{-8} 秒左右的時間內轉動頻率應當不斷地發生改變。

因而,按照經典定律,盧瑟福的原子必定是不穩定的,並且在其本身存在的短短的時間當中,應當輻射出連續光譜。

所有這些都和被觀察到的原子的綫狀光譜及下述事實相矛盾,即原子乃是穩定的結構,它可以在任意長的時間內存在。當然在這樣情形下,更談不上解釋光譜的規律性了。

§ 3. 波爾的原子論

盧瑟福所假設的原子模型是建立在可靠的實驗材料的基礎之上的,而且是僅僅根據這些材料而得出的。從另一方面來看,在採用這個模型時,經典物理學將導致和實驗相矛盾的結果。要解決這些矛盾就必須改變原子經典理論的定律。原子的量子論暫時折衷的解決了這個困難,這個理論的基礎是由波爾在 1912 年所建立的。

由光量子論及關於原子性質的實驗材料出發,波爾建立了原子理論的兩個基本原理:穩定狀態的存在及輻射頻率的條件。其中第一個原理是,原子處於一定穩定狀態時,它不發生輻射,並用能量值 E 來表征每一穩定狀態。輻射頻率的條件是在於,光的吸收或發射是以原子從一個穩定狀態躍遷到另一穩定狀態而吸收或放出來的量子來進行的。按照能量守恆定律,吸收光譜或發射光譜的頻率由下列方程式來決定

$$E_n - E_k = h\omega_{nk}, \quad (3.01)$$

式中 E_n 和 E_k ——穩定狀態的能量,它們相互轉變時伴隨有量子 $h\omega_{nk}$ 的吸收或發射。

弗朗克與赫茲的實驗直接証實了不連續穩定狀態的存在。在

这些实验中，测量了由灼热綫发射出来并经过含有某元素气状态原子的容器中的一定电位差的电子所形成的电流强度。第一批实验是用水銀蒸气来进行的。电流强度 I 和电位差 V 的关系由图 3 中的曲线表示。

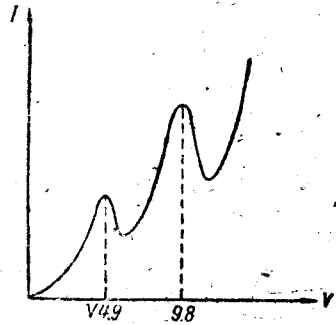


图 3. 弗朗克和赫兹使电子通过水銀蒸气的实验結果

通过加速电位差 V 的电子具有 eV 的能量，并以动能 $\frac{mv^2}{2}$ 的形

式来現出来。因此根据方程式

$$\frac{mv^2}{2} = eV \quad (3.02)$$

可用电子伏特来表示电子的动能(有时也用来表示速度)，把这个理解为那样大的电位差，当电子通过这个电位差后获得一定的动能值(与相应的速度数值)。在原子物理学中常常采用电子伏特做为能量的单位。当通过盛有气体的器皿时，电子和气体的原子相碰撞。在通常的弹性碰撞情况下，由于相碰撞的粒子的质量相差很大，因而电子只改变方向而不损失能量。另一种碰撞是，碰撞結果电子将本身的能量傳給原子，使原子过渡到激发状态。当电子所具有的速度小于相应 4.9 电子伏特的数量时，它和水銀原子的碰撞实际上并不损失能量，并且在小于 4.9 电子伏特的范围内，电位差的增加引起了电流强度的增强。当能量到 4.9 电子伏特时，碰撞是非弹性的形式，电子减速，并且电流强度迅速的下降。在 $V=9.8$ 伏特时，电流强度第二次下降，此时，一个电子在本身的行徑中可以经历两次非弹性碰撞。第一次降落发生于 $V=4.9$ 伏特，这一情况就說明了，水銀的原稳定状态的能量与第一次激发稳定

状态的能差等于 4.9 电子伏特。电位差 4.9 伏特确定了一般所說的水銀的激发电位。当精确地进行实验时发现了其他激发稳定状态。在 $V=10.4$ 伏特时发生伴有水銀原子离子化作用的非彈性碰撞。这就是說,为了电离水銀的原子,即为了从原子中夺掉一个电子,需要 10.4 电子伏特的能量。这个数量叫做水銀的电离电位。原子吸收能量的不連續性証明了不連續的稳定状态的存在。

在建立原子理論的基本原理时,波尔抛开了經典电动力学,但是他对自己的假設却没有給出理論上的論証。在現代的量子理論中对此論証才得証实。

在原子模型的发展当中,假設稳定状态存在的形式是电子沿着圓周軌道运动,波尔用数学的补充条件的形式来描述稳定状态存在的选择条件,此补充条件被附加在运动的动力学的特性上

$$m_0 v r = n \hbar. \quad (3.03)$$

这里 m_0 ——电子的质量, v ——电子的运动速度, r ——軌道的半徑,而 n ——量子数,它只能取正整数 1、2、3、等等。对于具有 eZ 核电荷的单电子原子应用此量子条件,并且进一步利用經典力学定律,可以通过量子数 n 及常数 $\hbar$, e , m_0 和 Z 来表示运动軌道的半徑及速度。

实际上給(3.03)增加一个表示离心力等于核对于电子的庫倫吸引力的方程式

$$\frac{m_0 v^2}{r} = \frac{e^2 Z}{r^2}, \quad (3.04)$$

我們就可以相对的解出 v 及 r 。給它乘以 r^2 , 成为 $m_0 v^2 r = e^2 Z$ 的形式。然后分別地用(3.03)的左方与右方去除它的左方与右方,得到

$$v_n = \frac{e^2 Z}{n \hbar}. \quad (3.05)$$