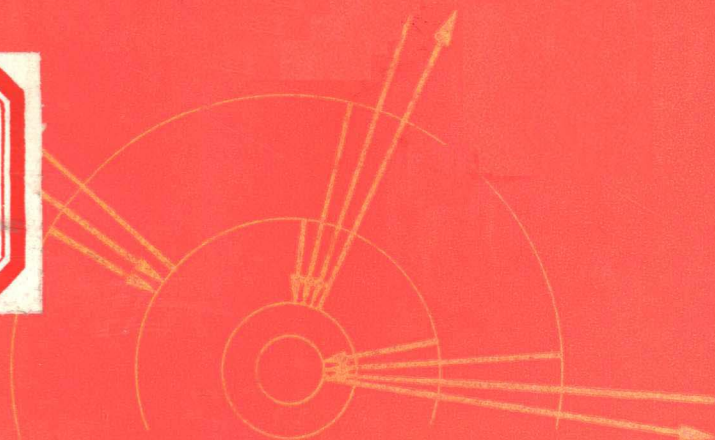


〔英〕 W. G. 理查兹 著
P. R. 斯科特

原子结构 和原子光谱

薛洪福 译



高等教育出版社

原子结构和原子光谱

W. G. 理查兹 著
〔英〕 P. R. 斯科特
薛 洪 福 译

内 容 提 要

本书系根据 John Wiley & Sons Inc. 1976 年第一版《原子结构和原子光谱》(Structure & Spectra of Atoms) 译出。

著者在牛津大学讲授“原子结构和原子光谱”课程多年后写成此书。书中着重从定性图象论证问题，而回避了数学细节。这是一本比较浅的入门书，便于自学。

译本可供工科大学和理科化学系师生参考。

责任编辑：汤发宇。

本书原由人民教育出版社出版。1983 年 3 月 9 日，上级同意恢复“高等教育出版社”；本书今后改用高等教育出版社名义继续印行。

原子结构和原子光谱

[英] W. G. 理查兹 著
P. R. 斯科特

薛 洪 福 译

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
河北香河 印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 3.25 字数 75,000

1981 年 8 月第 1 版 1983 年 8 月第 2 次印刷

印数 9,501—12,050

书号 13010·0647 定价 0.43 元

序

在我们为牛津大学化学系学生讲授有关简单原子系统的结构和光谱课程的几年中，一直期待有一本比现行课本浅易的入门书，但未能得到，因此，我们不得不自己来编写。

这个课题很重要，以致必须在学化学一开始就认真地学习。在英国的学制里，这意味着一进大学马上就学，大概放在最初几周。在有较普及的高中和大学教育的国家里，可稍晚些，安排在专业课开始时进行。对于这两类学生，在他们深入钻研这一课题的数学基础或更深奥的实例之前，尽早地有一个定性的了解是很重要的。

本书中，我们的方法是，在可能的地方，始终采用定性的图象论证，而回避数学细节，数学细节在许多优秀的高深著作中可以找到。为清楚起见，我们有时甚至牺牲了论述的严密性，以期使那些缺少数学知识的读者，对本课题仍能有所理解。

尽管这是一本较浅的入门书，但为了强调原子光谱与化学的关系，对于一些本来属于光谱学各分支的论题，我们引入一些参考文献。

.....

目 录

第一章 量子化能级·····	1
第二章 波动力学·····	14
第三章 氢原子和周期表·····	25
第四章 原子能级和原子光谱·····	39
第五章 磁场效应和电场效应·····	57
第六章 超精细结构·····	66
第七章 实验方面·····	74
第八章 原子光谱学的应用·····	85
参考文献·····	92
基本常数表·····	93
习题·····	93
索引·····	96

第一章 量子化能级

在最近整整一百年中,有关光与物质相互作用的研究,在形成原子和分子结构的概念中起了决定作用。这些研究涉及的范围,从高能 γ 射线到低能无线电波的应用,从最简单的原子到巨型大分子。本书仅论及有关红外线、可见光及紫外线与原子的相互作用,这些相互作用引起外层价电子之间的重新排列,并产生线状谱,对这些光谱线的解释将提供有关电子在原子中的运动情况,并有助于我们理解原子为什么以及如何聚集而形成分子,同时也有助于解释周期表的结构,我们将看到光谱的精细结构如何揭示出电子和原子核的自旋,以及如何利用这些自旋来获得重要的化学知识。对电场效应和磁场效应的研究,将提供一些模型,用来描写分子结构,特别是过渡金属络合物的结构。

本书中遇到的很多概念,现在对我们来说是非常熟悉的,以致难以正确估价这些概念在当时所具有的革命意义;然而,普朗克(Planck)、玻尔(Bohr)和德布罗意(de Broglie)在本世纪初的工作,导致对物理学的全面重新评价,这又使化学从工艺变为一门建立在牢固理论基础上的学科。

1.1 吸收光谱

众所周知,如果白光通过一衍射光栅或棱镜,则被分成它所包含的各种单色光,其中每种颜色各相应于不同的波长。若用这种方法分解从热丝灯发出的光,就会发现,所有各波长的光在很宽的光谱范围内显现出来。这种光谱称为连续谱。但是,如果让灯光先通过原子蒸气,然后再用衍射光栅分光,出射的光就不再是连续的了。图 1.1 表示观察此效应的简单装置。波长不同的光聚焦在

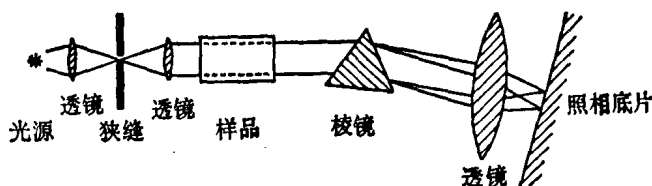


图 1.1 用于观察原子吸收光谱的装置

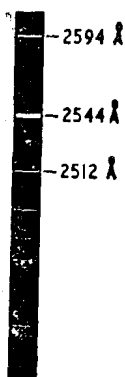


图 1.2 低分辨率的钠吸收谱

照相底片的不同区域,在不加原子样品时,入射光使整个底片变黑。但当一种原子蒸气充入样品盒时,就会发现,某些波长的光被原子蒸气吸收,使底片出现明区和暗区。

图 1.2 表示用钠蒸气获得的典型照相底片,其中每条线相应于一特殊波长,并且意味着那种波长正是钠蒸气吸收的。所得的这种图样称为吸收谱,它反映出样品盒中原子蒸气的特性。如果使用不同的蒸气,就将得到不同的光谱,但它仍然由一系列谱线组成,因此就与包含若干谱带的分子吸收光谱区别开来。

1.2 发射光谱

当一种原子蒸气受到高电压作用时,会产生标识辉光。该效应是人们多年来早已知道的。钠路灯发出的橙黄色光就是我们熟悉的这一效应。这种路灯发出的光能用衍射光栅来分析;虽然在此情况下,谱线在底片上呈现暗线,而背景是亮的,但人们还是发现了一系列谱线的产生。

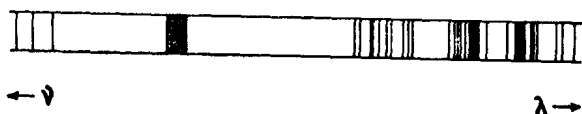


图 1.3 水银的发射光谱

图 1.3 表示用水银灯获得的典型照相底片,其谱线图称为发射光谱,它再次体现出所用原子蒸气的特性。发射光谱的另一特点是它们常常包含连续发射区,其发射强度随波长平滑地改变。

原子的发射光谱与吸收光谱有着重要的相似性。发射光谱包含的谱线一般比相应的吸收光谱包含的谱线多得多,但是两者的很多谱线有相同的波长,而且原则上吸收光谱的所有谱线,在发射光谱中也会出现,尽管强度可能较低。

至此,我们已经看到,当激发时,每种元素都产生标识线状谱。我们可以利用这个特点分析检验一种元素的存在,而且这种检验是重要的,因为它能检验出极小量的元素,适于做痕量杂质的分析。用光谱来研究电子结构之前,我们必须知道光谱是如何发生的。为此需要更细致地了解光本身的性质。光的波动概念是熟悉的,我们知道光能被衍射,并产生干涉条纹。同样,我们知道,不同的颜色相应于不同的波长,因而相应于不同的频率。波长和频率的关系如下:

$$\text{波长} \times \text{频率} = \text{速度}$$

$$\lambda \cdot \nu = c$$

波长和频率显然是光的波动特性。但是现在我们必须注意,在上世纪末与本世纪初,出现了一些使理论工作者迷惑不解的实验,它们似乎很难和光的波动说统一起来。

1.3 光电效应

图 1.4 表示观察光电效应的一种简单装置,金属样品 M 和极板 P ,装在真空容器里;极板 P 相对于金属样品 M 保持一微小的正电位。金属未被加热时,一般说来,从 M 到 P 没有电子通过;但是如果紫外光聚焦在金属 M 上,就会发现有电子从 M 到 P ,可由安培表 A 测得。这个实验的重要之点是,只有当紫外光的频率超过某一阈值时,电子才能发射,该阈值是这种金属的特有属性。如果光

的频率下降到阈值之下,无论入射光的强度多大,电流都降到零。

假如我们把光看成是一种波动,光电效应是很难解释的。但是回到牛顿的光的微粒说,就提供一种简单的解释。把光看成由粒子流组成的,这种粒子称为光子。每个光子的能量为 E ,它和辐射频率 ν 的关系由下式给出:

$$E = h\nu \quad (1.1)$$

其中 h 是一个常数,叫做普朗克常数。从金属表面移出一个电子所需要的能量称为功函数,不同的金属有不同的功函数值。爱因斯坦(Einstein)认为,只有当光子的能量 $h\nu$ 超过金属的功函数时,才能发射电子。这表示一个能量量子必定转移给一个电子,而且光的能量是定域的,不会越过波阵面而扩展出去。十分清楚,如果光的频率太低,那末光子的能量小于金属的功函数,电子不能获得足以逃逸出金属表面的能量。问题的要点是每个电子各受到一个入射光子的作用而发射,在通常情况下,一个电子不可能吸收两个低于临界频率的光子。

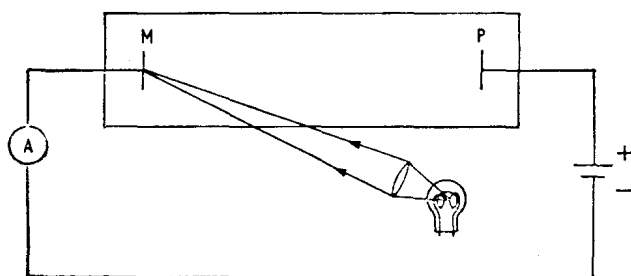


图 1.4 观察光电效应的实验装置

1.4 波长、频率和能量

普朗克的基本方程

$$E = h\nu$$

的导出,是研究黑体辐射的结果。对这方程的含义要有一个定性

的理解,这是很重要的,从本质上看,光子的能量与其频率成正比,与其波长成反比。因此蓝光的能量比红光高,紫外光的能量比可见光大。所以紫外光可以晒黑皮肤,使染料褪色,乃至在X射线和 γ 射线的形式下,波长越短,破坏力越大。红外光的能量比可见光小,因而它只能以热的形式被检测到。

一般热体发出的光的波长是这样分布的:物体越热,能量越高,发出的辐射总量越大。因此,一个电炉主要辐射出热量和一些红光,而一条热得多的灯丝发出的白光却包括全部可见光谱。

波长	100 Å	1 μ	100 μ	1 cm	100 cm	1 m
波数	10^8	10^4	100	1	10 ⁻¹	cm^{-1}
频率	3×10^{16}	3×10^{14}	3×10^{12}	3×10^9	3×10^8	Hz
能量	12.6×10^8	12.6×10^4	1260	12.6	12.6×10^{-2}	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
X射线 紫外光 和 可见光 红外光 微波 射频						

图 1.5 电磁波谱

图 1.5 表示电磁波谱。本书很多内容涉及能级图。在能级图中,以竖直标度表示能量,能级之间的间隔越宽,相应的能量差越大,频率越高,波长越短。

1.5 波粒二象性

康普顿所完成的实验,为爱因斯坦对光电效应的解释提供了进一步的证据。康普顿研究了光子是否具有线动量的问题。他使X射线束被电子散射,证明了在这个过程中,如同粒子间的碰撞那样,能量守恒定律和动量守恒定律保持成立。并且,他也能证明:在散射实验中,动量是以分立的数量转移的,而不是连续地转移的。

这些实验和其他若干实验有这样一种困境,即把辐射当作波

动, 只能解释其中一些实验, 而另一些实验要把辐射当作粒子流, 才能得到解释。当实验表明, 向来被看做粒子的电子能被规则晶体的原子层所衍射时, 困境初步得以摆脱。目前认为, 电磁波和电子的行为, 有时用波动模型来描述为最好, 而在另外一些情况下, 则用粒子模型来描述为最好。

现在我们回到原子的光辐射和光吸收问题。这里把光看做光子流。一个原子只能吸收某些特定波长的光, 这些波长中的每一个都与一特定的光子能量相对应。所以很明显, 一个原子只能具有一些分立的可能状态, 其中每个状态都有完全确定的能量。一般情况下, 原子处于最低能态, 并且它能吸收一个光子而“跳跃”到另一状态。注意, 正如在光电效应中一样, 一个原子通常不可能吸收两个具有所需能量一半的光子。所以, 吸收光谱包含着从最低能态(基态)到其余各种允许的“激发”态的跳跃, 或跃迁。

在发射实验中, 用放电或其他方式激发原子, 从而使原子开始处于各种激发态。在放电过程中, 原子与外加电场中加速的带电粒子碰撞而被激发。它们也因发射光子而失掉能量, 其终态可以是

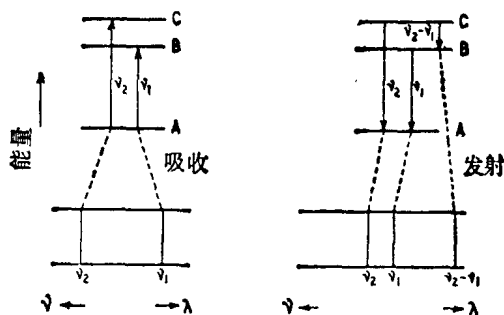


图 1.6 吸收和发射过程

基态。在这种情况下, 该光子的能量等于受激发态与基态间的能量差。因而发射光谱的这条谱线和吸收光谱中的一条谱线相对应。此外, 终态可以不是基态而是某个受激发态。在这种情况下, 光子的

能量在吸收光谱中没有一条相应的谱线。图 1.6 表示简单情况下的允许状态及发射光谱和吸收光谱。

光谱分析实验使我们能对各种不同的原子画出如图 1.6 所示的能级图。然而，一般不能找到各允许能级间的任何简单关系。氢原子则是例外。本章和下章，将详细考察氢原子光谱，这将为我们研究较复杂原子的光谱提供足够的新资料。

1.6 玻尔和氢原子

当放电在氢气样品中进行时，可以发现，通过放电所发射的光，由一系列波长不连续的光组成，这就形成氢原子的发射光谱。这种光谱由几个谱线系组成。一个谱线系在可见光区域，按发现者的名字，称为巴尔末 (Balmer) 系，其他谱线系位于紫外区 [赖曼 (Laman) 系] 和红外区 [帕邢 (Paschen)、布喇开 (Bracket) 和普芳德 (Pfand) 系]。很早以前，对于线系的形成就有一些解释。巴尔末证明，在他所发现的谱线系中，谱线频率满足以下普遍公式

$$E = h\nu = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.2)$$

其中 ν 是频率， R 是常数， n 是从 3 到无穷大之间任意取的整数。此外也已经证明，赖曼系的谱线频率满足以下公式

$$E = h\nu = R \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.3)$$

其中 R 的数值与方程 (1.2) 中的 R 相同， n 可以选取从 2 到无穷大之间的任意整数。对红外区谱线进一步的研究表明，氢原子发射光谱的所有谱线均满足以下普遍公式

$$E = h\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.4)$$

其中 R 称为里德伯 (Rydberg) 常数。 n_1 、 n_2 都是整数。对于一个指定的谱线系， n_1 是常数。这样，在赖曼系中， $n_1 = 1$ 。在帕邢系

中, $n_1=3$. 图 1.7 为氢原子发射光谱的示意图. 在一个给定的谱线系中, 随着 n_2 的增加, 相邻谱线的间距减小, 而且谱线收敛到一个极限频率, 其值为

$$E_{\text{极限}} = h\nu_{\text{极限}} = R/n_1^2$$

此频率称为线系的极限, 从原理上看, 在线系的极限附近, 有无穷多条谱线.

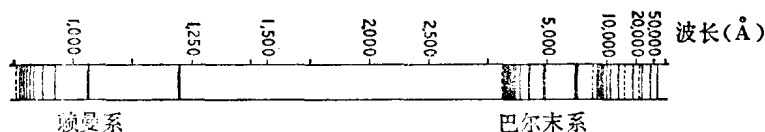


图 1.7 氢原子的发射光谱

在上节中, 我们得出结论, 原子光谱中每条谱线相应于两个容许能级间的跃迁. 由方程 (1.4) 可以导出, 氢原子的每个容许能级, 可由整数 n 描述, 而且该能级的能量为

$$E = -\frac{R}{n^2}$$

所以, 如果一个原子经历从状态 n_1 到状态 n_2 的跃迁, 发射的能量等于这两个状态间的能量差

$$E = -\frac{R}{n_2^2} + \frac{R}{n_1^2}$$

而发射光子的能量与波长的关系由下式给出

$$E = h\nu \quad (\text{方程 1.1})$$

$$\therefore h\nu = -\frac{R}{n_2^2} + \frac{R}{n_1^2}$$

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

此式就是方程 (1.4) 概括的实验观察结果.

玻尔在下述三个初始假设的基础上, 建立了解释方程 (1.4) 的简单模型.

(1) 氢原子的电子围绕着带正电的原子核在圆形轨道上运动。

(2) 只允许某些确定的分立轨道，当电子在这些轨道上运动时，不产生辐射。

(3) 一个电子从一个允许轨道跳到另一个允许轨道上时，发射或吸收一个光子。

第一次提出这些假设时，似乎多少是任意的，特别是第二条假设与经典理论对立，轨道电子不断地朝向原子核作加速运动，按经典电动力学，电子应该辐射并损失能量。玻尔的巨大成就就在于他建立了氢原子的定量模型，而且与实验符合得很好。图 1.8 表示氢原子中一个电子的圆形轨道。如果电子质量为 m ，速度为 v ，则根据经典力学，维持电子在圆形轨道上运动所需的力为

$$\frac{mv^2}{r}$$

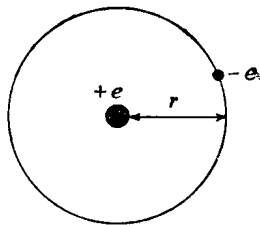
此力是由带负电的电子与带正电的质子的静电吸引产生的，因而

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (1.5)$$

玻尔提出的具有革命性的假设是，电子的角动量 (mvr) 只能具有某些值，而且这些值是以 $h/2\pi$ 为单位而量子化的，其中 h 仍为普朗克常数。这样

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad \text{其中 } n=1, 2, 3, \dots$$

(1.6) 图 1.8 玻尔的氢原子模型



把方程(1.5)和方程(1.6)联立，得出轨道半径 r 的值，由已知的基本常数表示为

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2} \quad (1.7)$$

上式给出基态 ($n=1$) 的 r 值为 $0.52917 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)，这是一

个很大的成就。氢气粘滞性的测量提供的 H_2 分子直径约为 $1 \text{ \AA}$ 。
 r 的这个值称为玻尔半径 a_0 。

然而，氢原子光谱谱线频率的表达式还有更为惊人的成就。
 氢原子的能量为

$$E = \text{动能} + \text{势能}$$

$$\text{动能} = \frac{1}{2}mv^2$$

$$\text{势能} = \text{把电子从 } r \text{ 处移到无穷远处所需的功}$$

$$= \int_r^{\infty} (-e^2/4\pi\epsilon_0 r^2) dr = [e^2/4\pi\epsilon_0 r]_r^{\infty}$$

$$= -e^2/4\pi\epsilon_0 r$$

$$\therefore E = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.8)$$

联立方程(1.5)和方程(1.8),解得

$$E = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$= -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

$$= -\left(\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}\right) \frac{1}{n^2}$$

$$= -(\text{常数}) \times \frac{1}{n^2}$$

这样,从状态 n_1 跃迁到状态 n_2 ,放出的能量为

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = (\text{常数}) \times \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \quad (1.9)$$

方程(1.9)中的常数值,可从已知数 m 、 e 和 h 的值算出。而且发现它几乎精确地等于实验确定的里德伯常数。这是一个值得注意的结果。

1.7 玻尔理论的推广

与其说月球绕地球转动，还不如说月球和地球均绕着它们的公共质心转动，与此相同，电子也是绕着它和质子的公共质心转动。在我们的计算中，用系统的约化质量 μ 来代替电子质量就能计入这种因素。 μ 由下式给出：

$$\mu = \frac{Mm}{M+m}$$

由于质子质量(M)大约为电子的 1800 倍，上述修正值相当小，但是尽管如此，仍使里德伯常数的计算值与实验值的相对误差小于 $\frac{1}{100}$ 。而且，这种修正可说明氢与其重同位素氘的光谱间的微小差别。

玻尔理论也能推广到其他的单电子系统，例如 He^+ , Li^{2+} 。此时核和电子之间的静电引力是 $\frac{Ze^2}{r^2}$ ，其中 Ze 为相应的核电荷，而状态的能量可以表示为

$$E = -\left(\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\right) \frac{Z^2}{n^2}$$

(见习题 1.4)。

如同计算光谱线的频率一样，单电子原子的电离电位也能计算。电离电位是把一个电子从原子内移到无穷远处所需要的能量，也就是相当于把电子激发到量子数为 ∞ 的轨道所需的能量。

$$\begin{aligned} \therefore \text{电离电位} &= R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_\infty^2} \right) \\ &= R/n_1^2 \end{aligned}$$

在光谱中，这样的电离将导致对电离限以上的频率有能量的连续性吸收。这种情况如图 1.9 所示。

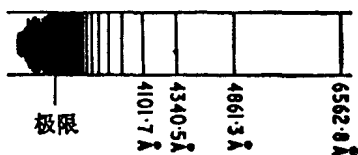


图 1.9 氢光谱的电离极限

1.8 玻尔理论的缺陷

在玻尔的简单理论中，我们已经看到有唯一的量子数 n 。由

此,量子化的角动量

$$mvr = nh/2\pi$$

及量子化的能量

$$E = -R/n^2$$

对于单电子系统,这个理论是相当成功的。但是对于更复杂的系

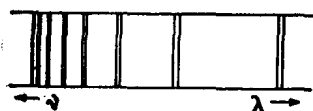


图 1.10 显示出双线的部分钠光谱(未加标度)

统,特别是对于碱金属光谱,它就完全失败了。图 1.10 表示 Na 的吸收光谱,它显示与氢原子光谱具有某些类似性,但出现了很多和氢原子光谱不同的双线,而且,对于这些

谱线,不存在象玻尔公式那样的简单关系。玻尔理论不但不能定量地解释钠光谱的特征,而且也不能定性解释钠光谱的许多特征。

索末菲(Sommerfeld)用两个量子数推广了玻尔理论。能量量子化仍然用 n 表示,而角动量的量子化用新的量子数 k 表示。

$$mvr = k\hbar/2\pi$$

k 取整数值,但是不允许超过 n 。索末菲理论包含了玻尔理论,它假定原子中的电子具有椭圆轨道而不是圆形轨道,从而成功地解释了钠光谱中的双线。索末菲理论很好地说明了碱金属原子的光谱,虽然已经证明这理论几乎不可能推广到其他原子,而且给出了一些错误的解答。因为这个理论很快地与所谓“旧量子论”一道被抛弃,所以毋需对它做进一步的考虑。

对索末菲理论中的假设作一些修补,似乎能够改善这个理论,但是由于非常根本的和哲学上的理由,致使人们抛弃了该理论。

玻尔理论的整体体系太随意,而它的结果却又太肯定。问题是从海森伯(Heisenberg)的工作引起的,他提出了著名的测不准原理。他详尽地研究了一种假设的用于观察诸如电子运动等微观现象的光显微镜的一些作用,证明了原则上不可能同时完全准确