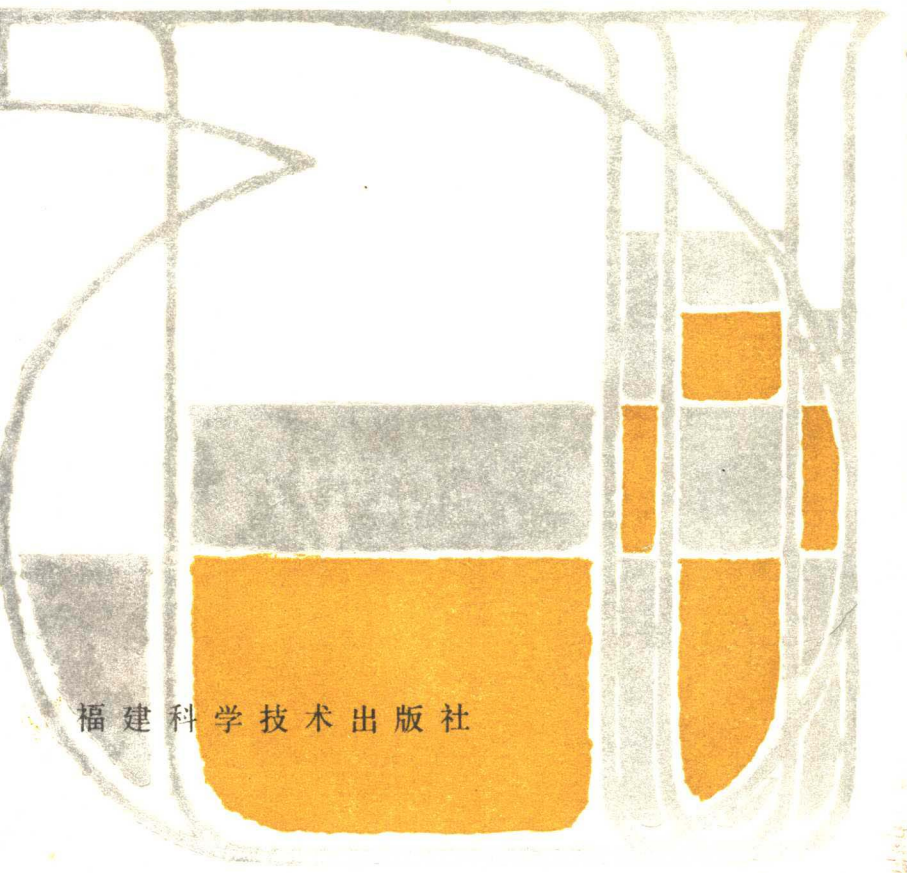
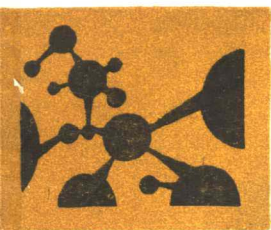


大学化学疑难辅导丛书

原子结构



福建科学技术出版社

序

化学的特点是什么？它的内容广泛、现象纷纭，犹如万花筒难穷其变。初学的人，起初会觉得新奇，随后又因为记忆负担重而困于繁杂难明义理。问题在于不善联系现象而把握规律，并进一步开动脑筋使感性知识上升为理性知识。学习化学，在增进知识的同时，首先要弄清概念。概念清楚了，才能把思维推入更深的层次，找出化学知识的内在联系。通过类比、分析、归纳等方法，把有关现象的来龙去脉，理顺关联，并以此贯通知识。知识贯通了，驾驭知识的能力就相应提高，智力亦随之增强了，就是说，“从必然王国逐渐进入自由王国”。的确，化学中也有许多疑难之处，疑难的产生，或者因为规律复杂，迄今尚无全面详尽的研究结果；或者由于理论艰深，正确的抽象概念不容易建立。一方面，这需要等待科学的深入发展，以求真相大白，例如，关于非经典“阳碳离子”概念的学术争论，竟持续了20年之久，最近才有人出来说：“问题大致清楚，可以结案了”；另一方面，对于正在学习的人来说，那就要求广开思路，努力实践，从而达到融会贯通的目的。初学者在学会正确的逻辑思维的同时，往往希望得到某些启发性指点，避免走弯

路，争取高效率。现在，福建科技出版社组织编纂《大学化学疑难辅导丛书》，旨在帮助自学，解说化学教学中的一些较不容易理解的疑难问题。在写法上，不是教科书的简单重复，但却起了引导入门的积极作用，可称是一套很有参考价值的课外辅助读物。参加撰稿的是执教多年的任课教师。以他们积累多年的教学经验，来编写这套课外参考书，相信必将受到广大读者的欢迎。

蔡 启 瑞

1984年9月于厦门大学

前 言

物质的微观结构（最重要的是化学键问题）是化学科学的最主要内容之一，它研究电子、原子、分子等微观物体的运动，也是阐明一切宏观化学现象的最基本资料。结构化学（或物质结构）是理科化学系的一门基础理论课。其中原子结构尽管篇幅不多，但却是学习分子结构、化学键理论乃至量子化学的基础，因此应引起化学系学生的足够重视。

原子结构中不少重要概念，初学者常常把握不住，理解不深透，容易产生模糊认识，从而影响学习效果。编者根据多年的教学经验，针对原子结构中的常见疑难问题，择其要者，撰写了本书，希冀能帮助读者较全面较准确地理解概念和规律。本书在内容的安排上与一般的教科书不同，所选各题既有连贯性，又有一定的相对独立性，读者可根据自己的需要，选读其中某一专题而不受上下前后的制约。

本书力求做到深入浅出地讲透彻物理意义，可作为学习原子结构的辅导性用书，供化学系学生选用，也可作为业余自学者的参考用书。使用本书时，最好能与教科书或专著配合使用，则收益更大。

限于编者水平，书中或有疏漏舛误，希望读者批评指正。

编 者

1988年8月厦门大学

目 录

一、波粒二象性的双重性格·····	(1)
二、量子力学如何描述微观体系的运动规律·····	(9)
三、微观世界里的“轨道”·····	(14)
四、原子中的电子是怎样在“轨道”上运行的·····	(29)
五、角动量扮演的角色·····	(42)
六、多电子原子的能态·····	(51)
七、原子基态光谱项的快速求法·····	(60)
八、力学量只能是平均值·····	(65)

一、微观现象的波粒二象性

(一) 微观粒子的双重性格

作为经典物理学组成部分的经典力学，是总结宏观物体作机械运动 ($v \ll c$) 的规律的科学，它反映了宏观物体运动的一般特点：

(1) 物理量变化的连续性，如能量、动量、角动量、空间，等等。

(2) 在任何时刻，运动着的物体的速度和位置原则上可以同时准确确定。

(3) 质点运动和波动是物质运动的两种极限形式；质点运动遵循牛顿力学，波动遵循叠加规律。

而微观领域里的现象具有根本区别于宏观现象的特殊性，微观现象与宏观现象间的本质区别主要表现在微观粒子具有波动性和粒子性的双重性格，即“二象性”，以及微观现象物理性质的不连续性。

科学史实常常是饶有兴味和富有启示性的。众所周知，探讨光的本性的第一个实验是惠更斯于1666年做的，牛顿据此实验断言光是由高速运动的细小粒子组成。1678年，惠更斯提出了与牛顿相对立的看法，认为光是细小的波组成的。随之发生了一场持续了大约一个世纪的“粒子说”和“波动说”的论争，最终统一在“二象性”基础上。

我们知道，有一种叫做 X-射线连续谱，它是当高速电子

打在对阴极上时受到很大的减速而辐射产生的。它的强度只决定于加速电位差，而与对阴极材料无关；连续谱中最可注意的一点是，存在一个“短波极限” λ_{min} ，对此经典理论是无法解释的。然而若承认了光子的存在，则 λ_{min} 的存在就可以很容易得到解释。

设加速电位差为 U ，则到达对阴极的电子其动能为 eU ，当电子因受阻而停止在对阴极上时，一部分动能用以激发它的原子或使其温度升高，而其余部分作为一个光子被辐射出去。电子至多辐射全部动能，故能量最大的光子其频率为

$$\nu_{max} = \frac{2\pi c}{\lambda_{min}} = \frac{eU}{h} \quad (1-1)$$

即最短波长 λ_{min} 应为：

$$\lambda_{min} = \frac{2\pi hc}{e} \cdot \frac{1}{U} \quad (1-2)$$

这样，一向被认为是一种波的光，也具有粒子的特性，这就是光的波粒二象性。

顺便指出，(1-2)式告诉我们，可以利用 λ_{min} 来测量 Planck 常数 h ，这是测量这个常数最精密的方法。

1927年，实验证实电子跟光极其相似，具有波动和粒子的双重性格，并且其波长和频率也服从爱因斯坦关系式，即，

$$E = h\nu, \quad \lambda = \frac{h}{p} \quad (1-3)$$

波粒二象性不仅为电子所具有，象原子、分子、中子、质子等的波动性在1931~1946年间也先后被实验所证实。由此可见，波粒二象性是存在于一切微观现象的普遍规律。

微观现象还有另一特性——物理性质的不连续性。原子是由微观粒子组成的典型例子。研究原子的光学光谱是了解

原子的一个主要方法，因为它与原子的性质有着直接的关系。原子光谱谱线的频率分布规律，说明原子只能处于一系列间断的（分立的）状态中，原子能量的这些不连续值称之为能级。

十分明显，原子的卢瑟福模型与经典电磁理论是相矛盾的。根据经典电磁理论，绕核作加速运动的电子要不断辐射而损失能量，因而使它的轨道不断缩小以至最后跌落到原子核上去，亦即原子不能稳定存在。然而，若考虑到二象性，则关于原子的稳定性即可获得满意的解释。首先，原子中的电子应该有一系列稳定的轨道，电子是不能连续辐射能量的，它在某一轨道上运行时或者不辐射能量，或者辐射整个的一个光子，如果不辐射，轨道就是稳定的；如果发生辐射，它要从原来的轨道跃迁到另一个较小的稳定的轨道上去。因此，电子只能在若干分立的轨道上运行，它的运动状态不能连续变化；再者，电子在一定的轨道上运动时，虽有加速度但并不发生辐射，只当它跳到另一许可的轨道上运行时才发射或吸收一个光子；再次，电子的波长很短，在通常的情况下波动性并不显著，但在微小的原子中波动性就不能忽视了。根据电子的波动性，可以很容易地找出稳定轨道的条件。

能量的不连续性，原子中电子的不连续性等等，这些特殊性质的根本原因乃在于二象性。

（二）德布洛意波

微观粒子都具有波动性，这种与粒子相联系的波一般称为德布洛意（*de Broglie*）波。就电子而言，其德布洛意波与电子的关系同电磁波与光子的关系一样，但有一点不

同，电子有静止质量而光子无静止质量。其实，我们也可以把电磁波看作是德布洛意波的一种——光子的德布洛意波。

尽人皆知，电磁波的传播过程是通过向量 $\vec{E}$ 和 $\vec{H}$ 在空间中的变化来表达的。同样，我们完全有理由设想用一个量 ψ 来描述德布洛意波，这个 ψ 将是空间和时间的函数，而且是复数。

ψ 的物理意义是什么？历史上曾有过不正确看法。一种是把电子看作本质上就是一个波，即认为粒子本身就是分布在空间某一区域里的波组成的，显然，这种对于德布洛意波的曲解是带有经典性质的。其根据是在某种特殊情况下可以形成一种波形，其运动与按经典力学定律运动着的粒子运动相符合，作为一个例子，波群中心的运动如同粒子的运动。实际上，这两种运动并不完全相同，波群的形状是随时间变化的。假如认为粒子是德布洛意波组成的，而由德布洛意波组成的粒子是不稳定的，即使在真空中运动也会扩散到无限，所以粒子是德布洛意波所组成的看法是错误的。

另一种错误的看法是假定波是粒子所组成的，或更确切地说，德布洛意波是从粒子所组成的介质（媒介）中产生的。我们知道，在进行电子衍射实验时，如电子的速率固定，衍射图样的获得与入射束的强度无关，也就是与单位体积中的粒子密度无关，关键在于到达底片的粒子总数，实验表明一个个的电子多次衍射的结果也完全一样。这清楚地告诉我们，波动性并非许多电子在一起才有的，电子衍射现象并不是由于大量微观粒子同时存在粒子间的相互作用所引起的。

可见， ψ 的意义是：就大量粒子的行为而言，波强度大的地方，粒子出现的数目便大，强度小的地方粒子出现的数

目就小，就一个粒子的行为而言，每次到达什么地方是不能准确预测的，但重复多次实验，在衍射强度大的地方出现的机会大，强度小的地方出现的机会小。更确切地说，微观粒子的运动具有粒子性，而其统计行为具有波动性，这就是德布洛意波的统计解释或玻恩 (M. Born, 1928) 解释。可见，德布洛意波不是真实的波，它不象经典的机械波（介质质点的振动在空间的传播）和电磁波（电磁场的振动在空间的传播）那样具有直接的物理意义，而是波的强度反映微粒出现的几率大小，换句话说仅是一种统计的波或“几率波”。可以这样理解，假如有许多粒子在相同的情况下独立地运动，则空间某点的 $|\psi|^2$ 的数值决定到达该点附近的粒子的密度，而对一个粒子来说空间某点德布洛意波的强度 $|\psi|^2$ 与粒子到达该点附近的几率成正比。

波函数 ψ 的统计解释，可以用数学形式简明地表达出来。已知 ψ 是粒子空间坐标和时间坐标的函数，即 $\psi = \psi(x, y, z, t)$ ，则上面解释可以表达成：

$$dW(x, y, z, t) = |\psi(x, y, z, t)|^2 d\tau \quad (1-4)$$

式中 dW 表示在点 x, y, z 附近小体积 $d\tau$ 内于 t 时刻找到粒子的几率，体积元 $d\tau = dx dy dz$ 。

(1-4)式可改写为：

$$W(x, y, z, t) = \frac{dW}{d\tau} = |\psi(x, y, z, t)|^2 \quad (1-5)$$

叫做几率密度。

按照几率的加和原理，在时间 t ，体积 V 中找到粒子的几率等于

$$\begin{aligned} W(V, t) &= \int_V dW = \int_V W d\tau \\ &= \int_V |\psi(x, y, z, t)|^2 d\tau \end{aligned} \quad (1-6)$$

指出下面几点不是没有益处的：

首先，(1—4)式统一了波动和粒子的二象性。十分明显，微观粒子本身保持它一颗颗的粒子性，然而它们的运动由 ψ 决定， ψ 是按照波动的方式变化传播的，在这里，波动和粒子这两个方面有它们各自的地位而互相补充，这就是玻恩统计解释给我们的图象。

其次， ψ 只决定一个几率分布，粒子的运动只服从一个统计规律。换一句话说，用 ψ 对粒子运动作出的结论都只能通过许多次重复一个粒子的运动来实现，或者通过许多互相独立地在完全相同条件下运动的粒子的总的表现来实现。

第三，德布洛意波具有和经典波完全不同的意义。在经典波中，波的振幅的绝对值确定物理态，而对于几率波，强度决定在某处找到粒子的几率，所以重要的只是在空间内各部分的相对强度，而不是它们的绝对值本身。

最后，如果对全部体积积分，则求得 t 时刻在任何地点找到粒子的几率。因为这是一定可靠的事件，而可靠事件的几率是等于一的，故有

$$\int_{\infty} |\psi(x, y, z, t)|^2 d\tau = 1 \quad (1-7)$$

此式称为归一化条件，满足此式的波函数 ψ 称为归一化的波函数。

(三) “测不准”关系

在经典物理学中运动着的宏观物体的位置和动量是可以同时准确测定的，所以在经典力学中我们关心的是粒子的运动轨道以及粒子按这些轨道的运动。那末，在微观世界中是

否也存在着这种轨道，而量子力学只考虑按照这些轨道运动的统计平均？显然这是不正确的。因为微观世界的力学量与宏观世界中的力学量是不同的。

波函数的统计解释由两个事实决定，一个是微观粒子与经典粒子的区别；另一个是在量子力学中我们用经典量来描述微观粒子的运动，亦即仍然使用经典物理的概念和术语，如位置、动能、动量、能量、角动量，等等。在经典力学中，用这些概念来描述经典质点的运动是准确的，但用来描述微观粒子的运动只能是近似的。关于这一点，只要回想一下在电子衍射实验中，对给定了加速电压和狭缝，电子运动并未唯一地被确定，而是以不同的 $|\psi|^2$ 值抵达底片的各点这一事实，就可以明白了。这就是说宏观环境（条件）并不能经典式地决定每个微观粒子的运动。因此用经典量描述微观粒子是近似的，这种近似性表现在经典量的排斥性上，而这种近似性或排斥性可由“测不准”关系表达出来。

前面讲了，宏观世界的力学量和微观世界的力学量之间有着重大的差别，前者在取值上无限制，变化是连续的；而微观力学量有一特定的取值规则，变化是不连续的。例如氢

原子的轨道角动量只能取 $\sqrt{l(l+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$ ，其中 $l=0, 1,$

$2, \dots$ ，我们称某一力学量所能取的数值为“本征值”。

在微观世界中，两个相同的粒微即使处在同一条件下，处在同一个态，测量它们的力学量未必得到相同的结果。但是这并不是说微观世界现象没有规律，而是这种规律是统计性的规律。但若处在“本征态”，则其力学量是百分之百的等于某一本征值。

事实证明，两个力学量的本征态常常是不相同的，例如

坐标的本征态就一定不是动量的本征态。当微观粒子处于动量本征态时，测得动量的结果是百分百一致的，但测量坐标却得到完全不一致的结果，一切坐标的本征值都会出现；反之当电子处在坐标的本征态时，坐标测得的结果完全一致而动量测得结果就完全不一致了。若电子既不处在坐标的本征态也不处在动量的本征态，这时坐标和动量二者测得的结果都不一致，并且其中之一测得结果的不一致程度愈小，另一量的不一致程度就越大。量子力学证明两者的乘积决不会小于普朗克常数 h 的数量级 ($h/4\pi$)，这就是熟知的测不准关系式：

$$\Delta p \cdot \Delta q \geq h/4\pi \quad (1-8)$$

可见，测不准关系是经典量应用于描述微观粒子的近似性的结果。我们知道，微观粒子与经典质点的根本区别在于微观粒子有波动性，所以用纯经典式的粒子的属性来描述有波动性表现的微观粒子时的不完全适用性，导致了经典量间的不确定关系。事实上，在阴极射线管，电子显微镜或加速器中的电子是有一个比较精确的运动轨道，因而只要用经典力学来描述就够了，但是在原子分子中的电子就没有运动轨道而言，因而必须用量子力学来描述。

最后必须指出：①测不准关系是德布洛意波的一个性质，一个微观体系的统计行为，若能由德布洛意波描述时，即可得测不准关系。②微观粒子具有波动性，所以应用经典力学粒子的概念于微观粒子时，微粒的波动性的存在必然要带来某些限制，测不准关系就是这种限制的反映。从(1-8)式可知，这个位置与动量的不确定关系是相当确定的。

二、量子力学如何描述微观体系的运动规律

当今，量子力学已成为解释一切微观现象的基本理论。可以认为它的建立和发展对物理思想的巨大变革的影响并不亚于相对论的建立所引起的；它丰富了我们的科学知识，扩展了我们对周围世界中物理现象的理解。量子力学也是关于物质结构近代学说的理论基础，量子力学成功地应用于各种原子现象和其他微观现象，在这些应用中量子力学的方法得到很大发展，它的原理也得到许多补充，其中主要的有关于电子自旋和全同粒子系统的理论，相对论量子力学和量子场论，等等。

那末，量子力学是如何用来描述微观体系的运动规律的呢？从根本上讲，量子力学是借助于波函数 ψ 用统计方法研究微观粒子的运动规律的，因而量子力学是一种统计的理论。

早在上世纪初，就有人注意到这样一个事实：决定宏观物体运行轨道的方程式和决定光线传播的方程式在形式上非常相似，但是一百多年来这一点没有受到人们广泛的重视，没有人想到：光在空间传播的方程式和物体运动轨道方程式在形式上的相似，是光和物体在本质上相似的体现，正是这种力学与光学之间的相似性，后来竟成了德布洛意和薛定谔 (Schrödinger) 创立量子力学的出发点。

直至微观世界中微粒普通具有二象性这一事实被发现之

后，奥地利科学家薛定谔才重新注意到上述的相似性，他认为，电子和光子在本质上有着相同的地方，它们的运动规律必然也具有相同的特性，进而他根据光在空间传播的特点，指出，假使电子的运动规模远比它的波长为大，那么它的波动性便不显著了，就可以把它当作沿轨道运行的粒子来研究；相反，若电子的运动规模和它的波长差不多的话，那么它的波动性便很显著了，再不能将它当作沿轨道运行的粒子来研究，而必须将它当作波动的现象来研究。于是他着手寻找决定电子波在空间的传播方程式。他首先断言，电子波在空间的传播的方程式形式上一定和决定光波在空间传播的方程式相似。其次，他进一步假定，电子波的频率、波长和它的能量、动量间的关系，必须服从爱因斯坦关系式即(1—3)式。在这个基础上，把电子波在空间的传播的方程式推测了出来，成了量子力学的主要方程式，这就是世人所熟知的薛定谔方程式。薛定谔方程发现以后经过迅速发展，形成了一套完整的理论，这就是量子力学。从量子力学创立直到现在，只不过五十多年历史，它的建立和发展使人们对宇宙的认识前进了一大步。量子力学已成为研究微观现象的有力工具和重要方法。

应用量子力学来研究微观体系，从原则上讲就是建立与该体系相适应的薛定谔方程式，进而数学上解此方程（精确或近似），求得波函数 ψ 和能量 E ，借助函数 ψ ，还能够进一步得到那些与粒子坐标可能测得的结果有关的知识。

例如，一个自由运动的粒子有确定的动量 P 和能量（动能） E 。所以它的德布洛意波将是一个单色的平面波，用下式表示：

$$\psi = Ae^{i(\frac{x}{\lambda} \cdot vt)} \quad (2-1)$$

注意到德布洛意关系式，(2-1)可改写成：

$$\psi = Ae^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)} \quad (2-2)$$

计算积分 $W = \int \psi^* \psi dx$ ，得到发散的结果。这似乎与归一化条件〔(1-7)式〕相违背，因而用(2-2)式表示的波函数不能采用。其实不然，我们知道一个粒子继续它的自由运动状态是能够到无穷远去的，所以无穷远处找到粒子的几率并不等于零，相反，我们发现，其几率密度〔即(1-5)式〕 $W = |\psi|^2 = |A|^2$ 是一个常数，这表明在任何点找到粒子的几率都是一样的，在这种情况下归一化是不可能的，但是我们可以采用下面的方法来使波函数归一化。

在实际的物理条件下，粒子运动总是在有限空间进行，即被限制在一定的体积内，而在这个体积之外 $\psi = 0$ 。因此，我们可以这样认为一个实际的自由粒子的波函数，在某个大体积 V 以内可以由(2-2)式给出，在大体积 V 之外 $\psi = 0$ 。

假定粒子被限制在立方体内，立方体的边长为 l ，坐标原点放在立方体的一个顶点上，互相垂直的边与坐标轴平行并设想无数体积为 l^3 的立方体整齐地排列起来，在每个立方体内进行着完全相同的过程，这样波函数 ψ 应满足下列条件：

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z) &= \psi(x + l, y, z) \\ &= \psi(x, y + l, z) \\ &= \psi(x, y, z + l) \end{aligned} \quad (2-3)$$

以(2-2)式代入，得到粒子动量的各个分量分别为：

$$P_x = \frac{h}{l} n_x, \quad P_y = \frac{h}{l} n_y, \quad P_z = \frac{h}{l} n_z$$

式中： n_x, n_y, n_z 为任意整数。

而粒子的动能等于

$$E = \frac{P^2}{2m} = \frac{h^2}{2ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

当函数(2-2)被限于体积 $V = l^3$ 内时, 归一化条件为

$$\int_{l^3} \omega d\tau = 1, \text{ 以(2-2)代入得 } |A|^2 = L^{-3}$$

故 $A = L^{-3/2}$, 因此得归一化的波函数为:

$$\psi = L^{-3/2} e^{i/\hbar(Px - Et)} \quad (2-4)$$

这就是大家所熟悉的三维势箱中粒子的运动的情况。

薛定谔方程成为支配整个化学领域的基本法则之一, 是在它诞生三年以后(1929年)由狄拉克(Dirac)所阐明的。这里所指的薛定谔方程包含有时间参数, 而不含有时间参数的定态方程式则是前者的特殊解。由于薛定谔方程过分复杂, 化学中的大部分有意义的方程是无法精确求解的。因此只能用近似方法求解。这里举三个富有启发性的问题作一简要比较, 由此可以进一步明了用量子力学处理原子、分子等微观体系的梗概。这三个问题就是氢原子(包含类氢离子)、氦原子和氢分子。

微观体系的坐标图分别见下图2-1, 图2-2和图2-3。

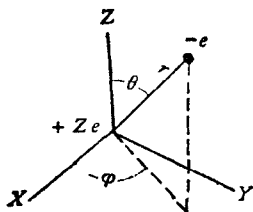


图2-1 氢原子坐标图

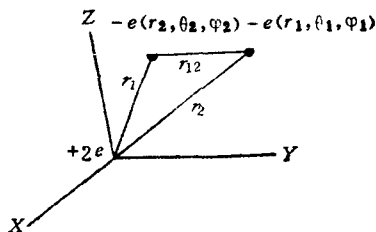


图2-2 氦原子坐标图