

走近化学丛书

神奇的预测

——趣谈量子化学

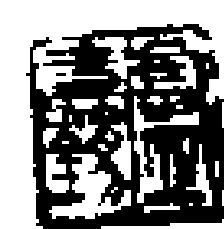
王德民 叶学其 著



湖南教育出版社

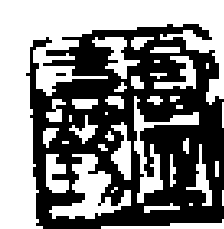
人之進學在於思
思則能知是與非

盧嘉錫敬錄自朱文公語



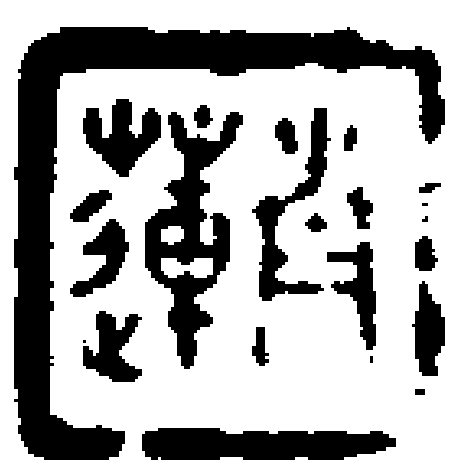
人之進學在於思
思則能知是與非

盧嘉錫敬錄自朱文公語



热爱化学
探索创新

张青莲



主编 宋心琦

编委 (按姓氏笔画)

方 智	邓 勃	王文清
王柯敏	王 夔	白春礼
孙亦樑	阮 林	李小娜
李正名	李崇熙	宋心琦
吴国庆	陈 萍	周同惠
赵匡华	俞汝勤	洪啸吟
唐任寰	曹立礼	戴乐蓉

内 容 简 介

长期以来，化学被认为是一门经验的学科，通过实验能“知其然”，但是“不知其所以然”。19世纪末发现电子后，化学键的电子理论为近代化学奠定了理论基础，特别是20世纪20年代创立的量子力学，使得对分子的性质作出非经验解释成为可能，从而形成了一门新的学科——量子化学。

本书力求用浅显的文字和图像来描述量子力学的最基本的概念及其在化学中的应用。它生动地讲述了牛顿的经典物理如何从实验和理论上一步步过渡到量子力学，量子力学用于解释众多的“不知其所以然”的化学现象，从而大大地推动了化学科学的发展。

读者可以从中获得富有科学魅力的量子化学的基本概念，走近现代化学的前沿。

编者 的话

一

20 世纪即将过去，日益临近的 21 世纪的脚步声已经清晰可辨。世界各国为迎接新世纪而制定的种种规划即将逐一付诸实施，新的全球性科学技术发展高潮和随之而来的激烈竞争已初见端倪，“山雨欲来风满楼”是世纪之交的科技发展与竞争态势的最佳写照。为了帮助青少年朋友在未来的竞争中迎接挑战，把握机会，继《科学家谈物理》、《科学家谈生物》等丛书之后，湖南教育出版社又推出了一套《走



近化学》丛书。这套丛书，对于帮助今天的青少年——21世纪的主人们在接受基础教育的同时，扩展科技视野，了解化学的现状和发展趋势，明确化学家的任务和责任，是大有裨益的。因此，湖南教育出版社的这一远见卓识，理所当然地得到中国化学界的广泛响应和支持。中国化学会的积极参与和丛书编委会的组成，则保证了这套科普读物出版计划的顺利实施。

化学是这样的一门科学：茫茫宇宙中浩瀚的物质世界，在化学家看来，不过是千百万种化合物的存在与组合，而且是由为数不多的几十种常见元素所组成。它们之间的差别，仅在于元素的种类、原子的数目和原子构建成分子（或构建成晶体等）时方式的不同而已。

化学是这样的一门科学：化学反应，其机理几乎是各有千秋，而且对反应条件又极其敏感，以致对于一些化学现象，人们有时不免众说纷纭，莫衷一是。但是化学反应所遵循的最基本的物理定律，却屈指可数，简单明了。



化学是这样的一门科学：它为其他学科和新技术的发展提供了必要的物质条件，但在社会对新技术成就的一片赞扬声中，它却甘于默默无闻。

化学是这样的一门科学：它和其他学科的相互交叉与渗透日益深化，新的化学分支学科层出不穷，但是化学的理论基础却离不开化学元素论、元素周期律、化学键理论和物质结构理论。

化学是这样的一门科学：除非你已经学会透过宏观现象辨析原子、分子行为的思维方法，并熟悉化学所用的语言和语法规则，否则尽管在实际生活中化学和人的关系是如此的密不可分，可是在很多人的心目中，化学却显得那么的陌生和遥远，以致有些人在充分享受化学对现代物质文明所作的种种贡献的同时，会不公平地把现代文明社会中的失衡与灾难的责任，归之于化学！

统计资料表明，世界专利发明中有20%与化学有关；发达国家从事研究与开发的科技人员中，化学与化工专家占一半左右；化工企业产品的更新换代依靠化学的进



步，而化工产品的产值和出口比例在国民经济中一直保持着领先的地位。这些数据足以证明，化学在社会发展和提高人民生活质量方面具有重要作用。

因此，这套《走近化学》丛书的任务是，通过向广大青少年读者介绍生动有趣的化学现象、引人入胜的化学成就和辽阔无垠的化学前景，消除广大读者对化学的陌生感和因此产生的畏惧心理。作者们在字里行间有意或无意流露出来的对科学世界的痴迷和对科学事业的虔诚，都会引起读者的共鸣。你会和作者一样，产生出一种在知识海洋中遨游时清风拂面、心旷神怡、与大自然融为一体的快感，使自己的聪明才智得到进一步的培育，使自己的志趣得到进一步的提炼和升华。这套丛书取名为“走近化学”，正是呼唤我们向化学走近！

编委会衷心感谢中科院院士、原中国科学院院长、著名化学家卢嘉锡教授及中科院院士、著名化学家张青莲教授慨允为丛书题词。衷心感谢中科院院士、原中国科学院副院长、著名材料科学家严东生教授代表中国



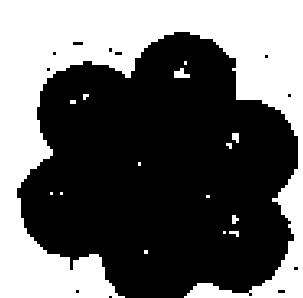
化学会为丛书作序。对湖南教育出版社的领导及担任责任编辑和编委的李小娜、阮林，以及中国化学会的领导及办公室工作人员为丛书所作的指导和支持，在此一并表示谢忱。

亲爱的青少年朋友们，如果这套丛书能够有助于你摆脱常年在题海和应试的桎梏下产生的几丝无奈，为迎接明天而主动地学习，从而使你的生活和学习走向一片更加灿烂与广袤的天地，我们将会感到无比的欣慰。我们坚信，科学可以使人变得更加聪明而坚强，“欲与天公试比高”将是21世纪中华青少年的风采！

《走近化学》编委会

(宋心琦执笔)

1999年8月



编者 的话

二

20世纪已经随着寒冬过去，21世纪和明媚的春天一起悄然地来到了人间。温暖的春风，不仅吹绿了沉睡的大地和柳树的枝头，也捧出了《走近化学》丛书的第三辑。它将成为湖南教育出版社和《走近化学》丛书编委会以及第三辑的作者，在新世纪之初的第一个春天奉献给青少年朋友们的礼物。

《走近化学》丛书1995年开始编写和出版，到2001年完成第三辑，前后经历了6个年头，但是



却跨越了两个世纪，而且是人类有史以来最重要的两个世纪。这也许有时间上的巧合，但它从一个侧面反映了时代的步伐是如此的匆匆。科学技术和社会进展的脚步正在飞快地前进，在丛书出版之初大多数科学家仍然感到陌生的一些领域，已经成为 21 世纪科学技术发展的先锋。人们日常词汇中新近增加的和媒体上出现频率急剧增长的一些名词概念，诸如纳米技术、DNA 测序、克隆等等，四五年前还只为部分科学家所专有，如今已经通过各种媒体的传播进入了平常百姓家，人们对科学技术的关注和热情达到了前所未有的高度。在这种形势下，《走近化学》丛书编委会的专家教授们都有一种欲罢不能的感觉。但是我们想到，科学技术是一项永远伴随着人类的发展而发展的事业，与之相关的科学普及工作也将是一项永恒的工作。我们热切地希望有更多的出版社能够和湖南教育出版社联手，把为青少年朋友们出一些质量更高、内容更加符合读者需要的科普精品，及时地反映科学技术发展的新成就和新动向，当做新世纪赋予的时代的责任。希望



通过我们的科普工作，使我国有更多的青少年能够更早地立志并真正成为现代科学技术的主人。

《走近化学》丛书在编写和出版的几年里，一直得到化学界很多专家学者与朋友们的帮助，他们提出了许多宝贵的批评和意见；也得到了广大青少年读者的热情支持和鼓励。湖南教育出版社的李小娜和阮林二位编辑，为丛书的出版做了许多工作，她们不仅为丛书的选题殚精竭虑地提出过许多重要的建议，而且所做的默默无闻的编辑工作对于丛书的质量起到了关键的作用。所有关心过丛书和为丛书的顺利出版做过努力的朋友们，请接受丛书编委会和我个人由衷的谢意和新世纪的敬礼。

宋心琦于清华园

2001年3月1日

序 言

· 嚴东生

由中国化学会和湖南教育出版社共同组织、约请著名化学家撰写的《走近化学》丛书，是我国近年来为满足青少年读者了解化学和学习化学的需要而出版的一套科普丛书。其内容覆盖面之广，作者阵容之强，是多年来罕见的。丛书的选题不仅紧密结合科学技术发展的实际，更着重于作者与读者之间思想和体会的交流。加以文字流畅，内容新颖并富有趣味，我相信它必将成为广大青少年的良师益友。对于有志于从事科学技术工作的青少年，则更有启迪和激励的作用。





21世纪即将来临，目前尚处于发展中国家之列的中国，在未来几十年里世界高新科技的发展与竞争中，将面临极其严峻的挑战。化学不仅会和其他学科一样，保持着自20世纪50年代以来的迅猛发展势头，而且和生命、信息、材料与环境等科技领域的相互渗透也会日益深入。了解化学和应用化学的水平将对社会生产力的发展和人民生活质量的提高起着关键的作用，化学基础知识也将成为充实新世纪公民基本素质的重要内容之一。因此，《走近化学》丛书的问世所起到的积极作用，一定会得到社会各界的支持和肯定，也一定会受到广大青少年读者的欢迎。

《走近化学》丛书涉及现代化学的多个侧面，介绍了人们在这些领域内的最新成就，反映了作者对该领域未来发展的精辟见解。它将有利于广大青少年读者开阔视野，激起他们对科学技术的兴趣，提高他们对科学技术推动社会发展的重要作用的认识。对于有志于从事科学技术工作的青少年读者则更能起到启蒙的作用。当然，科学技术事业



的发展，要依靠千百万科学技术人员的辛勤劳动与杰出科学家的殚精竭虑和艰苦实践，不可能一蹴而就。我们应当由丛书中所展示的前辈科学家所经历过的失败与成功的史实中吸取经验，以增强我们积极参与国际科学技术领域竞争的信心和力量。

光阴荏苒，岁月蹉跎，在新的世纪里，振兴中华、造福人类的历史责任已无可推卸地落在今天青少年一代的肩上。年轻的朋友们，先进的科学技术像明日的朝阳一样，将由你们用双手高高托起！

1997年9月

前 言

19 世纪末，经典的牛顿力学和电磁学在宏观物质领域中可以说已取得完全、彻底的成功。以至于许多一流物理学家都认为今后的物理学只是应用，不再有奥妙之处。现在看来，这显然是一种停滞不前、故步自封的思想，把物质世界看得太简单了！

20 世纪来临的前夕，J. J. 汤姆生发现了电子，这是人类从宏观世界闯入微观世界的开端。从此，一大批杰出科学家进入了完全未知的微观物质的新领域，探索其新的奥秘。这里，对青少年要特别

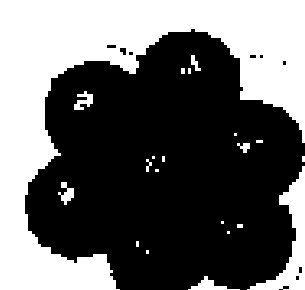


强调的是：在新领域、新现象面前，谁能提供新概念就是胜利者。然而，要提出新概念，必须要有摆脱旧概念、旧思想和挑战权威的勇气。19世纪虽然没有中世纪宗教焚烧科学家的野蛮行径，但旧传统、旧习惯和大权威的无形观念上的束缚也是很厉害的，可怕的是这种束缚是来自自觉的迷信，从而是不被反抗的。

牛顿力学的两大特点是物质的粒子性（集中性）和物理量的连续性。这两性在微观世界中必须被物质的波动性（弥散性）和物理量的量子性所替代；牛顿方程被薛定谔方程所替代。这两种理论是如此的不同，表面上截然对立，实际上则是统一的。

20世纪20年代，一批科学家冲破旧传统的思想牢笼，对一系列新的科学实验现象进行深入分析，从而迅速发展形成一门新型力学——量子力学。人们至今还未发现它有原则性错误的事例。

量子力学一出现，科学家马上敏感地察觉到它应该能用于长期以来属于经验性的化学。海特勒和伦敦两人，首先用量子力学计



算最简单的分子——氢分子，获得成功，开辟了量子化学这块化学新天地。从此，人们可以用量子力学这个微观世界的新理论去探索分子及其反应的本质和规律，在经验性的化学中注入理性的认识。

科学的发展并不是一帆风顺的，量子化学也是如此。虽然量子力学对分子问题的应用原理上是成功的，但不等于许多具体问题的解决。在计算多原子分子时，由于求解薛定谔方程遇到数学上和计算上的困难，很难得到对化学有意义的结论，所以那时大多数化学家对这类计算并不重视。

在此后的几十年中，由于计算机的飞速发展，量子化学在理论上和方法上不断完善，大大提高了量子化学的计算能力和可信程度。目前已能相当可靠地对化学实验结果作出非经验性的解释和预测。但仍然不能认为对化学本质的理解已到了完美尽头，还有更深层的未知领域期待青少年们去挖掘。

20世纪70年代后，量子化学计算重新得到化学界的重视，以致在我国大学化学专业普遍地开设了量子化学课程。



学习量子化学，由于需要较多较深的数学、物理学知识，所以比较困难。本书作者力求不用数学演绎，将量子化学中的基本概念定性地向青少年朋友们介绍，希望能激发读者的热情，使他们将来能更加深入化学的理性领域，更好地驾驭化学规律。作者感到，对科学的理性认识，即使是最浅易的读物，也需要耐心和思考才能领会其科学思想、科学概念和科学结论。

科学面前，人人平等，作者深深感谢任何对本书的指正意见。

在写作过程中，作者得到宋心琦教授富有启发性的指教；与唐任寰教授进行了有益的讨论；颜达予教授提出了宝贵的意见，在此一并表示衷心感谢！

目 录

前言 / 1

1 原子的景象 / 1

1.1 小绪 / 1

1.2 拒绝迷信 / 5

1.3 原子的稳定性 / 7

1.4 是西瓜模型还是行星模型 / 9

1.5 核外电子运动像彩云还是像星星 / 15

2 量子力学诞生的前夜 / 27

2.1 黑体辐射和能量量子化 / 27

2.2 光电子效应的解释 / 32

2.3 康普顿效应 / 37

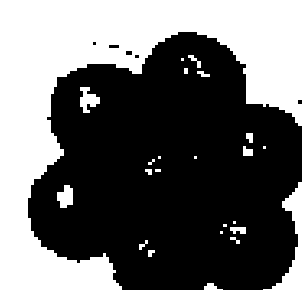
2.4 玻尔理论的不足 / 41

3 量子力学的框架 / 43

3.1 物质的波动性 / 43



- 3.2 状态的描述 / 46
- 3.3 波动方程 / 48
- 3.4 波函数 $|\Psi|^2$ / 50
- 3.5 通过了氢原子的考验 / 53
- 3.6 能级跃迁与光谱 / 69
- 3.7 电子自旋 / 72
- 3.8 多电子原子 / 78
- 3.9 微观、宏观的界限和沟通 / 88
- 4 量子化学的本领 / 92
- 5 由价键(VB)理论看氢分子的形成 / 96
 - 5.1 化学键理论的局限性 / 96
 - 5.2 从价键理论的观点看氢分子的共价键 / 100
 - 5.3 电子对波函数——VB方法 / 102
 - 5.4 从计算结果看分子稳定的必要条件 / 104
- 6 原子轨道重叠和双键、叁键的形成 / 107
- 7 价键理论的发展——杂化轨道理论 / 111
 - 7.1 分子的形状 / 111
 - 7.2 甲烷分子的难题 / 113
 - 7.3 杂化轨道理论露面 / 114
 - 7.4 价键理论遇到困难 / 122



- 7.5 对杂化轨道的进一步认识 / 127
- 8 分子轨道理论如何看分子的形成 / 129
 - 8.1 氢分子的分子轨道 / 130
 - 8.2 为什么两个 He 原子不能形成稳定的 He₂ / 134
- 9 分子轨道的组成 / 136
 - 9.1 能量相近的原子轨道能组合 / 136
 - 9.2 对称性相同的原子轨道能组合 / 137
- 10 氧分子为什么有顺磁性 / 140
- 11 甲烷的四个键为什么是等价的 / 144
 - 11.1 甲烷的分子轨道 / 144
 - 11.2 光电子能谱——分子轨道能级的实验证明 / 147
 - 11.3 分子轨道和分子总波函数 / 149
 - 11.4 从分子轨道的角度看甲烷的四个键 / 150
- 12 为什么染料分子中大多含有芳香环 / 153
 - 12.1 分子轨道和能级 / 154
 - 12.2 轨道的类型和能级间隔 / 156
 - 12.3 共轭双键使能级间隔缩小 / 158
- 13 分子轨道中的最活跃部分——前线轨道 / 160
 - 13.1 反应的定向性 / 161
 - 13.2 前线轨道和分子的构型 / 164



- 13.3 HOMO-LUMO 的相互作用和环加成反应 / 165
- 13.4 前线轨道和共轭烯烃的环化反应 / 169
- 14 计算机给量子化学插上了翅膀 / 175
 - 14.1 预测分子的几何形状 / 177
 - 14.2 决定分子命运的势能曲线和势能曲面 / 182
 - 14.3 从势能面上的一个谷底到另一个谷底 / 185
- 15 附录——20 世纪部分科学家精英小传 / 190



原子的景象

1.1 小 绪

人类之所以伟大，其一是具有强烈探索客观世界深处奥秘的欲望。

物理学，顾名思义，是关于物质世界运动的最普遍规律（道理）的学问。这里“普遍”两字极为重要。它的意义是，只要是物质世界，不论是在化学中或是生物中、高空中、地球深处等不同物质领域，普遍规律都是（普遍）正确的。例如，质量守恒定律、能量守恒定律、万有引力定律、库仑定律等等。它们在上述不同的物质领域都是正确的。反过来说，各具体物质领域中虽有各自特殊的规律，但它们不

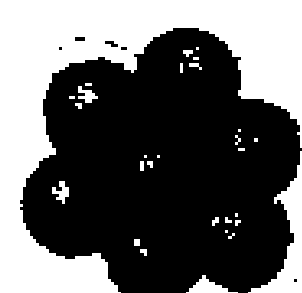


仅不与物理学普遍规律相矛盾，还被普遍规律所制约。例如，长期以来，人们没能真正透彻理解原子的丰富多彩的化学性质；元素的周期律也只是原子间的周期关系的概括，并没有揭示出导致这种周期性的根本原因。原子的性质和周期律的真正本质原因只是到了20世纪20年代物理学中关于微观粒子的量子力学理论的出现后才得到完满的解释，足足晚了半个世纪。

再如，人们日常所接触到的千百万种材料有很高的稳定性。今天一只玻璃杯，明天决不会自动变成不锈钢杯。为什么会很稳定地存在千百万种化学分子？这里问题的关键是如何理解稳定性的根源。这个问题也只是到量子力学出现后才得到很好的解释。

第三，19世纪中后叶，科学家们发现一系列元素能发出各自特定颜色（即特定光波波长）的光谱。例如，钠原子发出黄色光。大家所看到的节日燃放的五彩缤纷的焰火火花，就是由不同元素发出各自特殊颜色的光组成的。更引人注目的是氢原子的一条红色、一条蓝色及两条紫色共4条光谱线波长之间的联系。

1884年，一位年已花甲的中学数学教师巴尔末（Balmer）与一位科学家一同谈论这4条谱线的波长



数字。巴尔末运用自己的数学头脑发现它们可用有理数表示，即 $\frac{9}{5}$, $\frac{4}{3}$, $\frac{25}{21}$, $\frac{9}{8}$ 。一般人对此 4 个数字不会有什么特殊感受，但有心的巴尔末则不然，他能敏感地观察到 4 个分数的分子实际上都是某个自然数的平方，即 3^2 , 4^2 , 5^2 , 6^2 ；再将第 2 个和第 4 个分数的分母分子同乘以 4，就成了 $\frac{3^2}{3^2-2^2}$, $\frac{4^2}{4^2-2^2}$, $\frac{5^2}{5^2-2^2}$, $\frac{6^2}{6^2-2^2}$ 。进一步，可概括为一个公式：

$$\lambda = \text{常数} \cdot \left(\frac{k^2}{k^2 - 2^2} \right) \quad (k = 3, 4, 5, \dots)$$

式中 λ 表示氢谱线波长， k 取 3 或 4 或 5 或 6 等正整数。与实验比较后，可定出式中的常数因子为 3645.6 \AA ($\text{\AA} \equiv 10^{-10} \text{ m}$)。巴尔末从 4 条具体谱线导出普遍公式的重要科学意义在于公式可预见 $k = 7, 8, 9$ 等对应的谱线的存在。

果然，后来的实验很好地证实了他的预见。读者是否意识到，上述公式还可进一步普遍化？！上述公式的分母中有个 2^2 ，难道不能将它普遍化成 n^2 ($n = 1, 2, 3, \dots$, 正整数)？这样，原公式可写成更一般的形式：

$$\lambda = \text{常数} \cdot \left(\frac{m^2}{m^2 - n^2} \right) \quad \begin{array}{l} (n = 1, 2, 3, \dots, \text{正整数}) \\ m \geq n + 1, \text{正整数} \end{array}$$



果然，后来的实验又在紫外光区和红外光区找到许多新系列的谱线，对应于 $n = 3, 4, \dots$ 这是 1884 年 6 月 25 日巴尔末公式在瑞士巴塞尔的一次科学讨论会报告的研究结果。

里德堡 (Rydberg) 经过多年研究之后，于 1890 年提出较巴尔末公式更普遍的公式：

$$\tilde{\nu}_i = \frac{1}{\lambda_i} = n_0 - \frac{R}{(m + P_i)^2}$$

式中 $\tilde{\nu}_i$ 表示波数 (单位长度包含的波的个数)； m 表示任意正整数； R 为对所有谱线系列和所有元素都相同的常数，称为里德堡常数； n_0 和 P_i 为各光谱系特定的常数。

后来，瑞士物理学家里兹 (Ritz) 又在巴尔末和里德堡成果的基础上提出了一种组合性的公式，每条谱线频率 ν (单位时间内振动次数) 是两个频率之差，即 $\nu = \nu' - \nu''$ 。于是，巴尔末公式可写为

$$\nu = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad \begin{array}{l} (n = 2, 3, \dots \\ m = 3, 4, 5, \dots) \end{array}$$

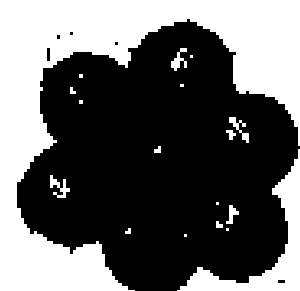
这个组合形式之新鲜和重要性，在于表明：一个谱线的频率怎么会由另外两个频率之差组成！后来玻尔的原子结构模型和量子力学理论都极好地证明了这个组合的深刻的物理意义。



总的来说，只是 20 世纪 20 年代量子理论的出现，才极成功地推动了原子、分子以及化学性质和化学反应的研究，所以化学家们称之为“量子化学”。难怪近 30 年来有三届诺贝尔化学奖与量子化学有关。第一次是马利肯（Mulliken）获 1966 年诺贝尔奖；第二次是 1981 年霍夫曼（Hoffmann）和福井谦一（Fukui）共获诺贝尔奖；第三次是 1998 年库恩（Kohn）和波普尔（Pople）共获诺贝尔奖。

1.2 拒绝迷信

19 世纪末，牛顿力学以及后来被拉格朗日、哈密顿等大物理学家进一步完善，将牛顿建立的力学进一步发展成为高度概括、高度简洁、普遍适用的分析力学，只要用数学分析的方法就能解决全部力学问题。同时，在电磁学方面，马克斯威的四个方程也高度概括、高度简洁、普遍适用地描述了全部电磁现象，从而建立了完美的经典电磁学。这样，一幅清晰透亮的物理学画卷全部进入人们的视野之中。因而，当时几乎所有最高水平的物理学家都认为，今后，年青的物理学家只能对物理学的广度做出有重大意义的



工作。意思是只能在应用方面发展，没有什么更深层次的规律可探索了，剩下的工作只是如何掌握经典规律和运用经典规律而已。面对经典物理学的巨大得令人叹为观止的成就和大批权威物理学家的普遍认同的广度发展论，年青科学家是深信不疑（实质是迷信）还是独立思考、勇于探索？通常，绝大部分人，包括科学家在内，往往容易随潮流而动，有心无心地屈从于名家，只有少数的勇敢者拒绝迷信，奔向物理学新的曙光。当时，在物理学的晴朗的天空中有两朵“乌云”，面对这两朵“乌云”，许多一流物理学家曾经不屑一顾。后来，人们才认识到，这两朵“乌云”就是20世纪人类对物质世界普遍运动规律更深刻认识的两大里程碑，即量子论〔1900年由普朗克（Planck）提出〕和相对论〔1905年由爱因斯坦（Einstein）提出〕。相对论指出，当物体运动速度接近光速时，牛顿力学的绝对时空概念就完全不适用了，必须用相对论力学代替；当物体小到如分子、原子、电子等微观粒子时，牛顿力学也完全不适用了，必须用量子力学代替。经典电磁学也随之发展成量子电动力学。相对论与量子论的结合形成了相对论量子力学。

20世纪，人类冲破经典物理学的束缚，认识到高速运动呈现的时空相对性和微观世界呈现的波粒二

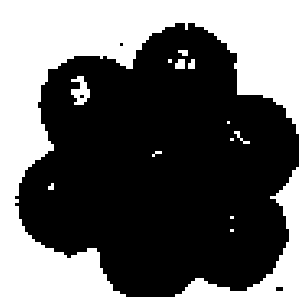


象性能使我们感悟到什么叫智慧之人！说得通俗点，即懂得“聪敏”究竟意味着什么？！中国人要对世界科学文化作出较大贡献到底意味着什么？！

1.3 原子的稳定性

众所周知，物质是由分子组成的，分子则由原子组成。例如，水分子 H_2O 由两个氢原子和一个氧原子组成；甲烷分子 CH_4 由四个氢原子和一个碳原子组成等等。然而，习惯的力量是极其巨大的。有些无时无刻不呈现在人们眼前的极重要极根本的现象却千百年来引不起人们的关注。年青的读者们，不知你们可曾询问过，周围世界为什么是那样的稳定？今天的木材明天不会自动变成金子，今天的水明天不会自动变成油，这是为什么呢？提出与不提出这些问题本身所反映的一个人的思考力是大不相同的。只有感悟到有问题、有奥秘，才有解决问题和揭示奥秘的动力和激情，才可能想出办法去解决问题。这是科学家所应具备的科学敏感和科学激情。

大家都知道，一个原子或一个分子，有一个或几个核，彼此处于相对固定的位置（在平衡位置附近稍



作微小振动)，形成一种构架。例如，甲烷分子 CH_4 的构架如图所示。

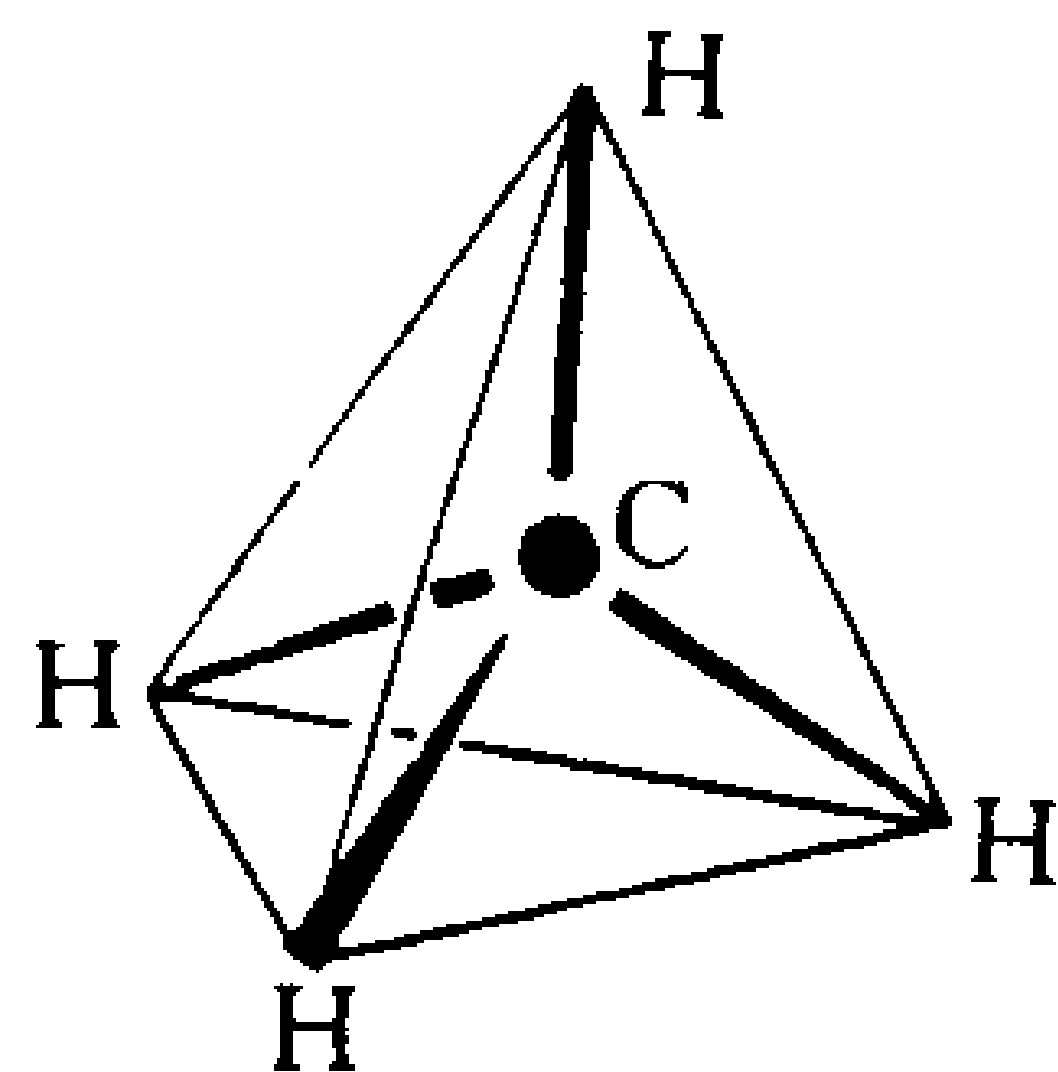


图 1.1 CH_4 分子构架

1 个碳核（带 6 个正电荷）、4 个氢核（各带 1 个正电荷）构成一个上述立体构架。5 个核的周围共有 10 个电子（带负电荷）围绕着它们运动。由于电子有动能，故不会因库仑引力被核吸引而掉到核上；同时，也由于核对电子有库仑引力，10 个电子不会因彼此间的库仑斥力而互相排斥到无穷远；同样原因，5 个核也因电子引力而不会彼此排斥到无穷远。这样，10 个带负电荷的电子和 5 个带正电荷的核构成一个稳定的整体——甲烷分子 CH_4 ，它在常温常压下是极稳定的，决不会今天是 CH_4 ，明天则自动地变成别的什么东西。但是，按经典电磁学理论，这是不可理解的。因为，在经典电磁学中，一个电荷如果在加速运动，则必定伴随着能量的辐射。这样，在核周围运动的电子总有加速，故必定会不断辐射能量，使自身动能不断减少，以至于无法克服核对它的吸引力，最终只能掉到核上，使其成为中性粒子。这样，1 个中性粒子碳和 4 个中性粒子氢彼此没有电磁相互作用，也就形成不



了甲烷分子。同样道理，物质世界就形成不了任何分子。于是就没有千姿百态、五光十色、变化无穷的化学世界了。

这个问题归根结底是原子稳定性问题。

1.4 是西瓜模型还是行星模型

原子是什么样子的？它是一个极小、小到不能再分割的微粒子（或称基本粒子）呢，还是内部由更小的粒子组成的？如果是后者，则其中更小的粒子是什么？它们又是如何组成原子的呢？这个问题与原子的稳定性、周期性及光谱线有着基本的联系，是物质构造最具根本重要性的问题。它使许多物理学家感到困惑，所以曾经出现过各种原子模型。例如：

安培在 1814 年提出原子是由更细微的粒子组成。这个模型的意义在于指出原子不是小到不可再分割的微粒，但未指出那些更细微的粒子是什么，是否带电，彼此是如何联系在原子之中的。

毕奥等人认为原子包含着一个很大质量的核心，在其周围包含着无质量的雾状物质（可说成是以太粒子）。这个模型的意义在于指出有一个大质量的核心，



但还未指明有否电荷，雾状物质是什么。

费希纳认为物质由类似于太阳系的、很小的原子组成。每个重的“太阳”原子都伴随着一些更小的更轻的“行星”原子。这个模型的意义在于将宇宙中的行星运动的形象模拟到原子结构中来，但仍未指出原子的荷电性。

韦伯指出，上述模型中，每个“太阳”原子和轻的“行星”原子都带有电荷，彼此依靠电力维持联系。认为重的“太阳”原子带负电，“行星”原子带正电。这个模型有很大的进步，引入了荷电的思想。

上述种种模型只是一种看法，都没有具体的实验作为证明。

1897年的电子的发现，应当说是建立原子模型的基础。J. J. 汤姆生 (Thomson) 为了解释原子的稳定性和周期性，提出被戏称为“葡萄干面包”（也称西瓜）的模型。认为原子中正电荷是均匀分布的球，球中有若干个电子排列着，电子犹如面包中的一粒粒葡萄干或西瓜中的瓜子。为了解释周期性和稳定性，汤姆生将迈耶尔的磁悬浮体实验结果运用到原子结构模型中。

迈耶尔的实验是，将若干个磁针各自单独垂直插入一个个软木块上，将它们放在一盆水中，各自可自



由浮动。在水面中央上方悬挂一块磁铁以形成中心磁场。在这个中心磁场作用下，水面上浮动的小磁针彼此会形成整齐稳定的排列。

汤姆生也设想，电子犹如浮动的磁针，也会形成一种稳定性的排列。按此模型，经过计算，汤姆生认为电子数在 2~4 个时，电子有规则地排列在与中心保持等距离的位置上；当多于 4 个电子时，将分布在一些同心球面上，球面上的电子数按元素周期律表现出周期性的排列；并且电子在自己的平衡位置附近作微小振动。这个模型能解释原子的稳定性和元素间的周期性，但它不能解释化学元素有特定的光谱线；也无法说明氢原子只有一个电子，却有（被表达得令人惊奇的、简明巧妙的）几个系列光谱线。

卢瑟福（Rutherford）模型是提出“葡萄干面包”原子模型的汤姆生的学生卢瑟福提出的。1909 年，他与助手盖格（Geiger）和马斯登（Marsden）一道做进一步实验，以验证老师的“葡萄干面包”模型。他们用带正电的比电子重几千倍的 α 粒子（即氦原子核，其中包含两个中子和两个质子）轰击金箔。如果汤姆生模型是正确的，则一方面因电子质量极小，不能使重于自己几千倍的 α 粒子偏离原先的运动方向；另一方面，正电荷均匀分布的原子球也不会使 α



粒子大角度偏离原前进方向。粗估一下，平均偏转角不会超过 10^{-4} 弧度。 α 粒子经过极薄（约二十万分之一厘米）的金箔后，最多只能有 1% 的 α 粒子偏转角超过 3° ，超过 90° 的几率只有约 $\frac{1}{10^{3000}}$ ，实际上是完全不可能发生的。但是，实验结果却令人惊心动魄！竟有万分之一的 α 粒子发生大角度偏转，甚至还有被弹回来（接近 180° ）的 α 粒子。

青少年朋友们，千万不要放过所谓的偶然事件，以为这不过是偶然因素造成的。一切有成就的科学家都极善于抓住一般常人认为是偶然的少数事件（很可能是重要的必然事件），从中悟出科学规律来。

卢瑟福立即意识到这是极不平凡的事件。为了科学的严肃性，他让学生重复实验（科学的结果必须经得起重复），以观察大偏转角是否总能出现。实验结果是肯定的，这个肯定的结果使卢瑟福大为惊奇。为了理解此种令人惊奇的结果，这里作一个比喻。按汤姆生的模型，金箔犹如一张“报纸”，正电荷均匀地分布在全张“报纸”上，负电子就在正电荷的“海洋”中游动，而 α 粒子犹如一颗颗“炮弹”。不可思议的是，打在“报纸”上的“炮弹”竟然会弹回来！正如卢瑟福自己惊奇地说：“这好比用口径 38 厘米的



炮弹轰击一张薄纸，而炮弹竟被反弹回来击中了你！”即使 100 万颗炮弹中有一颗弹回来，也是令人惊讶的。如何解释这个实验事实？只可能抛弃老师汤姆生的“葡萄干面包”原子模型。 α 粒子绝不可能被分散的正电荷弹回！之所以被弹回，只可能是由于 α 粒子碰撞了质量（与 α 粒子相当）和正电荷都很集中的微粒子。于是卢瑟福提出（1911 年）原子的核型结构。即原子中的正电荷集中在体积很小很小的一个核上，并且其质量几乎就是原子的全部质量；而负电子就在这个核的周围运动，犹如天体中行星绕太阳运动，太阳相当于正电核，行星相当于负电子，所以又称为行星模型。按照这个模型，一张金箔上就有许多正原子核，如图 1.2 所示。

由于核的质量大又带正电荷，故完全可以将 α 粒子反弹回去！接着，卢瑟福根据自己设想的行星模型进行理论计算，计算结果与实验数据完全符合。从此，人类认识到，组成物质的原子的中心存在一个核。

卢瑟福的原子核型结构发表后，国际科学界为之震惊。更为令人敬佩的是当人们去参观实验室时发现卢瑟福竟是用比较简单的仪器做出了划时代的实验结果。当时，居里夫人对此成就大加赞扬。在一次会议上，居里夫人对周围记者们说：“你们应当密切注意

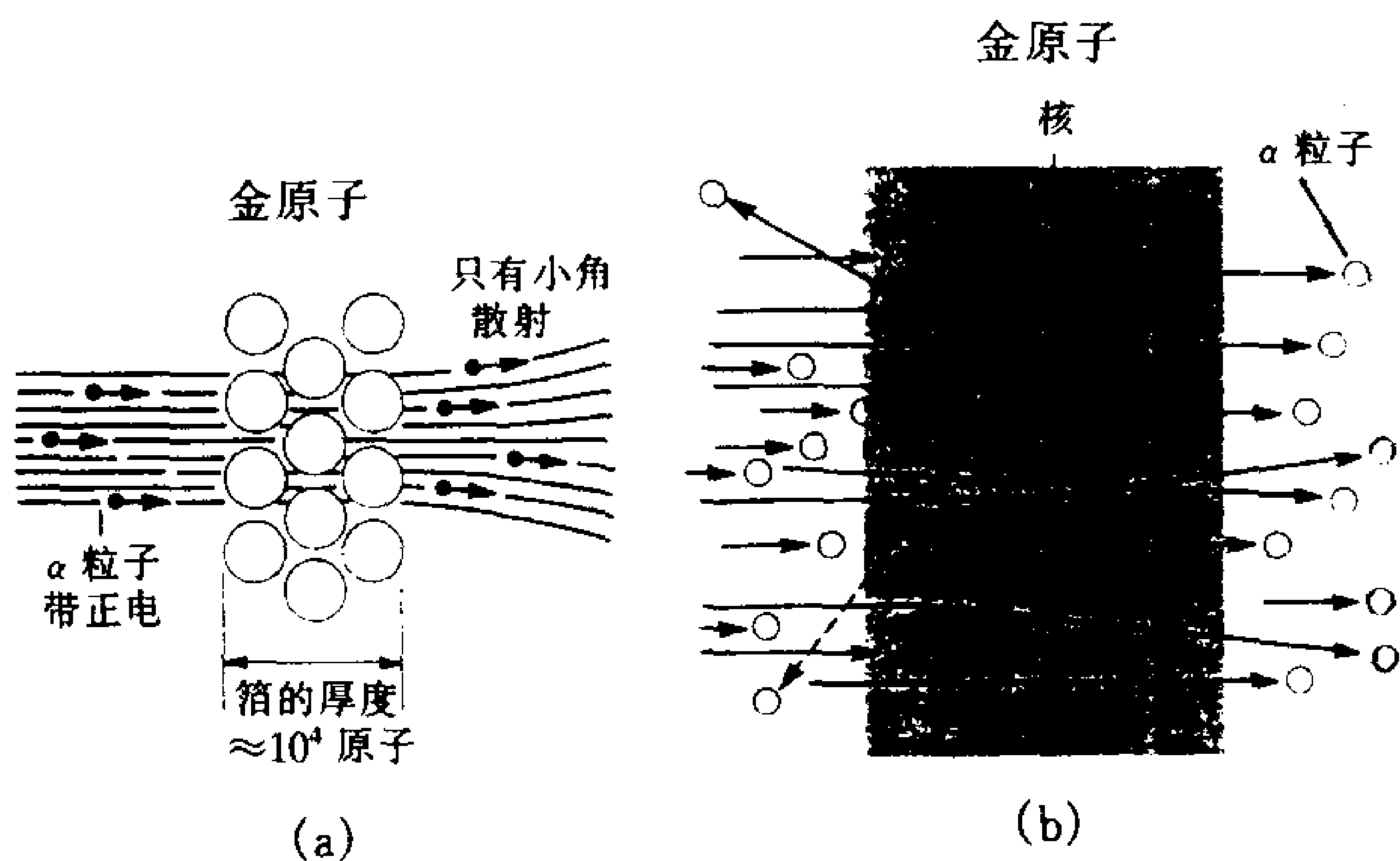


图 1.2

(a) α 粒子通过汤姆生型原子，只能产生小角散射

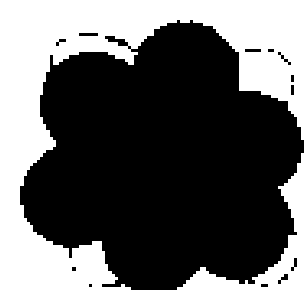
(b) α 粒子通过卢瑟福核型原子，会产生大角散射

(左侧所示)

的不该是我，而是卢瑟福博士。”

接着，科学家经过更精细的实验和计算，可以确定原子内部是极为空荡荡的。如设原子的直径是 1，则原子核的直径是万分之一；电子直径就更小了，约十万分之一。如按体积算，作个粗略的比喻，若将原子内部比做可坐千人的大礼堂，则原子核大概只有黄豆那么大。

后来，经过卢瑟福、查德威克、海森堡 (Heisenberg) 和伊凡宁科等科学家研究，直到 1932



年，才证明了原子核又由质子和中子组成。从此，一方面，对原子核内部的深入研究开辟了原子核物理的新天地，原子弹爆炸成功是其重要标志；另一方面，对核外电子的深入研究，开辟了原子、分子的量子理论——量子化学新天地。

1.5 核外电子运动像彩云还是像星星

19 世纪末 20 世纪初的物理学家是幸运的，他们面临着许多无法解释的物理现象，而科学家的最大天职、最大乐趣、最大价值就在于向人类揭示世界的奥秘和科学规律，并誓死保卫它们。这样，也就涌现出一大批里程碑式的物理学家。20 世纪初，有两位伟大的德国物理学家普朗克和爱因斯坦在新世纪给人类带来两大礼物。1900 年 12 月 14 日，普朗克在德国物理学会的一次会议上宣布在黑体辐射中发出的能量是量子化的，即不连续的，也即是一份一份地放出的。犹如老师给小朋友发放苹果，是一个一个地拿出来的，而不是随意地拿出几分之一一个苹果。这是对经典力学和电磁学的根本性的挑战，令世人震惊。这一理论成功地解释了黑体辐射现象。尽管如此，当时的



许多科学家包括普朗克本人仍然难以坚定地支持能量量子化学说。面对这种状态，只能等待更多的实验论证。果然，5年后即1905年，爱因斯坦在德国权威杂志《物理学年鉴》上发表了论文“关于光的产生和转化的一个启发性观点”。文中运用普朗克能量量子化概念成功地解释了光电效应，并提出光（量）子概念。认为光能量也是量子化的，即光的传播也是一份能量一份能量前进的，也就是一个一个光子各自带着一份能量前进的。光源犹如一枝手枪，光子犹如子弹，一粒一粒发射出去。这样，光的波动说又受到光的粒子说的严重冲击。于是，只能承认：在同一个整体——光子中既有波动性又有粒子性——这是“大胆得不可思议”（马利肯语）的看法。

爱因斯坦光子说一方面进一步认同了普朗克的能量量子化学说，同时又肯定了光同时具有波动性和粒子性。也就是光子具有二重性：在某种条件下呈粒子性，如光电效应、康普顿（Compton）效应，在另一些条件下又呈波动性，如干涉、衍射现象等。

上述两大学说势不可挡地开拓了一大片被牛顿、马克斯威圈住的物理学的新天地。

普朗克让人们认识到，自然界里能量这个物理量，它的值在某种条件下呈量子化。那么，其他物理



量是否也会有分立值——量子化呢？答案是肯定的！爱因斯坦发现光具有波粒二重性，那么其他粒子，如电子、原子和分子等是否也具有波粒二重性呢？答案竟然也是肯定的！

1913年，玻尔的原子理论虽有突破，但仍不能令人彻底了解原子结构。

综观20世纪初到20年代，物质的微观领域所表现出的难以思议的现象概括起来就是

{ 能量量子性
{ 波粒并存性

期待着科学勇士去阐明这两大现象。历史证明，是勇士，就得首先要冲出经典物理学传统的思想牢笼，不从众，不迷信；其次，要有科学激情和知识功底，才能最终证明自己的科学学说的正确性。实际上，在量子力学发展的过程中，一个个作出贡献的科学家在青少年时代都有强烈的激情和厚实的基础知识。

玻尔模型

人们已认识到原子是一种核型结构，认识到原子的中心有个核。但是，电子又是如何围绕核运动的？如果拿月亮（比做电子）绕地球（比做核）转来比



拟，仅从牛顿力学看，的确很合理。但由于电子是带电体，带电体的运动应服从经典电磁学，正如前面所述，电子很快会掉到核上成为中性体。但这却严重地违背了下列四大事实：

(1) 质量很小（约为核的两千分之一）、带负电荷的电子的存在

(2) 元素的周期性

(3) 元素的线光谱

(4) 元素的稳定性

所以，人类认识到原子中确实存在一个核，虽说是一个极伟大的进步，但不知道围绕核运动的电子究竟是如何运动的，就不能全面地透彻地解释元素的稳定性、周期性和线光谱等。

正当原子困惑着那个时代的一批物理学家时，一个丹麦年轻人 N. 玻尔 (Bohr) 来到发现原子核的卢瑟福的身边。那里浓厚而民主的学术气氛为玻尔的开创性思维提供了广阔而自由的空间。玻尔的开创性思维的伟大意义在于他不死认电子运动必须服从牛顿力学和马克斯威电磁学规律。玻尔决心摆脱两大经典理论的束缚，设想是另一种物理学规律在决定着核外的电子运动。

1913年，玻尔提出他的氢原子结构理论。其要



点是：

(1) 电子在核外某一轨道上运动，并具有对应的一定能量。如无外界因素，其能量不变。这一点不服从经典电磁理论。

(2) 电子在能量取分立值的不同轨道上运动。这里极端重要的一点是，两个相邻的能量值之间决不会有任何中介的能量值。这样，可将不同轨道及其对应的能量值进行从低到高的编号，称为能级 n 。 $n=1, 2, 3, \dots$ 依次为能级 1，能级 2 等等。如下图所示。电子只能在某一个能级上运动，不可能在两个能级间运动。犹如人们在楼房中居住，只能住在某一层，不能住在两层之间。

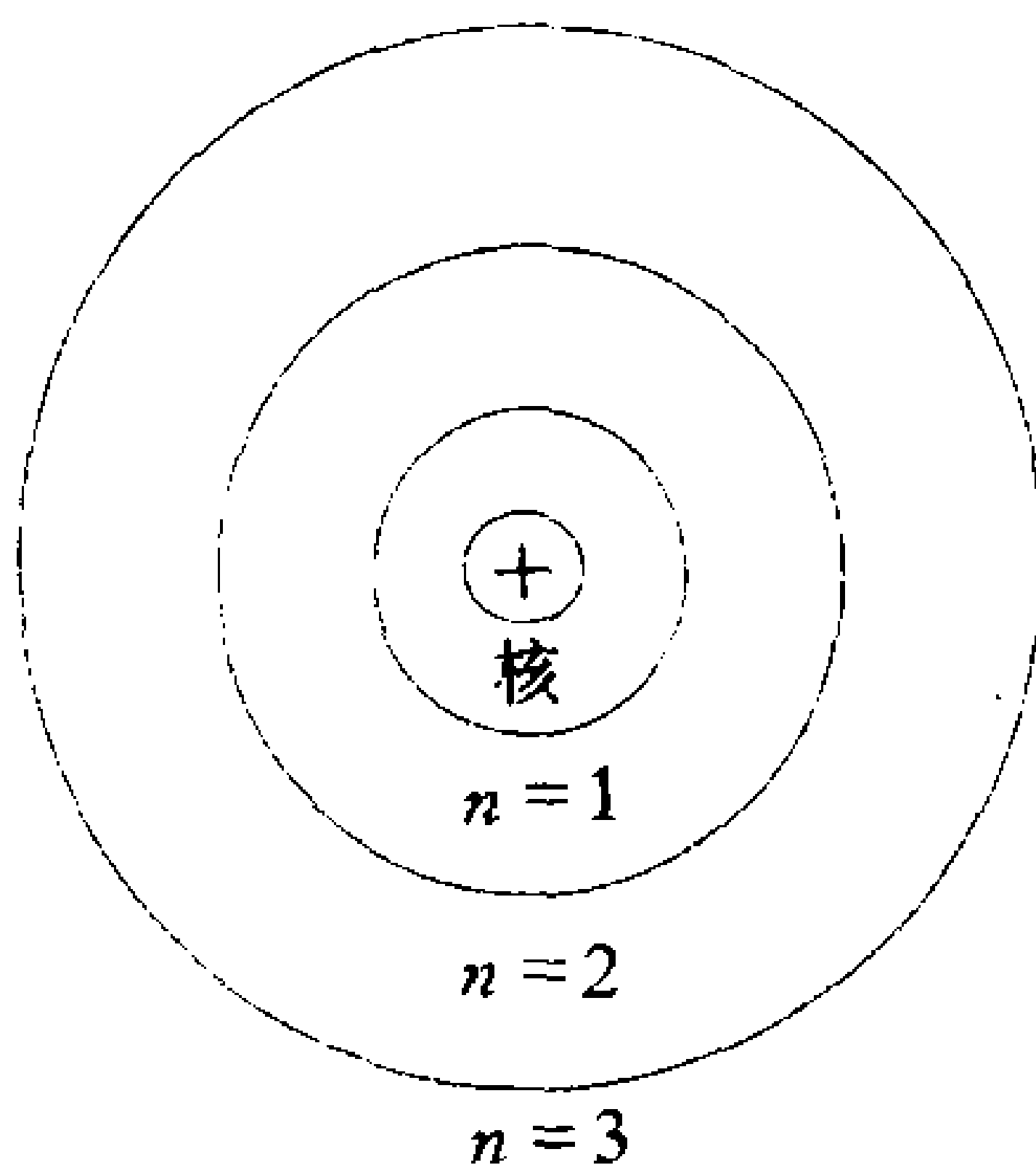


图 1.3 氢原子能级示意图

(3) 在某一能级的电子，可以吸收外界的能量而



跃迁到高层能级；相反，高能级上的电子也可跃迁到低能级，并同时以光子形式辐射出能量，光子的能量是跃迁的两个能级值之差，并服从能量守恒定律。

这三条假设完全冲破了经典力学和电磁学的束缚。按照经典物理学理论，核外电子的能量可以取任何值。玻尔假设只能取分立值；亦即能量量子化。经典电磁学认为电子绕核运动，有向心加速度，因而电子必然要不断地辐射能量。玻尔则认为能量是“跳跃式”地辐射或吸收，在一定的能级轨道上可以不辐射能量。

根据玻尔模型，在通常条件下，氢原子中的一个电子处于最低的能级——称为基态，十分稳定。如果外界给予氢原子足够能量（如加温、光照等），则电子因吸收能量可能会从基态能级跃迁到高能级，此时，就成为激发态。激发态一般是不稳定的，会以光的形式辐射能量，自身则跃迁到基态能级。电子从高能级向低能级跃迁放出光子，光子的能量必然是两个能级值之差，而不可能是任意值，这说明光谱是线状的，而不是连续的。不同能级间的跃迁发出的光子形成线光谱系列。

能级与光谱

经过简单的计算，能级 n 的电子轨道的半径为



$$r_n = K \cdot n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

式中 $K \equiv (h^2 \epsilon_0) / (\pi m e^2)$ ，其中 m 和 e 分别是电子的质量和电荷； ϵ_0 是真空介电系数； h 是普朗克常数； n 就是前述的能级编号，又称电子轨道的主量子数。最内层的能量最小的原子轨道半径为

$$a_0 = r_1 = 5.3 \times 10^{-11} \text{ m} = 0.53 \text{ \AA}$$

为纪念玻尔，称 a_0 为玻尔半径。这样，更高能级的轨道半径可简写为

$$r_n = a_0 \cdot n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

各种允许轨道上的电子具有相应的能量，其值为

$$E_n = -Q \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

式中 $Q \equiv (m e^4) / (8 \epsilon_0^2 h^2)$ 。

相应的能级图如图 1.4 所示。能级是负值，表示电子没有足够能量克服核的库仑引力而逃脱原子。 $E_\infty = 0$ ，意味着电子不受核束缚，成为自由电子，当然也不与核构成原子。

下面将从玻尔原子理论导出氢原子的线光谱表达式。由于电子的能量是量子化的（即分立的），一个处于高能级 E_i 的电子跃迁到低能级 E_f 时，瞬间以一个光子形式全部发出两个能级之差的能量，而不是渐渐地一点一点地发出，即

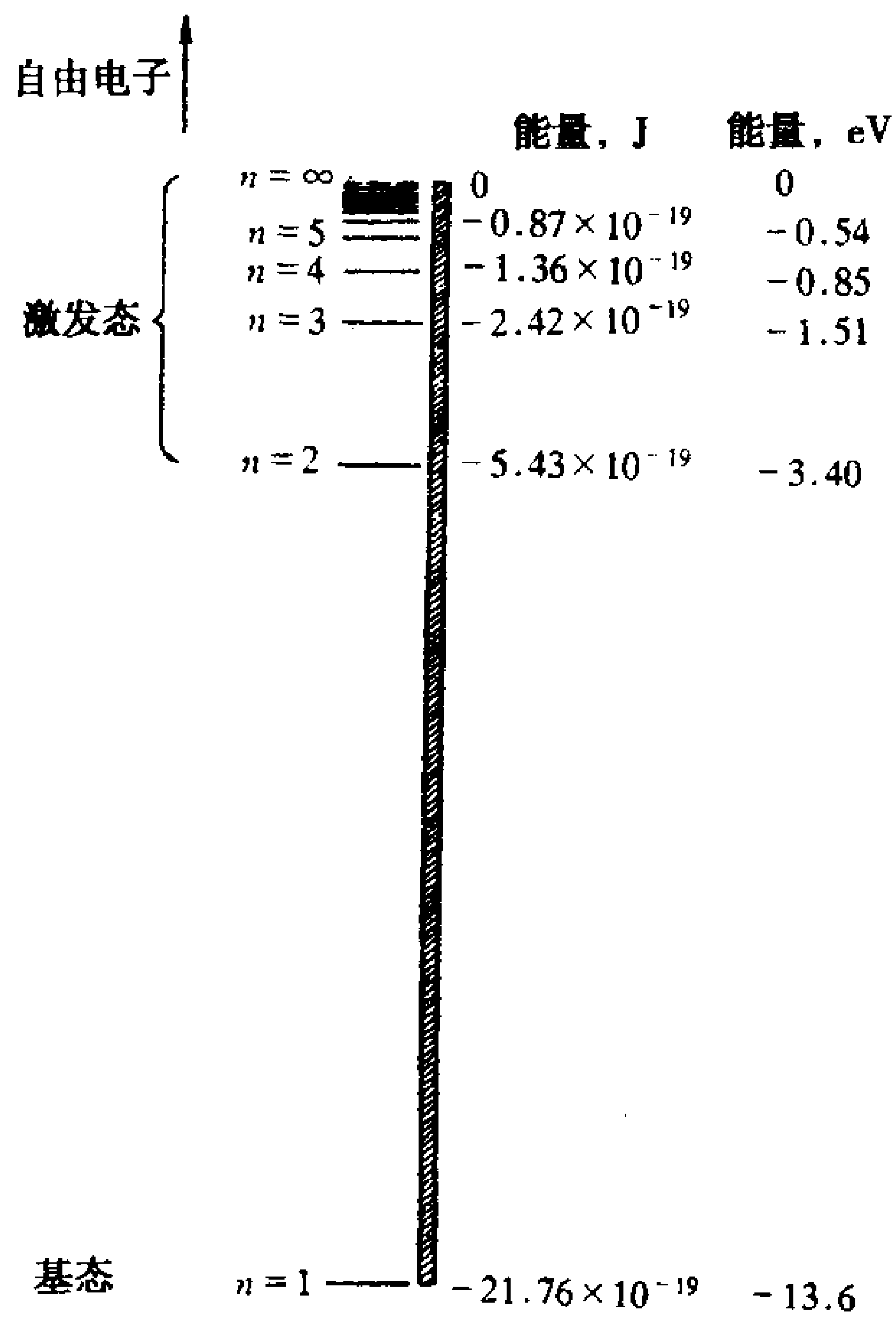
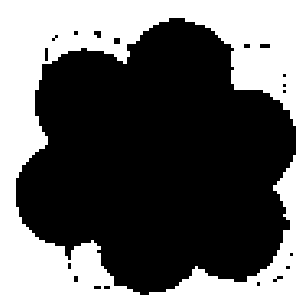


图 1.4 氢原子的能级

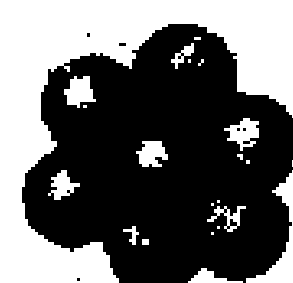
$$E_i - E_f = h\nu$$

也即

$$h\nu = E_i - E_f = W \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

式中 $W \equiv (me^4)/(8\epsilon_0^2 h^2)$, ν 是光子频率。转换成波长, 即得

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$



式中 $R \equiv (me^4)/(8\epsilon_0^2 ch^3)$, 称里德堡常数, c 是光速。经计算得 $R = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, 与实验符合。

这样, 根据不同终态 n_f 的取值, 可得前五个线光谱系列:

$$n_f = 1, \quad \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad n_i = 2, 3,$$

4, …拉曼系列

$$n_f = 2, \quad \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad n_i = 3, 4,$$

5, …巴尔末系列

$$n_f = 3, \quad \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad n_i = 4, 5,$$

6, …帕邢系列

$$n_f = 4, \quad \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad n_i = 5, 6,$$

7, …布拉开系列

$$n_f = 5, \quad \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad n_i = 6, 7,$$

8, …普芳得系列

下图表示上述各系列对应的能级跃迁。

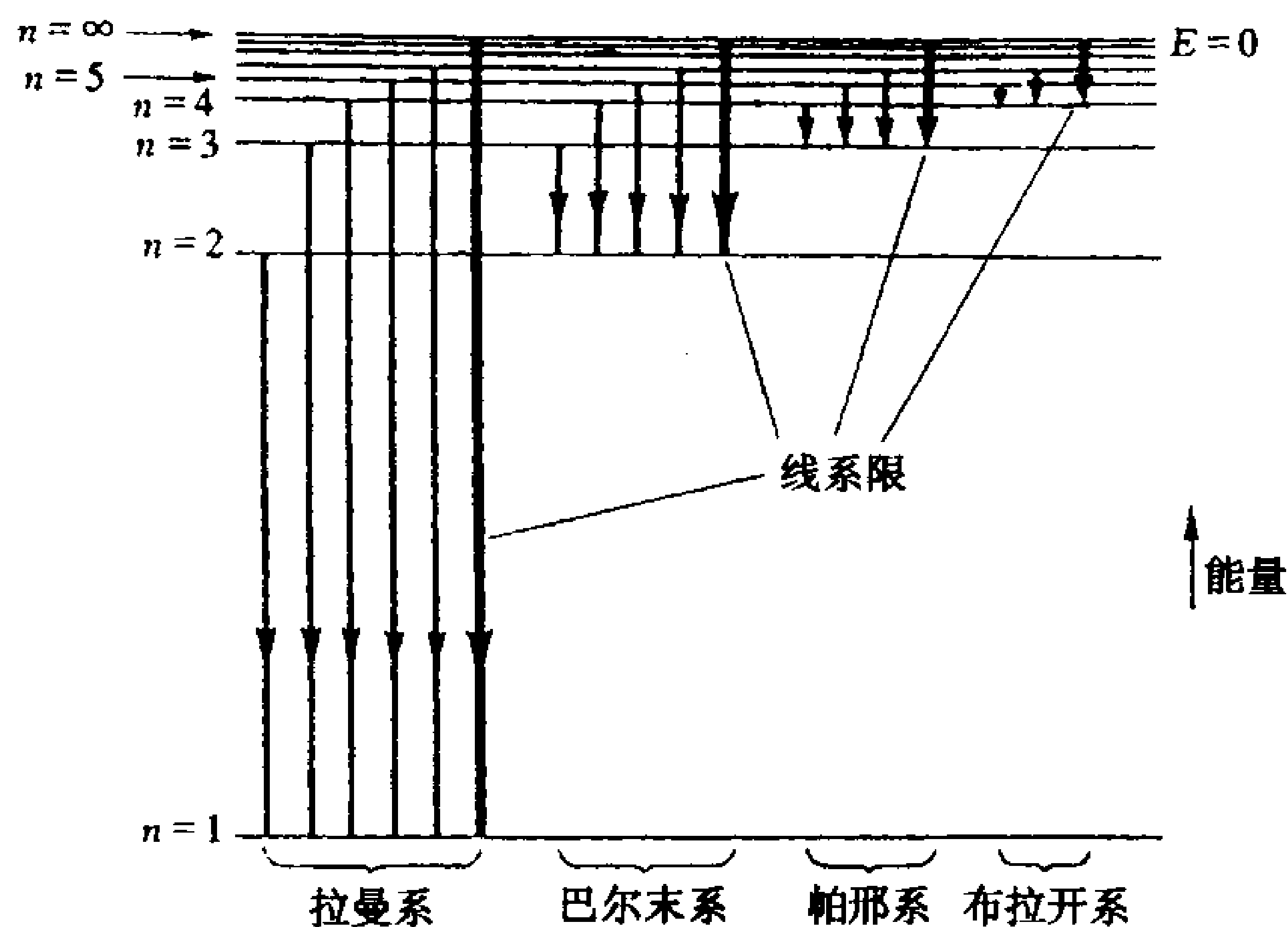


图 1.5 能级间跃迁产生的谱线

玻尔原子轨道能量量子化的实验证明*

(1) 电子束轰击汞的实验

玻尔的原子能量量子化的假设极大地震惊了当时的物理学界。随即次年就被实验所证实。将一束加速的电子轰击汞蒸气，两者碰撞后，测量电子损失的能量。实验结果是：当电子入射光的能量较小时，碰撞

* 本段主要引自《原子结构》(张学铭)。



后，电子束没有损失能量。当电子束的能量提高到 5 eV^* 时，碰撞后能量损失为 4.9 eV 。奇怪的是，当继续加大电子束能量，碰撞后的能量损失仍为 4.9 eV 。这个结果用玻尔理论很易解释。电子束与汞原子碰撞，电子束的电子损失能量必定是汞原子中电子获得的能量。但汞原子中电子的能量是量子化的，要从其基态跃迁到某一激发态，必须获得此两能级差值的能量才能跃迁。小于这个值，对汞原子的稳定状态不发生影响（犹如欲举起一质量为 m 的重物，至少有 mg 之力才能使此物上升），电子碰撞后能量不被吸收。如果稍高于这个值，电子束能量也不会完全被吸收，只被吸收 4.9 eV ，故电子束损失的能量仍是 4.9 eV 。除了 4.9 eV 外，还有其他固定吸收值 6.67 eV 和 8.84 eV 等。这就有力地证明了原子中电子能量是量子化的。

(2) 72 号元素的发现

玻尔理论不仅被许多实验所证明，而且还科学地预言了未知元素的性质。72 号元素铪 (Hf) 的发现，就是一个生动的例证。

* eV 是能量单位，指 1 个电子在 1 伏特电位差的电场中所获得的能量。



在周期表中，锆（Zr）和铪（Hf）是同一副族上下相邻的元素。早在 1787 年，锆就被发现了，可是 72 号元素铪直到 20 世纪 20 年代初还未被发现。当时，多数化学家预计，这种未发现的元素属于稀土元素，位于镧系之列。许多人就力图从稀土矿中寻找 72 号元素，结果都未成功。

自从 1913 年玻尔理论提出之后，经过了近 10 年的科学实践的丰富和补充，玻尔根据核外电子按能级分层排布的观点，已经初步找到了元素的电子层结构与周期表的联系。1922 年，玻尔还提出了一个周期表结构理论。据此，72 号元素应与 40 号元素锆均属于同一分支，它们性质相似，并不属于稀土元素。玻尔认为，这种未知元素应该到锆矿中去寻找。果然，第二年，在用 X 射线研究博物馆的锆矿石的时候，发现了这种未知元素。这个著名的发现，是在丹麦哥本哈根完成的，发现者为纪念这个地点，将此元素命名为铪（Hf）。后来的实验进一步证明，凡是含锆的矿石中都含有少量的铪。

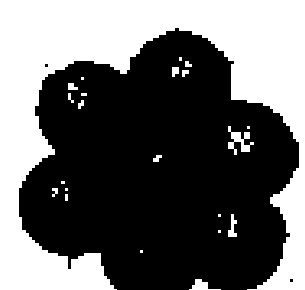
事实已经表明，玻尔理论的出现，对于原子科学来说，是一个飞跃的进步。如果说卢瑟福是原子结构理论的奠基人，那么玻尔就是首先把量子概念应用于原子科学的开路人。



量子力学诞生的 前夜

2.1 黑体辐射和能量量子化

人们都知道，炽热的物体能发光。温度不同，发出的光的颜色（即波长）也不同。日常家庭中的煤火发出红光；钢铁工人凭经验可从炼钢炉窗透出的光的颜色估计炉内的温度。一般，一个 10 瓦的钨丝灯泡，发光时温度约 $2\ 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，发出暗淡的黄光；100 瓦灯泡发光时其温度约 $2\ 730\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，发出刺眼的青光。实际上，任何温度例如室温下的衣服、桌子、人体等都发光，不过发出的是人的肉眼看不见的波长较长的红外光，甚至是更长的电磁波。对此，用红外照相机才能拍下物体的相片。上述的物体



发光都是因物体内的分子、原子的热运动引起的，故称热辐射。热辐射除与温度有关，当然还与材料及其表面结构有关。为了研究热辐射的一般规律，应当对有普遍意义的物体进行研究，得出的结论才有普遍意义。于是，人们想像出一种物体——黑体。顾名思义，黑体就是黑的物体。但什么叫黑？必须有科学的说法。黑体，是对任何波长的光的照射都能百分之百吸收、没有任何反射和透射的物体。我们周围的物体都不是绝对的黑体。黑煤球也只是接近黑体（只能吸收99%的入射光能量）。但是人们可以制造一个十分接近黑体的物体。请读者在此合上书本，自己先启动大脑，看能否设计一个黑体。回顾一下，在日常生活中，有着千千万万的物理现象映入我们的眼帘，然而能从中获得启发的人是不多的。只有仔细观察、善于联想的人才能获得启发通向创新。就拿黑体来说吧，我们白天走在马路上，观察两旁房子的窗户，可以发现都是黑的（除非屋里亮着灯），为什么？因为窗外的阳光从窗户进入，要被墙壁反射许多许多次才能再从窗内射出，如图2.1(a)所示。在这许多次反射过程中，光能量几乎被墙壁吸收尽。显然，能从窗户出来的光就极少了。因而，人们看到窗户就是黑的了。这个司空见惯的现象却能启发科学家制造一种十分好的

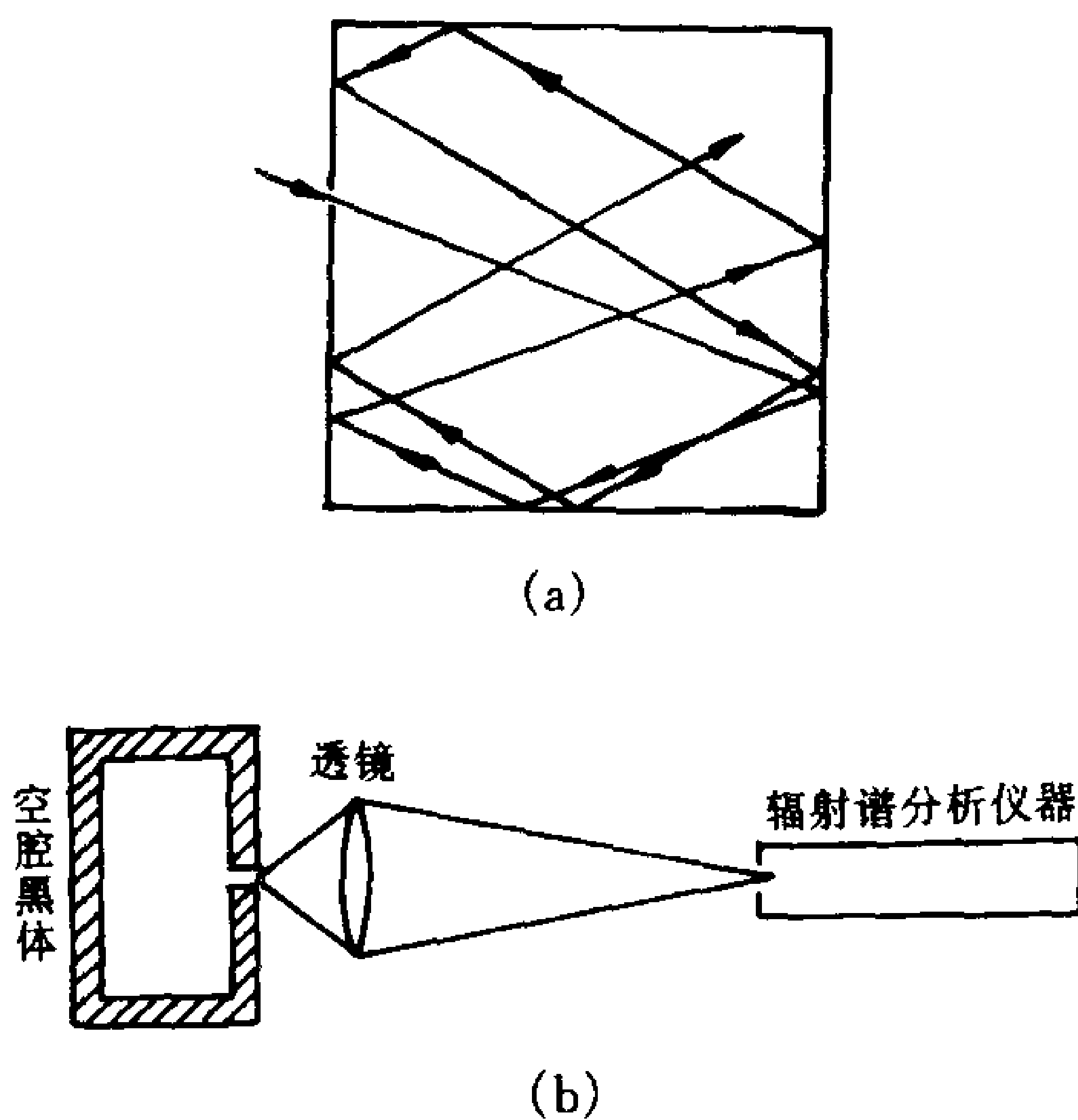


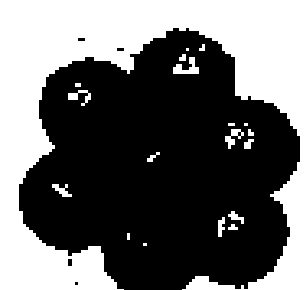
图 2.1

(a) 进入小孔的光很难再从小孔出去

(b) 测量黑体辐射示意图

黑体。做一个封闭的空腔，只在表面开一个很小的孔，这个小孔就是一个很好的黑体。即使腔外表面涂上黑颜料也比不上小孔黑。如图 2.1 (b) 所示。

实验告诉人们，物体对光的吸收能力与发射能力是一致的。吸收能力大，发射能力也大，反之亦然。例如，常温下水晶是透明的，对光的吸收能力差，将它加温到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 成为熔融状态也不发光，表明其发光能力也差；与此成对比的是，一块钢铁，常温下对光



的吸收能力比水晶大，呈近黑色，但在 800 ℃ 高温下却能发出殷红光，比熔融水晶发光能力大。

19 世纪末，一些科学家对空腔黑体进行了细致的实验研究，得出空腔黑体在不同温度 T 下，不同波长 λ 的发射本领的普遍规律，它与空腔的材料和形状无关。这在当时引起许多科学家的重视，于是就出现各种理论解释。

一种是，瑞利-琼斯 (Rayleigh-Jeans) 运用统计物理学中的能量按自由度均分原理，导出发射本领：

$$e_{\text{瑞}}(\lambda, T) = B_1 \cdot \frac{T}{\lambda^4}$$

式中 B_1 是常数， λ 是波长， T 是温度。这个公式只与长波段的实验结果符合。对短波段，与实验结果很不符合。

另一种，维恩 (Wein) 把空腔内的原子看做是带电的谐振子。物体 A 系在一个弹簧中间——处于平衡位置。将 A 拉到平衡位置的左或右边，再放开，任其左右振动。若弹力是虎克力则物体 A 左右振动，称为谐振动。称物体 A 为谐振子。因振子带电，在振动的过程中速度会变化。根据经典电磁学，有加速度的带电体会发射变化的电磁能。其变化频率与振动频率相同。所发射的能量可以是任意值。由这个模



型，可导出发射本领为

$$e_{\text{维}}(\lambda, T) = B_2 \lambda^{-5} e^{-\frac{B_3}{\lambda T}}$$

式中 B_2 、 B_3 都是常数。这个公式恰好与瑞利-琼斯公式相反：在长波段与实验不符合，仅在短波段与实验符合。

第三种，针对上述两个不完满的公式，中学时代就热爱物理学的年轻人普朗克，于 1900 年 12 月 14 日即 20 世纪到来之前夕，给人类引来开创性的、里程碑性的、令人难以接受但又不得不接受的、挑战经典物理学的能量量子化概念。他宣布：黑体中振子的能量 E 不可能取任意值，而只能是一系列特定值：

$$E = n \cdot h\nu \quad (n = 1, 2, 3, \dots \text{正整数})$$

式中 h 是常数（称普朗克常数）， ν 是振动频率。这样，能量值只能是单元 $h\nu$ 的整数倍，如 $h\nu$ ， $2h\nu$ ， $3h\nu$ 等，也即是分立的、不连续的。这种能量值分立的_·概念，叫做_·能量量子化_·。量子一词就是由此而来的。

根据上述模型，普朗克导出黑体发射本领公式为

$$e_{\text{普}}(\lambda, T) = 2\pi hc^2 \lambda^{-5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{k\lambda T}} - 1}$$

式中普朗克常数 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ 焦耳·秒； c 是光速； k 是波尔茨曼常数。上式与维恩公式比只在分



母上多了个“-1”，却与实验符合得极好，而且可以推导出在 λ 较短、 T 较低时的维恩公式和 λ 较长、 T 较高时的瑞利-琼斯公式，真是新奇！

2.2 光电子效应的解释

1887年，赫兹（Hertz）在研究电磁波时偶然发现，当紫外光射到两个火花放电球缝时，放电变得容易。之后，有一系列实验表明，当用频率足够高的光（除碱金属外，其他金属要用紫外光）照射到金属表面时，金属表面就会发射电子。上述现象称为光电效应。仅仅注意光能够把金属中的电子打离金属表面，这并不太令人奇怪，因为光的能量给予电子，电子获得能量后，当然可能逸出金属。但是，科学家总是要细心观察实验的各种细节。令人困惑的是：

(1) 光电子的能量与入射光的强度无关。即相同频率的光不论强或弱，并不影响打出的光电子的能量，只影响打出的光电子的数量多少。即强光打出光电子多，弱光打出光电子少。

(2) 光电子的能量与入射光的频率有关。当光频率小于某阈值（此值与金属性质有关） ν_0 时，完全



打不出光电子，即使该光的强度很大。当光频率高于阈值 ν_0 ，各个光电子的能量可以在 0 到某最大值 $E_{e(\max)}$ 之间分布。这个能量最大值 $E_{e(\max)}$ 随入射光频率增大而线性增大。频率高的光产生光电子的最大能量 $E_{e(\max)}$ 值就大；反之，频率低的光产生的光电子的 $E_{e(\max)}$ 值就小。

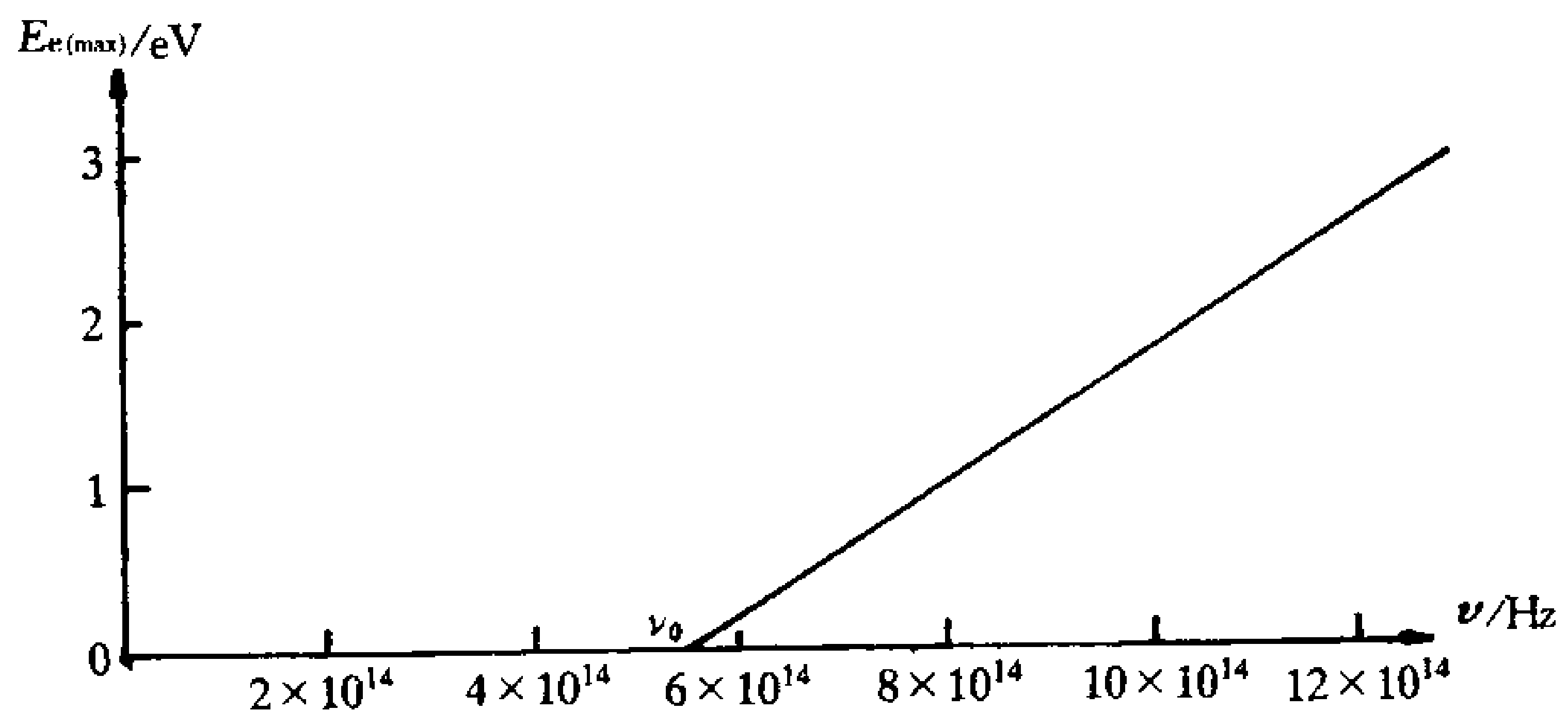


图 2.2 钠表面的光电子的最大能量随入射频率变化

如图所示，图中直线方程为

$$E_{e(\max)} = h(\nu - \nu_0)$$

或

$$E_{e(\max)} = h(\nu - \nu_0')$$

从图和方程，读者可看到有什么特殊点？可以发现，这些直线的斜率都是 h ，即对不同金属材料，阈值 ν_0 可以不同，但 $\nu \sim E_{e(\max)}$ 之间的直线的斜率 h 不



变。其值为

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{焦耳} \cdot \text{秒}$$

(3) 光线照射到金属表面与光电子的发射几乎是同时的（在测量精度范围到 10^{-9} 秒内）。

对于上述实验现象，经典电磁理论完全无法解释。

第一，经典电磁理论认为光是电磁波，因而可以由电磁场作用于电子的力传递给电子能量。当光强度增大时，在金属内部整个空间的电磁场能量就增加，对电子的作用力也就加大，当然逸出金属表面的光电子的动能也就增加。这种解释不符合上述（1）所述，光电子能量与光强度无关。

第二，按经典电磁理论，无论什么频率的光，只要强度足够，就能给予电子所需能量，使其脱离金属而成为光电子。这一点不符合上述（2），每种金属都存在光频率阈值 ν_0 。凡小于 ν_0 的光，无论强度多大都打不出光电子。

第三，根据经典理论估算，用紫外光照射钠表面，设以 10^{-6} 瓦/米² 的电磁能量被钠表面吸收，电子需要一年的时间逐渐积累自身能量，才能逃脱金属。也即，需要持续光照一年，才能产生光电子。这显然不符合（3）所述，实际上，是电子发射于光照



的瞬间。

看来，光电效应的细节和极重要的实验事实使经典电磁理论一下子显得无能为力。这是一个需要杰出人才的时期。当时（1905年），普朗克还在怀疑自己5年前提出的谐振子能量量子化是否正确的时候，一位没有任何知名度的伯尔尼专利局的普通技术员爱因斯坦在当时德国权威杂志《物理学年鉴》上发表了一篇论文《关于光的产生和转化的一个启发性观点》，论文中提出了光量子概念。

普朗克在1900年针对黑体辐射现象，提出黑体中原子作为振子在能量的发射或吸收上是量子化的。但在光的传播问题上，仍然认为是波动行为。

爱因斯坦将能量量子化概念拓宽应用到光上。认为一束频率为 ν 的光，由一粒一粒能量为 $h\nu$ 的光（量）子所组成，并且，在传播过程中一粒光子并不裂成“碎片”。仅这一句话，就能成功地解释光电效应。

实验事实是

$$E_{e(\max)} = h\nu - h\nu_0$$

即

$$h\nu = E_{e(\max)} + h\nu_0$$

式中

$h\nu$ = 入射光每个光子的能量



$E_{e(\max)}$ = 光电子的最大能量

$h\nu_0$ = 光电子离开金属表面所需的最小能量。这个能量不可能是零，否则不用光照，金属中的电子也会跑出金属表面。 $h\nu_0$ 被称为金属表面的逸出功，不同金属的 $h\nu_0$ 不同

于是，

光量子能量 = 光电子最大能量 + 金属表面逸出功

根据上述简单公式，不难用爱因斯坦光量子学说解释光电效应。

第一，一个光子与金属内电子一碰撞，光子将自己全部能量 $h\nu$ 一下子全部给予电子。这就说明光电子是即照即出，而不是滞后许多年才出现光电子。

第二， $h\nu_0$ 是电子紧贴金属表面的逸出功。对于距金属表面更深层的电子，欲脱离表面，当然需要更大的逸出功。这就表明，光电子的动能是不相同的，在 $0 \sim E_{e(\max)}$ 之间；零动能表示深层电子的逸出功刚好等于光子能 $h\nu$ ； $E_{e(\max)}$ 表示紧贴表面的电子的逸出功最小，为 $h\nu_0$ ，所以可以把 $h\nu - h\nu_0$ 转化成为逸出电子的最大动能 $E_{e(\max)}$ 。例如，钾的表面逸出功为 2.2 eV，用波长为 350 nm 的紫外光照射时，光电子的最大动能为 1.4 eV。

爱因斯坦的光量子理论又使光的波动理论受到新



的冲击。但这次的光量子却又联系着波动论中的频率 ν 。这真令人不解。

在具体实验中，光在某种条件下呈现出波动性，而在另外条件下又呈现出量子(粒子)性。令人遗憾的是没有一种实验能使光既呈现粒子性，同时又呈现波动性。自然，这就迫使人们改变自己的单一性思维方法，而必须取多元性思维方法，只能认为光既有波动性又有粒子性。波动性能解释光的传播方式和过程；粒子性能解释光与物质间的能量交换方式和过程。

光量子理论不是简单地恢复牛顿的光粒子说；而是表明有一种具有波动性的粒子，因为光量子的能量包含着波性中的频率 $h\nu$ 。这样，使人类在新的高度重新认识了光的本性。为此，爱因斯坦获 1921 年诺贝尔物理学奖。

至此，读者是否已感到关于光的认识已经圆满了呢？请作思考后再读下节。

2.3 康普顿效应

上节中，爱因斯坦只说光是一粒粒能量为 $h\nu$ 的粒子。这部分要点是：粒子性和能量。但是，爱思考



的读者一定会问：既然光有粒子性，作为粒子，除具有量子化能量外，还必须有动量。如果不能证实光量子的动量，仍然不能完全认识光量子的粒子性。确实，这是个根本性的问题。

如何揭示光量子是否具有动量？动量是个有方向的量，要揭示出动量，必定得让光量子与别的粒子进行碰撞，观察光量子经碰撞后如何改变动量大小和方向的变化。

按经典电磁理论，光的散射是源于散射物质中电子的受迫振动，散射光的频率应等于入射光的频率，也即散射后的能量（即颜色）不变。我们平时看到的确是如此。

这样，必须设计一个实验，能同时表现出光量子经散射后的动量大小和方向都改变的实验。

光子的动量有多大？因为光子的速度就是光速 c ，必须按爱因斯坦的相对论来考虑。相对论中的质能联系公式 $E = mc^2$ 中的能量 E 必须等于光量子能量 $E = h\nu$ ，即

$$h\nu = mc^2$$

于是，光子的质量

$$m = \frac{h\nu}{c^2}$$



故得光子的动量为

$$p = mc = \frac{h\nu}{c}$$

康普顿在 1922—1923 年间，研究了 X 射线被轻原子物质（如碳、石蜡等）的散射（如图所示），发现散射的 X 光的波长 λ' 大于入射 X 光的波长 λ ，即

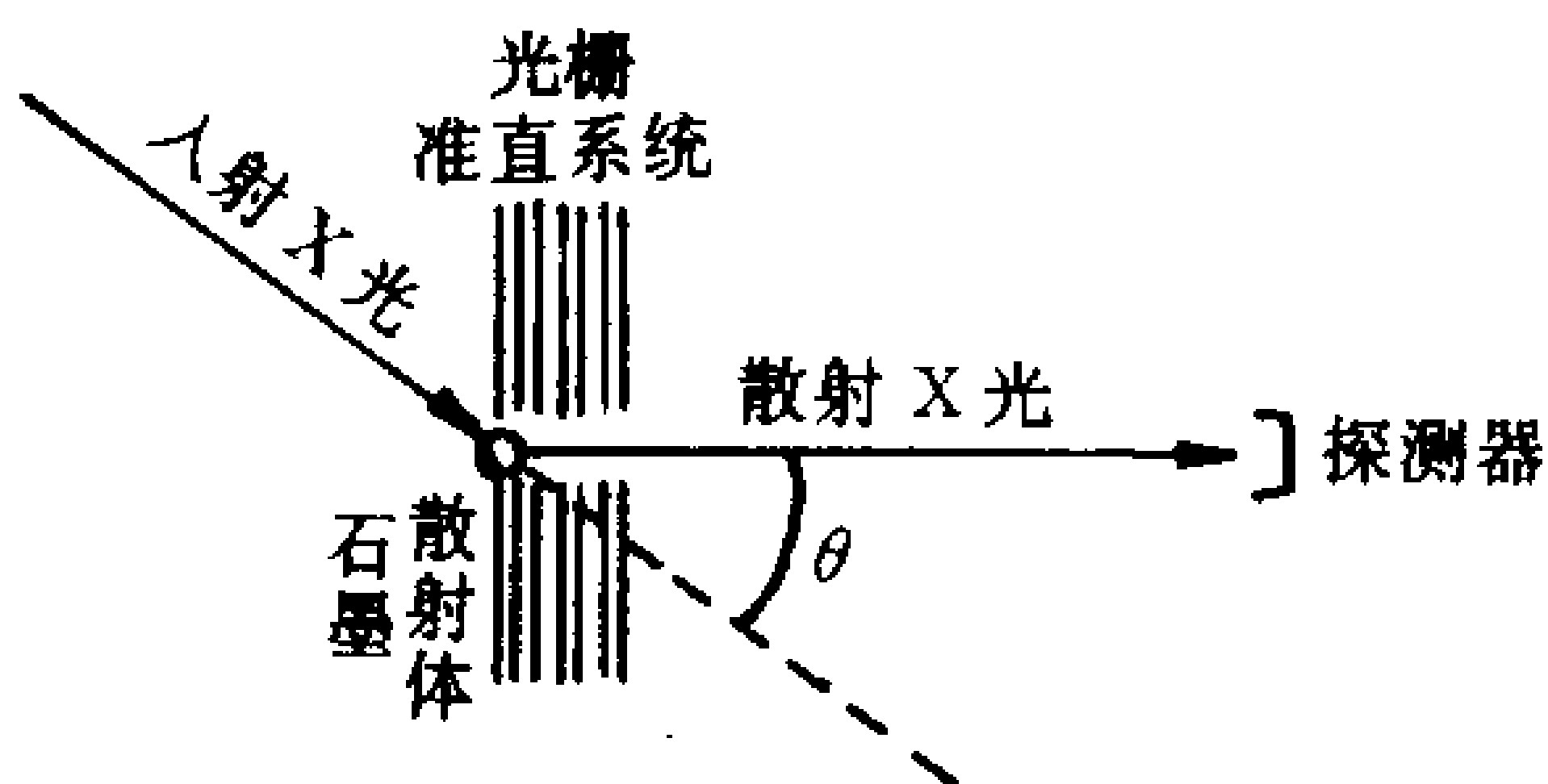


图 2.3 康普顿散射实验

$\lambda' > \lambda$ 。这种改变光波长的散射首先被康普顿发现并解释，故称康普顿效应。康普顿的学生中国物理学家吴有训教授接着通过对 Li、Be、B、C、Cu 等 15 种材料的实验研究，证明散射光波长的改变 $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$ 与入射光波长 λ 和散射体材料无关，而只与散射角 θ 有关，即

$$\Delta\lambda = 2k \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

式中 $k = 0.0241 \text{ \AA}$ ，表示 θ 为 π 时的波长的改变是个常数，称康普顿波长。



按照光量子学说，光子是粒子，其能量量子化，且具动量；轻元素中的电子与核束缚得较松懈，可以近似当做静止的自由电子，入射光子与自由电子碰撞，就如两个粒子的经典碰撞，碰撞后既要符合能量守恒定律也要符合动量守恒定律。据此考虑，经过简单计算，得出的理论结果与实验结果符合得很好。

现在，康普顿效应更充分地证明了光的粒子性。这种粒子性又联系着波动性，使得人们只能承认光的波粒二重性。

请读者想一想，为什么康普顿要用 X 光而不用可见光？从 $\Delta\lambda$ 公式中可看到，最大的波长改变是 $\theta = 180^\circ$ ， $\Delta\lambda = 0.048 \text{ \AA}$ 。对于入射 X 光，其波长 $\lambda = 1 \text{ \AA}$ ， $\Delta\lambda$ 是 λ 的 4.8%，容易观察。而对于可见光，入射光波长 $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ ， $\Delta\lambda = 0.048 \text{ \AA}$ ，只有 6 000 的十万分之一，当然观察不到。再从动量的角度看，可见光的动量太小，它去碰电子犹如小石子碰大墙，大墙将巍然不动。实际上，大墙未从小石子获得能量，小石子也只是保持原有能量反弹回来。相当于可见光反射，未改变波长。但是，X 光的光子能量很大，能使电子弹开，在自身被散射的过程中同时给予了电子以能量和动量。



2.4 玻尔理论的不足

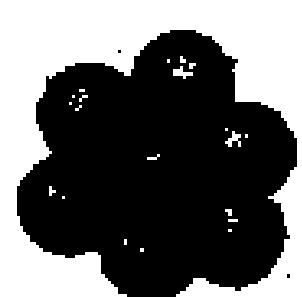
玻尔理论突破点是，氢原子中一个电子的能量值是量子化的，而不能取任意值。从而两个能级之间的能差是不连续的。这对经典力学和电磁学的能量可取任意值是根本性的冲击。但一个正确的理论体系不是一下子就完善的，有一个突破性的开头已经是很了不起了。玻尔理论就是一个了了不起的开头，然而还不是十分完善的，还有不足之处。

第一，玻尔理论对氢原子（只含一个电子）光谱线的计算值是准确的，但对其他原子，即使是氦原子（仅包含两个电子）就不甚正确了。

第二，不能解释谱线系列中的谱线强度为什么不同。因对玻尔能级间的跃迁并没有指明哪一对能级跃迁的概率更大些或更小些。

第三，更精细的光谱实验表明，原先观察到的光谱线实际上是由两条甚至于好几条波长相差极小的分立的谱线组成——谱线的精细结构。玻尔理论对此无法解释。

第四，考虑到宏观物质，玻尔理论虽然使人们对



物质的稳定性产生启发性的理解（原子轨道能量量子化与物质的稳定性有着紧密联系），但仍不能表明原子间如何相互作用，才使宏观物质具有千变万化的物理和化学性质，且具稳定性。

第五，玻尔的量子条件是人为认定的，而不能使人理解为什么电子轨道的能量是量子化学的。

上述的玻尔理论之不足，再加上普朗克量子论、爱因斯坦和康普顿的光子论成为量子力学诞生的前夜——黎明前的“黑暗”。



量子力学的框架

3.1 物质的波动性

1924年，德布罗意（de Broglie）在巴黎大学提交的博士论文中，认为爱因斯坦的光子的波粒二象性学说也适用于其他物质粒子。例如，早就知道电子是粒子，应当认为电子也具有波动性。这个看法令常人目瞪口呆。但对敢于冲破传统知识束缚的科学家来说，德布罗意的假说却引起了强烈的反响。其中有朗之万（Langevin）、爱因斯坦，玻恩（Born）、玻色（Bose）等。3年后即1927年，戴维森（Davisson）将电子束射向镍晶体表面，仔细研究了反射时的散射，证实了电子具有波动性。同年，



还有 G.P. 汤姆生 (Thomson) (即提出原子西瓜模型的 J.J. 汤姆生之子) 将电子束穿透金属薄片, 由于金属中的晶格相当于狭缝, 于是电子在穿过晶粒时发生衍射, 产生衍射图形, 如图 3.1 所示。

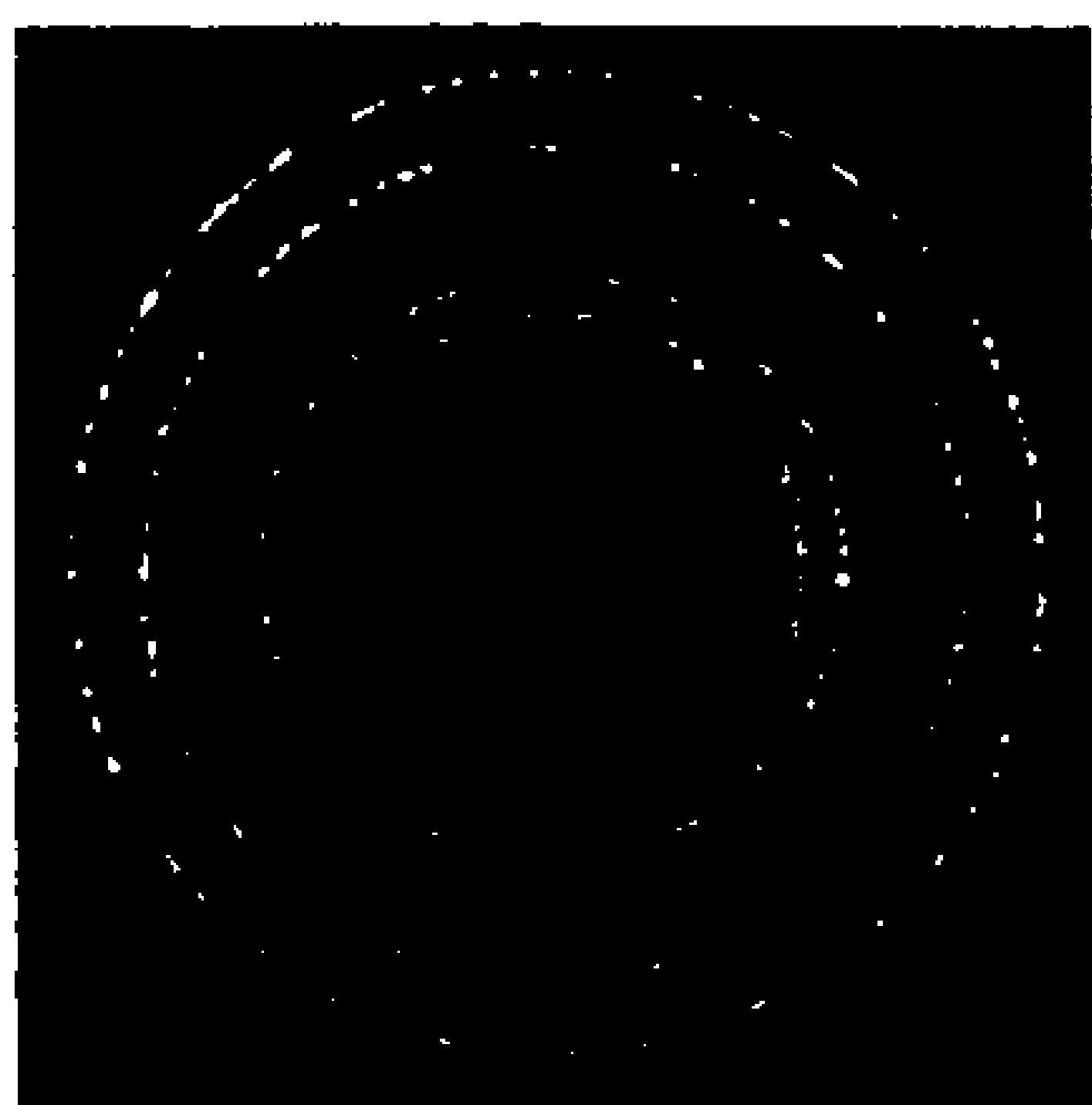
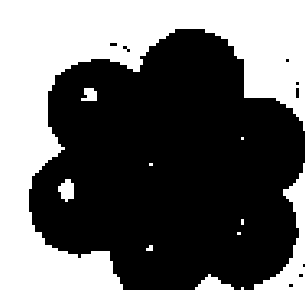


图 3.1 电子束通过铝箔后形成的衍射图样

这种衍射图形只能用电子具有波动性才能得到解释。于是, 人类才认识到, 不仅光具有波粒二重性, 其他物质如电子也具有波粒二重性。这个现象太离奇了! 波是弥散性的, 而粒子是集中性的。这两种互相矛盾的性质竟然能并存在同一物质上! 至今, 人们只能承认这一事实, 却还不能理解为何能并存于一体中。发现了电子波粒二重性质, 人们很快就认识到许多微观粒子, 如原子、分子、中子、质子等都具有波



粒二重性。那么宏观物体，如一颗子弹，也有波长吗？下表列出了一些粒子及子弹波长的计算值，可惜的是子弹的波长是如此之短，即使用现代最先进的仪器也测不出来，所以仍然是一个有待证明的推论。

表 3.1 各种粒子的波长比较

粒子	质量 m (千克)	速度 v (米·秒 ⁻¹)	波长 λ $= \frac{h}{mv}$ (米)	波动性
电子	9.1×10^{-31}	1×10^3	7.3×10^{-7}	} 显著
电子	9.1×10^{-31}	1×10^6	7.3×10^{-10}	
氢原子	1.6×10^{-27}	1×10^3	4.1×10^{-10}	
氢原子	1.6×10^{-27}	1×10^6	41×10^{-13}	不太显著
子弹	$\sim 1 \times 10^{-2}$	1×10^3	6.6×10^{-35}	看不到

为了表彰发现物质波粒二重性的物理学家，1929年授予首先发现电子波动性的德布罗意诺贝尔奖；1937年又授予发现电子射入晶体后所产生的干涉现象的戴维森和 G.P. 汤姆生诺贝尔奖。这里顺便提一句，十分有趣的是 J.J. 汤姆生因发现电子（粒子）于1906年获诺贝尔奖，其儿子 G.P. 汤姆生因证实电子的波动性于1937年获诺贝尔奖。这种父子双双获诺贝尔奖的家族至今还是罕见的。



3.2 状态的描述

对于宏观粒子，如一颗子弹、一颗人造卫星，其每时每刻的运动状态只需用两个物理量，即位置 \vec{r} 和动量 \vec{p} 来描述就足够了。位置 \vec{r} 表明某时刻 t 粒子在何处；动量 \vec{p} 表明粒子在时刻 t 将向何处去（以及运动的快慢）。因而人们能时时刻刻跟踪这个粒子。下图所示的是一幅跟踪轨迹图。

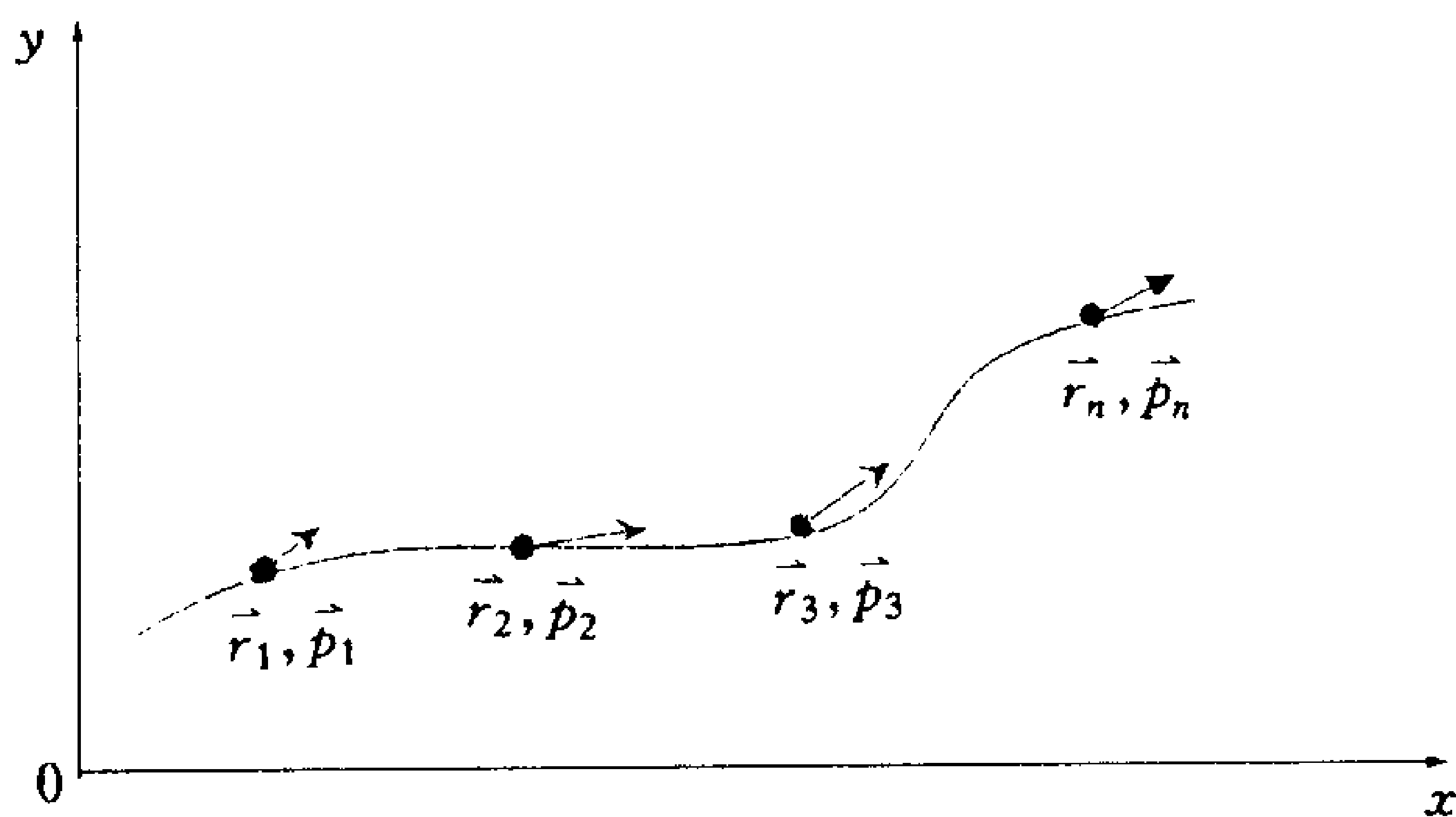


图 3.2 轨迹图

犹如公安人员若能时刻监测罪犯所在地和下一步他将向哪里去，在公安人员办公桌上就可画出一张犯



罪分子轨迹图。那么，就可说此犯罪分子已被公安局密切监控住了。所以，牛顿力学可以精确地描绘出宏观物体的运动轨迹和给定时间下的运动状态。例如描述人造卫星、天空中行星(如月亮等)的运动轨迹，可以精确计算何日何时发生日、月食等天文现象。

然而，读者是否会问：牛顿力学能精确跟踪和描述粒子的状态及其随时间变化的轨迹(或称轨道)，如果不是轨道而是一张画(例如一张人物肖像，人们一看这幅画像就知是某人)，那么，凭什么就能辨认呢？读者不妨先不看下面作者的看法，而把书合上自己想一想，该如何考虑这个问题。为简单计，以讨论黑白画为例。实际上，从初等数学的角度就不难回答，只要知道黑白颜色在画中不同处的深浅程度就可以了。将一幅画看做是由千万个小黑点组成，只要知道小黑点在画面上不同处的稀密程度，就一定能确定是谁的肖像。换句话说，小黑点在画面上各点(紧邻近)的概率分布决定了这张肖像是谁。所以，如果说画像就是一种状态，那描述这种状态的一个量，就是小黑点在画像上各点的概率分布。这种用概率分布来描述状态的方法在以后要叙述的量子力学中也是个基本概念和根本方法。如果是一张张动态画面，例如动画片，还要加上概率分布随时间的变化。



让我们再回到牛顿力学中的轨道。上述的概率分布方法当然也能描述一条轨道，亦即小黑点的概率分布集中在某个轨道上，轨道之外的概率为零。

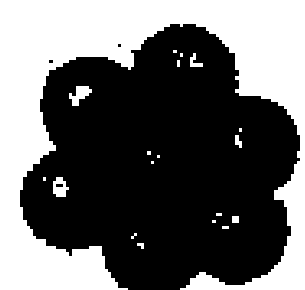
相反，用轨道概念却无法描述一张肖像。

3.3 波动方程

上节提到可以用概率分布方法描述一个事物的某种状态。那么新问题来了，怎么求得概率分布？对于宏观粒子的轨迹跟踪，牛顿的经典力学方程已经完全成功。对于微观粒子，也应当有个方程，可以解出一个能确定概率分布的函数。例如，对于一幅电子衍射图，通过一个什么样的方程能解出一个函数，并由这个函数可得知电子在各点的概率分布，由这个概率分布就可画出一张图，这张图与实验所得的图一致。如果能找到这个方程就好了。

19世纪20年代，奥地利物理学家薛定谔(Schrödinger)找到了这个方程，称为薛定谔方程*：

* 这是高等数学中的微分方程，读者现在可以不管它，这并不妨碍继续阅读。



$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t)$$

为简单计，上述方程只讨论一维空间 x 轴上的情况。式中 t 是时间； i 是虚数 $\sqrt{-1}$ ； m 是微观粒子质量， $V(x)$ 是粒子在 x 处的位能； \hbar 是普朗克常数，即 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 。 $\Psi(x, t)$ 就是要解的上述方程的函数——波函数，它是坐标 x 与时间 t 的函数。方程的左边表示波函数随时间的一次变化，右边表示波函数随坐标空间 x 的二次变化。

如果讨论的问题是三维空间 (x, y, z) ，则波函数为 $\Psi(x, y, z, t)$ ，方程为

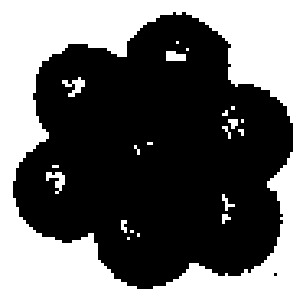
$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \Psi(x, y, z, t)$$

如果研究的体系的状态是不随时间变化的定态，则上述方程可简化为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z)}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \Psi(x, y, z) =$$

$$E\Psi(x, y, z)$$

式中右边的 E 是体系的总能量（动能加位能）。波函数 $\Psi(x, y, z)$ 也不随时间变化，故称为定态薛



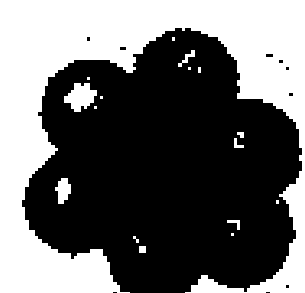
定谔方程。

请读者注意，我们熟悉的牛顿定律绝对不是由什么更基本的原理推导出来的，而是客观规律的概括总结，它之所以正确是因为得到千万次的宏观物体的运动*（即使是复杂运动）实测数据的证实。现在，对于薛定谔方程，它虽然比牛顿方程复杂得多，但也绝非是推导出来的。由此，可以认为薛定谔方程是微观世界的第一性原理，它也已被千万个实验事实证明是正确的。

3.4 波函数 $|\Psi|^2$

薛定谔方程中的波函数 Ψ 原则上可由微分方程解出来。但是 Ψ 究竟是什么？具有什么物理意义？如果说不清 Ψ ，那么它所服从的薛定谔方程就没有物理价值，只不过是个纯数学方程。所以，对波函数 Ψ 的理解在当时就成为物理学家的争论热点。玻恩以他深刻的数学和物理学思想意识到 $\Psi(x, y, z, t)$ 本身

* 速度要远小于光速才对。如果接近光速，牛顿定律就不适用，而必须用爱因斯坦的相对论力学。



并不具有物理意义，但其平方 $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ 则是微观粒子在 t 时刻出现在位置 (x, y, z) 处的概率密度。也即在点 (x, y, z) 微小邻近的单位体积内发现粒子的概率。有了这样的理解，再联系前述的如何描述一张人物肖像的问题，我们只要能求得一个函数 $\Psi(x, y)$ ，而这个函数的平方 $|\Psi(x, y)|^2$ 可表示出肖像各处 (x, y) 附近黑点的概率分布，就可以完全确定肖像是谁的面孔！有了这样的理解，就可联想到薛定谔方程的物理意义。对于一个微观体系，其相应的薛定谔方程能解出相应的波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ ，这个波函数 Ψ 就能表示该微观体系的状态——由这个波函数 Ψ 可求出该微观体系有关的与经典力学对应的物理量。例如位置，可以由 $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ 算出微粒子在各点 (x, y, z) 的概率，但不能表示出某时刻 t 肯定在何处。这一点与经典力学大不相同，经典力学所回答的是一定不在何处，或一定在何处。这就是所谓经典力学是一种决定性理论——决定论，而量子力学是概率性（不确定性）理论——非决定论。有了位置的概率分布，就容易求得位置的平均值。这个平均值是确定的（尽管可以有数学计算上的误差，但这完全不同于因微观粒子波动性所产生的不确定性）。正是这个平均值可以与实验测量值进行比较，



以检验量子力学的正确性。非常幸运，迄今，微观世界中还没有出现与量子力学计算结果不符的事例。爱思考的读者一定会问，薛定谔方程如果用于宏观体系，例如用于一颗子弹的运动，是否会出现荒谬的结果？答案是否定的。理论证明，当粒子质量 m 大到宏观尺度时，薛定谔方程的计算结果的不确定性已经远远小于牛顿力学的计算精度，所以实际就是确定的结果。所以，我们在宏观世界里看到一颗子弹放在某处 (x, y, z) ，便可以用最精密的仪器测量它的位置。实际上，如果用量子力学的观点看，这颗子弹并不是完完全全地呆在某处纹丝不动，而是在 (x, y, z) 点极小极小的邻近变动，我们所能测量到的只是这种变动的平均值 (x, y, z) 。由于子弹的质量宏观的大，相应的波长极小极小，所产生的不确定性也就极小极小，小到宏观世界的尺度无法度量！这也就表现出确定性了。

由上可知，波函数 Ψ 可用来描述微观体系的状态，其物理意义是概率分布 $|\Psi|^2$ 。既然如此，众所周知，概率分布 $|\Psi|^2$ 与分布 $|c\Psi|^2$ （其中 c 是常数）是一样的，即各点 (x, y, z) 概率的相对大小不变，尽管绝对值变成了原来的 c^2 倍。由此可以说， Ψ 和 $c\Psi$ 在描述同一状态时具有等效性。这个 c 称之为波函数的



相因子，可以任意选取。因为对于一个粒子来说，全部空间的各点概率之和必须为 1，选择相因子 c 时，应当满足这个要求，所以 c 也称为归一化常数。

可见，描述状态的波函数允许有个不定相因子 c 。这一点不难理解。仍以肖像相片为例，当人们能认定肖像是某人时，并不在乎这张相片显影时影像做得深一些还是浅一些。影像深的就是 c 值大一些，浅的就是 c 值小一些。

3.5 通过了氢原子的考验

量子力学的薛定谔方程出现之后，需要面对一系列的考验。如原子光谱，原子和分子的稳定性，元素周期表的本质，固体为什么具有它们特定的电、磁及力学性质以及原子核内的结构与衰变，还有各种基本粒子的性质等等。如果经不起考验，那就要进一步修改和提出新理论。

读者已经知道，薛定谔方程出现之前，对氢原子问题研究得最为热烈，玻尔的氢原子理论算是一个顶峰。但玻尔理论仍然存在许多疑惑和人为强加的量子化条件。氢原子是最简单的原子，非常便于用来考验



薛定谔方程。

氢原子由带一个正电荷的核即质子 p (带 $+e$) 和一个电子 (带 $-e$) 构成。质子的质量 m_p 是电子的质量 m_e 的1 836倍, 故可认为质子是静止不动的, 电子在其周围运动, 同时, 由于带正电的核与负电子的库仑引力使得电子不致逃脱而远离核。请读者注意, 现在, 在我们的思想中, 不必对电子如何运动作任何猜测, 而是等待薛定谔方程的计算结果, 再与实验比较。

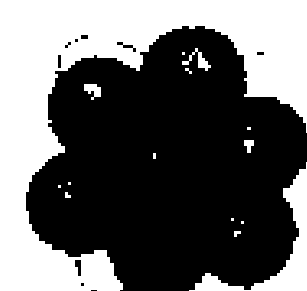
由于将核近似视为静止, 故只需研讨一个电子绕核的运动, 电子在三维空间运动, 故三维空间的薛定谔方程 (这里先讨论不随时间变化的定态情况) 为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + V\Psi = E\Psi$$

式中 $\Psi \equiv \Psi(x, y, z)$ 是欲解的未知波函数; m 是电子质量 (已知量); E 是电子能量 (动能加势能, 未知量); V 是电子相对于核的库仑势能 (已知量)。

我们最关心的首先是电子的能量 E 。求解薛定谔方程之后, 发现能量 E 不能取任意值, 只能取一系列特征值 (也称本征值) E_n ($n = 1, 2, 3, \dots$), 它们彼此是分立的、不连续的。计算出来的具体数值是

$$E_n = -R \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots \text{正整数})$$



式中 $R \equiv \frac{me^4}{32\pi\epsilon_0^2\hbar^2} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2h} = 1.097 \times 10^7 \text{m}^{-1}$, 是常数, 与当年玻尔的结果完全一致。这个结果一出现, 就令科学家兴奋异常。能量量子化竟然是通过解方程自然出现的, 而不是人为强加的。

上式中的 n 称为主量子数, 以表示总能量的能级次序, 如图 3.3 所示。

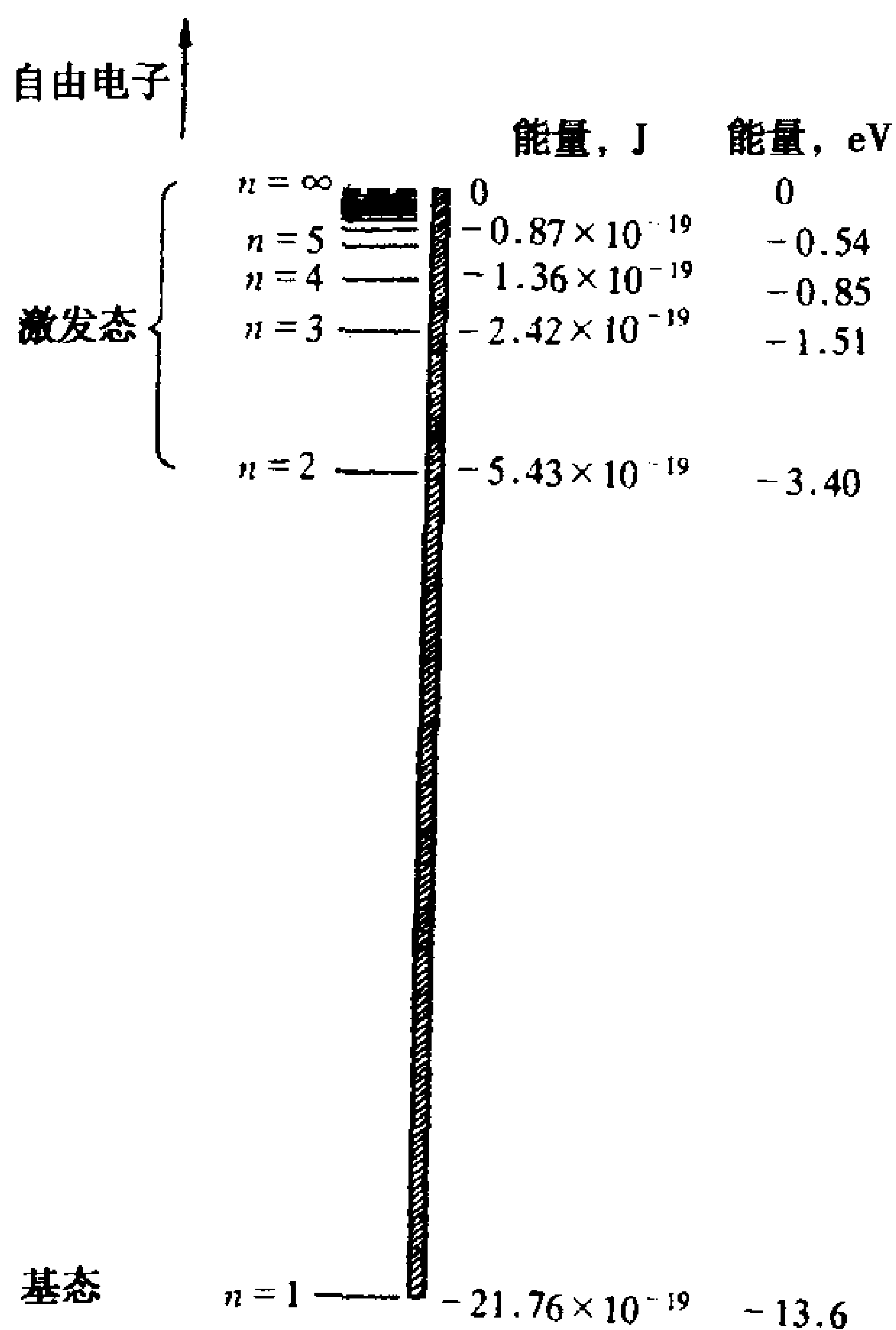


图 3.3 氢原子的能级



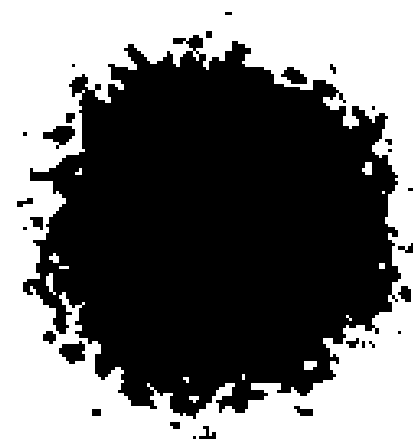
分立的能级值以及能级间跃迁发射的光谱线都与实验吻合！电子的最低能量是 $E_1 = -13.6 \text{ eV}$ ，称为基态。

氢原子中电子的能量值已经清楚了，但电子在核周围的空间是如何运动的呢？如果电子运动服从牛顿力学，则一定如月亮绕地球沿椭圆轨道运动一样，电子也绕核沿椭圆轨道运动，这也是当年玻尔所认为的。但是，由于微观电子的波粒二象性，特别是由于波动性，在空间运动中具有弥散性，当然就不可能存在经典力学中的轨道。所以薛定谔方程解出的波函数 $\Psi(x, y, z)$ 完全不能给出电子运动的椭圆形轨道，而只能给出出现在各点的概率分布 $|\Psi(x, y, z)|^2$ 。例如，对于 $n = 1$ 的基态，其波函数为

$$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

式中 $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(m_e e^2) = 0.529\ 177 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，是玻尔半径，意为原子尺寸的量级。 r 是电子与核之间的距离。这个波函数本身没有意义，但其平方 $|\Psi_{100}|^2$ 有意义。如图 3.4 所示。

这张图表明，电子处于 Ψ_{100} 状态的运动的含义是电子出现在核周围的概率分布（而不是如玻尔所认为的是个圆形轨道）。这个分布犹如一团云，故人们

图 3.4 1s 电子波函数 $|\Psi_{100}|^2$ 电子云图

也常称之为电子云。如下图所示，概率分布的概率最大处是个球面，类似于玻尔的圆形轨道，但此处是球面形。

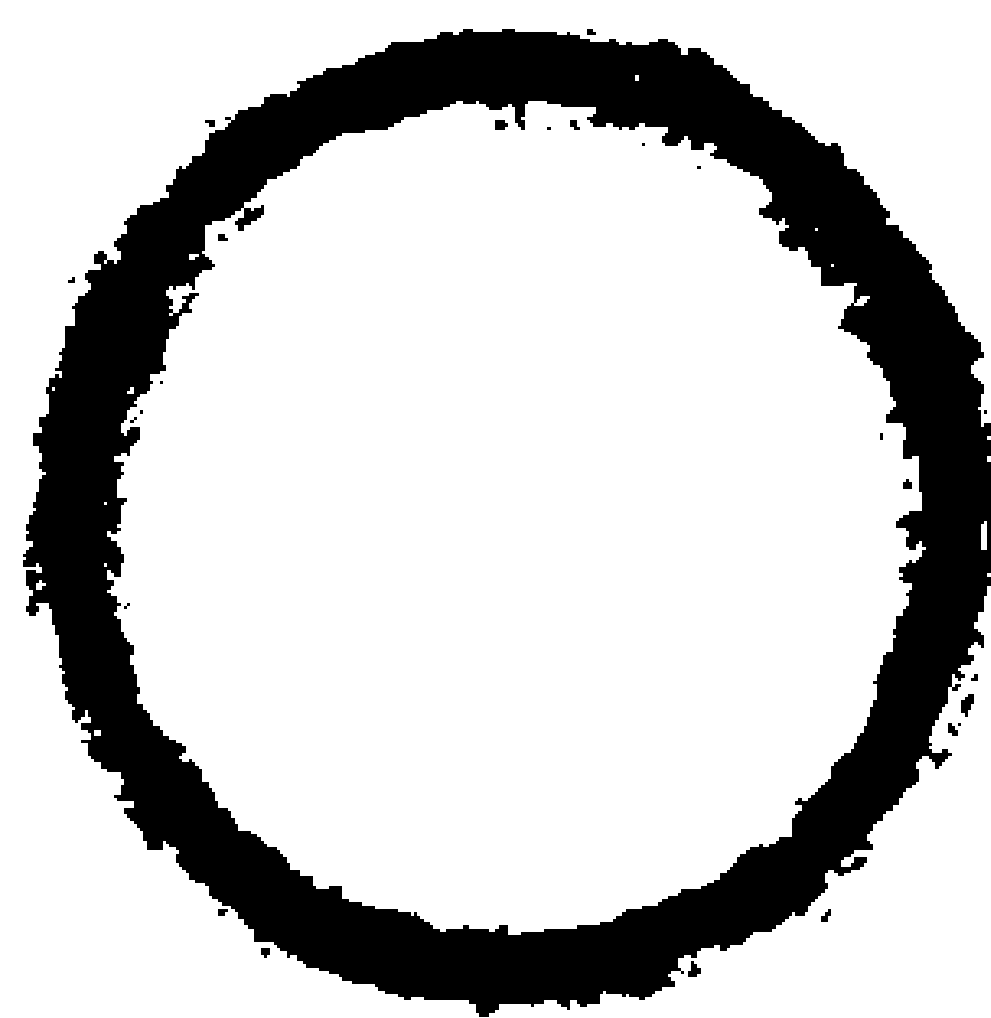


图 3.5 1s 电子概率分布最大的球面图

在上面我们主要讨论了能量和位置这两个物理量。实际上，还有其他的重要物理量需要讨论。例如，角动量（也称动量矩），这个量也是极其重要的。因为它与能量同样是守恒量。电子绕核运动，毕竟不会总在一个方向上运动，而是在三维空间中运动，因而必然会具有角动量这个物理量。角动量是一个不仅有大小而且有方向的量，如图 3.6 所示。绕核运动的电

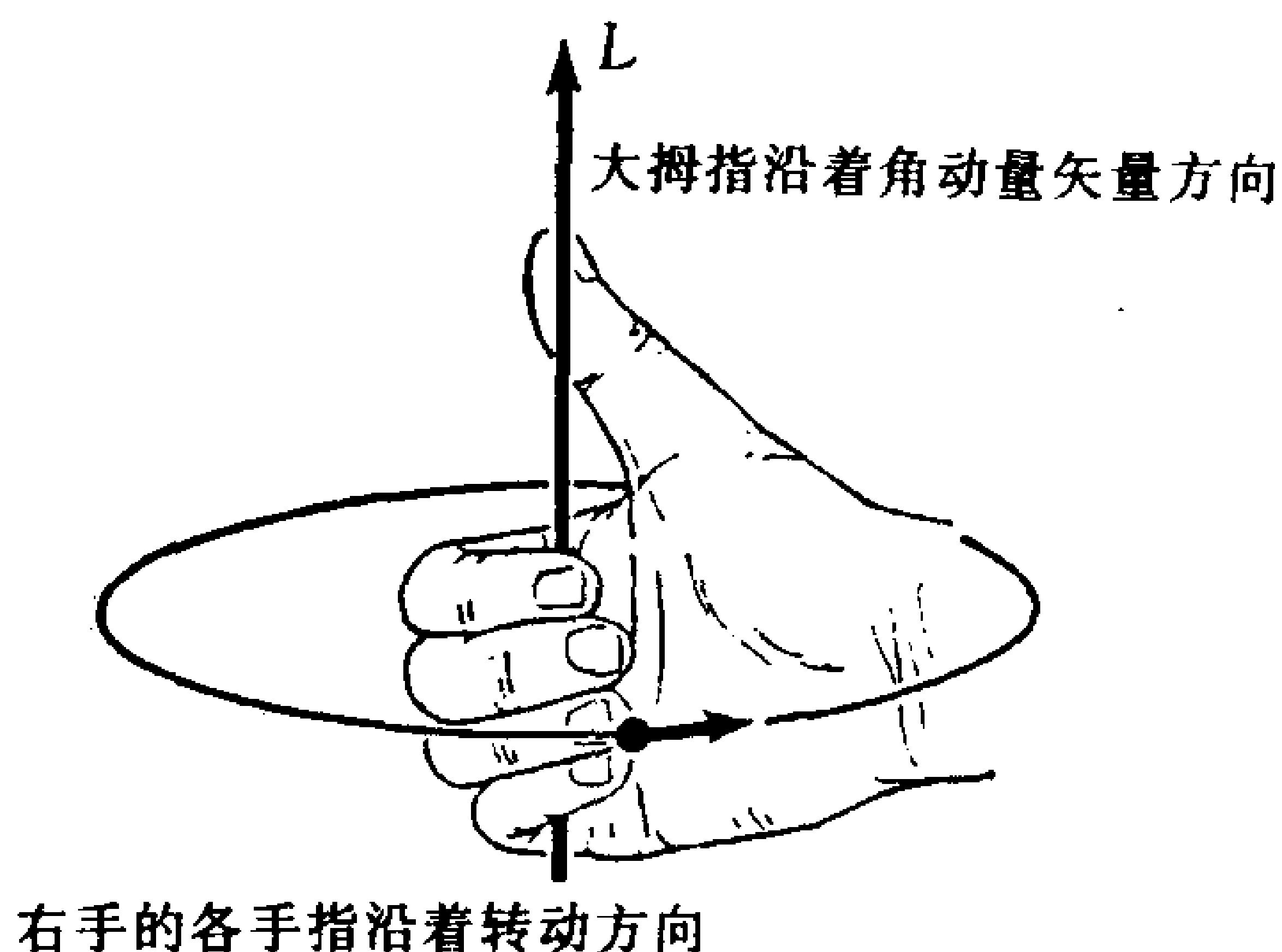


图 3.6 角动量的右手定则

子也具有角动量*。但这里要特别指出的是，这个角动量不是如牛顿力学中因粒子的曲线运动而产生的，只是说电子也有角动量，但并非当然地也是由电子的曲线运动产生的，人们还说不清是如何产生的。如果设想用一台仪器测量原子内电子的角动量，会发现角动量的大小有确定的值；但其方向却是不断变化的，而且是与 z 轴**成一角度 θ 绕 z 轴旋转的，如图3.7所示。这个结果是十分奇怪的，并且其后果也是严重

* 现在，我们专指电子在三维空间中运动的角动量。以后还要谈到电子还有自身存在的自旋（犹如地球、月亮有自转）。 \hbar 的量纲也是角动量的量纲。

** 这个 z 轴是指外加的某种磁场或电场的方向。

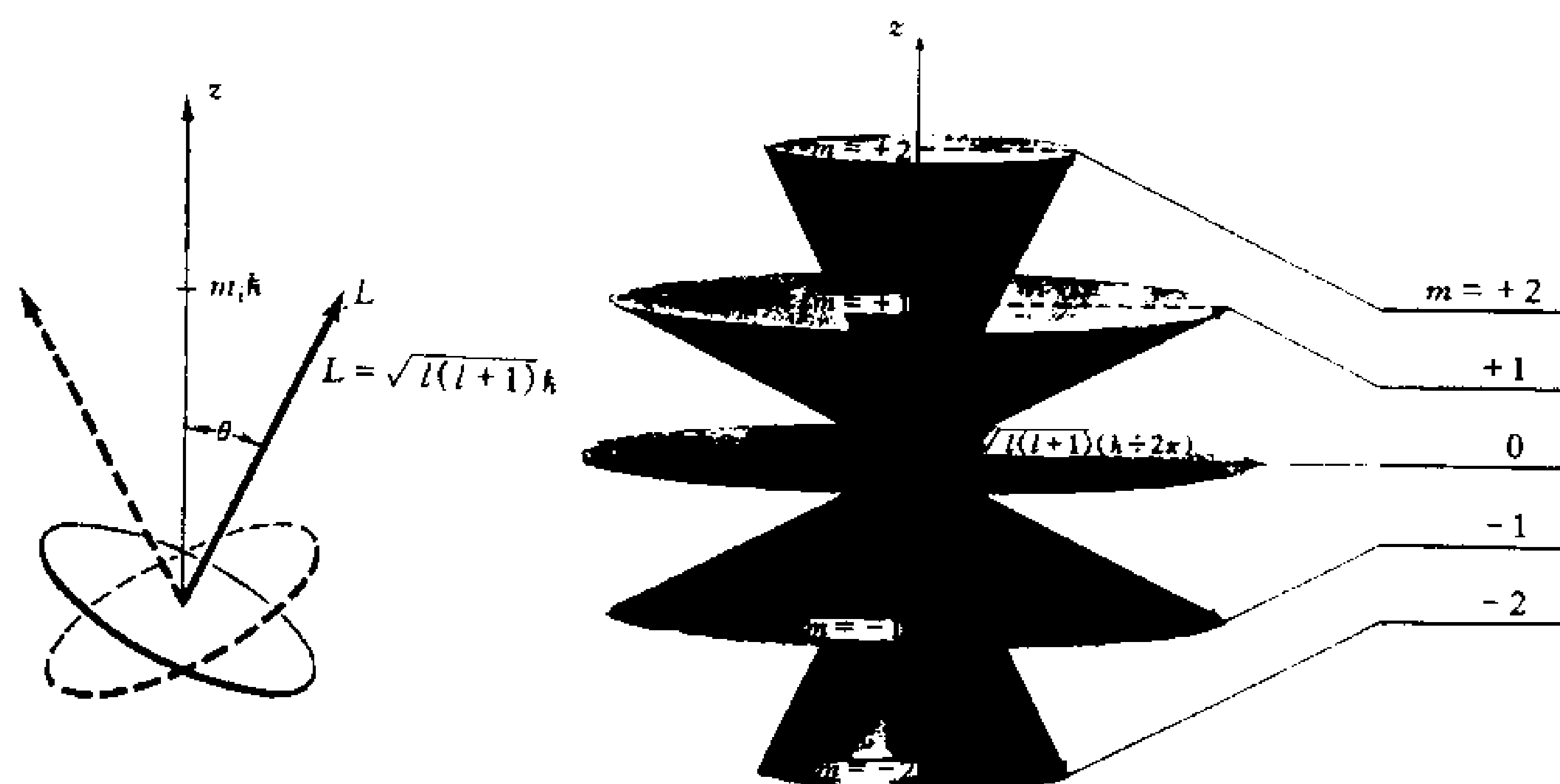
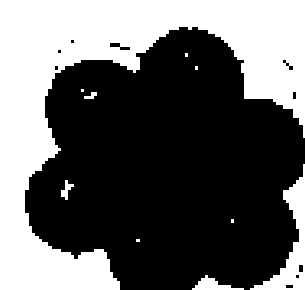


图 3.7 角动量方向量子化旋转图

的！因为，如果有三台仪器分别同时测量角动量 \vec{L} 的三个分量 L_x 、 L_y 和 L_z ，那真正能测出确定值的是 \vec{L} 在 z 轴上的投影 $L_z = |L| \cos\theta$ ；而 L_x 和 L_y 的值则是完全不确定的，它们的值在 $-|L| \sin\theta \sim 0 \sim +|L| \sin\theta$ 范围内不断变化。这种物理现象与牛顿力学中的角动量截然不同。在宏观世界中，角动量 \vec{L} 的大小和方向及其三个分量 L_x 、 L_y 和 L_z 同时都有确定的值；在微观世界中只有 \vec{L} 的大小和 L_z 两个量具有确定值， L_x 和 L_y 则是不确定的。这个离奇的结果也是薛定谔方程解的自然结果之一。

那么角动量大小是否可取任意值呢？不能！它也只能取一系列特定值——量子化。其数学表达式为：



$$|\vec{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

($l=0, 1, 2, \dots$ 正整数)

l 就是角动量量子数 (简称角量子数)。只能取 0, 1, 2 等正整数*。这种现象称角动量量子化。而在宏观世界中体系的角动量是可取连续任意值的!

读者一定会问: \vec{L} 与 z 轴的夹角 θ 值是如何形成的呢? 这一点也是很奇特的。这个夹角 θ 决不是任意的, 也只能取一系列特定值, 它们与角动量量子数 l 有关, 即角动量 L 在 z 轴上的投影值是量子化的。

也就是一个角动量 \vec{L} 在 z 轴上的投影值为:

$$L_z = m\hbar \quad (m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l)$$

例如, 一个角动量 $\vec{L} = \hbar \sqrt{l(l+1)}$

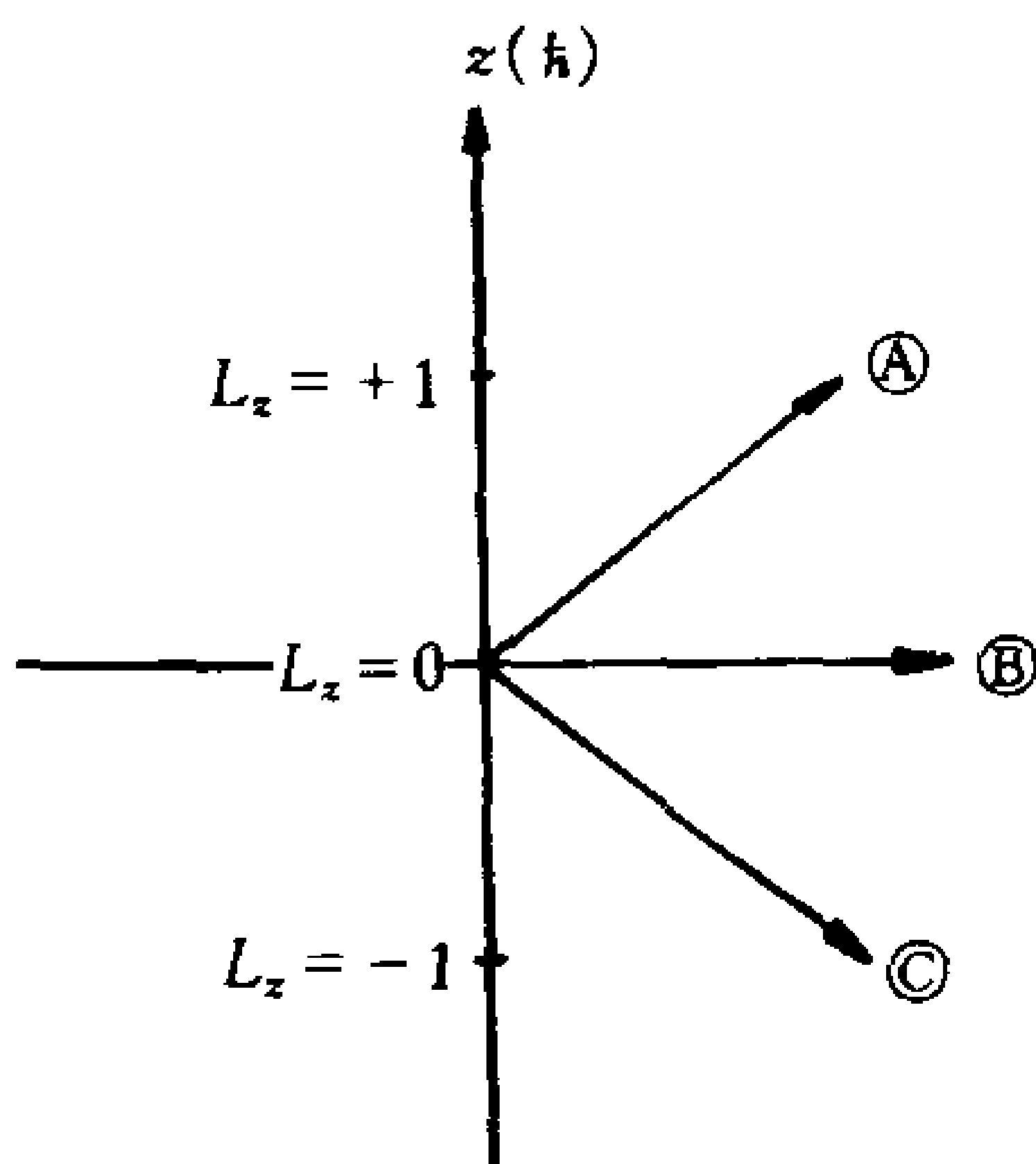
$$\stackrel{l=1}{=} \hbar \sqrt{1(1+1)} = \sqrt{2}\hbar$$

则在 z 轴上的投影可取值为 (如图 3.8)

$$L_z = \begin{cases} 1 \cdot \hbar \\ 0 \cdot \hbar \\ -1 \cdot \hbar \end{cases}$$

由图 3.8 可知, \vec{L} 只能取三个方向 ①、② 或 ③。

* 后面要谈到的自旋, 其量子数除正整数外, 还可取半整数, 如 $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$

图 3.8 角动量方向量子化示意图($l=1$)

当取Ⓐ方向时， \vec{L} 在 z 轴上的投影值为 $L_z = 1 \cdot \hbar$ ；在Ⓑ方向时， $L_z = 0 \cdot \hbar$ ；在Ⓒ方向时， $L_z = -1 \cdot \hbar$ 。

再如，当 $\vec{L} = \hbar \sqrt{l(l+1)} \stackrel{l=2}{=} \hbar \sqrt{2(2+1)} = \sqrt{6}\hbar$ 时， L_z 可取五种值（如图 3.9）：

$$L_z = \begin{cases} 2 \cdot \hbar \\ 1 \cdot \hbar \\ 0 \cdot \hbar \\ -1 \cdot \hbar \\ -2 \cdot \hbar \end{cases}$$

显然，角动量 \vec{L} 与 z 轴的夹角 θ 是量子化的，取决于量子数 l 和 m ：

$$\cos\theta = \frac{\sqrt{l(l+1)}}{m}$$

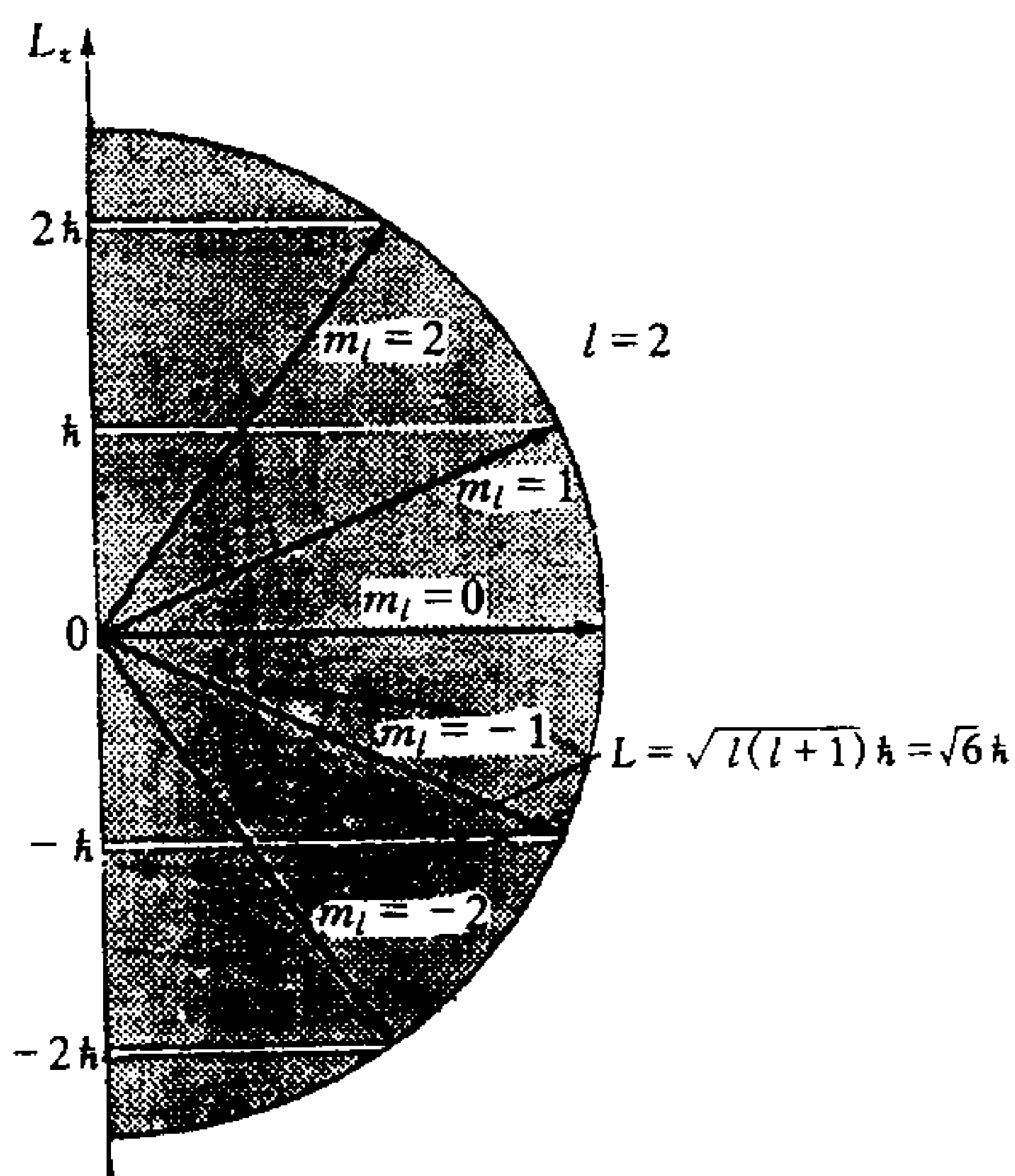


图 3.9 角动量方向量子化示意图 ($l=2$)

可见，在微观世界中，角动量 \vec{L} 不仅大小是量子化的，方向也是量子化的，即指向也不能是任意的。角动量越大，允许的指向的个数也越多。这种现象称空间量子化（也称方向量子化）。说得严格一点，就是角动量在空间指向的量子化。空间量子化现象只当将一个角动量 \vec{L} 放在某个外加场（磁场、电场等） z 中时才会出现。角动量会与外场相互作用，产生作用能量，这种作用能也是量子化的，依角动量的不同取向而不同，由于外场常常是磁场，故称 $L_z = m\hbar$ 中



的 m 为磁量子数。当然，如果没有外场，也就没有与外场的作用能，故没有作用能的量子化，也谈不上角动量取向量子化。

至此，我们已经对量子化一词不再生疏了。概括地说，有些物理量，如能量、角动量大小及方向等，在宏观世界中可以取任意值（即可连续地取值），但在微观世界中则只能取分立值——量子化。实际上，即使在宏观世界中，也有许多量只能取分立值。如（活）人数，只能是 1, 2, 3, … 正整数个人，不可能存在 1.5 个（活）人。灯泡也是 1, 2, 3 个，不会有 5 个半灯泡。又如水，宏观上看，当然可取出任意体积（或重量）的水，也即可连续性地取出一定量的水，但是，如果再深入地想一想，微观地看，从水分子的个数来看，不论你取出多少水，归根结底也是由整数个水分子组成的，不可能包含半个水分子。所以也是量子化的。不过，宏观地看，即使一小滴水，小到肉眼看不见，却也包含着约 10^{23} 个水分子。在这样大的量级面前，宏观世界中的度量值的分立性对于人的感官和现有仪器，已经全然不能“觉察”了，也就让人们感到可连续地取值。

再考察宏观物体角动量方向的量子化情况。氢原子中电子的角动量如果是



$$\begin{aligned}L &= \hbar \sqrt{l(l+1)} \stackrel{l=2}{=} \sqrt{6} \hbar \\ &= \hbar / 2\pi \cdot \sqrt{6} = 1.054 \times 10^{-34} \sqrt{6} \text{ J}\cdot\text{s} \\ &= 2.6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}\end{aligned}$$

只允许有 5 种方向 ($m = -2, -1, 0, 1, 2$) 可取。
对比地球公转角动量

$$L_{\text{地球}} = 2.7 \times 10^{40} \text{ J}\cdot\text{s}$$

这就相当于 l 取得很大很大。当然允许的取向就变得很多很多，多到几乎是自由可取了，即可连续地取值了。

现在，再回到氢原子体系，让我们小结一下。这是一个电子处于核吸引力的束缚* 的状态。用薛定谔方程去研究它，得出的结论是：

电子的总能量是量子化的：

$$E_n = -13.6 \left(\frac{1}{n^2} \right) \text{ eV}$$

n 是主量子数， $n = 1, 2, 3, \dots$

电子的角动量取值是量子化的：

$$\vec{L} = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

l 是角量子数， $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$

* 电子如果逃脱核引力束缚，远离核，可成为自由（态）电子。自由态电子另作讨论。这里要强调的是束缚态。



电子的角动量的取向是量子化的：

$$L_z = m\hbar$$

m 是磁量子数, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

再从统计的角度来看上述结论更有助理解。设有 1 万个氢原子, 则

能量 E_n {

- 有一部分 H 的能量为 $E_1 = -13.6 \text{ eV}$
(称为基态, 最稳定)*
- 有一部分 H 的能量为 $E_2 = -13.6 \left(\frac{1}{2^2}\right) \text{ eV}$
- 有一部分 H 的能量为 $E_3 = -13.6 \left(\frac{1}{3^2}\right) \text{ eV}$
- …… (称为激发态)

角动量 \vec{L} {

- 有一部分 H 的角动量为 $\vec{L} = \hbar\sqrt{0(0+1)} = 0$
- 有一部分 H 的角动量为 $\vec{L} = \hbar\sqrt{1(1+1)} = \sqrt{2}\hbar$
- 有一部分 H 的角动量为 $\vec{L} = \hbar\sqrt{2(2+1)} = \sqrt{6}\hbar$
- ……

L_z (取 $l=1$ 为例)

{

- 有一部分电子的角动量在 z 轴上的投影为 $L_z = +1 \cdot \hbar$
- 有一部分电子的角动量在 z 轴上的投影为 $L_z = 0 \cdot \hbar$
- 有一部分电子的角动量在 z 轴上的投影为 $L_z = -1 \cdot \hbar$

用这三个量子数和相应的波函数可充分地描述氢

* 通常, 绝大部分 H 处于基态。



原子中电子在核周围空间运动的状态。对于一个定态,用薛定谔方程可求出下列波函数:

$$\Psi_{nlm}(x, y, z)$$

其中 (x, y, z) 是电子的位置坐标; n 表示能量量子化的主量子数; l 表示角动量的角量子数; m 表示角动量取向的磁量子数。对于一定的 n, l, m 的 $|\Psi_{nlm}(x, y, z)|^2$ 是电子出现在空间各点 (x, y, z) 的概率密度。

现在可以具体地来描述氢原子中电子的空间运动状态。对于一个处于基态($n = 1$)、角动量为零($l = 0$)、磁量子数为零($m = 0$)的电子波函数,由薛定谔方程解出为:

$$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

对于其他各种状态的波函数可参见表 3.2。

根据这种分布,我们习惯上用英文字母表示不同大小角动量量子数 l 。故氢原子状态的表示如表 3.3 所示。

表 3.2 $n=1,2,3$ 时, 氢原子的归一化波函数
 ($a_0 = \hbar^2 / m e^2 = 0.53 \text{ \AA}$ 等于最内层玻尔轨道半径)

n	l	m_l	$\Phi(\varphi)$	$\Theta(\theta)$	$R(r)$	$\Psi(r, \theta, \varphi)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$
2	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{2} a_0^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi} a_0^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
2	1	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos\theta$	$\frac{1}{2\sqrt{6} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos\theta$
2	1	± 1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\varphi}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin\theta$	$\frac{1}{2\sqrt{6} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{8\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{2}{81\sqrt{3} a_0^{3/2}} \left(27 - 18 \frac{r}{a_0} + 2 \frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi} a_0^{3/2}} \left(27 - 18 \frac{r}{a_0} + 2 \frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$
3	1	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos\theta$	$\frac{4}{81\sqrt{6} a_0^{3/2}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0}$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0} \cos\theta$
3	1	± 1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\varphi}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin\theta$	$\frac{4}{81\sqrt{6} a_0^{3/2}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-r/3a_0} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{10}}{4} (3\cos^2\theta - 1)$	$\frac{4}{81\sqrt{30} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0} (3\cos^2\theta - 1)$
3	2	± 1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\varphi}$	$\frac{\sqrt{15}}{2} \sin\theta \cos\theta$	$\frac{4}{81\sqrt{30} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\varphi}$
3	2	± 2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 2i\varphi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2\theta$	$\frac{4}{81\sqrt{30} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{162\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-r/3a_0} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$





表 3.3 氢原子状态的符号表示法

	s $l=0$	p $l=1$	d $l=2$	f $l=3$	g $l=4$	h $l=5$
$n=1$	1s					
$n=2$	2s	2p				
$n=3$	3s	3p	3d			
$n=4$	4s	4p	4d	4f		
$n=5$	5s	5p	5d	5f	5g	
$n=6$	6s	6p	6d	6f	6g	6h

既然决定氢中电子的状态的物理量 n 、 l 、 m 是量子化的，我们就可形象地想像有一栋高楼，房间层次相当于 $n=1, 2, \dots$ 房间方向的东南西北相当于 $l=0, 1, 2, \dots$ 房间编号相当于 $m=0, 1, 2, \dots$ 这样，若某个房间为“东 308”，就是三层向东的第八个房间。在这个房间里只能“住”一个电子（不论是 α 电子还是 β 电子）或者同时“住”一个 α 电子和一个 β 电子，但不能“住”两个 α 电子或两个 β 电子，更不能住三个和更多的电子。

当然，电子也不可能“住”两个房间之间的“地方”。

为了与宏观经典力学的语言衔接，我们仍称 Ψ 为原子轨道（尽管无实际轨道可言），以代表原子中的单个电子的状态。



3.6 能级跃迁与光谱

如果一个电子处于某激发态，也即它的能量较高，它就不甚稳定，可因受外加场（例如电磁场）的干扰而跃迁到较低能态，同时将多余的能量以光子化的形式发射出去（符合能量守恒律）；即使没有外加场，也会自发* 跃迁。光子化的能量值就是两个能级能值之差：

$$h\nu = E_n - E_m$$

例如，电子从能级 E_4 跃迁到能级 E_2 ，则发射光子：

$$h\nu = E_4 - E_2$$

产生发射光谱(线)，如图 3.10 所示。反之，要使低能级的电子跃迁到高能级上去，则一定要接受能量才有可能。这种过程称为吸收跃迁，可产生吸收光谱(线)。

爱思考的读者一定会问：如果任意两个能级间都可以发生跃迁，则计算出来的光谱线的条数将远多于实验测到的。如果这样，那量子力学也就有问题了。

* 所谓没有外加场的自发跃迁，其实是相对于有明显外加场而言的。根据量子电动力学，没有丝毫外界场的情况是不存在的。

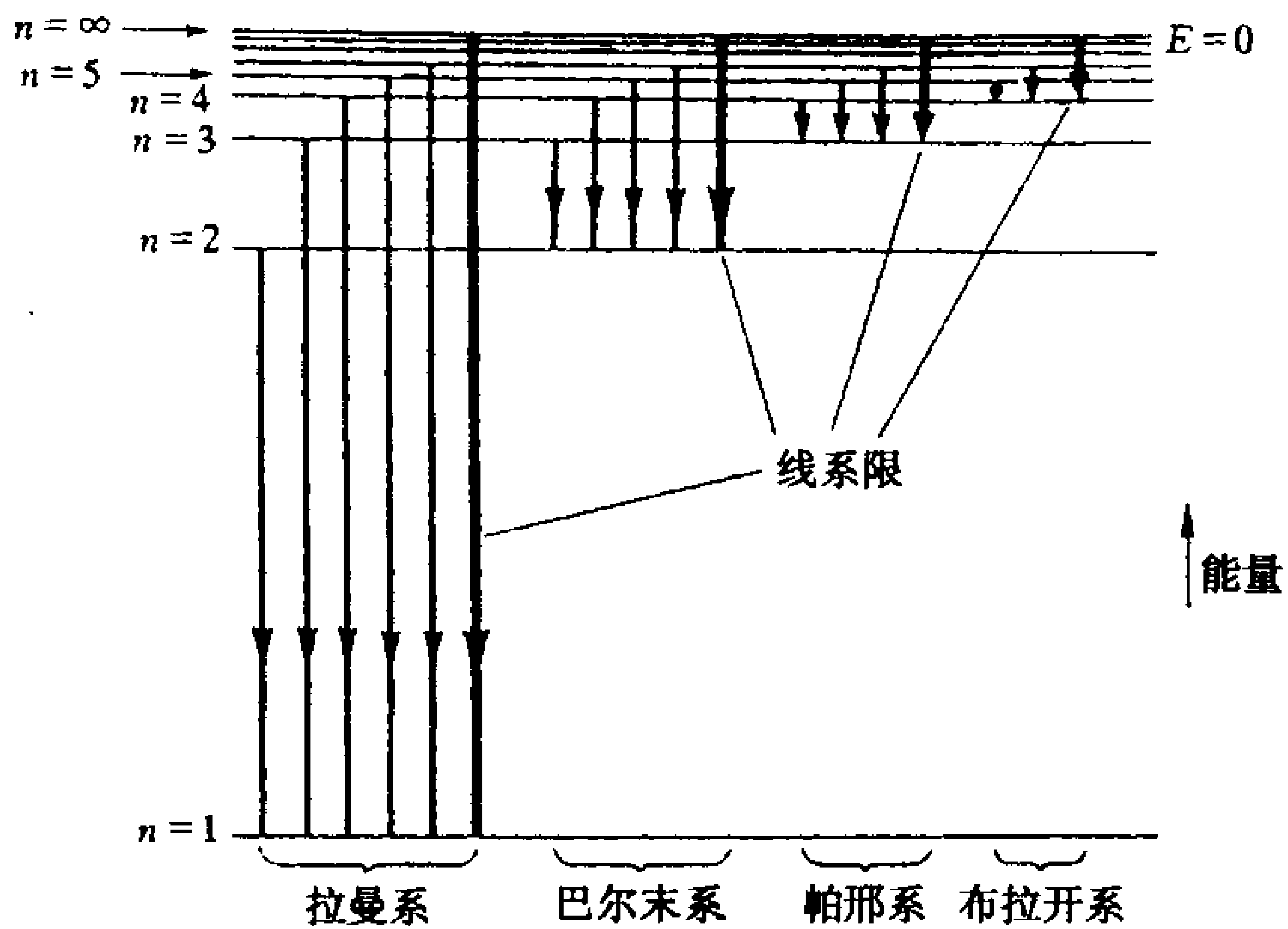


图 3.10 能级间跃迁产生的谱线

但是，量子力学已经包含对这个问题的正确处理。在量子力学中，有一些跃迁定则，也称选律。根据量子力学理论，只允许符合一定条件的两个能级之间的跃迁，即所谓跃迁定则。不同性质的跃迁，跃迁定则也不同。例如，氢原子中对于电偶极矩的允许跃迁定则* 是（由理论计算可得）：

两个能级间的角动量量子数 l 的差

$$\Delta l \overset{\text{必须}}{=} \pm 1$$

* 如果考虑到更深层的跃迁，例如电四极矩跃迁，则允许跃迁的条件就是另样的。



相应的磁量子数 m 的差

$$\Delta m \stackrel{\text{必须}}{=} 0 \text{ 或 } 1$$

两个能级的主量子数 n 的差

$$\Delta n \stackrel{\text{必须}}{>} 0$$

如不符合上述定则，则不能跃迁，称禁止跃迁。

现在还要问一个问题，对于两个允许跃迁的能级 $E_m > E_n$ ，能量差

$$h\nu = E_m - E_n$$

要问的是，如果一个电子处于低能级 E_n ，是否外界只要给予大于 $h\nu$ 的能量，这个电子就能跃迁到高能级 E_m 上去？

先看一些日常生活中的事例。一个人站在一栋高层楼底下，要将一只足球上抛进入第三层的某个窗户。生活经验告知我们，用力太小，足球达不到三层高度，显然不行；但也决非用力越大越好，因为足球超过三层也不能进入指定的那个窗户。只有适当用力，使足球恰好达到三层高度才能进入第三层的窗户。又如，老师对一年级大学生讲微积分，如果仍讲高中三角、代数，学生当然不爱听，因为他们已学过；如果讲得太深，学生全然听不懂，也不爱听。总之，讲得太浅或太深都不能让学生爱听。只有在高中数学的基础



上从头开始讲微积分,学生才能接受,从而获益。这种事例太多,充分说明“恰如其分”或“恰到好处”的重要性。用物理学的语言,就是共振*。

对于能级跃迁,道理也是一样的,必须符合共振条件,即 E_n 上的电子只有吸收 $h\nu$ 能量才有极大的概率达到 E_m 。这就是共振条件。

3.7 电子自旋

前面讲述了由薛定谔波动方程可自动地解出量子化能级、量子化角动量、角动量方向量子化以及跃迁定则等问题。这些理论结果用于解释先前的氢光谱和元素的稳定性非常好。但是,它还不全面,还有重要的实验现象未予以解释,如光谱线的精细结构、元素的周期性、多电子原子情况等等。

科学家总是在不断探索世界的奥秘,总是在崇山峻岭中前进,总是为柳暗花明又一村的出现而欣喜若狂,也只有科学家才能感受到这种喜悦。

* 其实,一般地说,要做成一件事情,必须符合两个条件:数量上的共振和时间上的共振。



经过对氢原子光谱的仔细测量，发现有的原先是一条的谱线实际上是靠得很近的两条谱线——所谓谱线的精细结构。例如氢原子中巴尔末系列中一条 $E_3 \sim E_2$ 能级间跃迁产生的光谱线，由薛定谔方程计算所得的波长是 6563 \AA ，但实验测到的是在 6563 \AA 两边相差 1.4 \AA 的两条谱线。如果实验设备粗糙一点，则理论与实验结果符合得很好；如果科学家对这些微小的差别不敏感，不予追索，那必不会有科学成就。一切有成就的科学家都对微小和偶然的事件极为敏感，并穷追不舍。

为了解释精细结构*，1925年哥特斯密特 (Goudsmit) 和乌仑贝克 (Uhlenbeck) 提出电子自身具有内在的角动量，称为自旋 (Spin)。它与电子在三维空间中运动的轨道角动量没有联系，是彼此独立的。电子还具有与自旋有联系的磁矩——电子磁矩。顺便提一句，电子自旋可以用地球自转、月亮自转和陀螺来比喻，以助理解。但千万不能真的认为电子也像地球、月亮那样宏观机械性地绕中心轴旋转。完全不是这样，这一点已有证明。人们只是认识到电子自身存在这样一种物理量——自旋。这与电子具有质量

* 还有反常塞曼效应。



和电荷一样自然。这个假设很快被实验证实，并很好地解释了光谱线的精细结构和反常塞曼效应。

再从理论上讲，提出自旋3年之后，1928年英国科学家狄拉克（Dirac）将相对论与量子力学结合起来，发展出一门相对论量子力学。在此基础上，能从理论上导出电子具有自旋和磁矩的性质。

其实，在薛定谔最初的波动方程中曾包含着自旋项。但当时实验并没有揭示出自旋现象。为了符合当时的实验结果，薛定谔就舍弃了自旋项。这是很令人遗憾的。但也反映了他对理论与实验关系的看法不全面。检验真理的惟一标准是实践，是指真理不能背离已有的实验事实，不是指用尚未出现的实验事实去否定理论的预见性。先于实验的理论预言成功的例子还有：狄拉克于1931年预言正电子（Positron，与Electron对应），后来安德森（Anderson）于1932年在对宇宙线的研究中果真发现了正电子（或称反电子）。它与人们熟知的负电子除电荷相反外其他性质完全相同。为此，安德森获1936年诺贝尔物理学奖。正电子的发现启发科学家们后来找到了不少反粒子，如反质子、反中子、反超子* ……1998年，美籍华

* 中国科学家王淦昌小组发现。



裔科学家丁肇中（诺贝尔物理学奖获得者）组织了全世界科学家利用航天飞机在宇宙中继续寻找反物质和暗物质。

电子具有自旋性质，其物理性质与轨道角动量相同。那么它的量子数及相应的磁量子数是多大呢？实验表明：自旋量子数 $s = \frac{1}{2}$ ；磁量子数 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 。

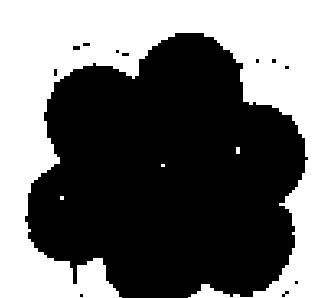
这样，自旋量子数 $s = \frac{1}{2}$ ；磁量子数 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 。

这样，自旋大小为 $S = \hbar \sqrt{s(s+1)} = \hbar \frac{\sqrt{3}}{2}$ ；在 z 轴

上的分量为 $\pm \frac{1}{2} \hbar$ ，故相对于外场 z 轴只有两种取向：一种为向上（记为 \uparrow ），也称 α 电子；另一种为

向下（记为 \downarrow ），也称 β 电子。 α 电子和 β 电子由于相对于外场的取向不同，因而与外场的相互作用能也不同，故会产生两条谱线。由于两个能值之差很小，所以两条谱线离开得也很少，精度不够的仪器就测不出来。

细心的读者一定会注意到，电子自旋的量子数 s 只有一个值，并且是 $\frac{1}{2}$ ，而电子的空间角动量量子数则总是正整数 0, 1, 2 等等。其他一些粒子，如质子、中子的自旋量子数也是 $\frac{1}{2}$ 。光子也有自旋，其自旋量子数为 1。各种原子核的自旋由其所包含中子和



质子的个数而定，其量子数既有整数也有非整数。实际上，概括地说，不论是自旋或是空间角动量，它们的量子数都是 $\frac{1}{2}$ 的正整数倍 $n \cdot \frac{1}{2}$ 。对于空间角动量， n 永远是正偶数（包括零）；对于自旋， n 可能为正偶数或者正奇数，这要决定于是是什么粒子。迄今，人们并没有发现自旋量子数是 $\frac{1}{3}$ 、 $\frac{1}{4}$ 等的粒子。

至此可知，描述氢原子中一个电子的状态需要 4 个基本物理量：

能量——主量子数 $n = 1, 2, 3, \dots$ 正整数

角动量——角量子数 $l = 0, 1, 2, \dots$ 正整数

角动量取向——磁量子数 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$
 $\pm l$

自旋取向——自旋磁量子数 $m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ （表明是 α 状态或 β 状态）

与这 4 个量联系着的波函数为

$$\Psi_{nlm_l}(x, y, z, \alpha, t), \alpha \text{ 状态}$$

或

$$\Psi_{nlm_l}(x, y, z, \beta, t), \beta \text{ 状态}$$

由 $|\Psi|^2$ 就可算得具有上述 4 个物理量的电子 t 时刻在空间 (x, y, z) 处出现的概率。



这里打个比方，可以有助于接受量子数概念。例如，一名某大学学生，必然会有几个特征量（物理量），相应的“量子数”为：

姓名： $n=1$ （赵××）， 2 （王××），…

性别： $s=1$ （男）， 2 （女）

党派： $p=0$ （无党派）， 1 （共产党）， 2 （民主党派），…

系别： $D=1$ （数学系）， 2 （物理系），…

年级： $c=1$ （一年级）， 2 （二年级），…

那么对于一名大学生在校园内各处（例如图书馆、宿舍、食堂、实验室）出现的概率为 $|\Psi|^2$ 。若波函数 Ψ 为

$$\Psi_{11233}(x, y, z, t)$$

则由 $|\Psi|^2$ 可确定某时刻 t 赵××，男，共产党员，化学系三年级学生，在图书馆或教室等地出现的概率。

我们的身份证号码也可比做量子数，也就是代表某人特征的一种“量子状态”。如果政府部门能定出某人的“波函数”

$$\Psi_{(\text{身份证号})}(x, y, z, t)$$

那就能知道此人于时刻 t 在某地 (x, y, z) 出现的概率。

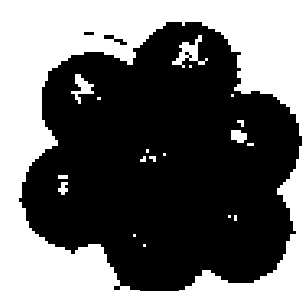


3.8 多电子原子

泡利不相容原理

前面的所有叙述仅仅是对一个电子状态的描述，还远不足以说明许多物理、化学中的基本问题。如多电子原子的状态，原子之间的结合和分离及其难易程度和类型，化学元素的周期性，化学反应的历程，分子的结构与性质间的联系等等。

一下子要深入探讨这许多问题实在是太难了，应从最简单的问题开始，就是首先要解决多电子原子问题，之后才谈得上分子问题。多电子原子的最直接的问题不难想像就是好些个电子如何占据各种量子态 (n, l, m_l, m_s) 。首先是同一量子态可容纳几个电子？犹如一座高层楼房要妥善安排客户，必须先确定同一房间能住几个人。如果多个电子可以处在同一量子态中，将无法说明周期系及其他事实。就像一个电子之差就可能引起原子性质间的极大区别。如原子序数为9 (F)、10 (Ne) 和 11 (Na) 的三种元素，电子数差别为1或2，但彼此间的化学性质差别极大，这是大家早已熟知的事实。



为了阐明元素周期律和原子光谱等问题,泡利(Pauli)于1925年发现泡利不相容原理*。即在一个原子内不能有两个电子具有相同的量子态,也就是不能有全同的 n, l, m_l, m_s (可用 \uparrow 表示 $m_s = +\frac{1}{2}$, \downarrow 表示 $m_s = -\frac{1}{2}$)。

随后,科学家发现,这个原理除对电子外,还适用于一大类粒子,它们的自旋量子数都是 $\frac{1}{2}$ 的奇数倍。如质子、中子以及一些原子核。这类粒子统称为费米(Fermi)子,以纪念费米的科学贡献。这类粒子服从费米-狄拉克统计法;另一类粒子,其自旋量子数是 $\frac{1}{2}$ 的偶数倍,如光子、某些原子核等,统称为玻色(Bose)子,以纪念玻色的科学成就。在玻色子体系中,可以有許多粒子具有相同的量子态,即许多粒子可以具有全同的 n, l, m_l, m_s 。它们服从玻色-爱因斯坦统计法。

至今人类只发现这两大类粒子,或者是费米子,或者是玻色子。

根据泡利原理,在一个多电子原子内,一个量子状态只能有一个电子(当然,可以没有电子)。从能

* 泡利为此于1946年获诺贝尔物理学奖。



量的角度，一般而言， n 越大能量越高； n 相同的， l 越大能量越高。这样，下图形象地示意出原子中核外电子的能级壳层。

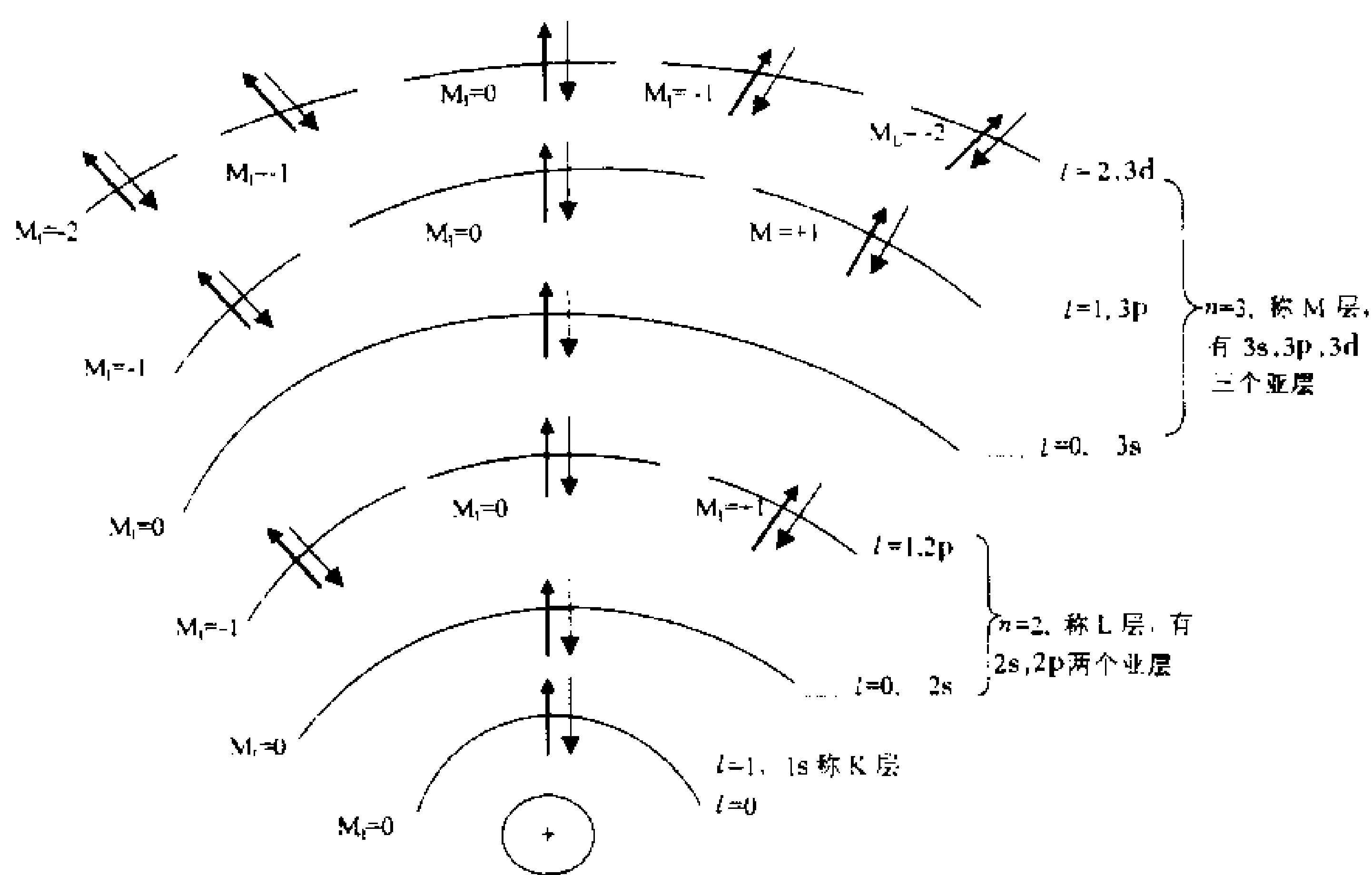


图 3.11 核外电子壳层示意图

上图表示：

$n = 1$ ，称为 K 层，也称 1s 轨道；最多能容纳 1 个 α (\uparrow) 电子加 1 个 β (\downarrow) 电子。这样，不违背泡利原理。当然，可以没有电子，也可以只有 1 个 α 电子或 1 个 β 电子。

$n = 2$ ，称 L 层，包含 2 个亚层：

- $l = 1$ ，称 2p 轨道，有 3 个 m_l 值，各自可容纳 α 、 β 共 2 个电子
- $l = 0$ ，称 2s 轨道，可容纳 α 、 β 共 2 个电子



类似地有：

$n = 3$ ，称 M 层，包含 3 个亚层：

$$\begin{cases} l = 2, \text{ 称 } 3d \text{ 轨道} \\ l = 1, \text{ 称 } 3p \text{ 轨道} \\ l = 0, \text{ 称 } 3s \text{ 轨道} \end{cases}$$

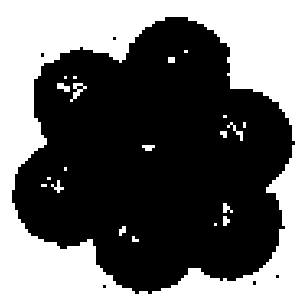
等等。

电子填充能级方法

有了上述泡利不相容原理，还要遵循普遍的能量最低原理，即核外电子填充能级时应当优先填充能量最低的能级，只有这样才能解释原子的稳定性。现在，我们先试着根据这两条原则去填充核外电子，以使原子整体的能量最低——基态。

元素	电子数	组态	电子填充说明
H	1	$1s^1$	当然只能填 $n = 1$ (K 层) 中的 \uparrow 或 \downarrow 。写成 $1s^1$ (组态* 符号)
He	2	$1s^2$	能量最低是 $n = 1$ 层，正好有两个位置 \uparrow 和 \downarrow 被填满，构成组态 $1s^2$
Li	3	$1s^2 2s^1$	2 个电子已填入 $1s^2$ ，第 3 个电子只能填入 $2s$ 的 \uparrow 或 \downarrow ，成为 $1s^2 2s^1$ 组态
Be	4	$1s^2 2s^2$	显然，构成组态 $1s^2 2s^2$

* 组态 (Configuration)，表示多电子在原子能级上的排列方式。



- B 5 $1s^2 2s^2 2p^1$ 前4个电子填入 $1s^2 2s^2$ ，第5个电子在 $2p$ 的6个位置中任填一个，故组态为 $1s^2 2s^2 2p^1$
- C 6 $1s^2 2s^2 2p^2$ 这里出现了新问题。在 $2p$ 中有三个轨道 $m_l = 0, \pm 1$ ，可填6个电子。碳的6个电子中前4个填满了 $1s^2 2s^2$ 壳层；后2个电子如何填入 $2p$ 的6个空位呢？在不违背泡利原理前提下，可以有下面三类填法：

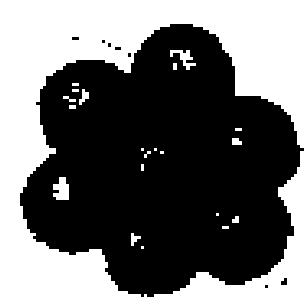
$$m_l = -1 \quad m_l = 0 \quad m_l = 1 \quad m_l = -1 \quad m_l = 0 \quad m_l = 1 \quad m_l = -1 \quad m_l = 0 \quad m_l = 1$$

I $\uparrow\downarrow$ — — — $\uparrow\downarrow$ — — — $\uparrow\downarrow$
 2个电子 m_l 相同； m_s 不同，自旋反平行。三种情况能量相同。

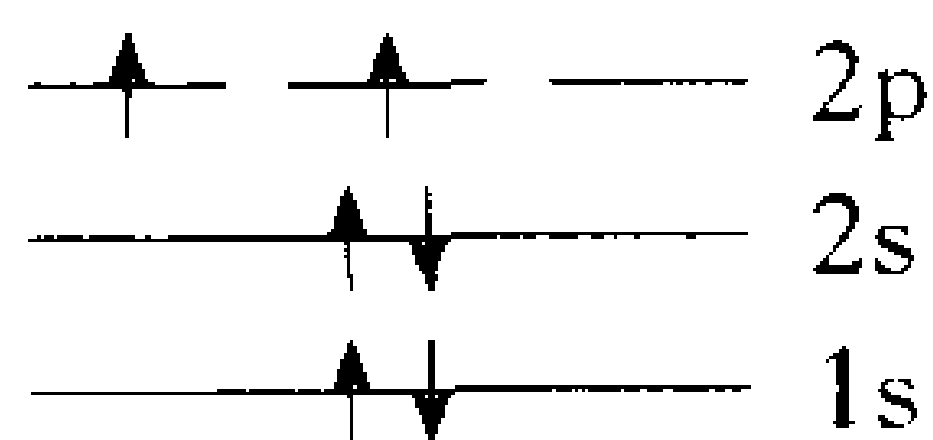
II \uparrow \downarrow — \uparrow — \downarrow — \uparrow \downarrow
 \downarrow \uparrow — \downarrow — \uparrow — \downarrow \uparrow
 2个电子 m_s 不同；自旋反平行； m_l 也不同。六种情况能量相同。

III \uparrow \uparrow — \uparrow — \uparrow — \uparrow \uparrow
 \downarrow \downarrow — \downarrow — \downarrow — \downarrow \downarrow
 2个电子 m_s 相同；自旋平行； m_l 不同。六种情况能量相同。

I、II类与III类的区别本质上只在于2个电子自旋是平行或反平行。I、II类的2个电子反平行；III类的平行。在无外场情况下， m_l 的不同并不造成其能量的不同。故对于I、II类的排列，它们的能量是相同的。而对于第III类，与I、II类不同的是2个电子自旋平行。那么，究竟I、II类与第III类的能量有无区别？面对这个新问题，前述两个原

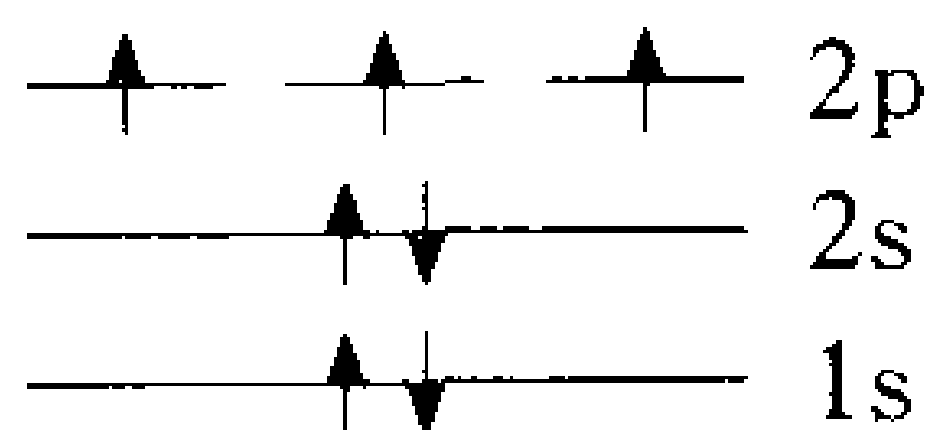


则不够用了，需要探索新的规律。洪特（Hund）通过光谱实验，总结出一条新规则（后来量子化学理论证明它是正确的）：在同一角量子数 l 亚层中，几个电子应尽量占据不同轨道（即不同的 m_l ）并保持自旋平行。也即，几个电子的合自旋 S 最大。这样，才可使原子的能量更低，更具稳定性。据此，当然应取第Ⅲ类的排列。这样，碳原子的 6 个电子的填充应为：



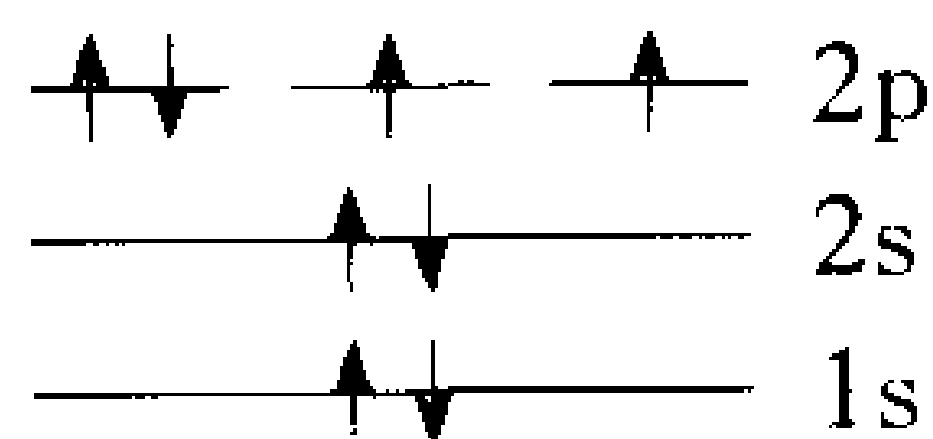
N 7 $1s^2 2s^2 2p^3$

由上述三原则，7 个电子就自然地填为



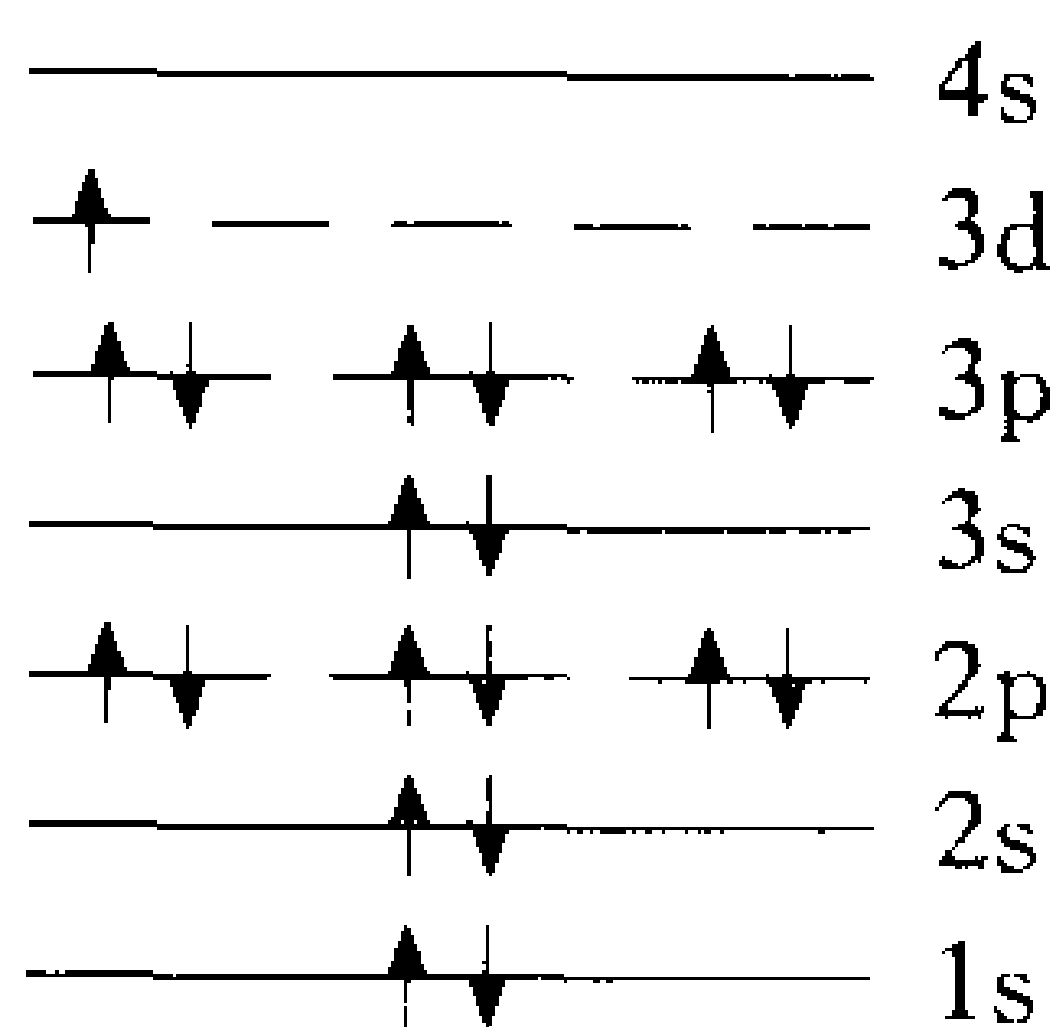
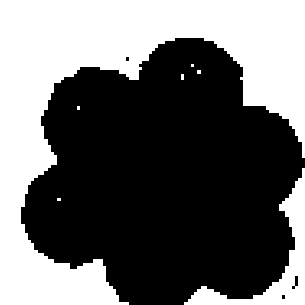
O 8 $1s^2 2s^2 2p^4$

只能是按下图填充：

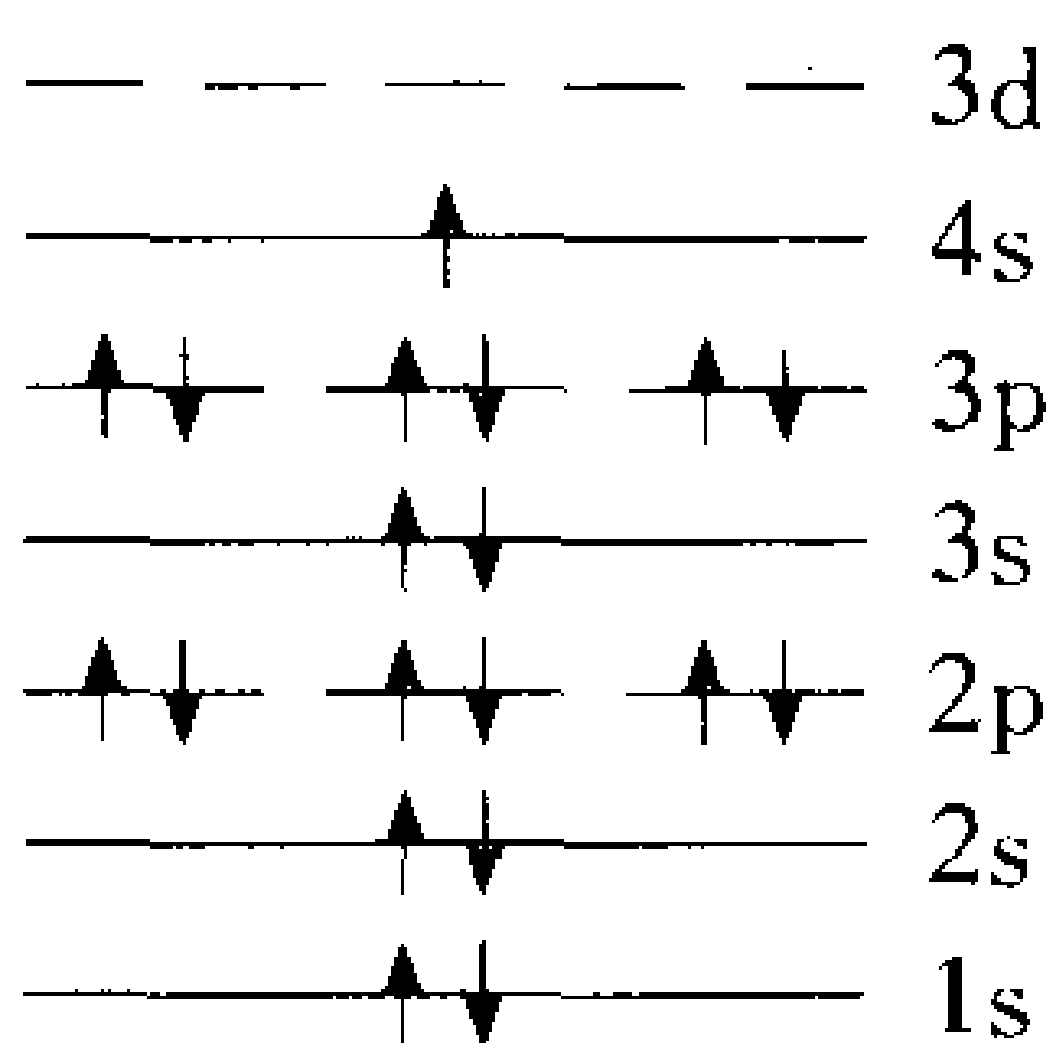


K 19 $1s^2 2s^2 2p^6$
 $3s^2 3p^6 4s^1$

如果简单地按上述三原则填充应为：



但实际上是：



可以看到，实际上，4s 能级反而低于 3d 能级。按理主量子数越大能量越大，但现在反过来了，这种现象称能级倒置。

随着原子序数增加，电子数增加，能级倒置现象更多，且情况也有所不同。这是因为，电子数多了之后，电子之间的相互作用愈加复杂，还有更复杂的作用能，如交换能、相关能、相对论效应等等。不能将氢原子中一个电子的能级结构简单地机械地搬用，而不考虑多电子彼此复杂作用所产生的能级结构的复杂性。

由我们的定性思考，也可以想像到会有一种屏蔽



效应。电子多了之后，对处于外层的电子 $e_{\text{外}}$ 而言，原子核正电荷 Z 会被内层的电子 $e_{\text{内}}$ 屏蔽掉一些（也即抵消掉一些正电荷），不再是 Z ，而 $Z^* = Z - \sigma$ ，它比 Z 要小一些，不同的内层电子，屏蔽系数 σ 有所不同。这样， $e_{\text{外}}$ 与核的作用就要减弱一些，相应地束缚能也就要小一些。当然，多电子间的相互作用很复杂，很难定性地说清楚。量子化学中一些好的计算方法都在理论中尽量将复杂因素考虑进去。

北京大学徐光宪教授为了使电子填充方法统一在一个式子中，提出能级数值随 n 和 l 的变化公式：

$$E_{nl} = n + 0.7l$$

按此公式填充各元素的电子，与实验符合。

周期系阐述

将电子按 $n + 0.7l$ 公式填充能级，可如图 3.12 所示，它能说明元素的周期性。

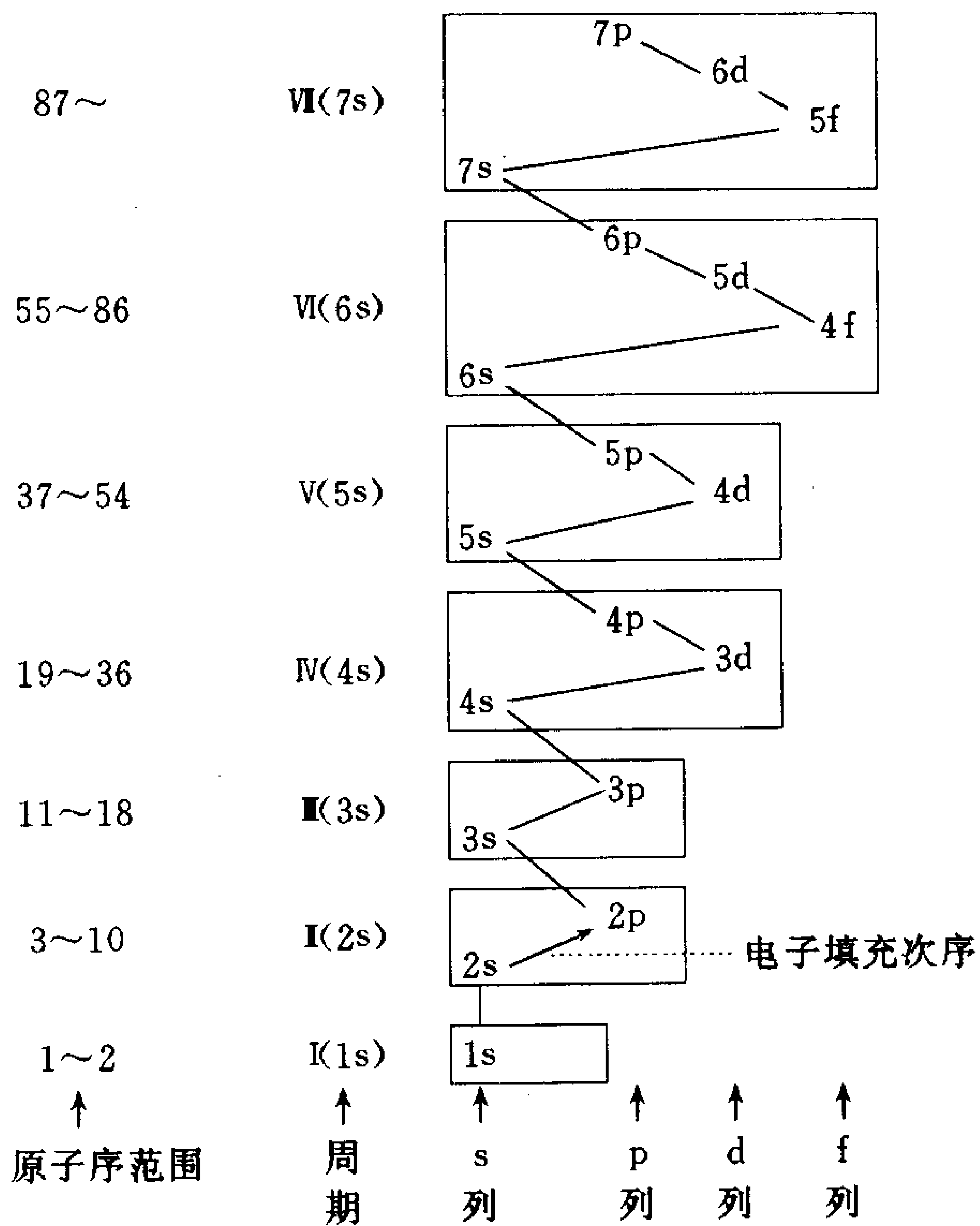
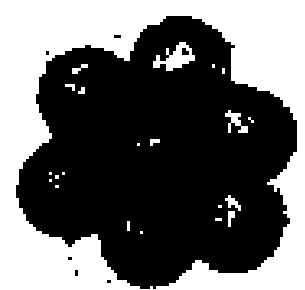


图3.12 电子填充能级图

人们发现，在同一亚层上，有三种电子填充情况的状态比较稳定。如下所列：



全满壳层： p^6 或 d^{10} 或 f^{14}

半满壳层： p^3 或 d^5 或 f^7

全空壳层： p^0 或 d^0 或 f^0

由此可阐明，24 号的 Cr（铬），如按前述常规填充，组态为：

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4 = [] 4s^2 3d^4$$

（[] 代表内层全满状态）

但实际上是：

$$[] 4s^1 3d^5$$

这就体现了最外层电子形成半满状态 $3d^5$ 比非半满状态 $3d^4$ 更稳定。

再如，29 号 Cu（铜）元素，按常规填充法组态是：

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9 = [] 4s^2 3d^9$$

但实际上是：

$$[] 4s^1 3d^{10}$$

其他如第 V 周期中的还有：

$$41 \text{ 号 (Nb): } [] 5s^2 4d^3 \xrightarrow{\text{实际}} 5s^1 4d^4$$

$$42 \text{ 号 (Mo): } [] 5s^2 4d^4 \longrightarrow 5s^1 4d^5$$

$$46 \text{ 号 (Pd): } [] 5s^2 4d^8 \longrightarrow 5s^0 4d^{10}$$

$$47 \text{ 号 (Ag): } [] 5s^2 4d^9 \longrightarrow 5s^1 4d^{10}$$



至此，按各个量子数填充原子轨道，与周期表的规律符合得很好。虽然中间加上了不少经验规则，这是由于原子中电子越多其作用能越复杂，并不妨碍人们认同量子力学的根本的正确性。至今，在各种微观领域中，不论是原子、分子、固态、气态、液态、原子核、基本粒子以及各种化学反应等等，都还未出现过证明量子力学有根本性错误的事例。这表明，量子力学所认为的物质的波性和所服从的薛定谔方程是正确的。从而，人类认识到物质既具有粒子性又具有波动性，只是在不同场合下侧重呈现出粒子性或波动性。所以 20 世纪 20 年代的量子力学的出现是激动人心的！一批对量子力学发展起着奠基作用的科学家，确实应当成为世世代代青年人崇敬和学习的榜样。但决不能对之迷信，对任何大人物、任何结论都不能迷信。迷信会使人失去创造力，在新事物乃至复杂的大自然面前变成缩手缩脚、思维惯性极大的平庸之人。

3.9 微观、宏观的界限和沟通

到现在为止，我们已经懂得，在客观世界中，牛顿的经典力学和马克斯威的电磁学很好地描述了宏观



物体的运动规律；在微观世界中，薛定谔的波动方程很好地描述了微观物体的运动规律。

读者一定会问：什么样的体系算是宏观体系？什么样的体系算是微观体系？这就需要有一个衡量体系是宏观还是微观的判据。

自从德布罗意提出物质波概念后，人们认识到，即使是宏观物体也有波动性，从概念出发，也能应用薛定谔方程求解物体的运动状态。只不过因其波长极短极短，任一个波与其相邻的波极靠近极靠近，几乎是连成一体了。所以，即使用薛定谔方程，其解也与牛顿方程的结果一样。

既然物质有波动性，在空间就有一定的弥散性，因此在空间不会有确定坐标（除非粒子的动量变化是无穷大）。为了搞清楚这个问题，海森堡（Heisenberg）提出一个不确定关系式：

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \sim h$$

式中 Δx 是坐标的不确定程度， Δp_x 是 x 方向动量的不确定程度。二者之积约是普朗克常数 h ($6.626\ 176 \times 10^{-34}$ 焦耳秒)。这个式子表示，在微观世界中，微粒子的位置 x 和动量 p 不能同时确定。即，如 $\Delta x = 0$ ，则 $\Delta p_x = \infty$ ，意为如果位置完全确定（ $\Delta x = 0$ ），则动量完全不确定（ $\Delta p = \infty$ ）；反之，如果动量确



定，则位置完全不确定，可以在其外的空间中任何一处出现。

在宏观世界中同时确定位置 x 和动量 p_x 是可以做到的。其实，这里的确定，实际上是有误差的，不过是太小太小，以致无法觉察而已。举个例子：

设一个宏观粒子，作直线运动，质量 $m = 1$ 克，速度 $v = 1$ 米/秒，速度测量误差为 $\Delta v = 10^{-5}$ （十万分之一），按不确定关系式，坐标误差为：

$$\begin{aligned}\Delta x &= \frac{h}{\Delta p} = \frac{h}{m \cdot \Delta v} = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{10^{-3} (10^{-5} \times 10^3)} \\ &= 6.6 \times 10^{-29} \text{ (米)}\end{aligned}$$

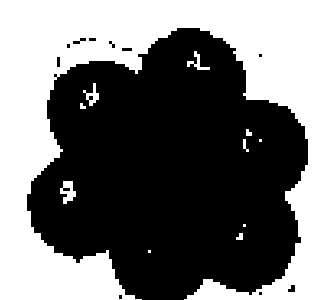
这个坐标的不确定程度在宏观世界中真是小得无法想像。所以，可以说这个宏观粒子的速度和位置二者都是完全可确定的。

作为对比，对于原子、分子中的电子 e ，其质量为 $m_e = 9.1 \times 10^{-31}$ 千克，速度及其误差同上，但现在的位置误差（不确定性）由海森堡关系式可算出：

$$\begin{aligned}\Delta x &= \frac{6.6 \times 10^{-34}}{9.1 \times 10^{-31} \times (10^{-5} \times 10^3)} \\ &= 7.3 \times 10^{-2} \text{ (米)}\end{aligned}$$

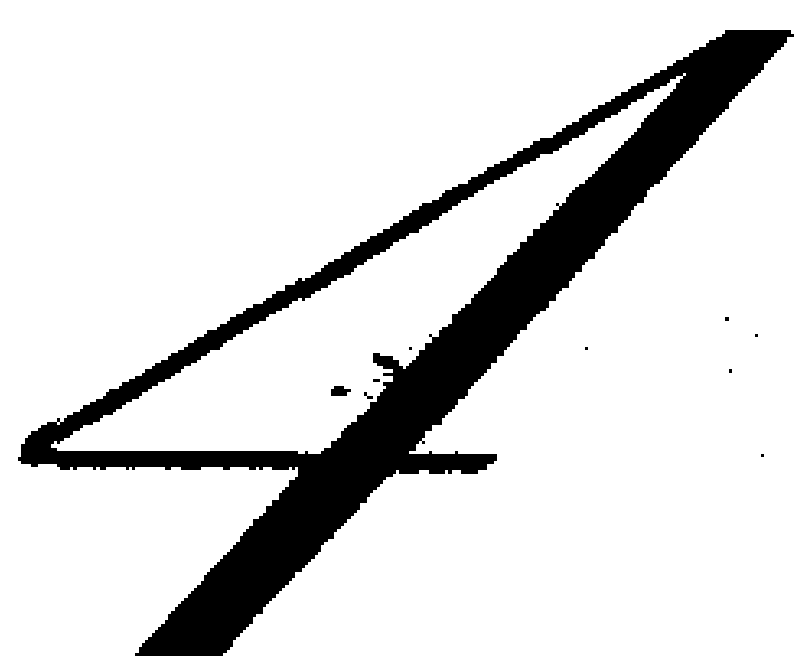
这个位置不确定性远远大于原子尺寸 (10^{-10} 米)。显然不能容忍。

可见，为了使电子被束缚在 10^{-10} 米的原子内，



必须有相当大的动量的不确定，其结果是电子在原子内到处都可能出现。这种情况，就是电子的波性的明显体现。

所以，衡量物体是宏观的还是微观的，要由海森堡不确定关系来判别。如果物体对其不确定性的 Δx 和 Δp_x 能忽略不计，那么就是宏观物体，否则就是微观物体。



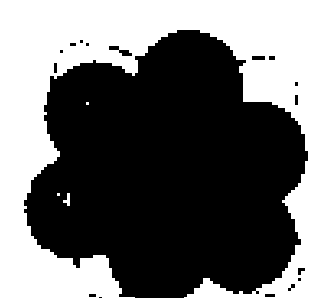
量子化学的本领

元素的种类只有 100 多种，其中常见的元素只是几十种，而由这几十种元素原子组成的分子却有千万种，分子是化学物质的基本单位，各种各样的物质组成了我们这个色彩缤纷的大千世界。

前面我们用近代量子力学的观点讨论了原子的电子结构，提出了用波函数描述电子运动状态的崭新概念。分子是微观世界中的重要成员，将研究原子问题取得极大成功的量子力学应用到分子领域中去，是很必然的事情。希望用它来阐明关于分子中的一些基本问题。譬如：

分子的稳定性，决定分子稳定性的主要因素是什么？

为什么两个氢原子能形成一个稳定的氢分子 H_2 ，而两个氦原子不能形成一个



稳定的氦分子 He_2 ? 从更广义的角度来说, 判别分子的稳定性的依据是什么?

分子的几何形状、分子之间的化学反应能否预测?

为什么有的物质有颜色? 有的物质没有颜色? 产生颜色的原因是什么?

为什么同是由碳原子组成的石墨和金刚石, 石墨能导电而金刚石不能导电?

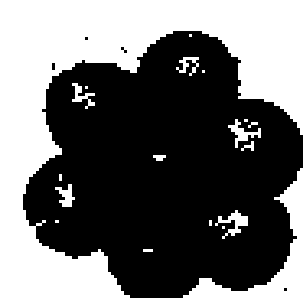
诸如此类的问题, 从原则上来说, 都是量子化学从理论上探讨的问题。

量子化学果真有这么大的本领吗? 是的!

量子化学对化学带来的最大贡献是将化学从“经验的”转变成“理性的”, 从“是这样的”到“为什么是这样的”过程中所起的重大作用。

量子化学在发展过程中, 由于在求解薛定谔方程中遇到数学上的困难, 为了使计算进行下去, 不得不作出一些近似, 如玻恩-奥本海默近似* 等。即使用

* 分子体系中, 核在不断地转动和振动, 电子又围绕着核在运动, 要在薛定谔方程中同时考虑核和电子两种运动, 在数学处理上会有很大困难。玻恩-奥本海默提出: 原子核的质量比电子质量大 $10^3 \sim 10^5$ 倍, 分子中电子运动速度比核运动的速度快得多。当核在作微小运动时, 电子会立即作出调整, 建立与变化后核势场相应的运动状态。这表示在任何确定的核位置下, 电子都有相应的状态。换句话说讲, 就是描述电子运动时, 可以把核看做固定不动。在数学处理上把核运动方程和电子运动方程分开。这种方法称为玻恩-奥本海默近似。



了这些近似，仍然有很多复杂的计算。当初，电子计算机还没有产生，计算条件很有限，只能计算一些电子数目不多的小分子。虽然计算结果是很鼓舞人的，氢分子的解离能和平衡核间距非常接近实验值，但计算稍大一些分子愈来愈困难。在求解薛定谔方程中要做大量的积分运算，粗略地估计，积分的数目按电子数的4次方增长，如果要作更为精确的计算，积分数目还要增加很多。为使量子化学能应用于稍大的分子的计算，还要进一步对计算作简化和省略。在探讨各种简化的过程中，提出了各种量子化学的近似计算方法，其中有的方法已被淘汰，有的仍在应用和发展。

量子化学在发展过程中提出了很多新概念，譬如杂化轨道的概念，分子轨道的概念，电子密度的概念。不管是化学中的哪个领域，无机化学也好，有机化学也好，要深入了解分子内部的结构，不能不应用这些概念。

量子化学是一门交叉学科，它需要较多的物理、数学、计算知识，对广大化学工作者来说有一定距离。1976年，日本量子化学家福井谦一写了一本《图解量子化学》的小册子，在该书的序言中他写道：“现在否认量子化学有用的人大概是没有了。尽管承



认量子化学的必要性，但因为不习惯于数学式的使用处理，而不得不敬而远之的人大概很多。为了使这些人也能掌握量子化学的实质，以使用它进行实验结果的解析和研究的设计，作者下工夫，想完全不用棘手的数学式，而只用大家易懂的‘图’来描述量子化学。”（福井谦一后来由于在前线轨道理论方面取得的杰出成果，与美国化学家共享 1981 年诺贝尔化学奖。）

近 20 年来，计算机有了惊人的发展，量子化学的计算软件也有相应的发展。计算机已经代替了人的一部分脑力劳动。目前一般的量子化学计算已经不再成为主要障碍，计算机已和实验仪器一样成为研究工作的工具。摆在科学家面前的问题是选取什么样的对象？计算些什么？要解决些什么问题？在下面的篇幅中，不准备对量子化学作系统的介绍，只是结合几个事例，看看量子化学是如何处理这些问题的，使读者由此对量子化学有一个概括的了解。

5 由价键(VB)理论 看氢分子的形成

5.1 化学键理论的局限性

分子是化合物的基本单位，原子和原子由一种被称为化学键的力结合在一起形成分子。那么化学键是什么？这是一个老问题。在不同的时期对它有不同的认识，随着科学的发展，对这个问题的认识也在不断地深入。

远的不说，在旧量子论基础上，玻尔的原子电子结构模型建立不久，1916年，库塞尔和刘易斯分别独立地提出了化学键的电子理论。库塞尔的文章中提出了电价的概念，刘易斯发表在美国化学会志上的《原子和分子》一文中除了电价，还提出了



共价的概念。由于 1914—1918 年在欧洲发生的第一次世界大战，这些学术概念当时没有得到充分的重视。一直到欧战结束后，1919 年朗格谬尔系统地阐明了化学键的电子理论，并提出了八隅律的概念：原子周围由共有电子对和不共有电子对一起构成稳定的电子构型——惰性气体的电子构型。

化学键的电子理论的基本原理可归纳为以下几点：

(1) 惰性气体的电子构型是稳定的构型，化学结合是因为原子有使其核外电子达到稳定构型的倾向。

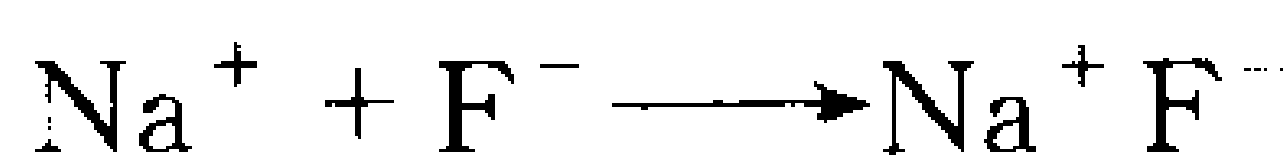
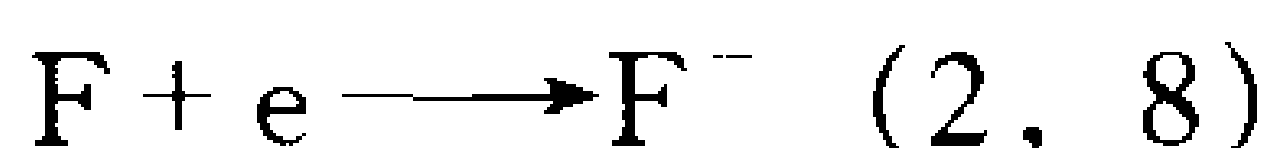
(2) 电子可以从一个原子完全转移到另一个原子，以达到稳定的电子构型，由此生成的正负离子由静电相互作用结合在一起，称它为“电价”。

例如，氖是稳定的惰性气体，氖原子的核外电子数是 10，按玻尔的电子结构假说，原子中电子按层状结构排列，第一层是 2 个电子，第二层是 8 个电子……这是稳定的构型。氟原子的核外电子数是 9 (2, 7)，钠原子核外电子数是 11 (2, 8, 1)。钠失去一个最外层的电子，成为正离子；氟得到一个电子成为负离子，都成为稳定的电子结构 (2, 8)，正负离子靠静电吸引生成氟化钠。如下所示。

元素	F	Ne	Na
----	---	----	----



核外电子数	9	10	11
每层电子数	(2, 7)	(2, 8)	(2, 8, 1)



(3) 在两个原子间，通过共有电子对来达到稳定的电子构型，并以此结合在一起，称它为“共价”。

例如，两个氟原子，各出一个电子，组成电子对，为两个氟原子所共有。



(右边的中间数字 2 表示共享的电子数)



对于每个氟原子，其核外电子数都是 $(2, 6) + 2 = (2, 8)$ ，最外层电子数都是 8 的稳定电子构型。

刘易斯的化学键电子理论把化学键分成两大类：离子键和共价键。根据该理论我们还可以解释很多很多离子型和共价型的化合物。

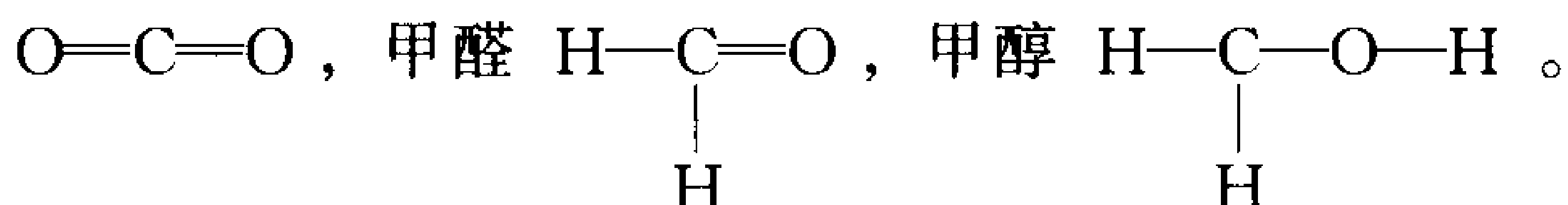
离子型的如：NaCl, MgCl₂, CaCl₂, Na₂S

共价型的如：H₂, H₂O, NH₃, O₂, N₂

用一短横表示两个原子之间的一对共有电子，我们至今仍然广泛地用它来表示化合物的结构式，它正



确地表达了分子中原子之间的联系。如：二氧化碳



刘易斯的化学键电子理论在形式上比较圆满地解释了绝大部分化合物的分子组成。它是构成近代化学键理论的基础。

科学家总是不满足于已有的成绩,总要刨根问底。

离子键是通过库仑静电吸引力将正负离子结合在一起的。库仑力早在 19 世纪已被人们所认识。库仑力场是各向同性的中心力场,具有远程作用的性质。例如 NaCl 晶体, Na^+ 吸引周围的 6 个 Cl^- , 同样, Cl^- 吸引周围 6 个 Na^+ , Na^+ 不仅对周围第一层 Cl^- 有作用,对第二层 Cl^- 还有吸引作用。同样 Cl^- 对 Na^+ 也一样。这样,构成了数目很多的正负离子聚集在一起的 NaCl 晶体。对离子晶体晶格能的计算也说明它主要部分来自库仑能,因此对离子键的认识比较清楚。

那么,共价键把原子结合在一起是什么原因呢?为什么两个负电子彼此不排斥而要配成对?

此外,还可以找到一些不符合八隅律的例子。例如, BF_3 分子, B 原子外层有 3 个未成对电子,它与 3 个 F 原子之间有 3 对共有电子,对 B 原子来说它外



层只有 6 个电子。又如： PCl_5 分子，P 原子和 Cl 原子之间有 5 对共有电子，对 P 原子来说它外层有 10 个电子，也不是 8 个电子。

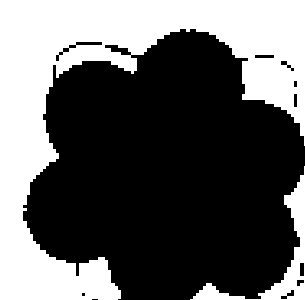
对于严谨和敏感的科学家的科学家，他们不会满足于建立在旧量子论基础上的化学键理论。量子力学建立后不久，就有人力图把描述微观粒子运动规律的量子力学原理用于分子和化学现象，一门新的学科——量子化学逐步建立起来，化学键理论也有了新的发展。

5.2 从价键理论的观点看氢分子的共价键

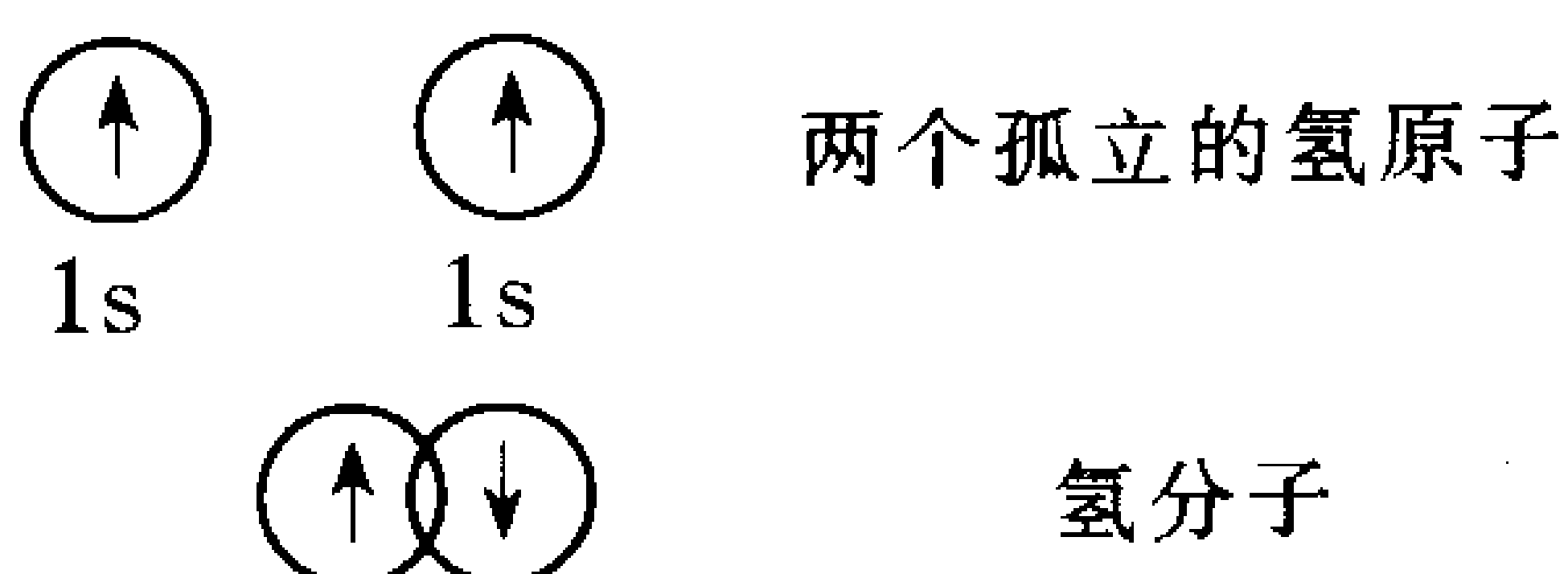
1927 年，薛定谔波动方程确立的第二年，海特勒-伦敦在德国的《物理杂志》上发表了关于氢分子共价键的量子力学研究的论文。他们首先把量子力学原理应用到化学研究上，揭开了量子化学的序幕。

近代量子理论认为，同一原子中的每个电子处于各不相同的状态，状态是指空间状态和自旋状态两部分，自旋是微观粒子特有的量子状态，用四个量子数描述 (n , l , ml 和 ms)，不可能有两个电子处于四个量子数完全一样的状态。

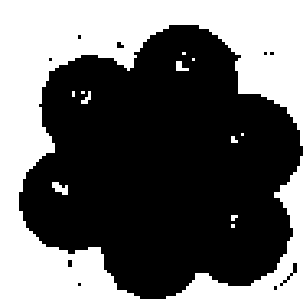
氢原子只有一个电子，它处于能量最低的 $1s$ 轨



道上(空间状态),再考虑自旋,可以有两种方式, $ms = \frac{1}{2}$ (\uparrow)或 $-\frac{1}{2}$ (\downarrow),通常用箭头方向表示两种自旋状态。当两个氢原子分开的时候,自旋取哪个方向都可以,因为它们不在同一个原子中。当两个氢原子彼此靠近时,轨道开始重叠,重叠的含义是一个氢原子(A)的电子已进入到另一个氢原子(B)的电子的活动范围中去了,反之也一样。这时两个电子同时受到核A和核B的吸引,也就是说,两个电子是在由核A和核B组成的势场的作用下运动。电子是不可区分的,两个电子应该处于完全相同的空间状态,按照泡利原理,它们的自旋必须采取相反的方向,因而原先两个未成对的电子配成一对。



对于氢分子中电子的配对,我们打个简单的比方:一个空间轨道只能放两个电子,并且自旋要相反。类比于一个房间只能放两张床,而且是一左一右,住两个人。若来了两个客人,正好挤在一间房间内。如果有一位客人说,他要舒服一些,一个人住一间,很遗憾,同一层中只有这一间房。他要爬到较高



的楼层上，才可以一个人住。这对要求省力省时的人来说是不合算的。氢分子中的电子状态就是这样，两个电子配成对，可以处在能量最低的轨道中，氢分子处于稳定的状态。若两个电子的自旋方向都要一样，一个电子只能到能量较高的轨道中去，这是不稳定的状态。

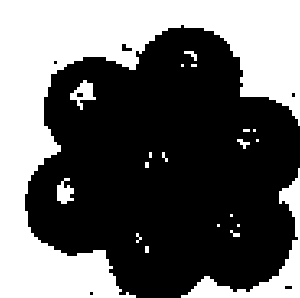
5.3 电子对波函数——VB方法

海特勒-伦敦根据上面的模型，构造出电子对波函数：

$$\Psi(1,2)_{\text{共价}} = 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)$$

经典共价键理论中是两个电子，在海特勒-伦敦的价键理论中成为两个氢原子轨道， $1s_a(1)1s_b(2)$ ，括号中的数1,2是坐标变量 (x_1, y_1, z_1) ， (x_2, y_2, z_2) 的简写。式子中的后两项表示电子是不可区分的。

将该式代入薛定谔方程中进行运算。即使对于氢分子这样一个最简单的分子，计算也是极为困难的。为了使计算进行下去，有时不得不采用简化的手段。经过一番艰苦的努力，计算结果终于出来了，结果是极为鼓舞人心的。



氢原子基态（最低的状态）的能量是 $1s$ 轨道的能量 E_{1s} ，两个孤立的氢原子的能量是它的两倍 $2E_{1s}$ 。当两个氢原子结合成氢分子时，如果氢分子的总能量比两个单独的氢原子的能量还低，那么氢分子是稳定的分子，降低的那部分能量称为氢分子的结合能。因为要把氢分子拆开成两个氢原子需要克服这部分结合能。

量子化学的作用就是能从理论上计算出分子的总能量 E ，还能计算出总能量 E 和核间距离 R 的关系，确定能量最低时的 R 值即平衡核间距，也就是说能确定分子最稳定时的几何构型。

海特勒-伦敦采用上述波函数，计算得到的结合能是 3.14 电子伏特，两个原子核之间的平衡核间距是 0.087 纳米。与此相比较，结合能的实验值是 4.74 电子伏特，平衡核间距是 0.0741 纳米。计算值与实验值比较接近，但还有一定差距。海特勒-伦敦的计算结果的重要性在于：这是首次用量子力学原理对分子作出的计算，其方法基本上是正确的，另一方面也说明方法尚待进一步改进。此后，在海特勒-伦敦基础上改进的计算结果，结合能已达到 4.12 电子伏特，平衡核间距为 0.0749 纳米，和实验值已相当接近。



对计算结果进行分析还知道：(1) 两个轨道之间重叠愈多，电子出现在两个核之间的几率愈大，能量愈低，共价键的结合愈强，分子愈稳定。(2) 两个未成对的电子，为了都处于能量最低的状态，它们的自旋必须相反，就是说电子要配对。这用经典的共价键理论是解释不了的。

海特勒-伦敦方法的物理模型基本上是继承了经典的共价键的电子对模型，用量子理论中的轨道、电子云、几率的概念代替了粒子状电子的经典概念，用“电子对波函数”代替了电子对。但是在研究方法上作了根本性的改革，用薛定谔方程进行了计算，对化学键理论的研究，实现了从“定性”到“定量”的转变。海特勒-伦敦方法称为价键 (VB) 方法。

5.4 从计算结果看分子稳定的必要条件

将上述方法计算得到的氢分子的能量 E 对核间距离 R 作图，得到下面图 5.1 的图形。

图形纵坐标表示能量，横坐标表示核间距离。设氢原子 H_a 和氢原子 H_b 的能量为 E_a 和 E_b ，当它们之间的距离 R 很大时，它们之间没有相互作用，体系

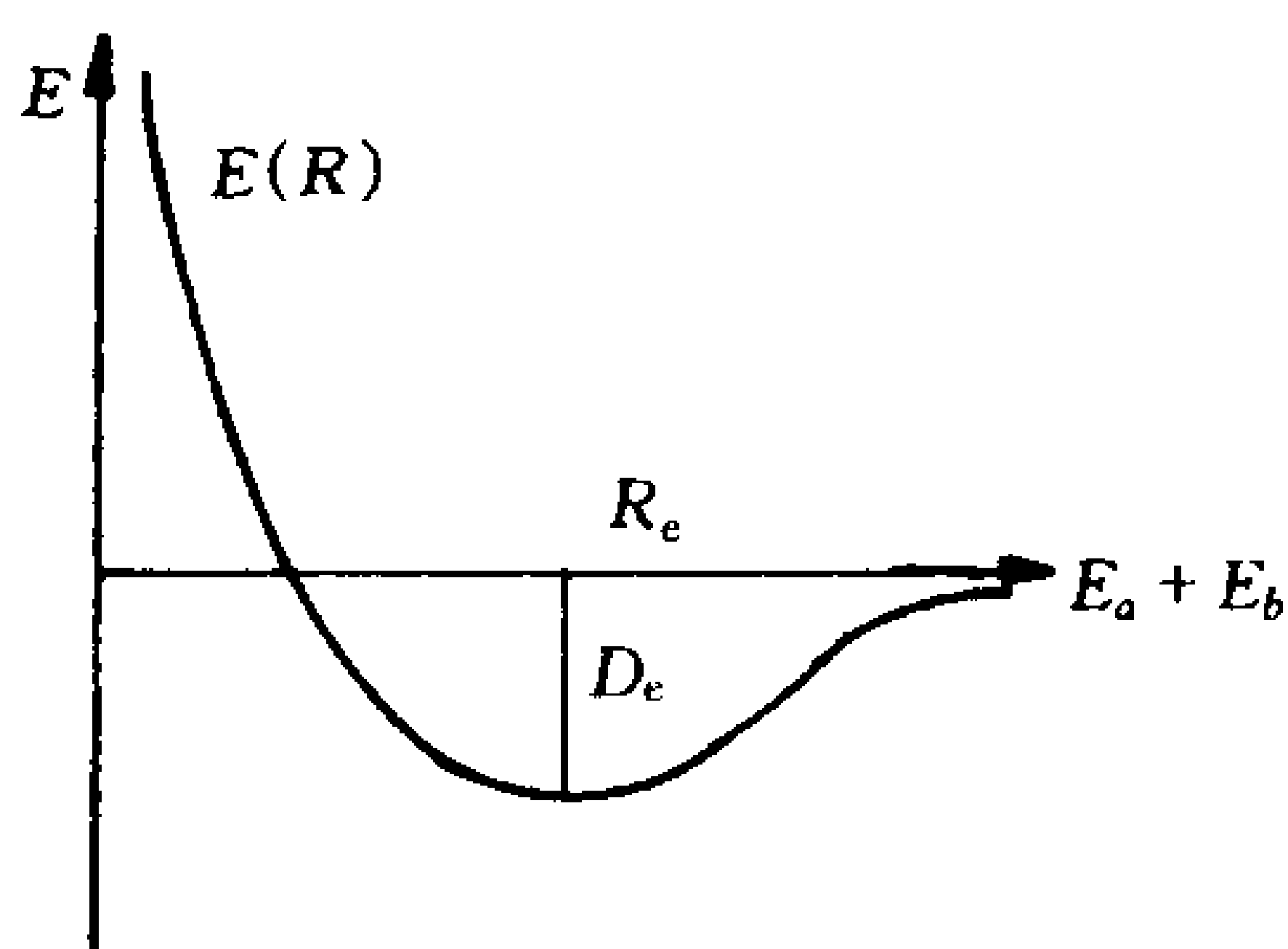
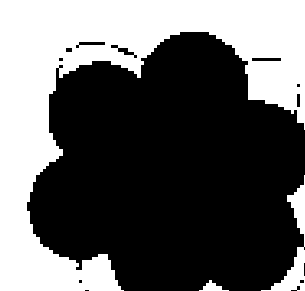


图 5.1 势能曲线示意图

的能量是 H_a 和 H_b 两个原子能量之和 $E_a + E_b$ 。在图中的能量坐标上，若取该值为零点，当两个原子逐渐接近， R 减小到两个原子的原子轨道开始重叠，作用的结果使电子电荷很大部分聚集在两个原子核之间的区域，它强烈地把两个核拉住，不使彼此分离，开始形成氢分子，体系的能量 $E(R)$ 下降。 $E(R)$ 是氢分子的总电子能，它包括核-核的静电排斥能，所以和核间距 R 有关。随着两个核的进一步靠近，核间排斥能增大。当核间电荷对核的吸引与核-核之间的排斥达到平衡时，平衡核间距为 R_e ，体系处于能量最低的稳定状态，形成了稳定的氢分子。当核间距离 R 进一步减小，由于两核之间的强烈排斥，能量曲线陡直上升，氢分子又处于不稳定状态。这种能量曲线，体系有一个稳定的区域，称做“势阱”。在稳定



区域内，氢分子的能量 $E(R)$ 低于两个氢原子单独时的能量之和 $E_a + E_b$ 。平衡核间距 R_e 时的氢分子的总电子能 $E(R_e)$ 和 $E_a + E_b$ 之间的差值称为电子结合能 D_e （也称平衡解离能），它大致是解离一个氢分子所需要的能量。

如果两个电子的自旋采取同一方向，计算的结果是下面这样一条能量曲线：

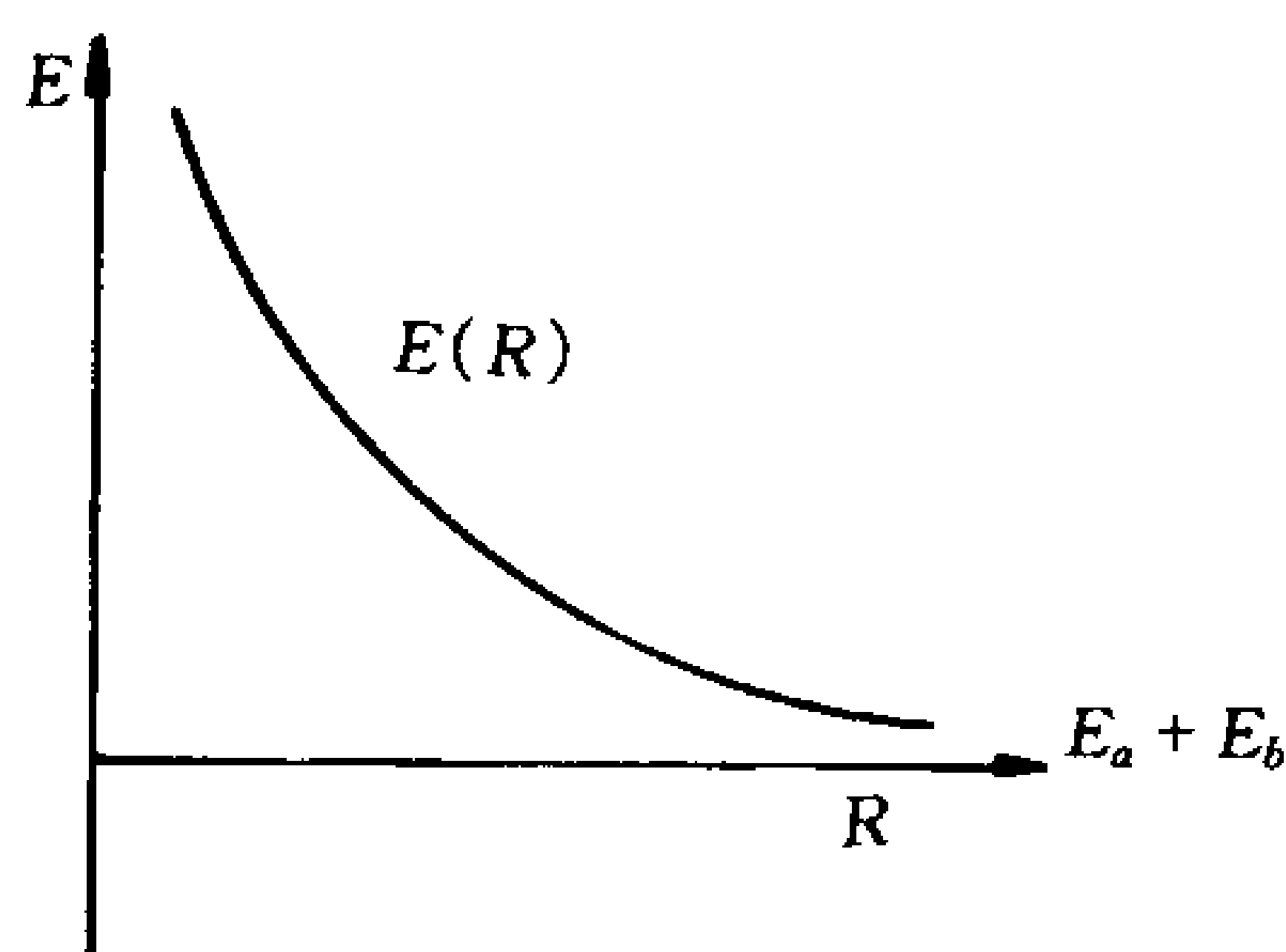


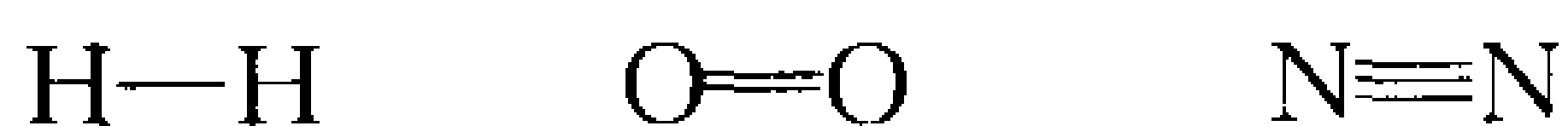
图 5.2

从曲线上可以看到：在任何核间距离下，氢分子的能量 E 都比两个原子的能量和 $(E_a + E_b)$ 高。这种状态称为排斥态。此时氢分子处于不稳定状态，不能形成稳定的分子。



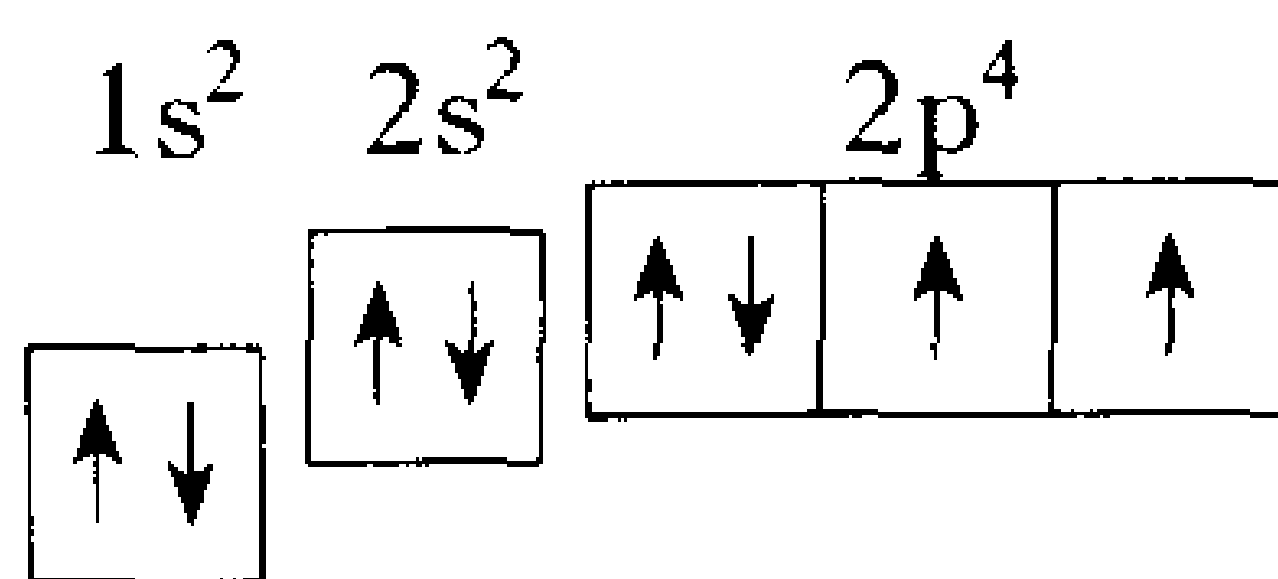
原子轨道重叠和双键、叁键的形成

在经典的化学键电子理论中，氢分子中，两个氢原子之间有一对共有电子，是单键；氧分子中，两个氧原子之间有两对共有电子，是双键；氮分子是叁键。这是大家熟悉的。



VB 理论如何解释双键和叁键呢？

按照原子的电子结构理论，氧原子的电子排布是：



1s, 2s 轨道上的电子已排满，2p 轨道上有两个未成对电子，图 6.1 是 p_x , p_y , p_z 三个轨道的方向，互成直角。有一个轨道，假设是 p_x ，其电子已成对，可以不



考虑它：

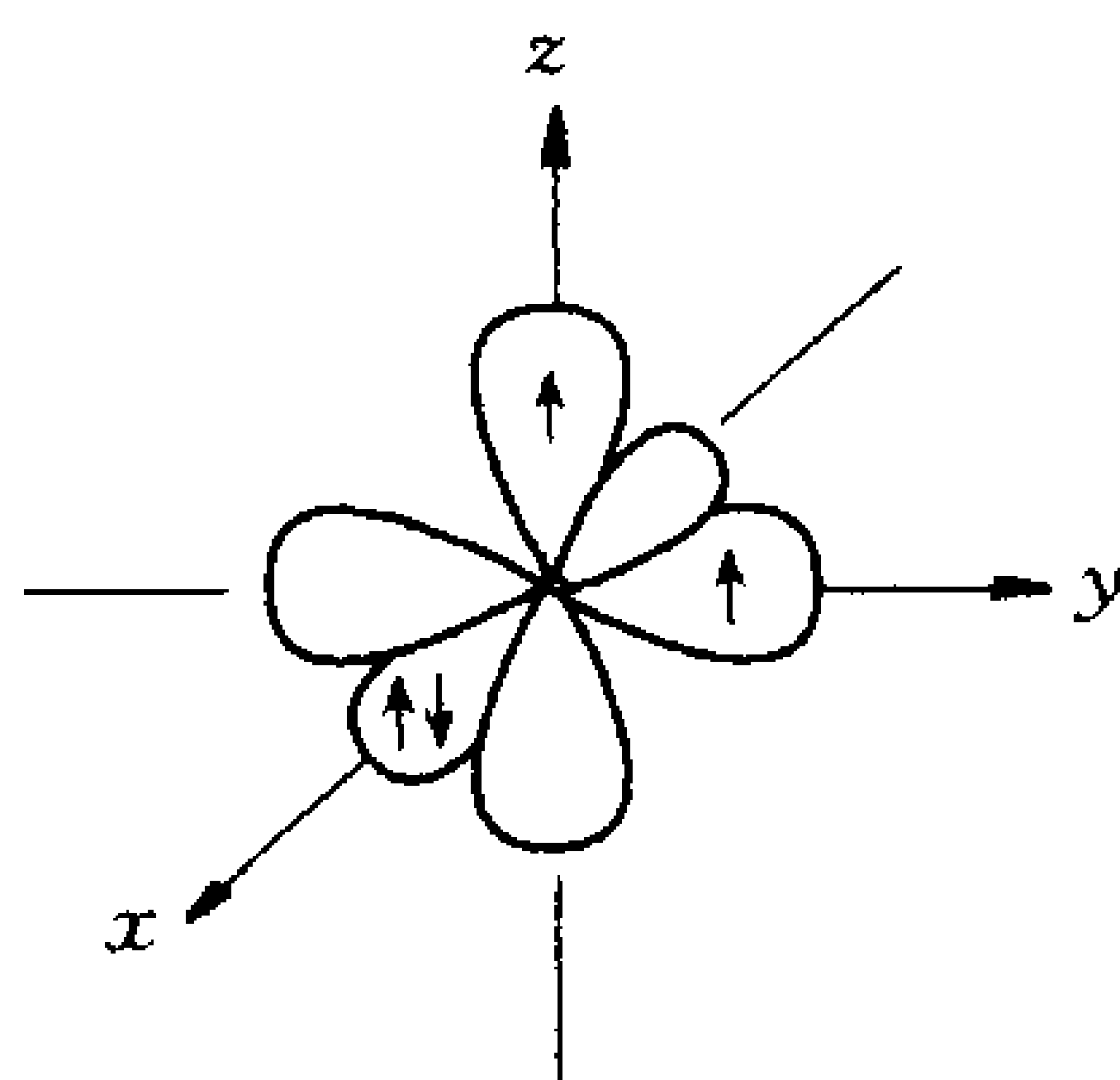


图 6.1

在 p_y , p_z 上各有一个未成对电子：

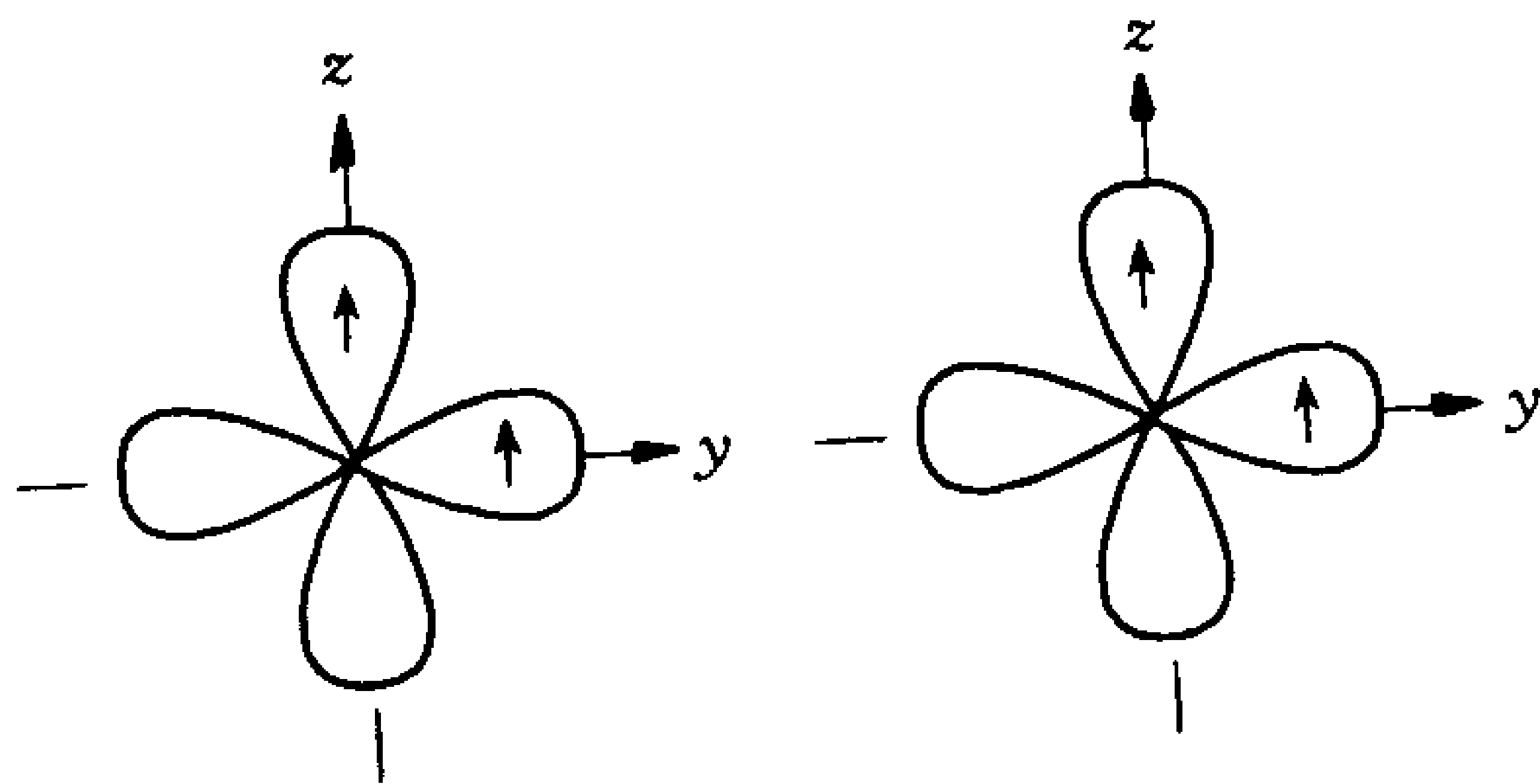


图 6.2

按照形成共价键过程中，轨道尽可能多地重叠的原则，两个氧原子中两对 (p_y 和 p_y , p_z 和 p_z) 轨道按图 6.3 方式重叠。 p_y 是沿着分子键轴方向，以头对头的方式重叠，这样形成的共价键称为 σ 键。而 p_z

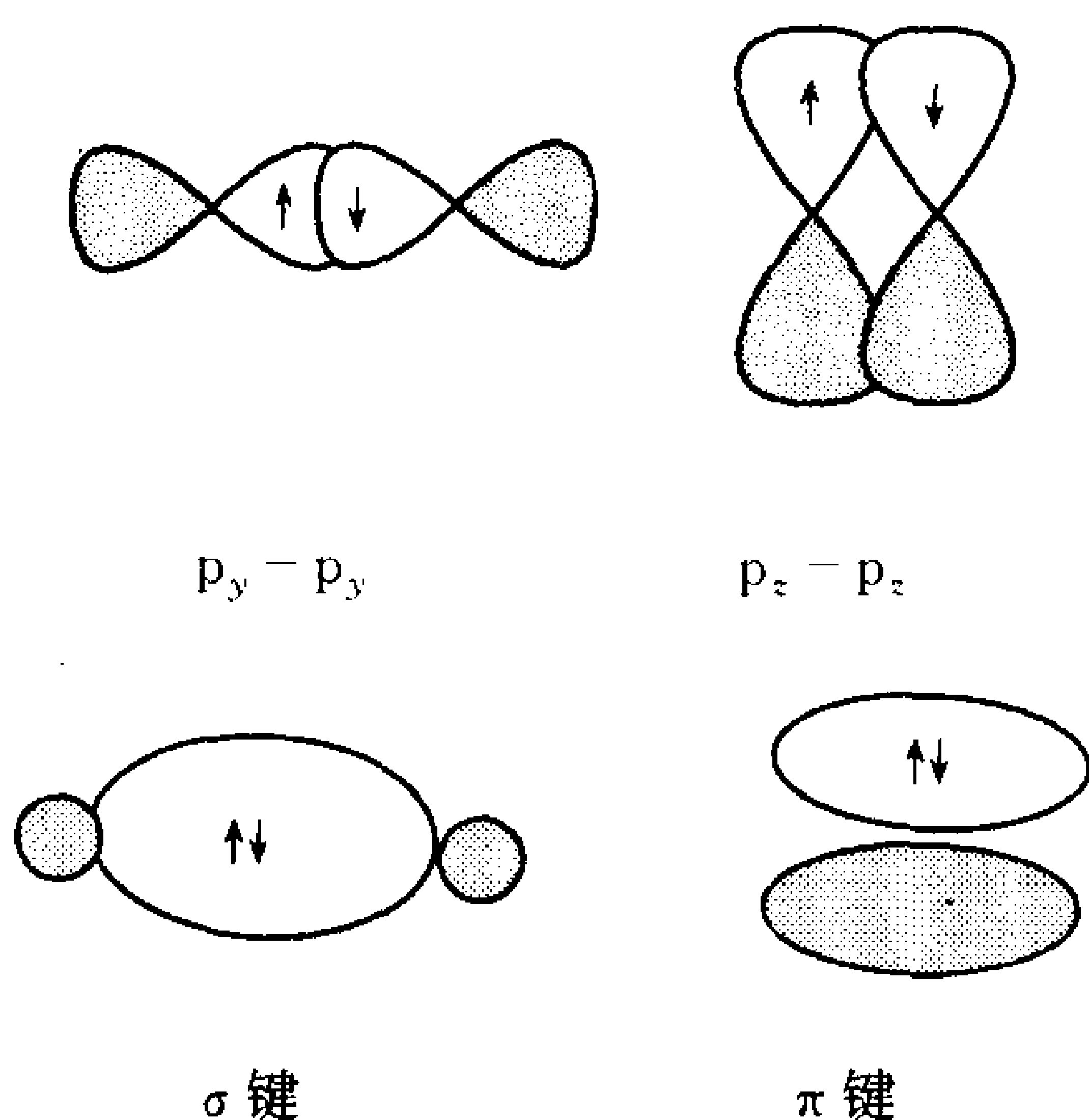
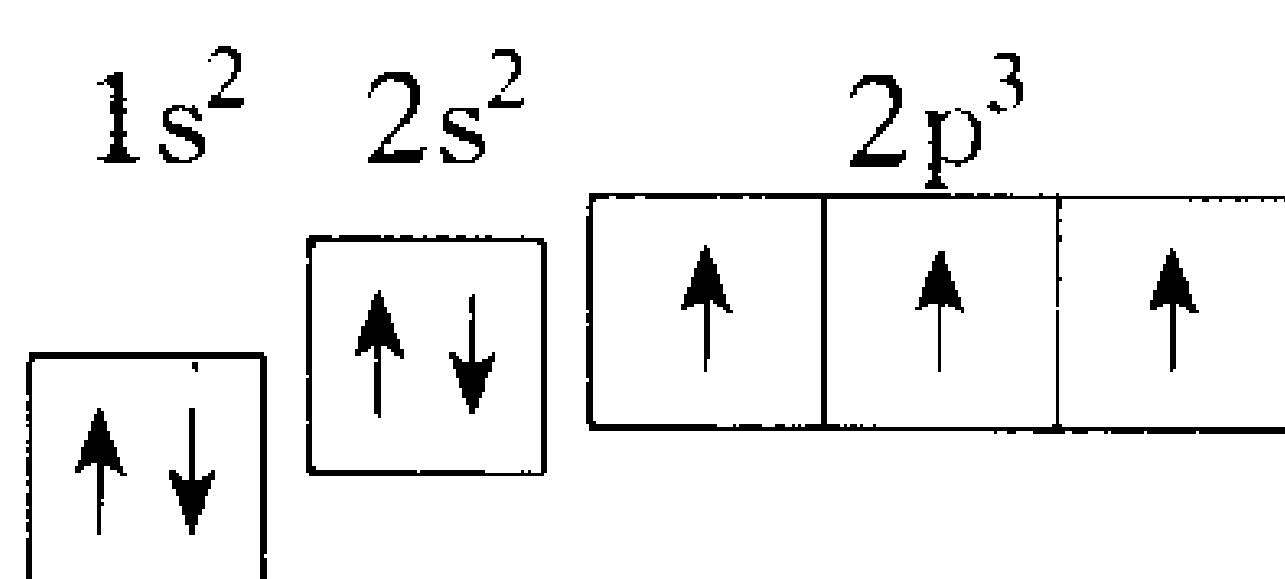


图 6.3

是垂直于键轴方向产生重叠，像肩并肩一样，这种重叠形成的键称为 π 键，它的特点是：通过分子轴有一个结面，在这个结面上，波函数为零，电子密度为零。这是微观粒子的特有现象，电子可以在结面上边的白圈内活动，又可以穿过结面在下边的黑圈内活动，但是在结面上电子又不会出现，按常理是很难想像的，量子理论告诉我们确实如此。

σ 键比 π 键强，因为头对头的重叠比肩并肩的重叠大。

氧分子的双键是一个 σ 键，一个 π 键。氮分子的电子组态是：



有三个未成对电子， p_x ， p_y ， p_z 上各一个：

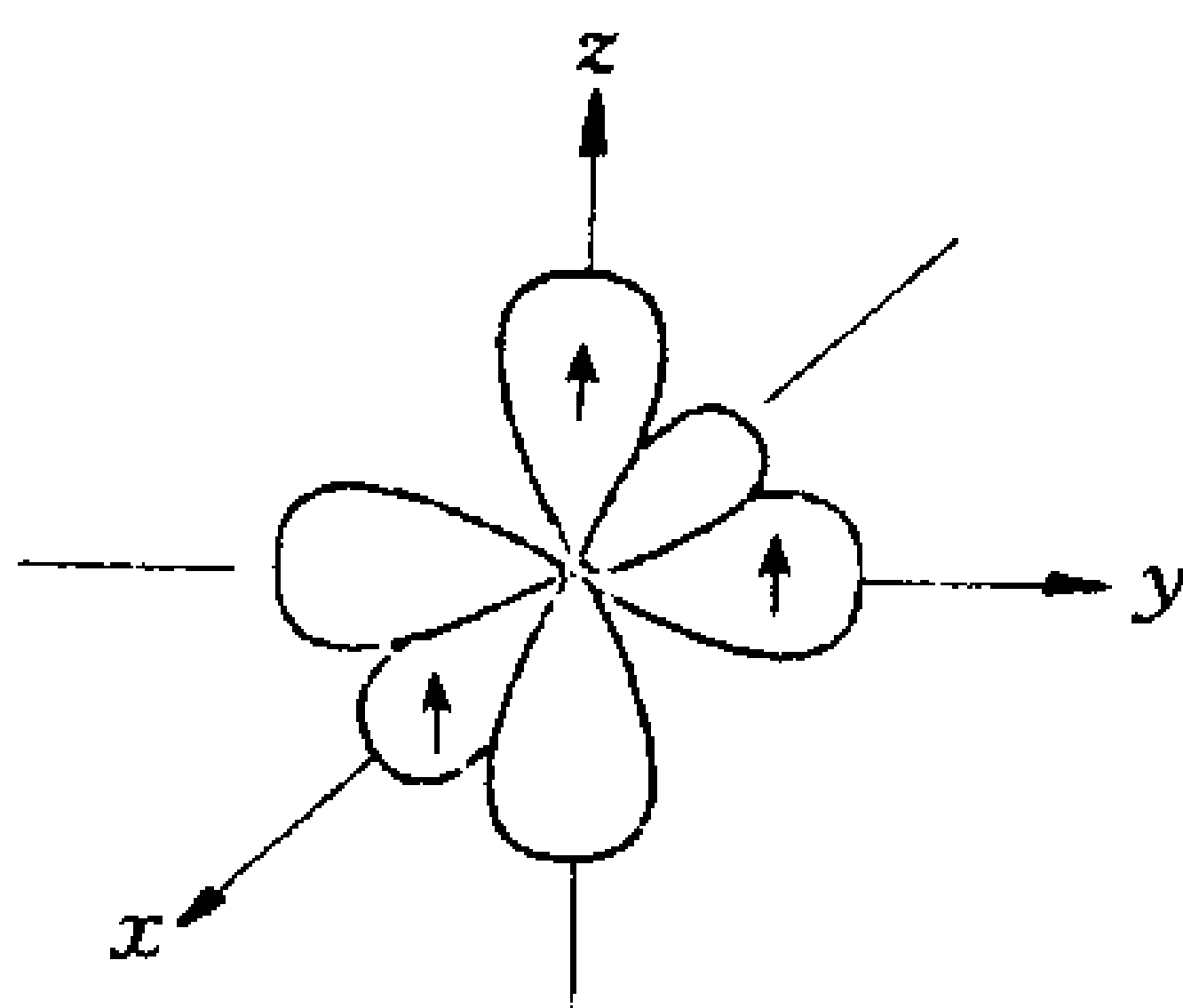


图 6.4

类似于氧分子的重叠方式，氮分子有一个沿着键轴方向的 σ 键，另两个是垂直键轴方向的 π 键：

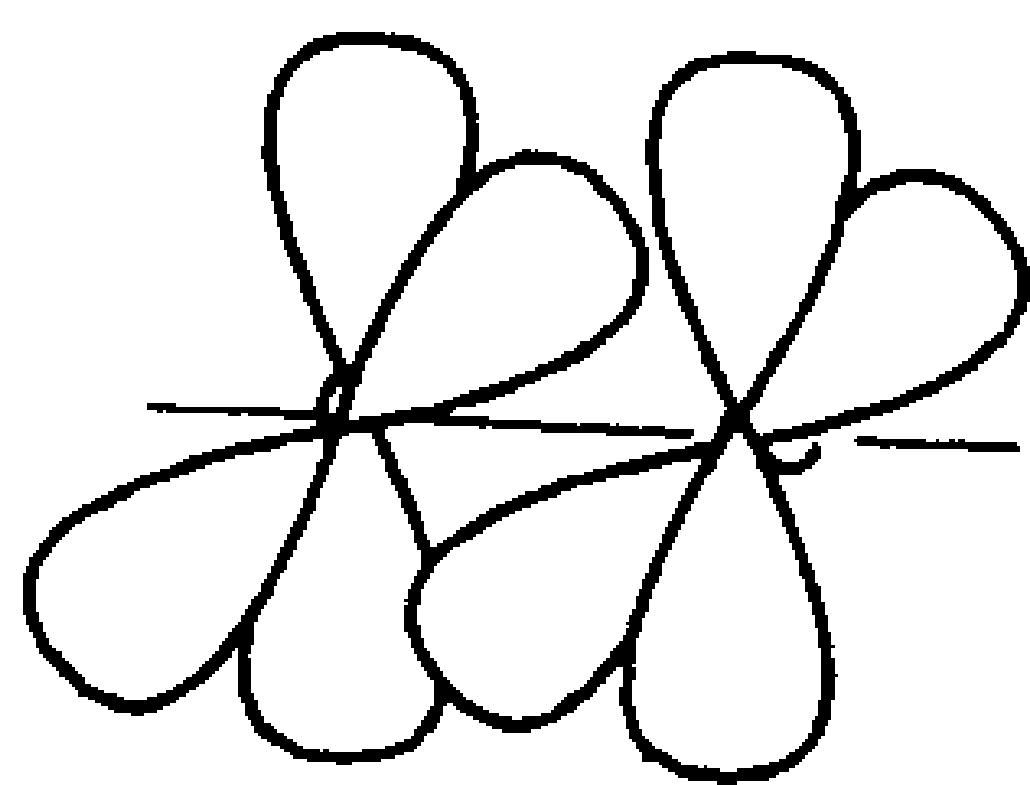


图 6.5

要把氮分子中的两个原子分开远较氧分子困难，它们的解离能分别是：





价键理论的发展 ——杂化轨道理论

7.1 分子的形状

价键理论的基本要点是“电子配对法”，两个原子各出一个原子轨道，通过两个原子轨道之间的重叠，构成这两个原子之间的共价键。原子轨道是有一定方向性的，重叠的方向也就是共价键成键的方向，所以共价键是有方向性的。用价键理论很容易解释分子的几何形状，如：水分子 (H_2O) 呈 V 字形，而氨分子 (NH_3) 呈三角锥形等等。

例一 H_2O 分子

氧原子在 $2p$ 轨道上有两个未成对电子，任意两个 p 轨道都互成直角。它们分



别和两个氢原子的 $1s$ 轨道相重叠，组成两个共价键：

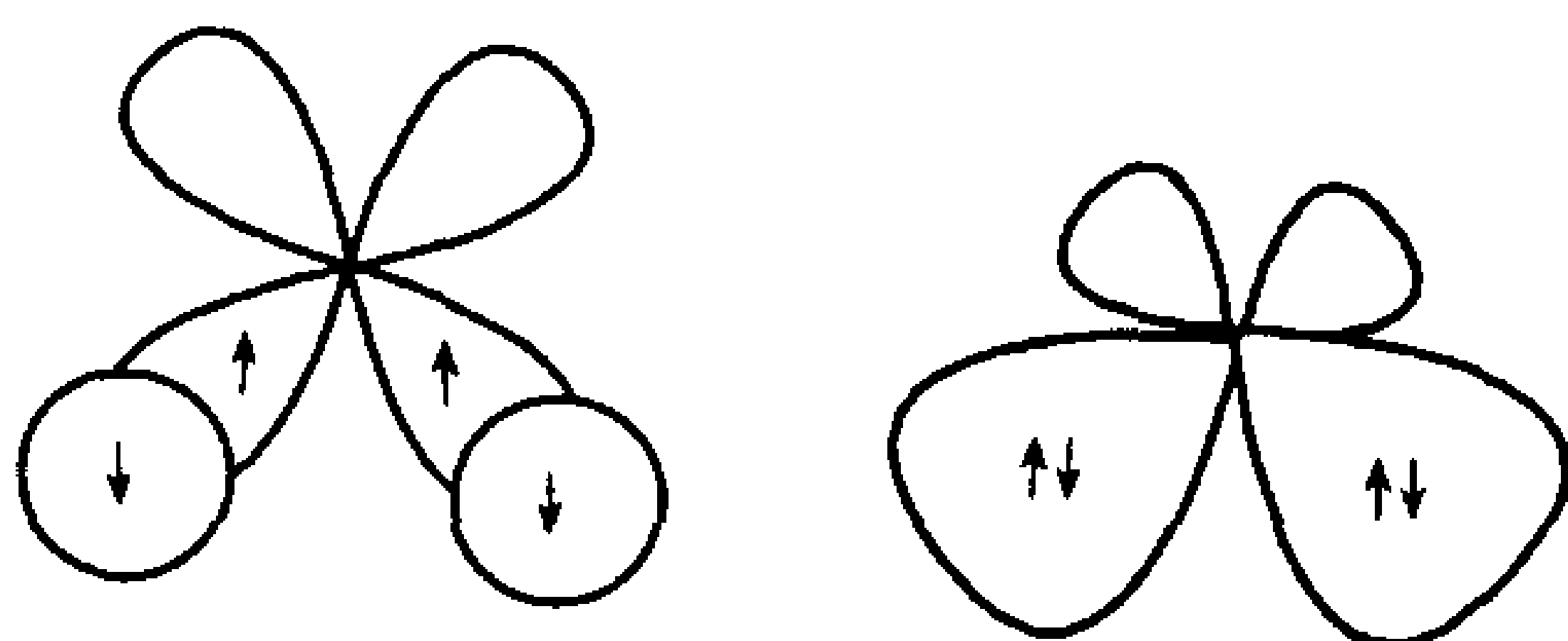


图 7.1

这两个共价键之间的夹角，实际上不是 90° ，而是 104.5° 。

例二 NH_3 分子

氮原子有 3 个未成对电子，分别处在 3 个 p 轨道上，3 个 p 轨道互相垂直，和 3 个氢原子的 3 个 $1s$ 轨道组成 3 个共价键：

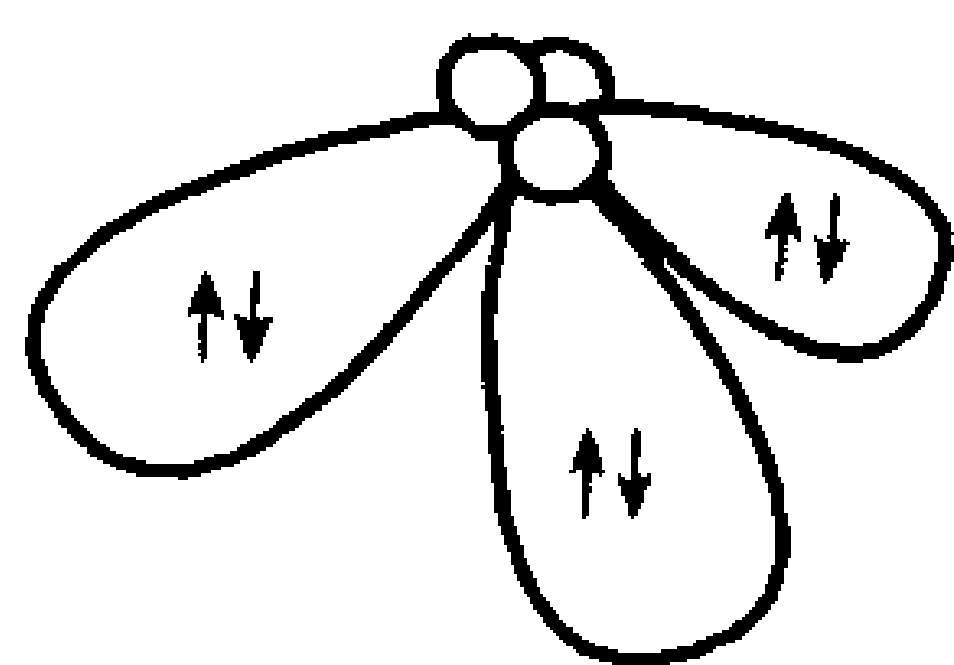


图 7.2

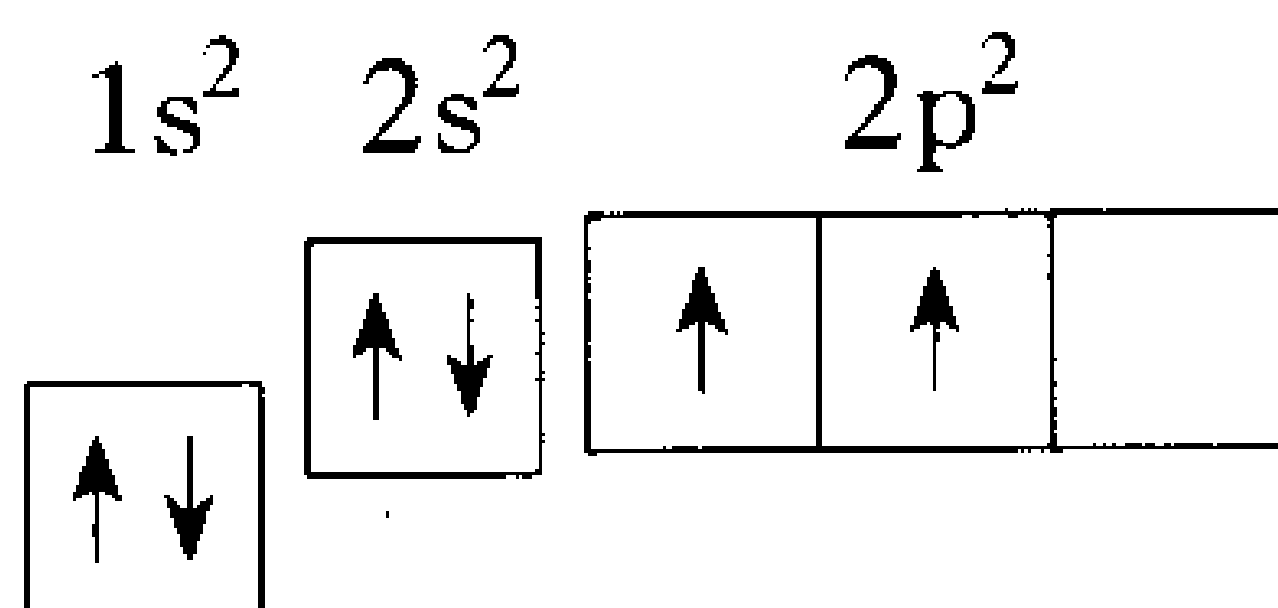
所以，氨分子的几何形状是三角锥形，但是 3 个共价键之间的夹角也不是 90° ，实际夹角是 107.8° 。



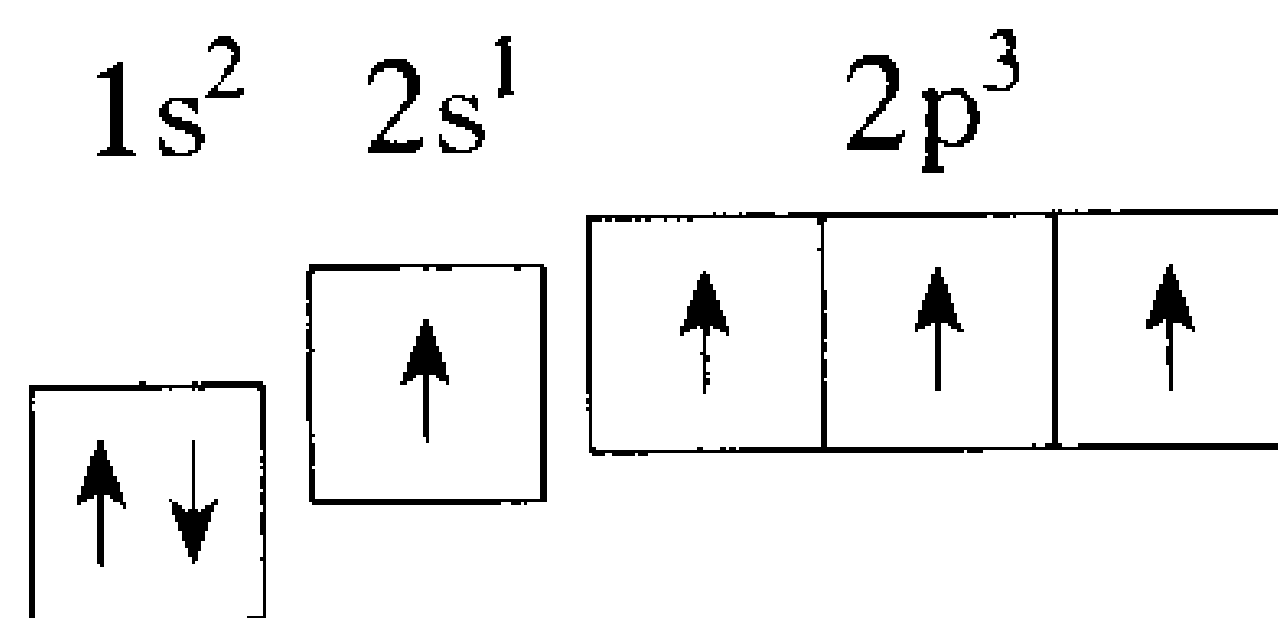
这两个例子虽然粗略地解释了 H_2O 和 NH_3 分子的几何形状，但是角度都不正确。科学家对待科学是认真的、一丝不苟的，即使对很小的一些差异也要探求明白，问一个为什么。价键理论虽然能说明分子的几何形状，但是并不令人满意。

7.2 甲烷分子的难题

甲烷分子中，碳原子的电子组态是：



按照该组态， $2s$ 上的两个电子已配对，不参与成键，它只有两个未成对电子，只能有两个共价键，但事实上碳的很多化合物是四价，应该有 4 个未成对电子。若一个 $2s$ 电子激发到 $2p$ 轨道上，电子组态成为 $1s^2$ ， $2s^1$ ， $2p^3$ ：



碳便具有 4 个未成对电子，它们和 4 个氢原子的 $1s$



电子组成 4 个共价键，这样虽然解决了价态问题，但又产生了新问题。这样 4 个轨道构成的 4 个共价键如何解释 CH_4 分子的 4 面体几何构型？又如何解释 4 个 C—H 键是等同的？

7.3 杂化轨道理论露面

杂化轨道的概念是鲍林在 VB 理论的发展过程中提出来的。

前面已提到，原子轨道的重叠是形成共价键的主要因素，重叠愈多，形成的键愈强，重叠的方向也是成键的方向。s 轨道是球形对称的，因此在任何方向上都是一样的， p_x ， p_y ， p_z 轨道的最大成键方向是指向直角坐标的 x ， y ， z 方向。

但是我们会遇到很多分子的几何构型，很难单纯从原子轨道的方向性去解释。

1931 年，鲍林为解决多原子分子的几何构型问题提出了杂化轨道的概念。认为在甲烷分子中，碳原子的成键轨道不是单纯的 s 轨道或 p 轨道，而是它们的“混合”，称为“杂化轨道”。碳原子原先的 s， p_x ， p_y ， p_z 4 个轨道采取下列的组合方式，重新组合成 4 个新的杂化轨道 (Φ_1 ， Φ_2 ， Φ_3 ， Φ_4)，轨道数目

不变，轨道的成分有了变化，每个杂化轨道都有 $\frac{1}{4}$ 的2s轨道成分和 $\frac{3}{4}$ 的2p轨道成分*：

$$\Phi_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$\Phi_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

每个杂化轨道有一个未成对电子，4个杂化轨道分别和4个氢原子的1s轨道重叠，配成4个共价键。轨道成分都一样，解释了4个键的等同性。同时，每个杂化轨道的最大的成键方向指向四面体的4个顶角，两个键之间的夹角是 $109^\circ 28'$ ，解释了 CH_4 分子的四面体结构。图7.3左图是4个杂化轨道的方位。这种方式的杂化，称为 sp^3 杂化。

除了 sp^3 杂化外，常见的还有 sp 杂化和 sp^2 杂化等。

* 杂化轨道中，原子轨道前面的系数平方是该原子轨道的组分。

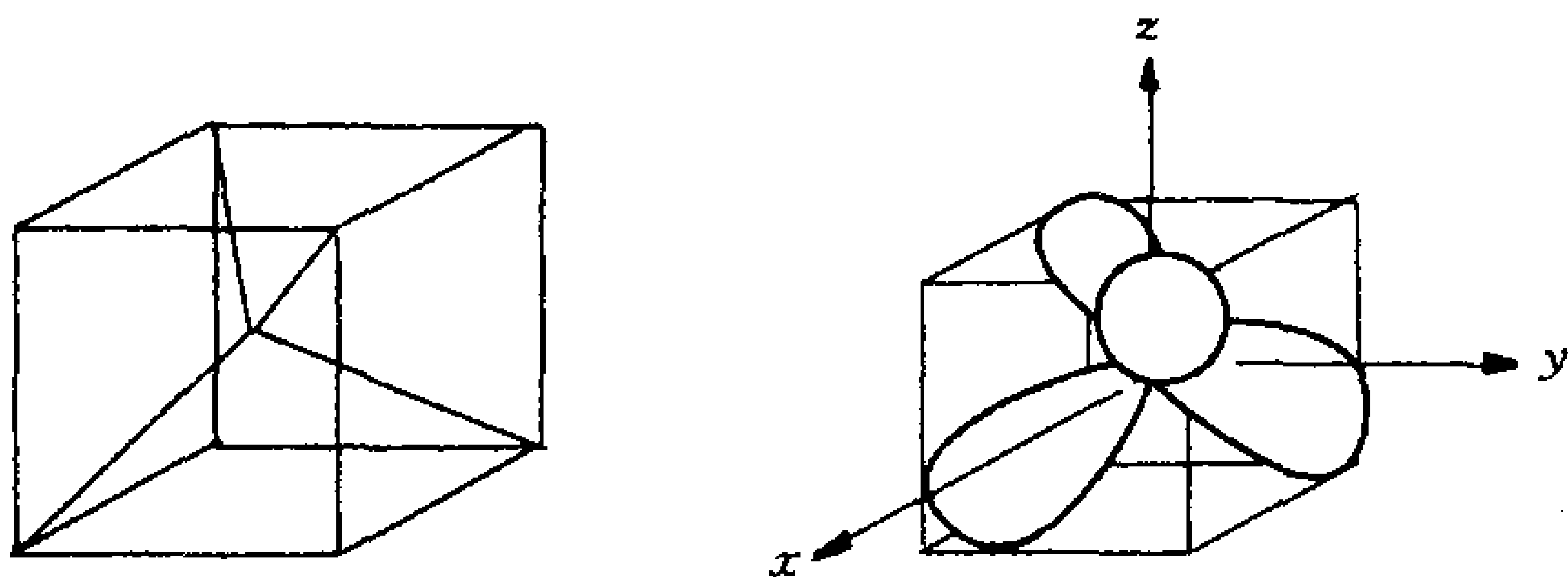


图 7.3

sp 杂化

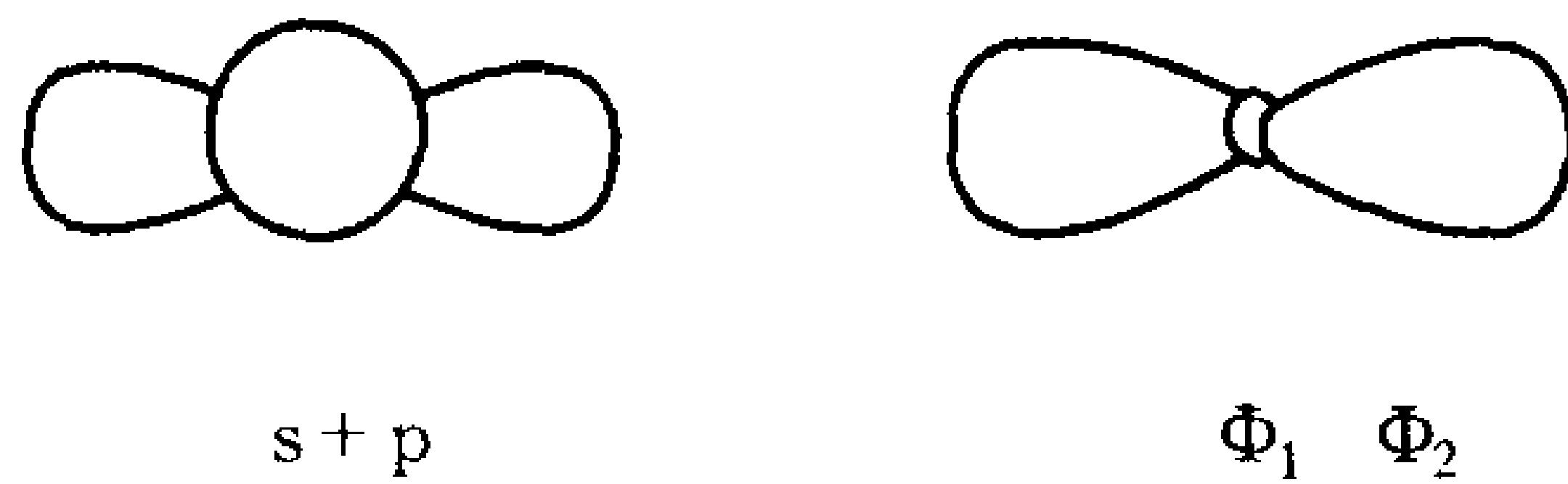


图 7.4

原先的 s 和 p 两个原子轨道组成两个杂化轨道 Φ_1 和 Φ_2 ，每个杂化轨道都有 $\frac{1}{2}$ 的 s 成分和 $\frac{1}{2}$ 的 p 成分，性质完全相同：

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p)$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p)$$

两个杂化轨道的最大成键方向是在同一轴线的两边，



两个键之间的夹角是 180° ，所以 sp 杂化是线形的。两个未参与杂化的轨道保持原来的状态。

sp^2 杂化

一个 s 轨道、两个 p 轨道按 sp^2 杂化组成 3 个杂化轨道，每个杂化轨道有 $\frac{1}{3}$ 的 s 成分和 $\frac{2}{3}$ 的 p 成分：

$$\Phi_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x$$

$$\Phi_2 = \sqrt{\frac{1}{3}}s - \sqrt{\frac{1}{6}}p_x + \sqrt{\frac{1}{2}}p_y$$

$$\Phi_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}s - \sqrt{\frac{1}{6}}p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y$$

而没有参加杂化的 p_z 轨道，仍然保持原来状态，垂直该平面。

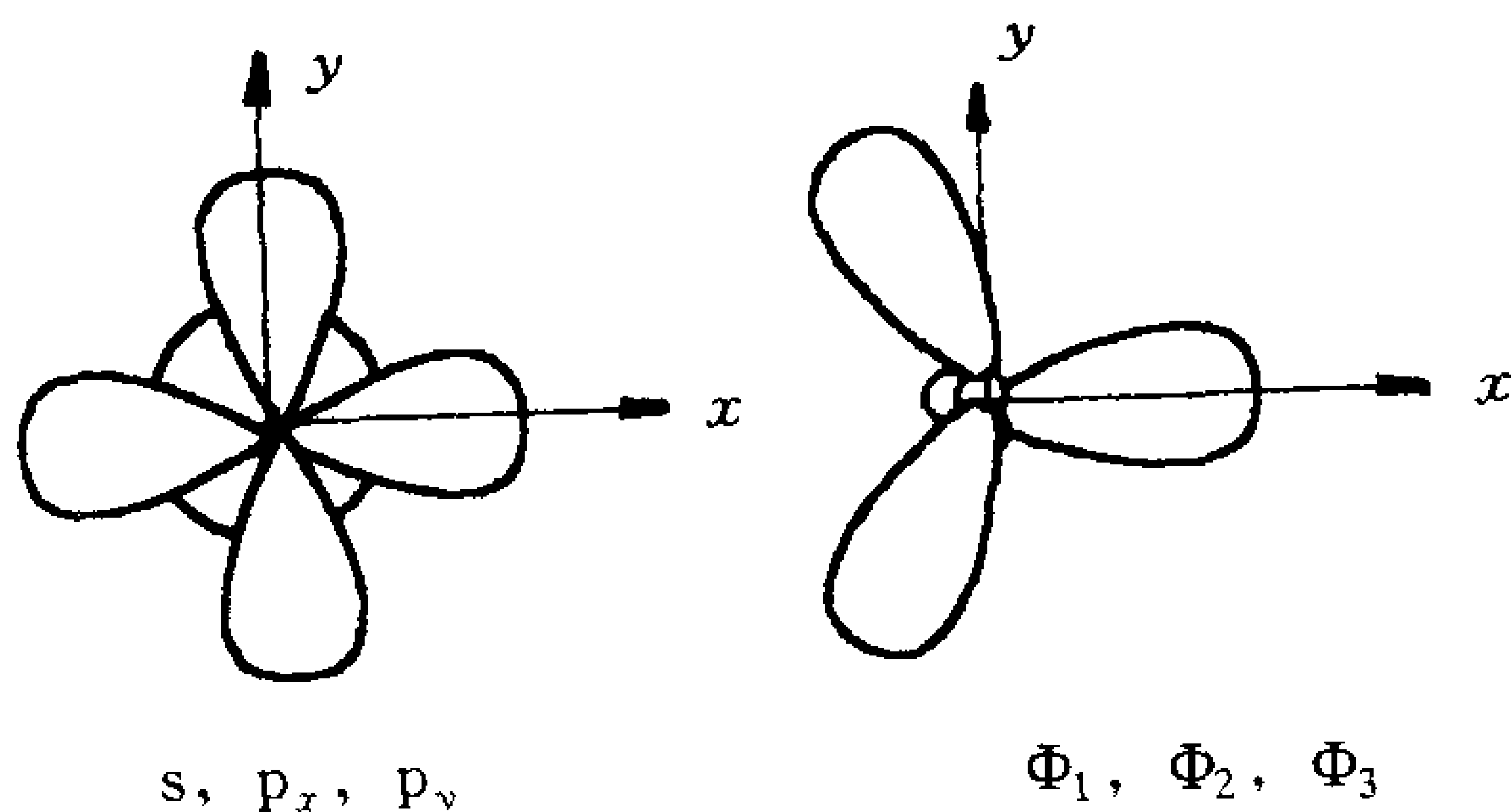
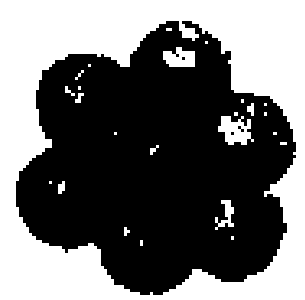


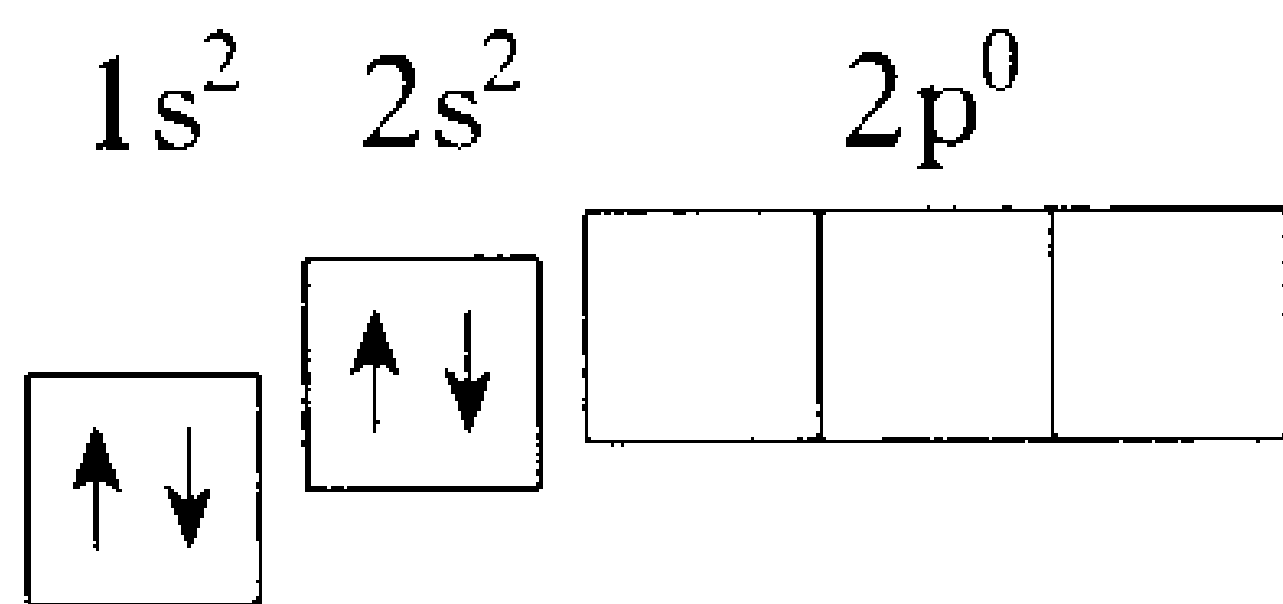
图 7.5



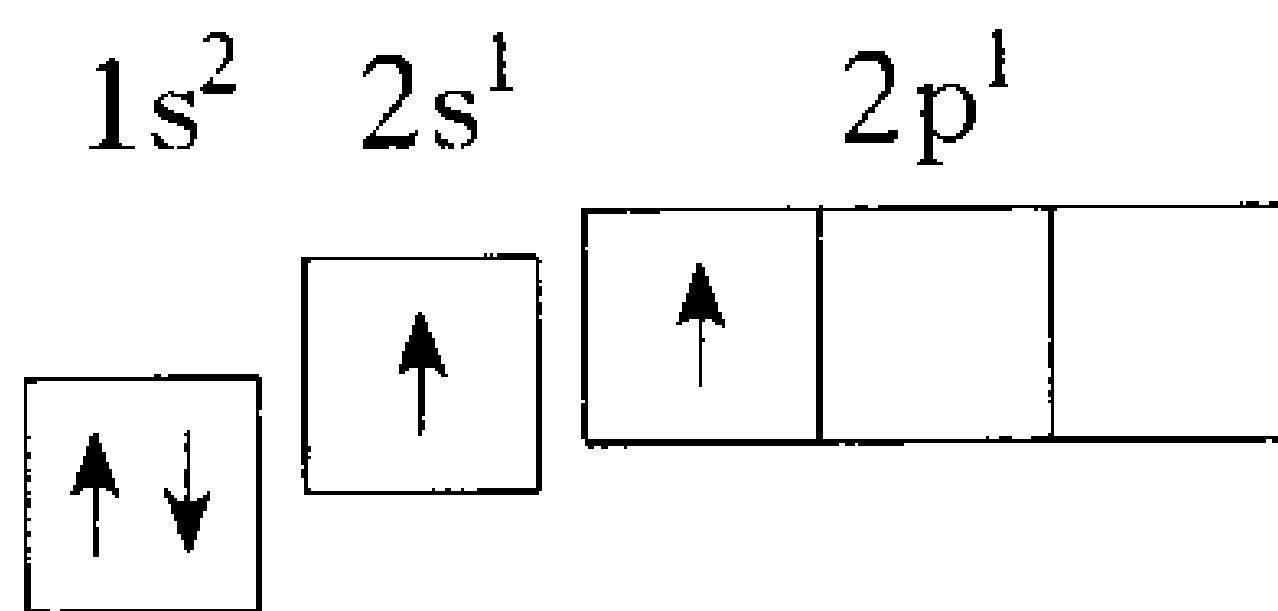
下面是几个 sp 杂化和 sp^2 杂化的例子。

例一 BeCl_2 是直线形分子。

Be 原子的基态电子组态是：

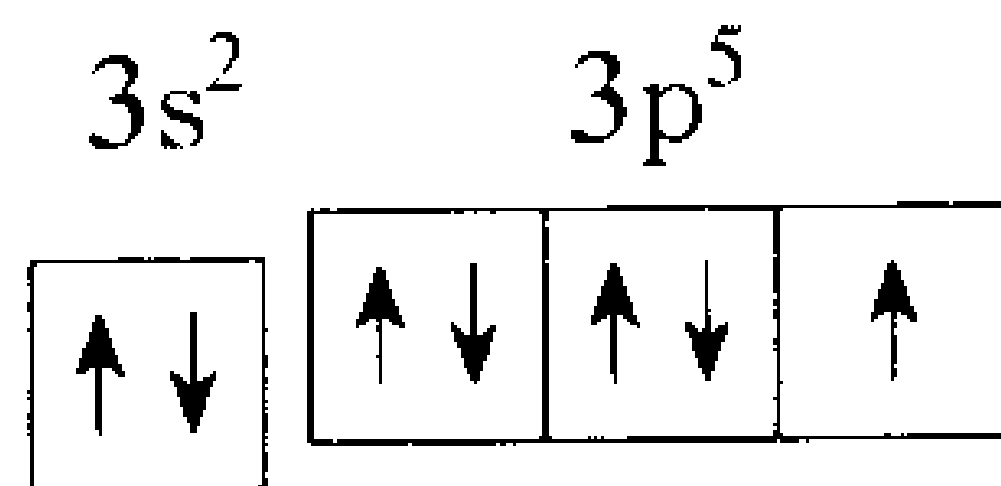


2s 轨道上的电子已经成对，2p 轨道上没有电子，很稳定，为什么还要和其他原子结合成键？由于 Be 原子的 2p 轨道的能量比 2s 轨道的能量高得不多，2s 轨道上的电子很容易激发到 2p 轨道上，成为组态：



两个未成对电子，一个在 2s 轨道上，另一个在 2p 轨道上。但从 BeCl_2 的性质和结构来看，若不用杂化轨道很难解释为什么两个 Be—Cl 键是等性的，为什么 BeCl_2 分子呈直线形结构。若用 sp 杂化轨道去解释就很容易了。

Cl 原子的电子组态是：





在 $3p$ 轨道上有一个未成对电子，Be 原子的两个杂化轨道和两个 Cl 原子的 $3p$ 轨道重叠，形成线形的 BeCl_2 分子：

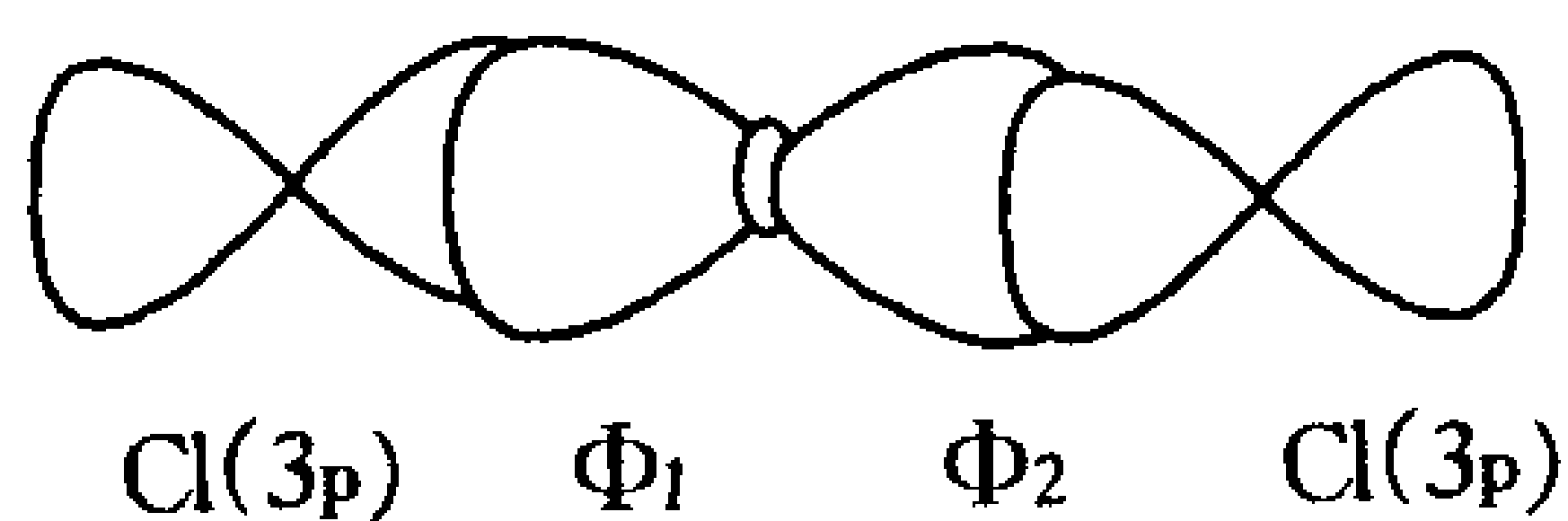
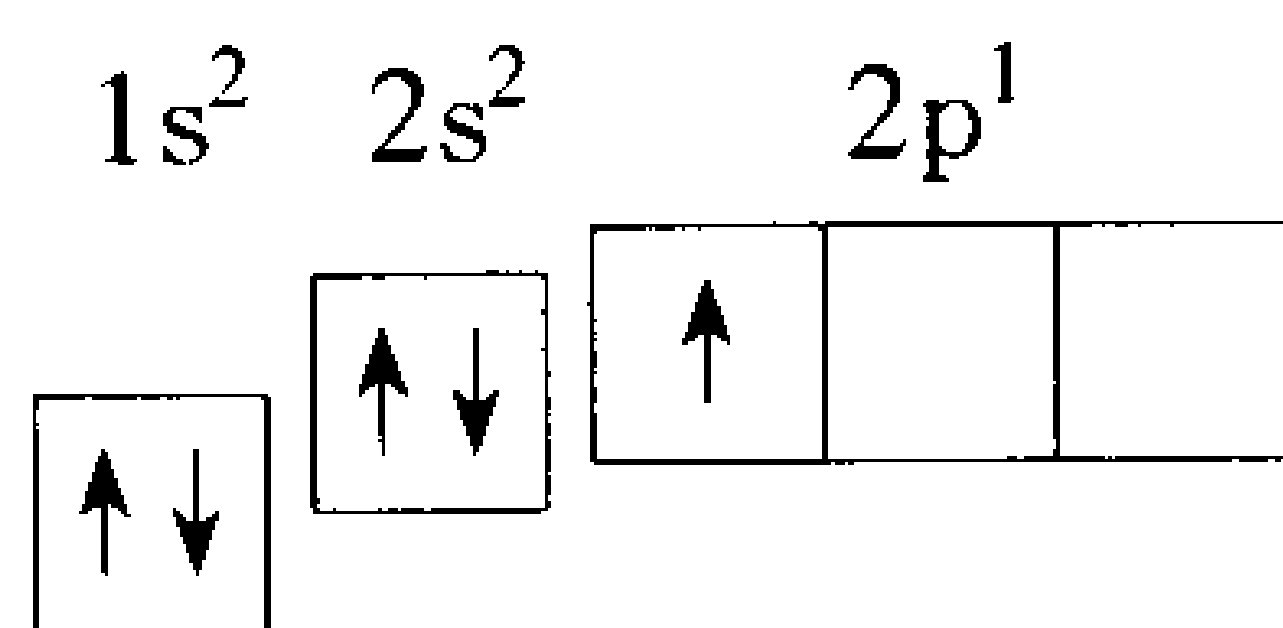


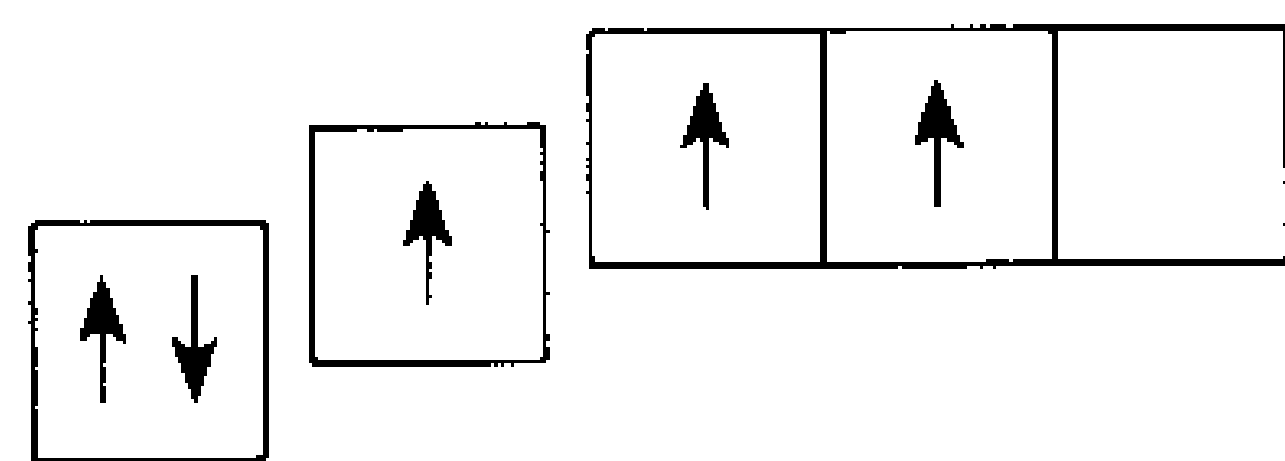
图 7.6

例二 BCl_3 分子是平面三角形结构。

B 原子的电子组态是：



只有一个未成对电子，按杂化轨道理论， $2s$ 轨道上的一个电子激发到 $2p$ 轨道上，一个 s 轨道和两个 p 轨道，按 sp^2 杂化组成三个杂化轨道 Φ_1 ， Φ_2 ， Φ_3 。



若取分子面是 xy 平面，由 $2s$ ， $2p_x$ ， $2p_y$ 组成的 3 个杂化轨道在一平面上，它们分别和 3 个 Cl 原子的 p 轨道组成 3 个共价键，两个键之间的夹角为 120° ，呈



三角平面形结构。未参与杂化的 $2p_z$ 垂直于该平面。

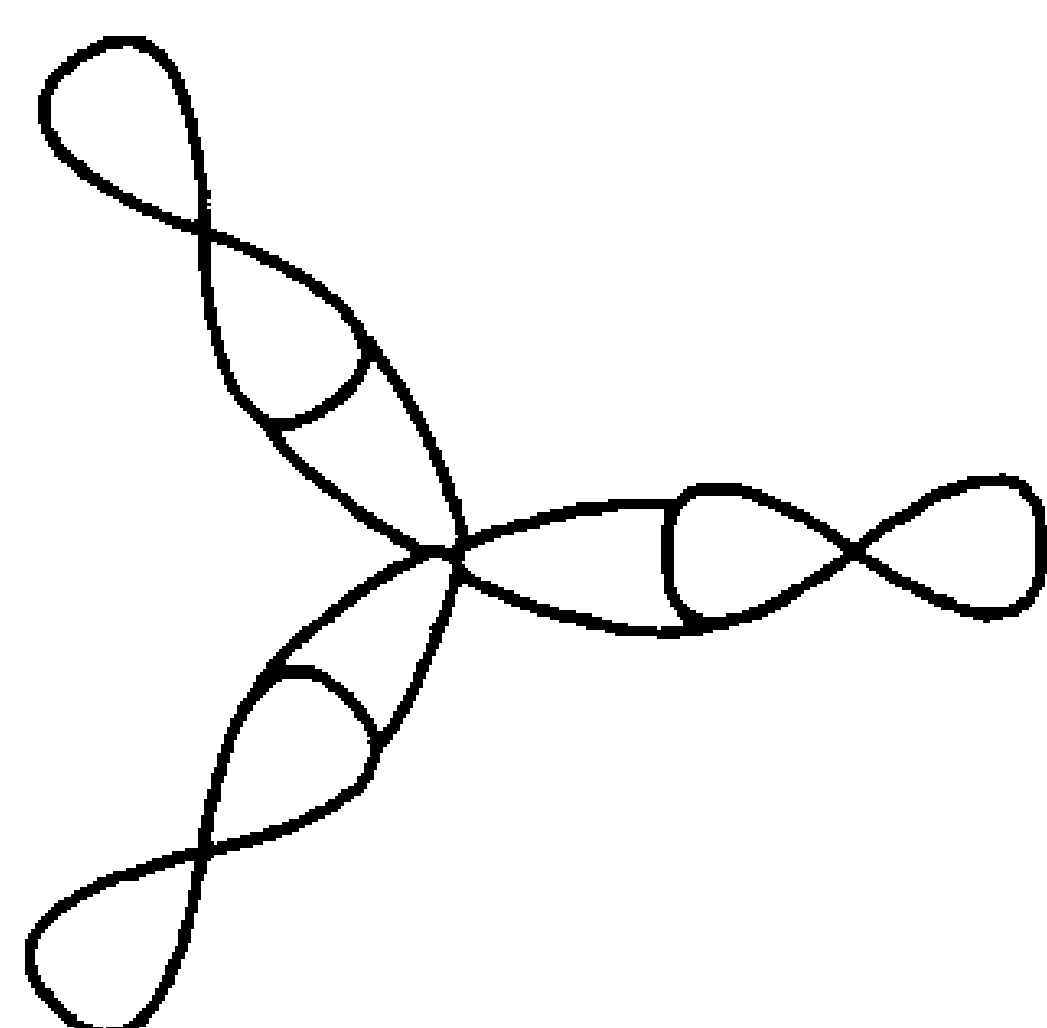
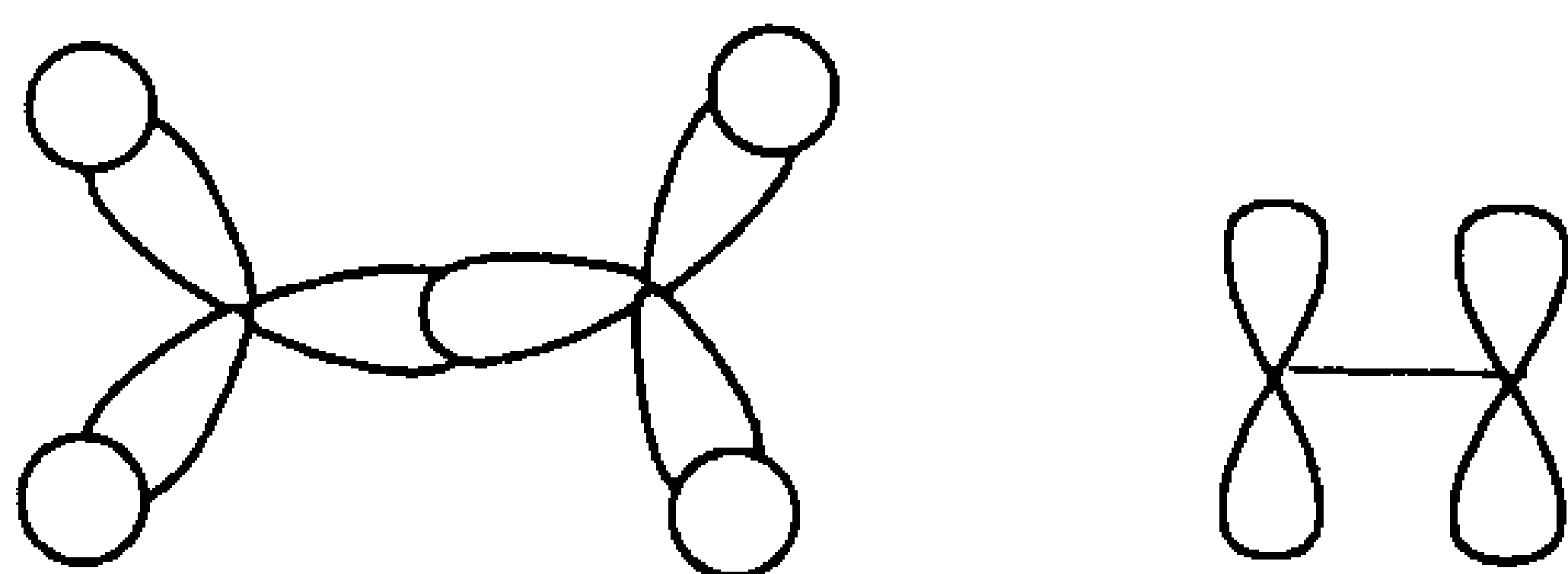


图 7.7

例三 乙烯分子 C_2H_4 。



$x-y$ 平面

$x-z$ 平面

图 7.8

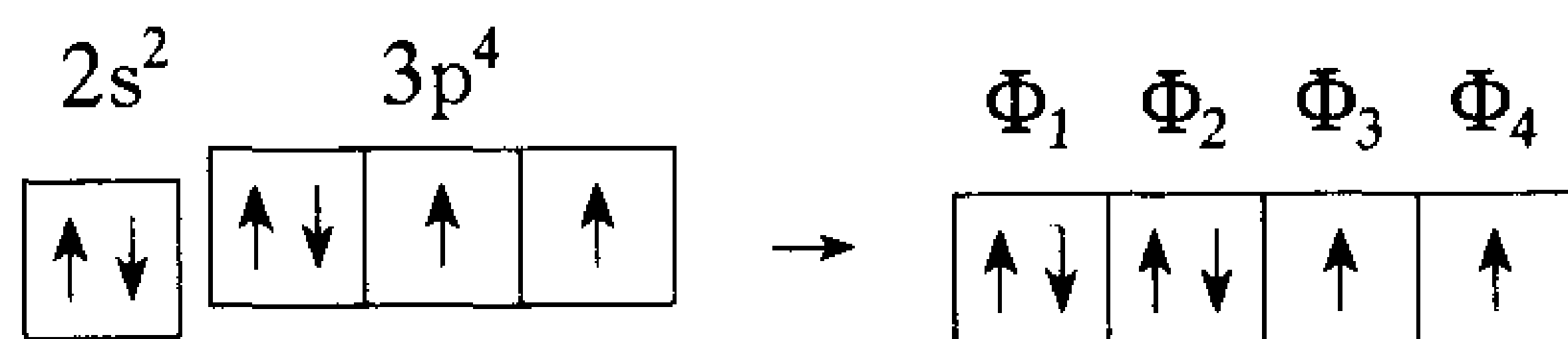
乙烯中的两个 C 原子，每个原子都是 sp^2 杂化方式，其中两个杂化轨道分别和两个氢原子的 s 轨道组成两个 σ 键，另一个组成 C—C σ 键，（见左上图）。C 原子中没有参加杂化的 p_z 轨道，仍保持原来的状态（见右上图），它们之间的轨道重叠组成 π 键。所以乙烯分子也是平面形结构，C=C 之间是双键。



不等性杂化

上面介绍的杂化轨道称为等性杂化，每个轨道中包含的 s 成分和 p 成分都是一样的。对于 H_2O 、 NH_3 分子可以用 sp^3 不等性杂化解释为什么它们的共价键之间的夹角不是 90° 。

H_2O 分子中 O 原子的 4 个杂化轨道中，有两个轨道中的一对电子来自氧原子：



另两个未配对的电子和两个氢原子配对组成两个共价键。因为是不等性的杂化，两个共价键之间的夹角不是正四面体的 $109^\circ 29'$ ，而是 $104^\circ 45'$ 。

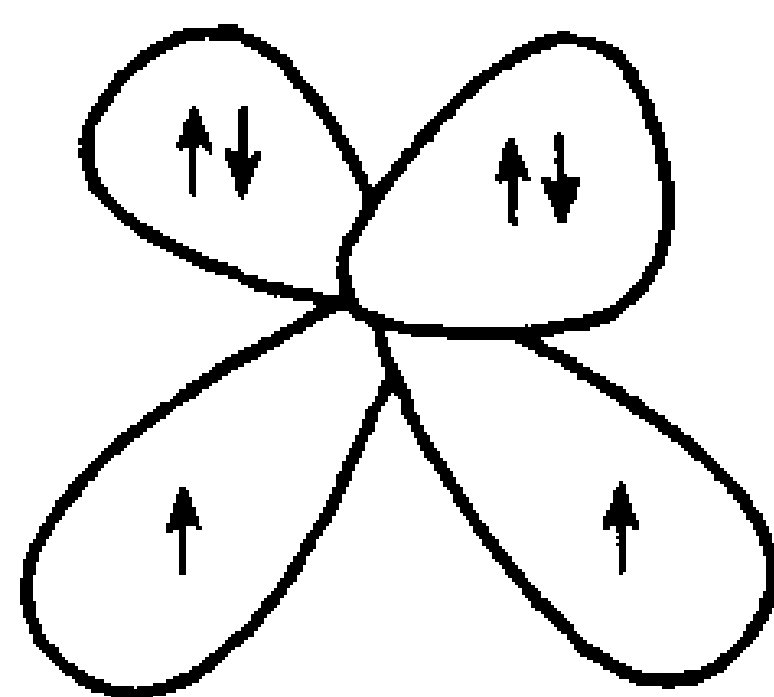


图 7.9

类似地， NH_3 分子中 N 原子的 4 个杂化轨道中，有一个轨道中的一对电子是来自氮原子：

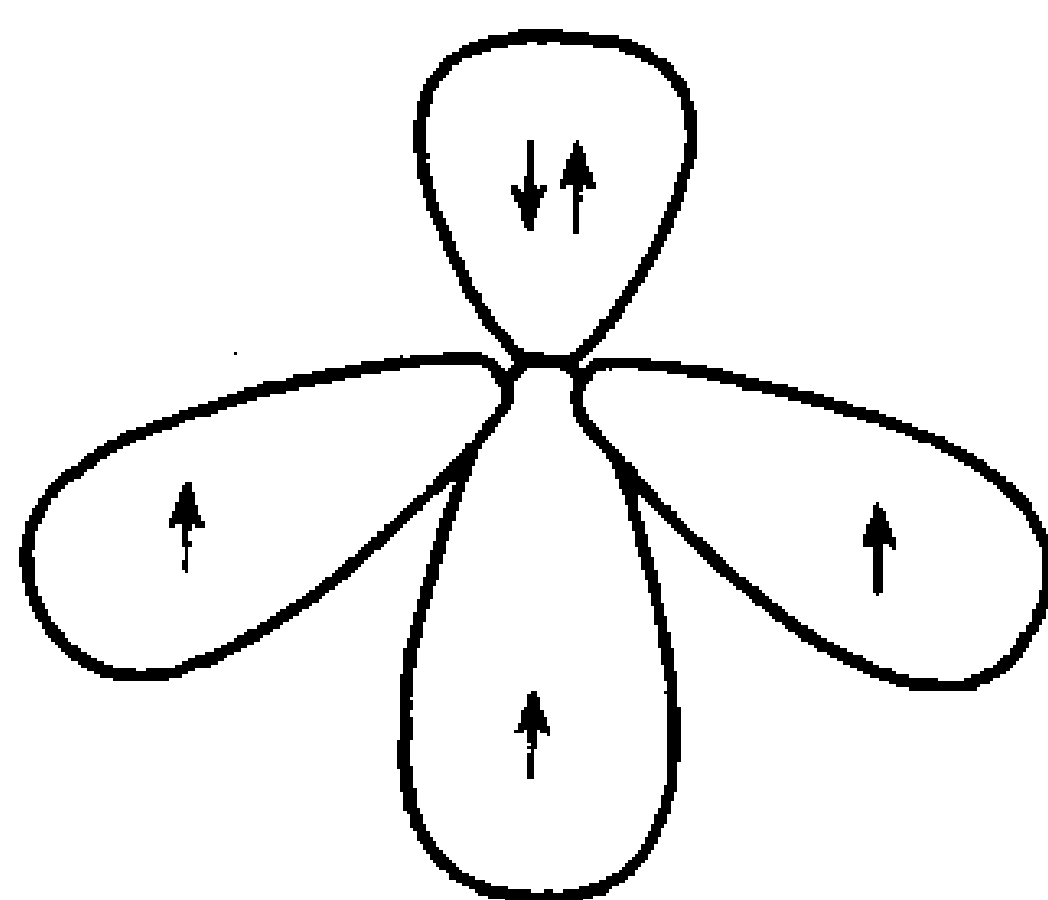
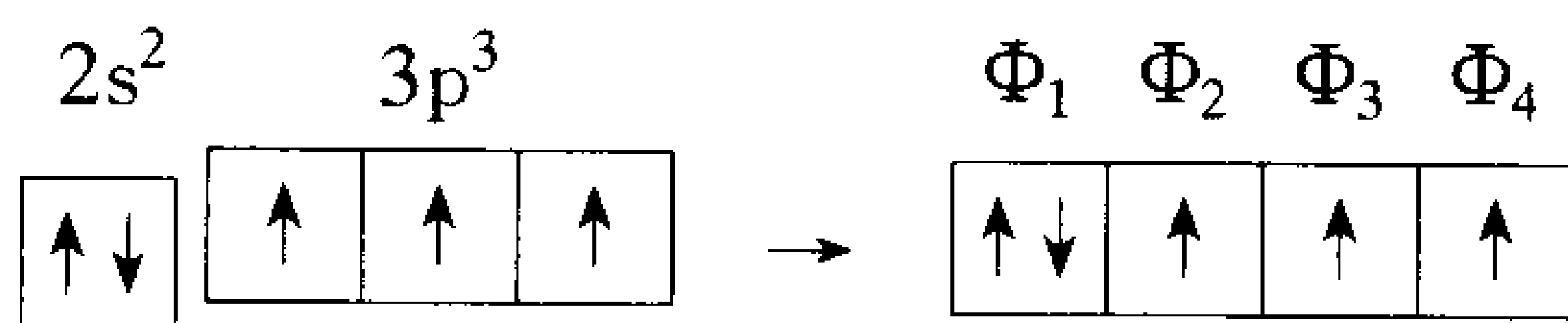


图 7.10

另外 3 个未配对的电子和 3 个氢原子配对组成 3 个共价键，共价键彼此之间的夹角也不是正四面体的 $109^\circ 29'$ ，而是 107° ，比 H_2O 分子的夹角更接近四面体结构的夹角。

杂化轨道的理论，简单明了地解释了多原子分子的几何构型和性质，特别是对为数众多的碳氢化合物，至今在讨论分子结构时还离不开它。

7.4 价键理论遇到困难

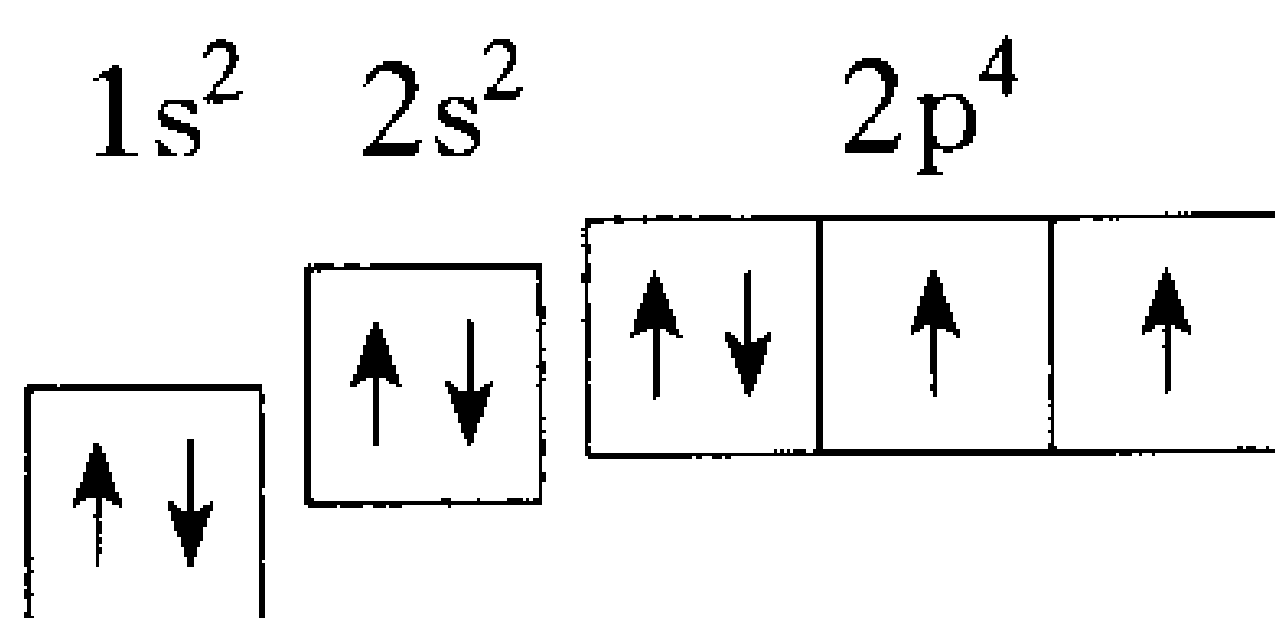
(1) 价键理论解释不了氧分子的顺磁性

单个电子有与自旋角动量相联系的磁矩，若分子



中的电子是成双配对的,两个电子的自旋方向相反,不会出现净磁矩。在外加磁场作用下,这对电子产生一个诱导磁矩,它的方向和外加磁场方向相反,所以是抗磁性的,如铜、碳、水、氯化钠等大部分无机物及几乎所有有机物,都是抗磁性物质。若分子中有未成对电子,它就产生一个永久磁矩,在外加磁场下发生定向排列,与磁场方向一致,所以是顺磁性的。根据物质的抗磁性或顺磁性,就可以知道分子中是否有未成对电子。

氧原子的电子组态是:



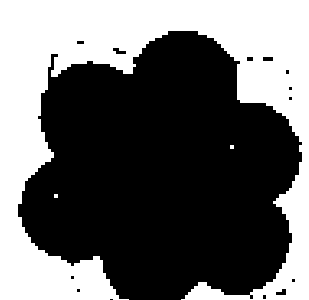
有两个未配对电子。按价键理论,两个氧原子之间配成两对电子,组成两个共价键,没有未成对电子。人们长期以来就是这样认为的。

但是由实验知道,氧分子是顺磁性物质,说明氧分子中有未成对电子,这如何解释呢?价键理论遇到了困难。

(2) 计算上遇到的麻烦

按照量子力学原理,分子的一些性质可以从分子波函数 Ψ 求出,而 Ψ 是从求解薛定谔方程得到的:

$$H\Psi = E\Psi$$



价键理论中将原子轨道配成电子对函数，构成尝试分子波函数。如上面谈到的氢分子波函数用下面这样一个电子对尝试函数代入薛定谔方程中去求解：

$$\Psi(1,2) = N[1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)]$$

对于一个多原子分子，有很多电子对，就有很多这种电子对函数，用这种电子对函数构造分子波函数并不简单。据分析，如果有 n 个电子对（电子对函数），要写出完整的分子波函数，需要有 2^n 个 $2n$ 阶的行列式的组合。对于 CH_4 分子，就需要有 16 个 8 阶行列式去组合成尝试分子波函数。用这样复杂的函数代入到薛定谔方程中进行运算，其复杂的程度可以想像。

计算上遇到的实际困难，使价键理论在很大程度上停留在概念的应用上。

(3) 在离域键上遇到的困难

苯是平面正六边形分子，碳原子处于六边形的顶角，每个碳原子以 sp^2 杂化轨道的形式与周围的两个碳原子、一个氢原子以 σ 键组成平面三角形结构。另一个 p_z 轨道垂直于分子平面。6 个 p_z 轨道，每个轨道各有一个电子，组成 3 对 π 键。结构见图 7.11。

现在要按 VB 方法构造出 3 对电子对函数（为了简化，只考虑 π 键），我们没有理由只按 A 的方式构造，还有另一种完全等价的方式 B（这两种结构称为

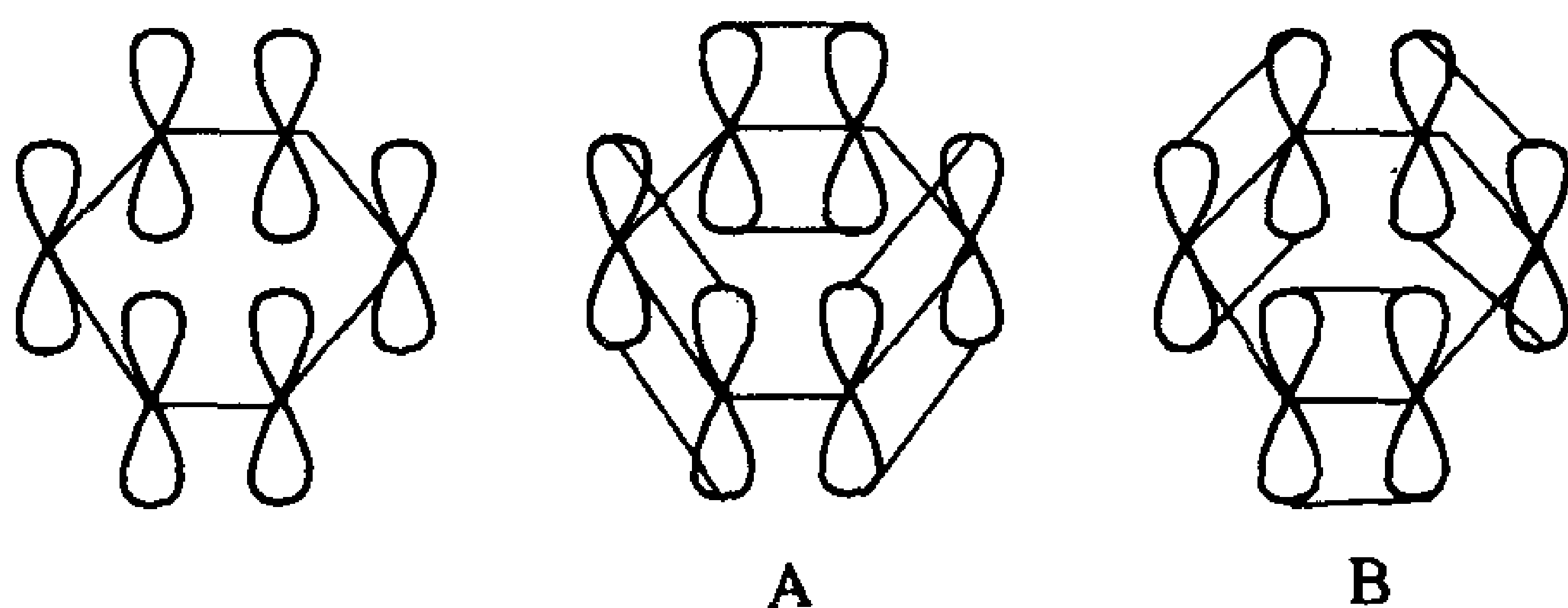


图 7.11 苯分子中的 $p\pi$ 型原子轨道和两种 Kekule 结构

Kekule 结构)。用一种结构计算的结果并不好，不能说明为什么苯分子比同样 3 个双键的烯烃更稳定。

当电子数很多时，取两个一对的方式很多，但其中有些方式不是独立的，也就是说第三个函数是另两个函数的线性组合。根据理论分析，苯分子还有另外 3 种“结构”（称为 Dewar 结构，见下图）也是独立的，除了上面 A、B 两种电子配对形式外，另有 C、D、E 3 种，共有 5 种电子配对方式。

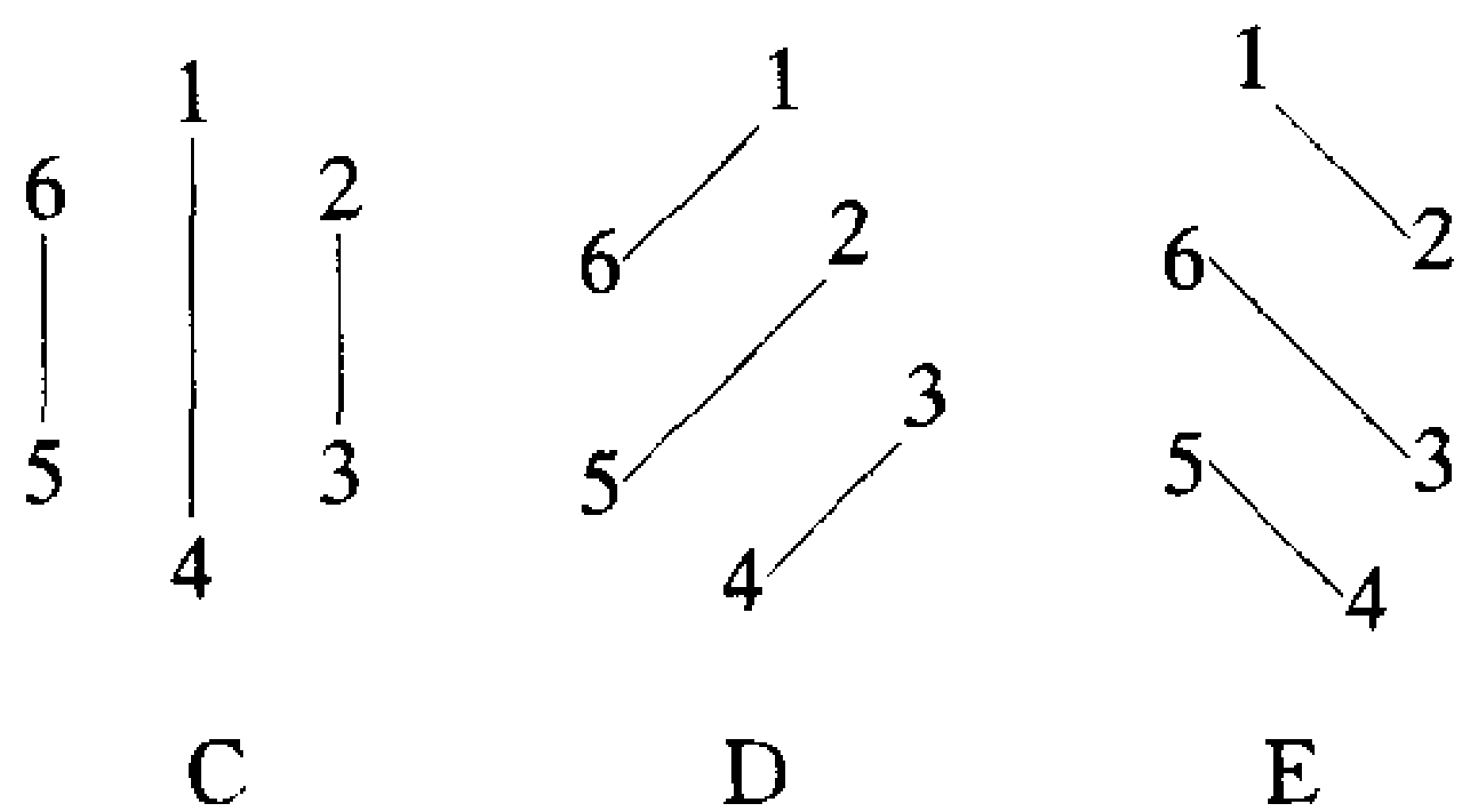


图 7.12 苯分子 3 种 Dewar 结构



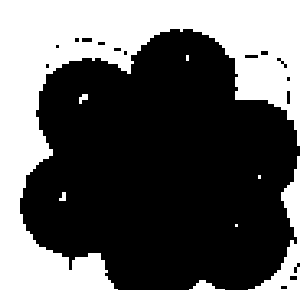
整个分子波函数可以写成以上 5 种函数的组合。其中每一个函数 Ψ 都包含有 3 个电子对函数：

$$\Psi = c_1 \Psi_a + c_2 \Psi_b + c_3 \Psi_c + c_4 \Psi_d + c_5 \Psi_e$$

计算结果表明，用上述 5 个“结构”组合的波函数计算得到的体系能量比只用一个“结构”计算的能量大约低 155 千焦/摩尔。这种“额外的”稳定化能量，鲍林称它为共振能。而这 5 种“结构”称为“共振结构”，并认为共振能是芳香烃化合物比烯烃化合物稳定的原因。

鲍林在他的著作中，用了“共振”和“结构”等概念，并用音叉一类力学上的共振现象作类比。在他的著名的《化学键的本质》一书中说“已经发现的共振现象在化学上最重要的应用即分子共振于好几个结构之间”，“人们发现了许多物质的性质不能用单一的价键型电子结构来描述，但若认为它存在着两个或更多的价键之间的共振，则仍能套用价键的经典理论”。

这些观点当时被苏联等国科学家认为：他把作为数学处理提出的“结构”方式和物理的真实结构混同起来。在 20 世纪 40 年代到 50 年代初，苏联和我国学术界兴起了对“共振论唯心主义”的批判。如果把“共振结构”的概念仅停留在数学处理的方式上，它本身就没有什么问题。该名词至今仍在西方的一些著



作中引用，有些著作在提到“共振结构”名词时，着重说明：“结构”并不表示分子的一种真实结构，而“共振”也没有分子在两种“共振结构”之间跳来跳去的意思。

我们知道：苯的3个 π 键连成一体成为一个大 Π 键，分布在整个分子上。这种键称为离域键，电子在这个范围内可以自由流动。而VB方法中电子对键的概念本质上是定域的，一对电子组成一个共价键，电子局限于这两个原子之间，用处理定域键的方法（电子对函数）去处理离域键必然会遇到困难，也只能用电子对各种组合方式去解决键的离域性问题。

7.5 对杂化轨道的进一步认识

轨道不是真实的物理存在，它是对单电子状态的一种近似描述方式。

原子在孤立状态时，电子只受到一个核的作用，它的电子运动状态用一组原子轨道（AO）来描述。分子中的原子，它的电子运动状态受到周围几个原子核的影响，描述电子运动状态的轨道（函数）肯定和孤立原子时不一样。在价键（VB）理论中，原先孤



立原子时的原子轨道不能很好地描述分子中原子的电子状态，把原子孤立状态时的轨道按照分子的几何形状的要求重新组合，组成所谓杂化轨道，用它来描述分子中的原子的电子状态，更能说明分子的性质和几何构型。譬如，用了杂化轨道能解释两个轨道之间有更大的重叠，也能解释为什么 H_2O 分子中两个键的夹角不是 90° 而是 104° 等等。

杂化轨道的概念在定性讨论多原子分子的价键结构时，是一种很重要的手段，至今仍有广泛应用。有一点要强调说明：决定一个分子具有什么样的几何形状，主要因素是能量。甲烷是四面体结构，而不是平面四方结构，原因是甲烷为四面体构型时的能量比平面四方构型时的能量低得多。我们不能说甲烷的四面体结构是 sp^3 杂化的结果，这样关系就颠倒了。

在下面的章节中会看到，在分子轨道理论中，杂化不是必要的步骤。在分子轨道的组合中包含了杂化的因素，分子轨道是分子中所有原子的原子轨道进行组合，当然也包含了其中一个原子自身轨道的组合。



分子轨道理论如何看分子的形成

价键理论提出不久后，1927—1928年间，慕利肯等采用另外一种物理模型来构造分子波函数，后来发展成为分子轨道理论。慕利肯由于在分子轨道理论方面所作出的杰出贡献而荣获1966年的诺贝尔化学奖。

既然原子中的电子由于受到原子核的势场作用，电子的运动表现出轨道（电子云）的运动状态（这里指的轨道不是经典意义上的轨道），那么，在分子中，电子受到几个核的合势场的作用，电子的运动状态是否也可以类似地用轨道来描述？

正是在这种考虑的基础上，提出了分子轨道的概念。分子轨道的基本要点是：

(1) 分子中每个电子都可以用一定的波函数 Ψ （称为分子轨道）来描述。



(2) 每个 Ψ 都有一个确定的能量值，大致相当于把电子从该轨道上取走所需要的能量。

(3) 分子中电子的排布和原子中的电子排布一样，电子首先占据能量较低的分子轨道，每个轨道上最多只能占据两个自旋相反的电子，服从泡利原理。

所有这些，看上去和原子中的电子情况相似。但是，原子轨道的形式 $1s, 2s, 2p$ ……是明确的，分子轨道具有什么样的形式呢？这正是需要探讨和研究的问题，至今不能说这个问题已经完全解决了。

目前比较流行的一种方法是 LCAO 方法，把分子轨道看成是原子轨道的线性组合。分子既然是由原子组成的，那么把分子轨道看成是由组成分子的这些原子的原子轨道组合成的，是符合逻辑推理的。分子轨道的组成中，每个原子轨道参与多少，这要通过计算才知道。相对来说它的计算比价键理论方法的计算要简单，所以是目前量子化学计算方法中较为流行的一种方法。

8.1 氢分子的分子轨道

下面以氢分子为例，分子轨道理论是怎样解释氢



分子形成的呢？

$1s_a$, $1s_b$ 分别表示 A, B 两个氢原子的原子轨道, 轨道能量为 E , 当它们逐渐靠近时, 开始发生重叠, 重叠意味着轨道之间产生了相互作用, 这时电子不仅受 A 核而且也受 B 核的吸引, 电子在两个核的作用下运动, 也就是说在整个分子中运动, 它的运动状态就是分子轨道, 用一个函数 Ψ 来表示。可以想像, 当电子在核 A 附近时, 它受到的作用主要来自 A 核, 它的运动状态类似于原子轨道 $1s_a$, 当电子运动到 B 核附近时, 它受到的作用主要来自 B 核, 它的运动状态类似于原子轨道 $1s_b$, 分子轨道兼有原子轨道 $1s_a$ 和 $1s_b$ 的特征, 所以把它们线性组合起来是很自然的事, 即

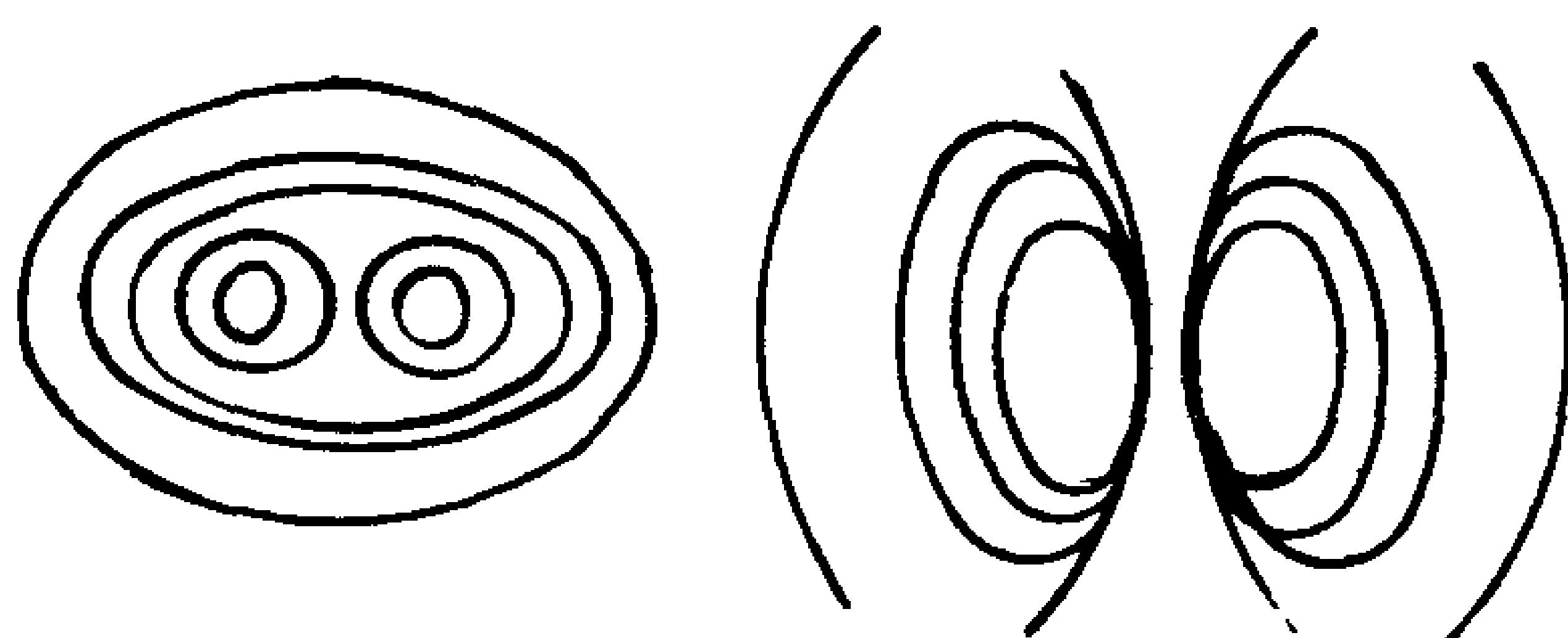
$$\Psi = c_1 1s_a + c_2 1s_b$$

c_1 、 c_2 是待定系数。把该波函数代入薛定谔方程中, 求出系数 $c_1 = \pm c_2$ 。得到两个解: Ψ_+ 和 Ψ_- , 相应地有两个能量 E_+ 和 E_- 。波函数 Ψ 的平方有几率的意义, 通过它可以计算出电子密度在该轨道上的分布。

这里撇开这些解 Ψ_+ 和 Ψ_- 的具体函数形式不谈, 把由 Ψ_+ 和 Ψ_- 计算出来的电子密度的等值曲线分布图画在下面。由图 8.1 可以看出 Ψ_+ 轨道的电荷聚集在两核中间, 它起着把两个核拉在一起的作用, 有



利于分子的稳定。而 Ψ_- 轨道的电子分布,在两核的连线中间处为零,往两边扩展,电子若处在这样的轨道上,会不利于分子的稳定。把有利于分子稳定的轨道称为成键轨道,不利于分子稳定的轨道称为反键轨道。



Ψ_+

Ψ_-

图 8.1 电子密度分布图

下面进一步从能量的角度去分析为什么成键轨道有利于分子的形成,而反键轨道不利于分子的形成。

图 8.2 是原子轨道和分子轨道的能级相关图。将原子轨道的能级画在两边,分子轨道的能级画在中间,标明轨道名称,用连线将分子轨道和组成它的原子轨道相连。从轨道能级相关图至少可以看出两点:(1) 该分子轨道由哪些原子轨道组成。(2) 它们相对的能级关系如何。

从两个氢分子轨道的能量可看出: Ψ_+ 的轨道能 E_+ 比氢原子的轨道能 E 低,而 Ψ_- 的轨道能 E_- 比



氢原子的轨道能 E 高。

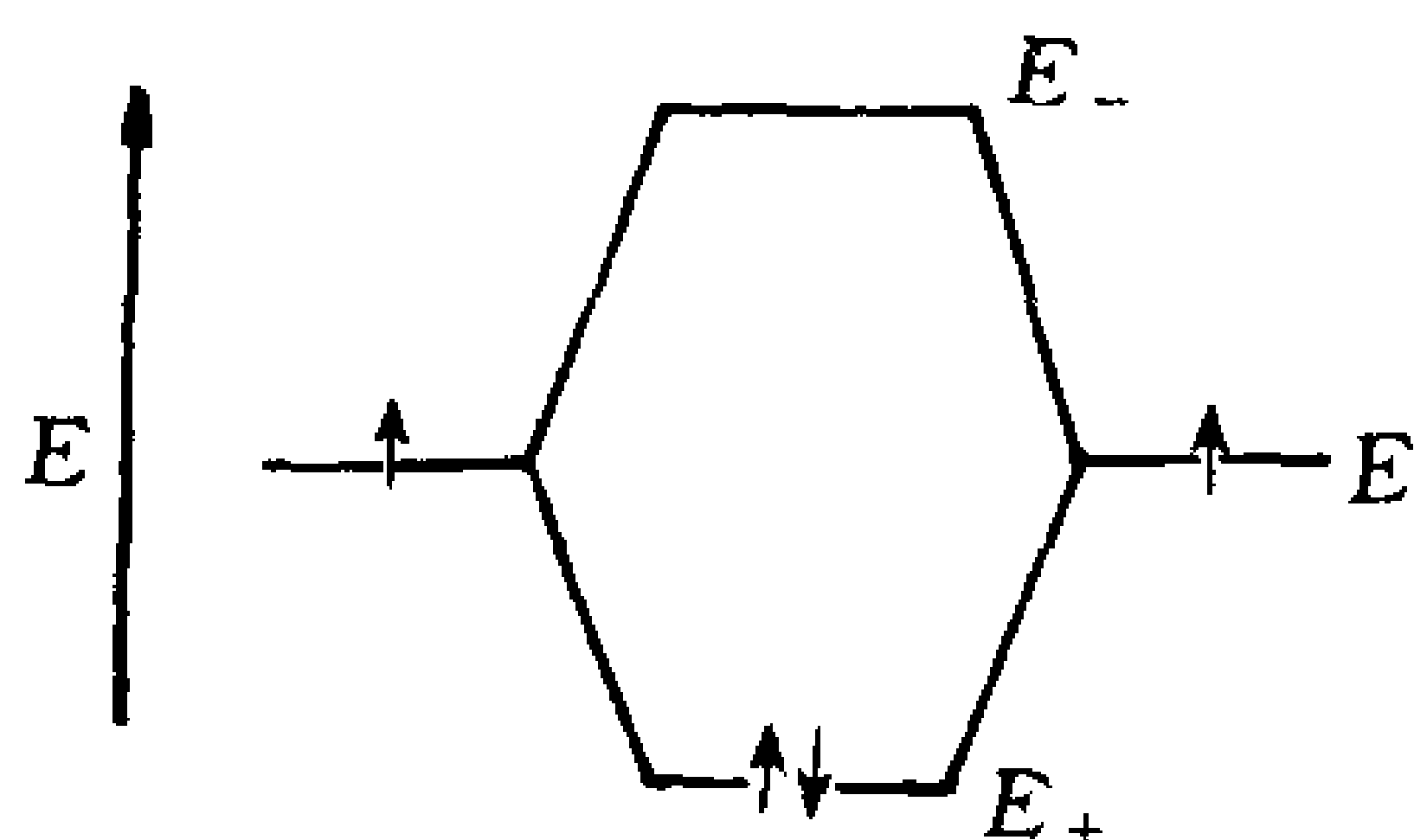


图 8.2

按照电子排布,由低到高的规则,氢分子中的两个电子正好占据在成键轨道上,所以由两个氢原子结合成一个氢分子是能量降低的过程,形成的分子是稳定的。如果把两个电子都放在反键轨道上,显然,分子的能量比单独两个氢原子的能量还高,分子处于不稳定状态,分子将沿着下面的势能曲线分解成两个原子。

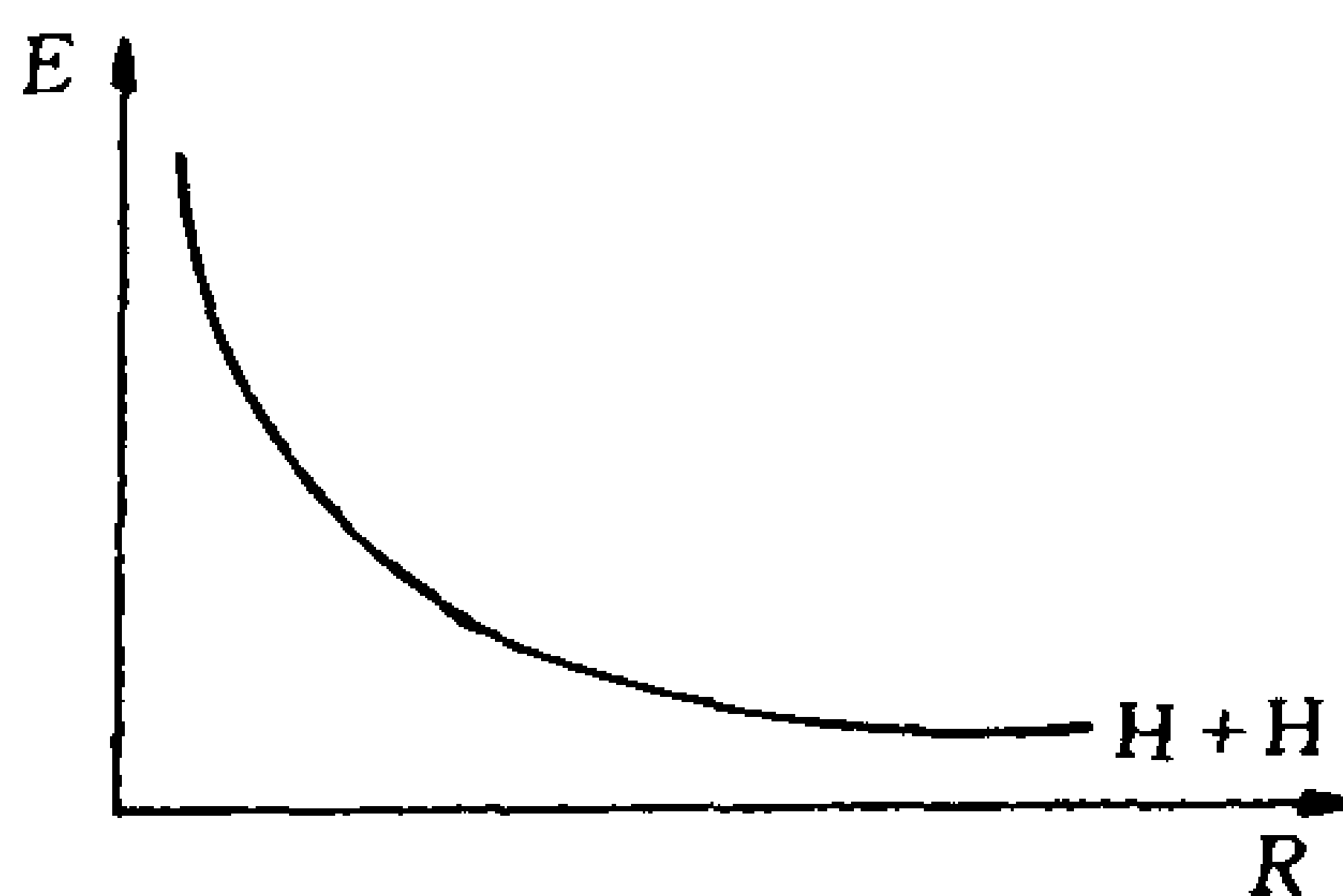


图 8.3



8.2 为什么两个 He 原子不能形成稳定的 He₂

按照上述分子轨道的组合方式，把两个 He 原子的原子轨道组合成分子轨道，会产生什么样的结果？

He 原子的电子组态是 $1s^2$ 。和氢的情况类似，两个 $1s$ 原子轨道组成两个分子轨道：一个是成键轨道，能量降低。另一个是反键轨道，能量升高。但是，一共有四个电子，两个电子在成键轨道上，另两个电子必须在反键轨道上：

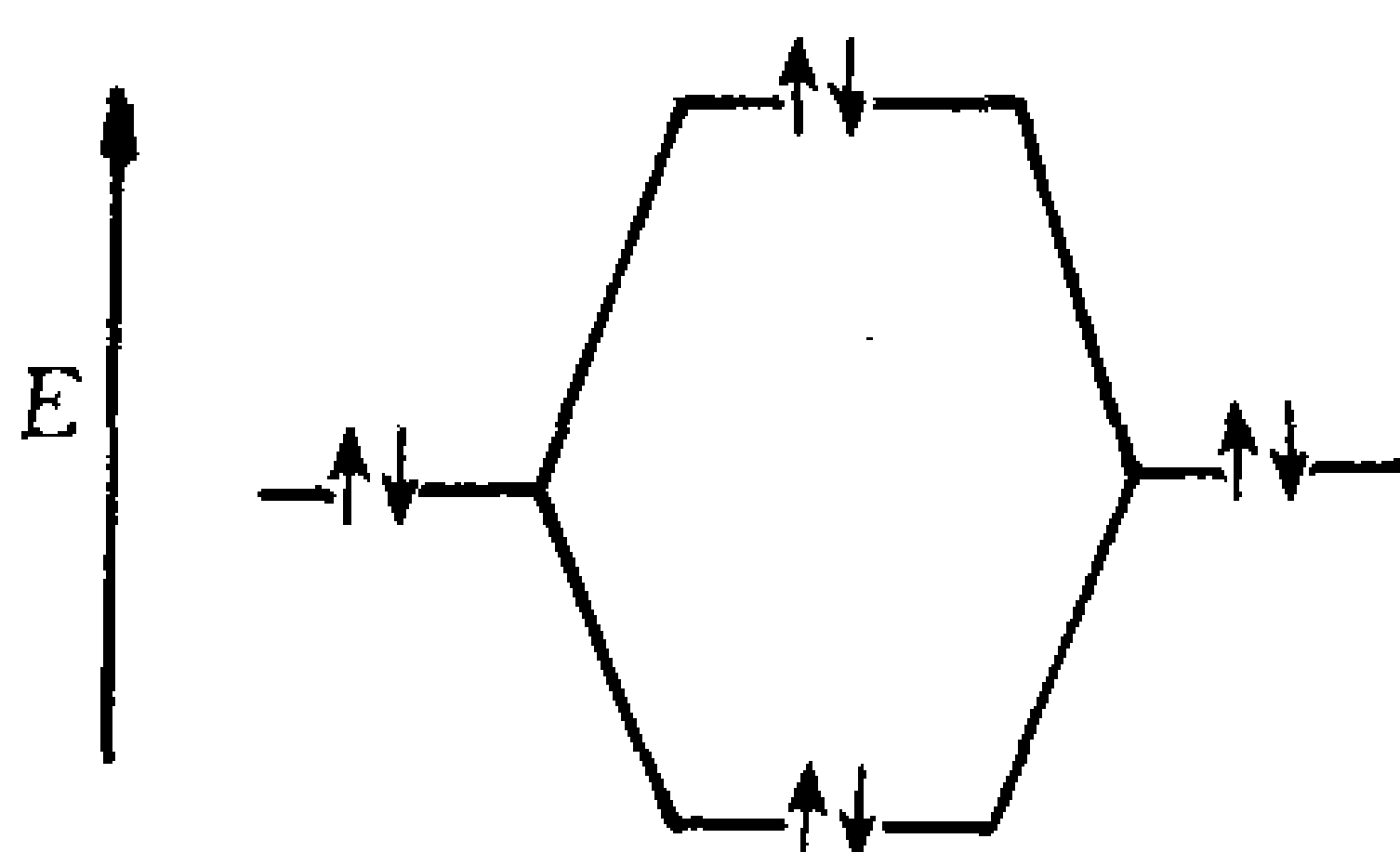


图 8.4

总的效果是 He₂ 的能量比两个 He 原子的能量高，所以两个 He 原子不能生成稳定的 He₂ 分子。

总之，成键轨道上的电子分布集中于两核中间，把核拉在一起，使分子能量降低；反键轨道上的电子



分布远离核间区，不利于核和核之间的结合，使分子能量升高。从成键轨道上的电子数和反键轨道上的电子数之差大致能判别双原子分子的稳定性。 H_2 的净成键电子数是 2， H_2 分子的解离能是 4.75 电子伏特。 H_2^+ 离子的成键电子少一个，它的解离能是 2.6 电子伏特。 He_2 的净成键电子数是零，是不稳定的分子。从反键轨道上去掉一个电子，成为 He_2^+ 离子，净成键电子数是 1，增加了稳定性，在光谱中能发现它。



分子轨道的组成

上面谈到分子轨道是由组成该分子的原子轨道组合起来的。那么，一个分子中包含很多个原子，一个原子又有很多个轨道，这样，一个分子轨道岂不是由很多很多个原子轨道组成的？原则上可以这样说，实际上，并不是所有原子轨道都参与进去了，它受到两方面的限制。

9.1 能量相近的原子轨道能组合

下面来对比两个不同能量的原子轨道之间的组合。

左下图是两个能级相近的原子轨道之间的组合，能级愈靠近，彼此的作用愈大。形成的分子轨道的能级上升和下降也

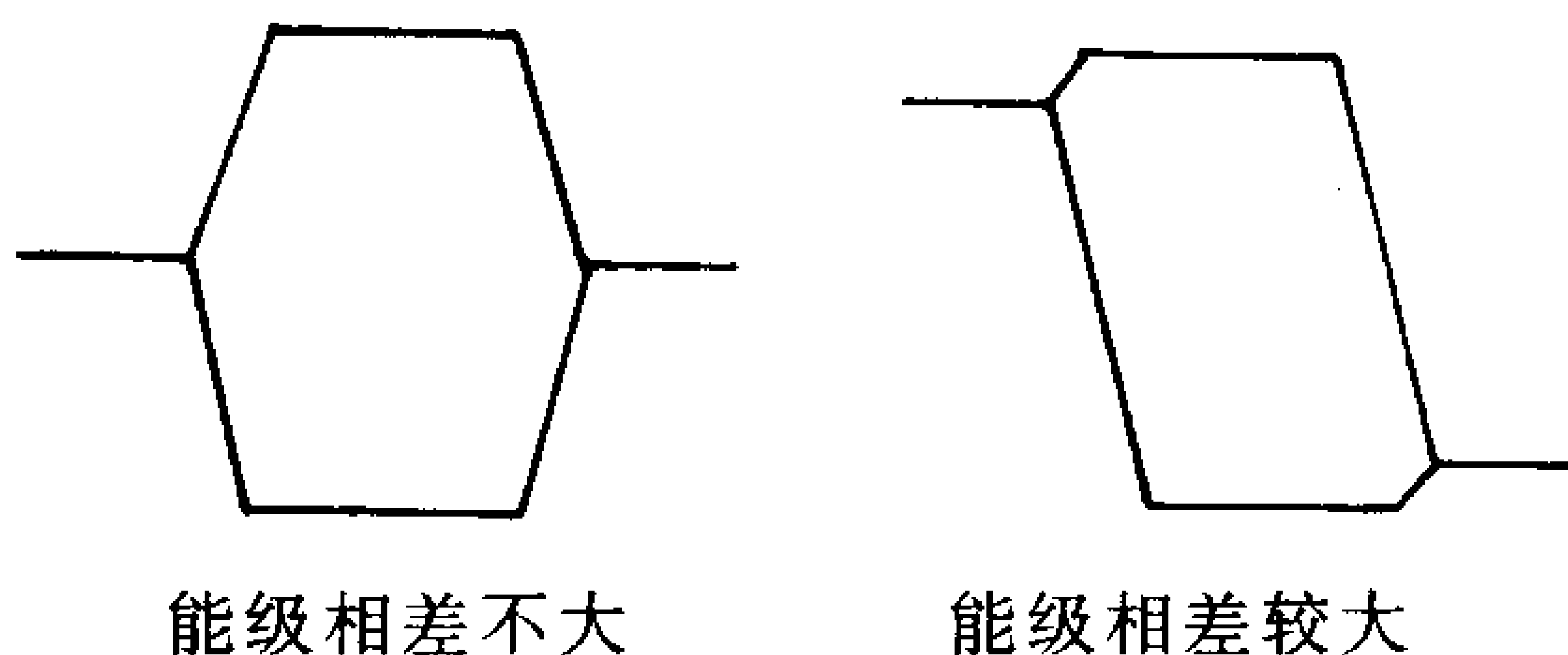


图 9.1 不同能量的原子轨道的组合

愈大；右上图是两个能级相差大的原子轨道之间的组合，能级相差愈大，彼此的作用愈小，可以说基本上彼此不组合。所以不是所有的原子轨道都会组合到一个分子轨道中去，只是那些能量靠近的原子轨道组合在一起。

在实际生活中也有类似情形，步行者和步行者，骑自行车的和骑自行车的，开汽车的和开汽车的，能够分别组合在一起，形成各自的队伍。因为他们的速度（动能）差不多。步行者就无法和开汽车的一起形成一个队伍。

9.2 对称性相同的原子轨道能组合

对称性是一个专业术语，在这里不准备作详细介绍。先拿最简单的情况——两个轨道之间的组合来说



明。请看下面两个图：

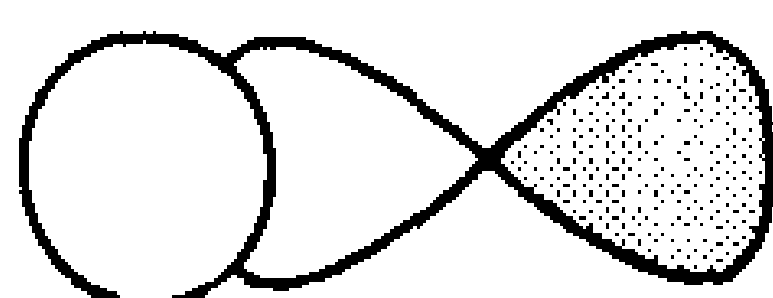


图 9.2 键轴对称性相同的两个轨道

上面图中画的两个轨道具体是什么轨道姑且不管，仅从图形来看，它们对键轴来说都有相同的对称性。像一串糖葫芦，绕着棒怎么转都是一样的。它们沿键轴方向能组合在一起。下面两个轨道，图形左边那个对键轴是对称的，但是右边那个轨道，键轴上面和键轴下面不一样（位相相反），所以不是对称的。这样两个轨道对键轴的对称性不同，所以这两个轨道不能组合在一起。

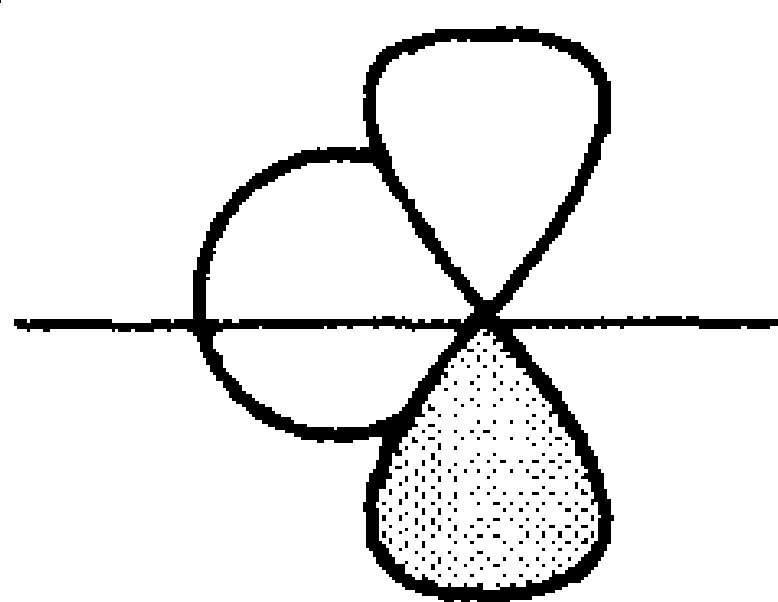
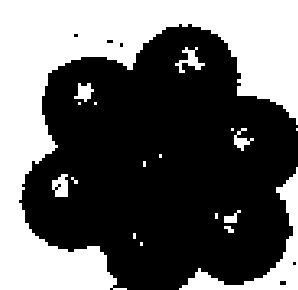


图 9.3 键轴对称性不同的两个轨道

对于更复杂的情况，可以用下面的通俗比喻来理解为什么只有对称性相同的轨道才能组合在一起。

一个手拉手的队伍在操场上一起操练，要保持队伍的整齐，必须每个成员步调一致。即使做躺下（90度的变换）、倒立（180度的变换）、翻跟斗（360度



的变换) 等动作, 队伍中的每个成员都要一致。如果别人都倒立, 有人不能倒立, 那必然会使队伍变形。不能倒立的可以不参加有倒立动作的队伍, 根据自己的能力参加另外的队伍。参加分子轨道组成的各原子轨道也需要“步调一致”。

分子具有一定的几何形状, 譬如: BCl_3 是平面三角形, CH_4 是四面体形, 这些分子的分子轨道也具有一定的对称性要求。根据对称性, 不需要作复杂的计算就能判别哪些原子轨道能参与 to 哪些分子轨道中去, 这是量子化学中又一个有趣的课题。



氧分子为什么有顺磁性

前面谈到，分子中的未配对电子是分子产生顺磁性的原因。用价键理论无法解释氧分子的顺磁性。那么，分子轨道理论是如何看待这一问题的呢？

氧原子的 4 个价轨道是 $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 。按分子轨道的组合原则，将氧原子轨道组合成氧分子轨道。它们的组合方式是 $2s$ 轨道和 $2s$ 轨道组合成一个成键 σ 和一个反键 σ^* 型分子轨道（在轨道符号的右上角加一星号 * 表示反键）。若取分子键轴为 z 轴，一对 p_z 轨道组成另一对 σ 和 σ^* 型分子轨道。垂直键轴的 p_x , p_y 两对原子轨道组成两个 π 型成键轨道和两个 π^* 型反键轨道。下面是这些组合的示意图。



由两个 s 轨道组成的 σ 和 σ^* 型分子轨道：

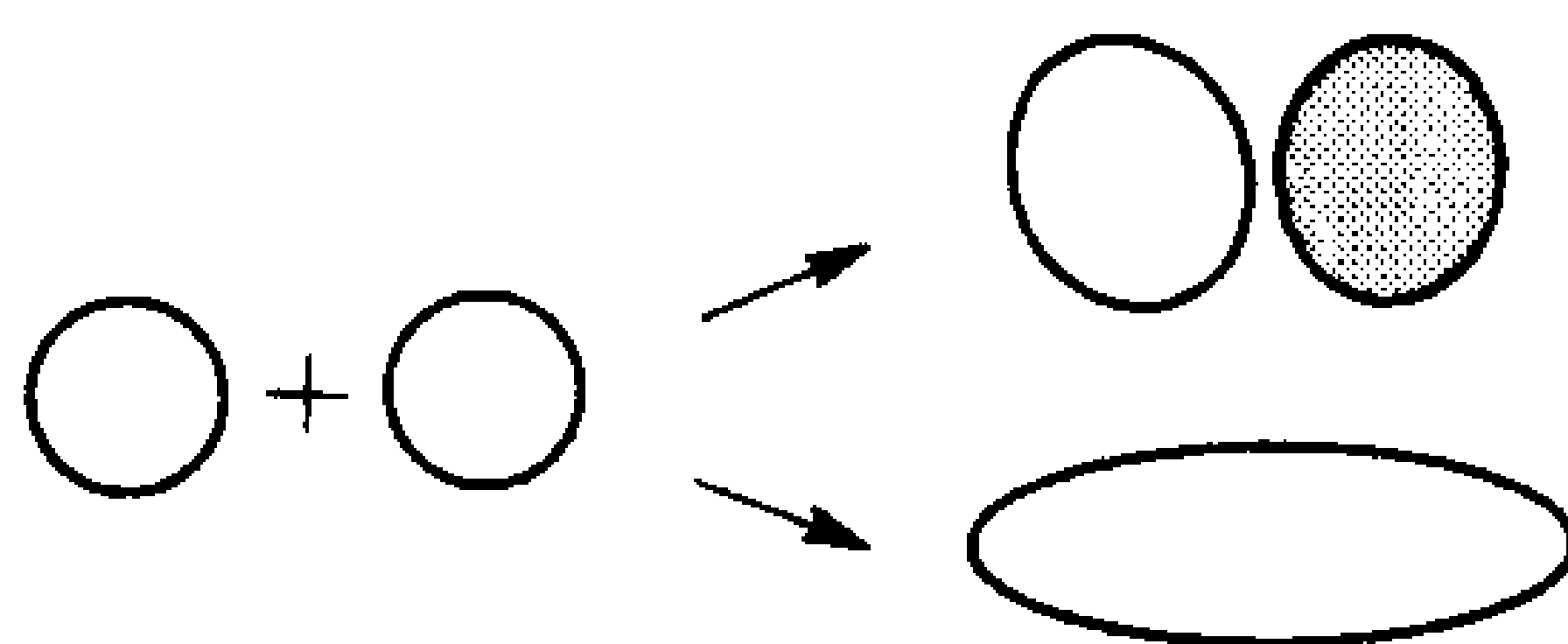


图 10.1

由两个 p_z 轨道组成的 σ 和 σ^* 型分子轨道（键轴方向为 z 轴）：

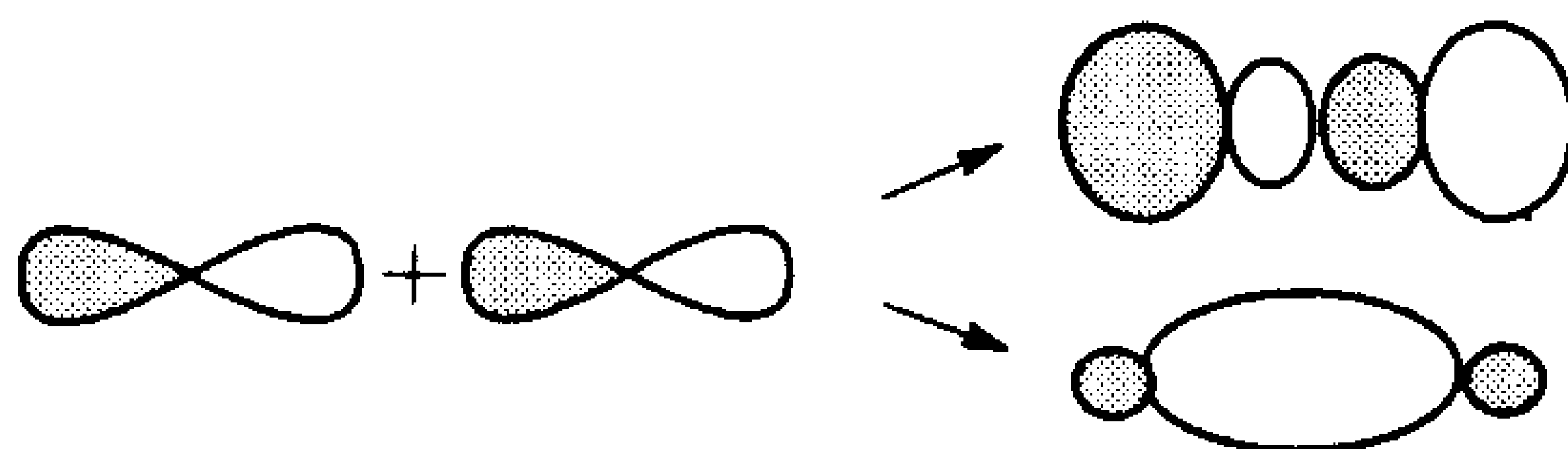


图 10.2

由两个 p_x 轨道组成的 π 型和 π^* 型分子轨道（ p_x 垂直键轴方向）：

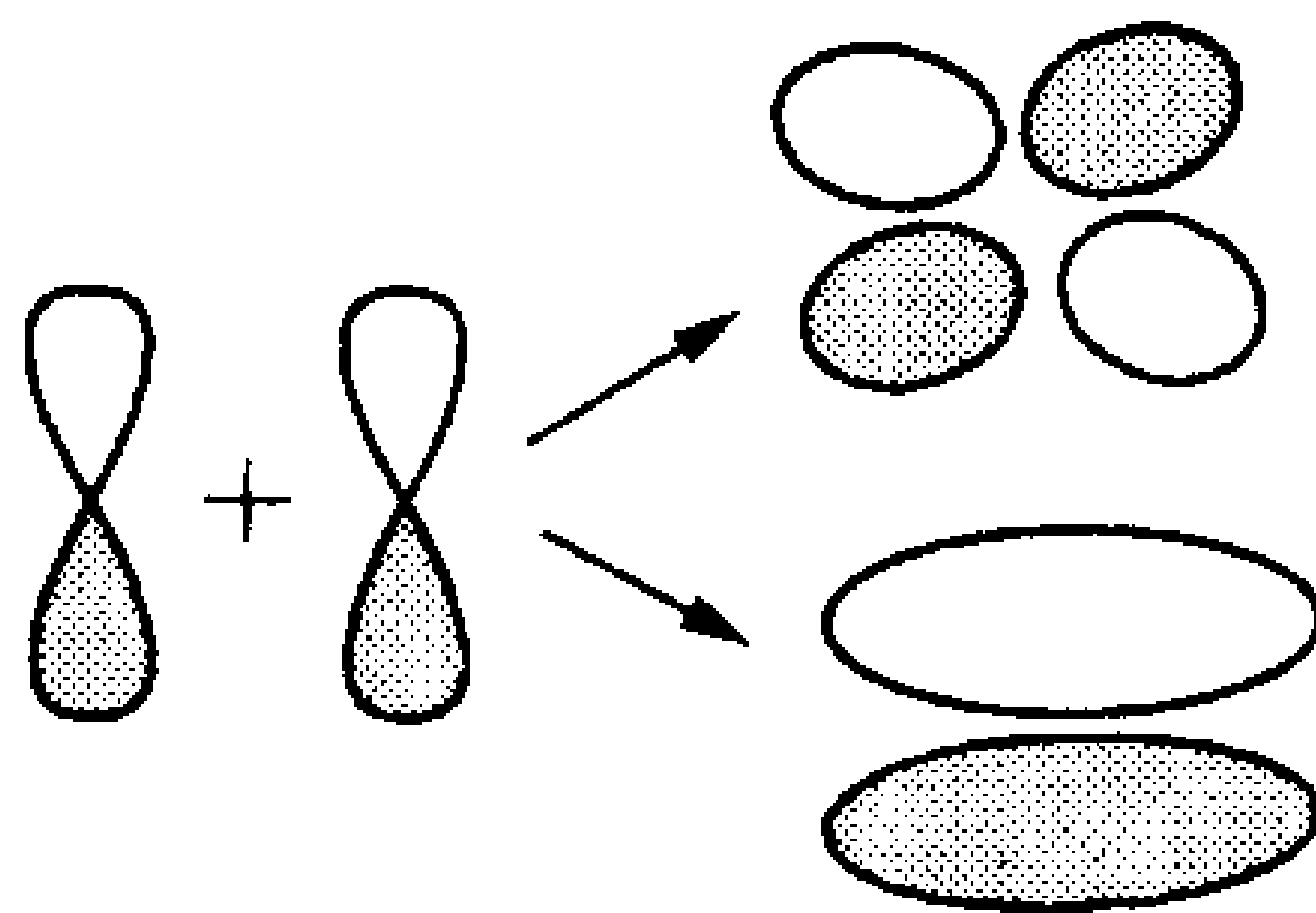


图 10.3



另有一对 p_y 轨道（垂直纸面）组成的另一对 π 型和 π^* 型分子轨道。由 p_x, p_y 组成的这两个 π 轨道，除了方向不同外，能量完全相同。在专业术语上称做二重简并。

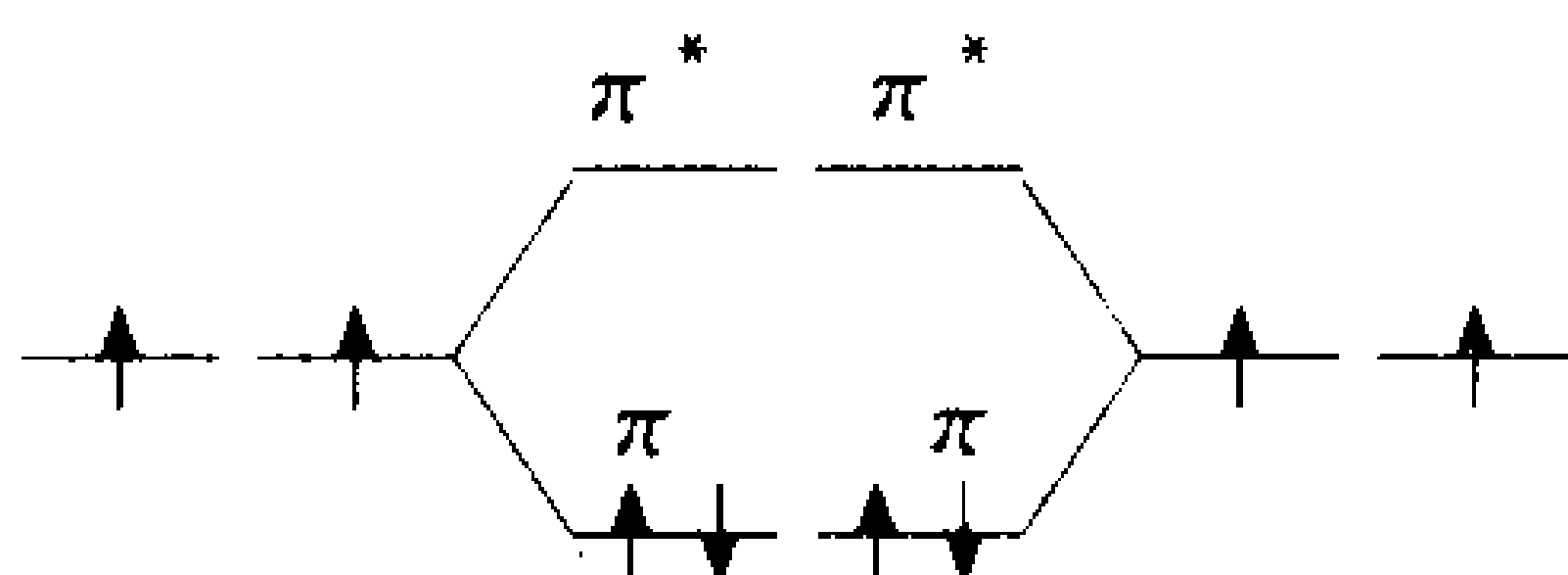
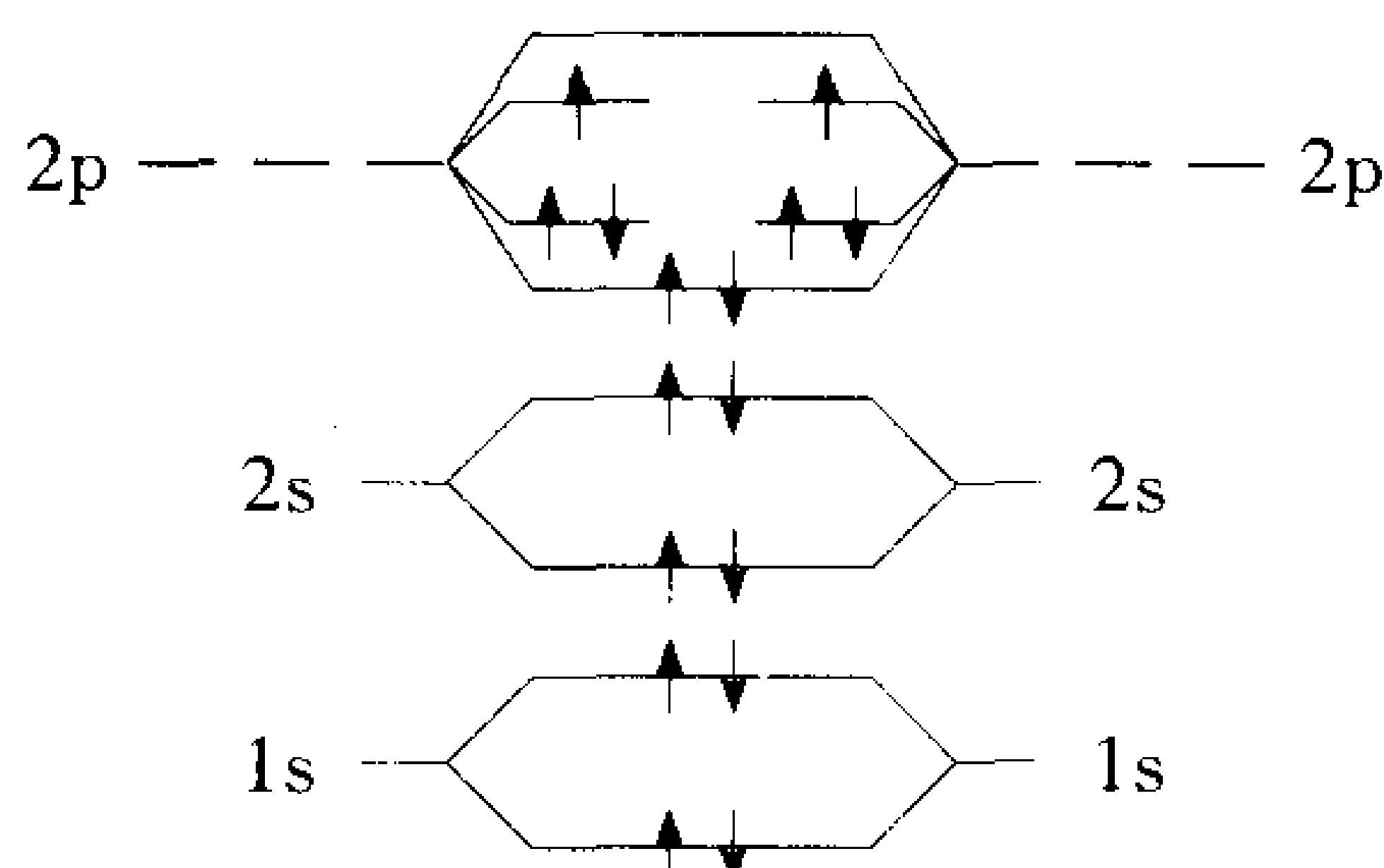
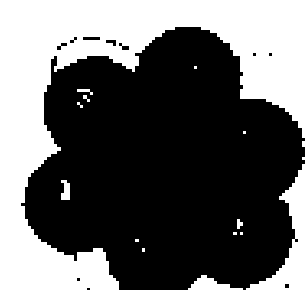


图 10.4 一对简并的 π 和 π^* 分子轨道

分子轨道的能级高低由两个因素决定：原来原子轨道的能级高低和两个原子轨道之间重叠作用的大小。原子中 $2p$ 轨道比 $2s$ 轨道能量高，所以，由 $2p$ 轨道组成的分子轨道能量比由 $2s$ 轨道组成的分子轨道能量高，在图中排在上面。同在 p 轨道中， σ 型组合方式的重叠比 π 型的组合方式重叠大、作用强，降低和升高的能量间隔也大。

下面画出氧原子轨道和氧分子轨道的能级相关图。示意图中将相互作用的两个氧原子的原子轨道按能级次序排在图的两边，分子轨道的能级画在中间，两边连线表示该分子轨道由哪些原子轨道组成。



氧原子轨道 分子轨道 氧原子轨道

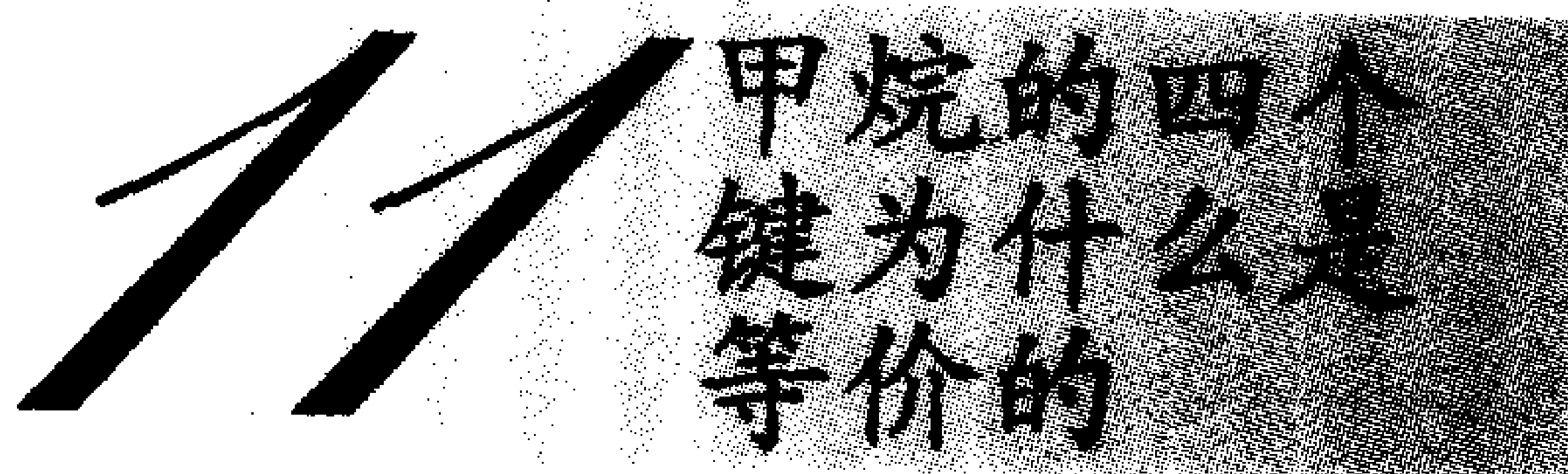
图 10.5 氧分子轨道能级相关图

氧分子共有 16 个电子，把电子按分子轨道的能级高低由低到高填充上去。类似于原子的电子组态，组成氧分子的电子组态为：

$$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi 2p)^4$$

$$(\pi^* 2p)^2$$

π 轨道是双重简并的，要 4 个电子才能填满，和原子组态的情况一样，满层中的电子自旋都是配对的，自旋为零。最后两个电子排在 π^* 上，各占一个轨道，自旋取同一方向（这样能量较低），所以氧分子中有两个未配对电子，总自旋 $S = 1$ 。分子轨道理论成功地解释了氧分子的顺磁性。



11.1 甲烷的分子轨道

甲烷分子是四面体结构,按分子轨道的组合原则,C的 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 4个原子轨道和4个H原子的4个 $1s$ 轨道,一共8个原子轨道组成8个分子轨道(C的 $1s$ 轨道,能级相差太大,没有参与),其中有4个成键轨道和4个反键轨道。

分子轨道的能级图如下:

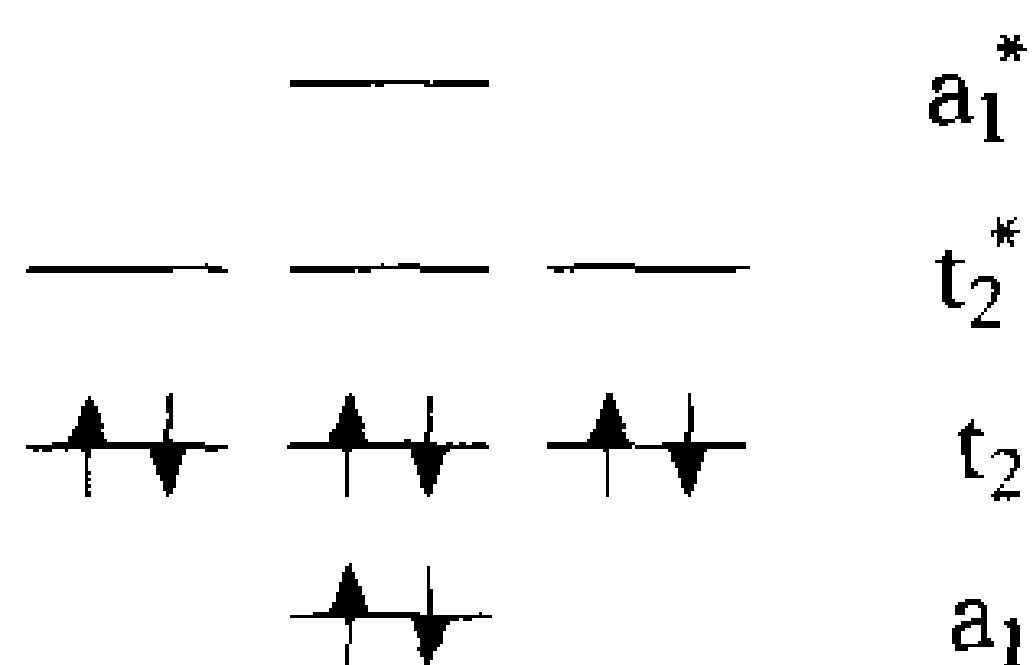


图 11.1 CH_4 的分子轨道能级示意图



下面 4 个是成键轨道，上面 4 个是反键轨道。8 个电子正好排满下面 4 个成键轨道。4 个成键轨道分成两组，单独的一个用符号 a_1 标志，能量最低。另外 3 个轨道能量是一样的（三重简并），用符号 t_2 标志（符号 a_1 ， t_2 是四面体对称性中的符号，读者可以不去管它）。

4 个成键分子轨道的组成如下：

$$\Phi_1(a_1) = C(2s) + H(1s_1 + 1s_2 + 1s_3 + 1s_4)$$

$$\Phi_2(t_2) = C(2p_x) + H(1s_1 + 1s_2 - 1s_3 - 1s_4)$$

$$\Phi_3(t_2) = C(2p_y) + H(1s_1 - 1s_2 + 1s_3 - 1s_4)$$

$$\Phi_4(t_2) = C(2p_z) + H(1s_1 - 1s_2 - 1s_3 + 1s_4)$$

将上述 4 个分子轨道按下面规定的坐标用图形的方法表示：

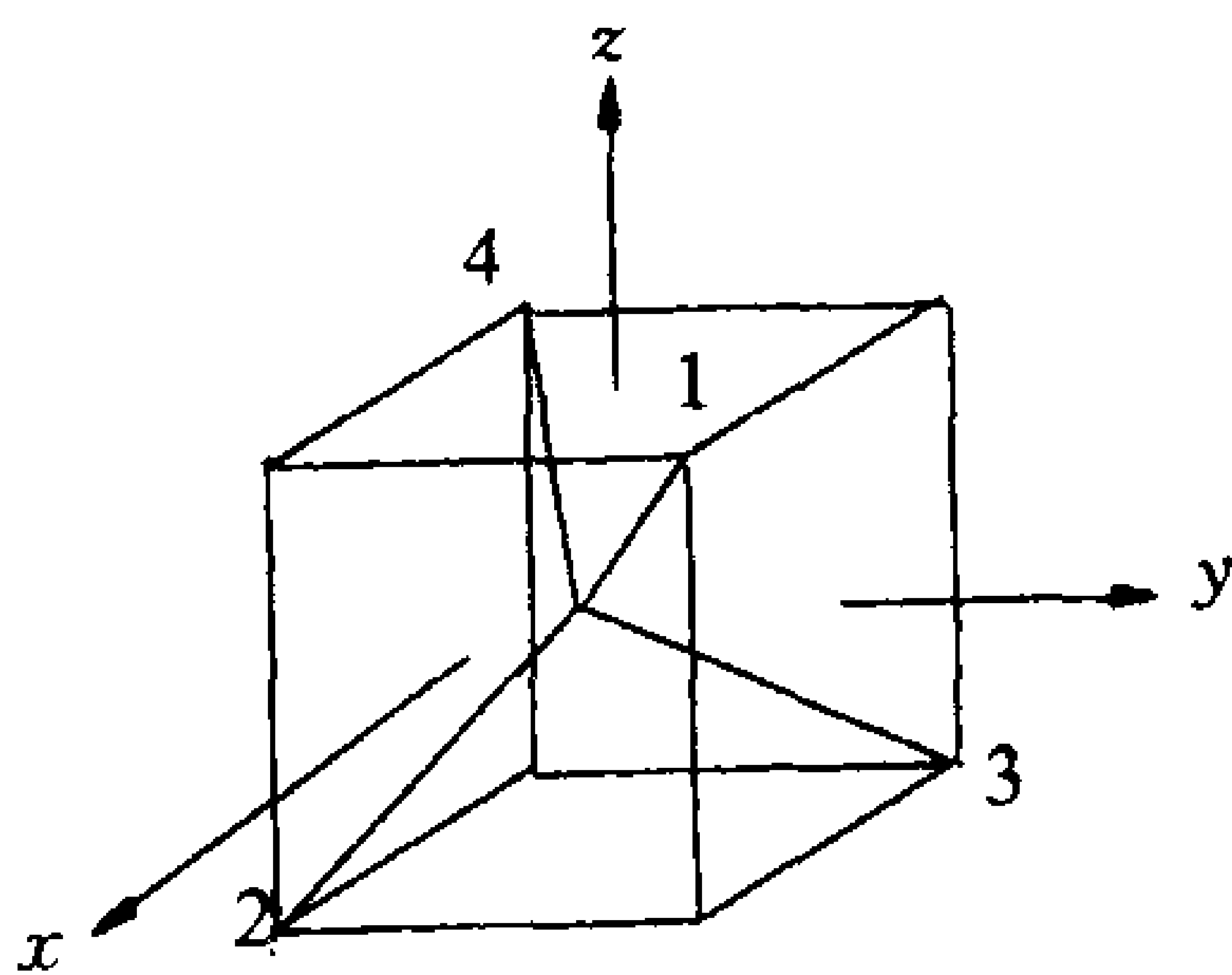


图 11.2 甲烷分子的坐标

立方体的中心是 C 原子，用 1，2，3，4 标志的 4 个



角是 H 原子的位置，把它们连起来，就是一个四面体。以立方体的中心为原点，取一直角坐标系。将参与分子轨道组成的原子轨道画在该原子的位置上面，就得到下面 4 个图形。这是非常简单的分子轨道示意图，为了表达清楚，没有把重叠画出来。轨道图形上白色和深色分别表示位相（符号）的正负。

以 $\Phi_2(t_2)$ 为例，它是由 C 的 $2p_x$ 轨道和正的 $1s(1), 1s(2)$ 轨道，负的 $1s(3), 1s(4)$ 组成的（括号中的数表示氢原子的编号）。

$$\Phi_2(t_2) = C(2p_x) + H(1s_1 + 1s_2 - 1s_3 - 1s_4)$$

（见第二个图形）

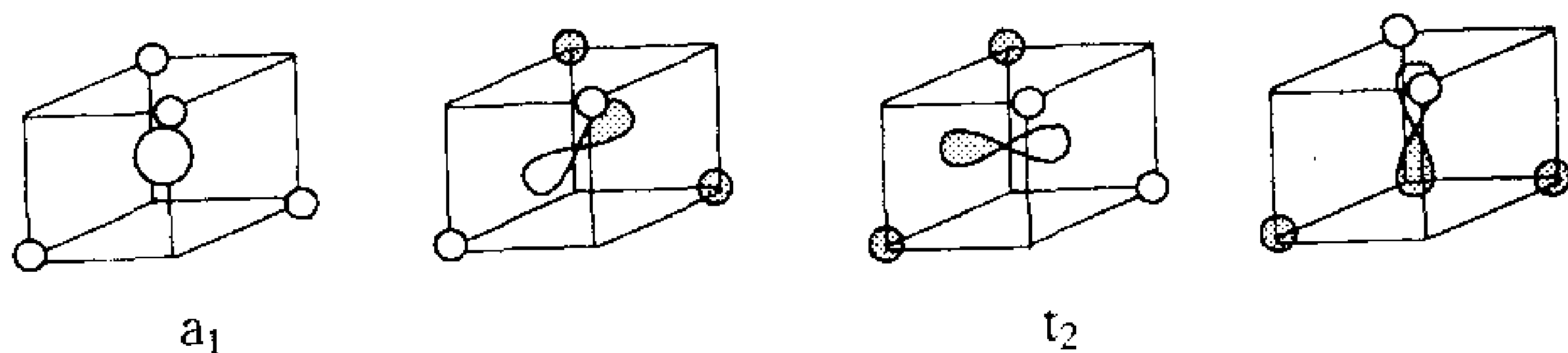


图 11.3 甲烷的分子轨道示意图

经典的化学键理论的概念是： CH_4 有 4 个共价键，每个键上有一对电子，正好 8 个电子，并且 4 个 C—H 键是完全等同的，每个键的键能都一样。实验事实也确实如此。现在由分子轨道理论得到的结果，从表面看来似乎完全不同，我们不禁会对此产生疑问，它的可信性如何？若是可信的，如何用分子轨道

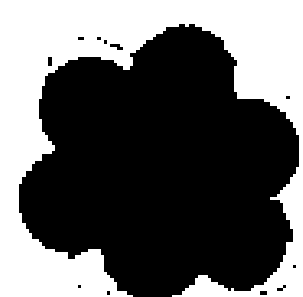


理论来解释 CH_4 的 4 个键是等价的？这个问题确实是对分子轨道理论的考验，又是分子轨道理论的微妙之处。

11.2 光电子能谱——分子轨道能级的实验证明

光电子能谱仪是研究分子电子结构的有力工具，它能够正确地测出分子中电子的电离能。电子吸收了光子的能量 $h\nu$ ，若能量足够大，克服了电子在分子中的束缚，逸出分子，这种现象称为分子的电离。分子中不同轨道上的电子能量不同，达到电离所需要的能量（电离能）也不同。实验过程中辐照用的光源及其光子的能量是选定的，辐照光子的能量除了消耗在电离能上外，还有一部分剩余的能量成为电离电子的动能。光电子能谱仪能够正确地测定出电子的动能，同时也就知道该电子的电离能。按分子轨道理论的说法，分子的轨道能可以近似地看做该轨道上电子的电离能。

甲烷分子的分子轨道能级中，8 个电子分布在 a_1 和 t_2 两个能级上，根据计算，这两个能级的能量， a_1 大约是 -25.3 电子伏特， t_2 大约是 -14.7 电子伏特。



甲烷的光电子能谱图如下：

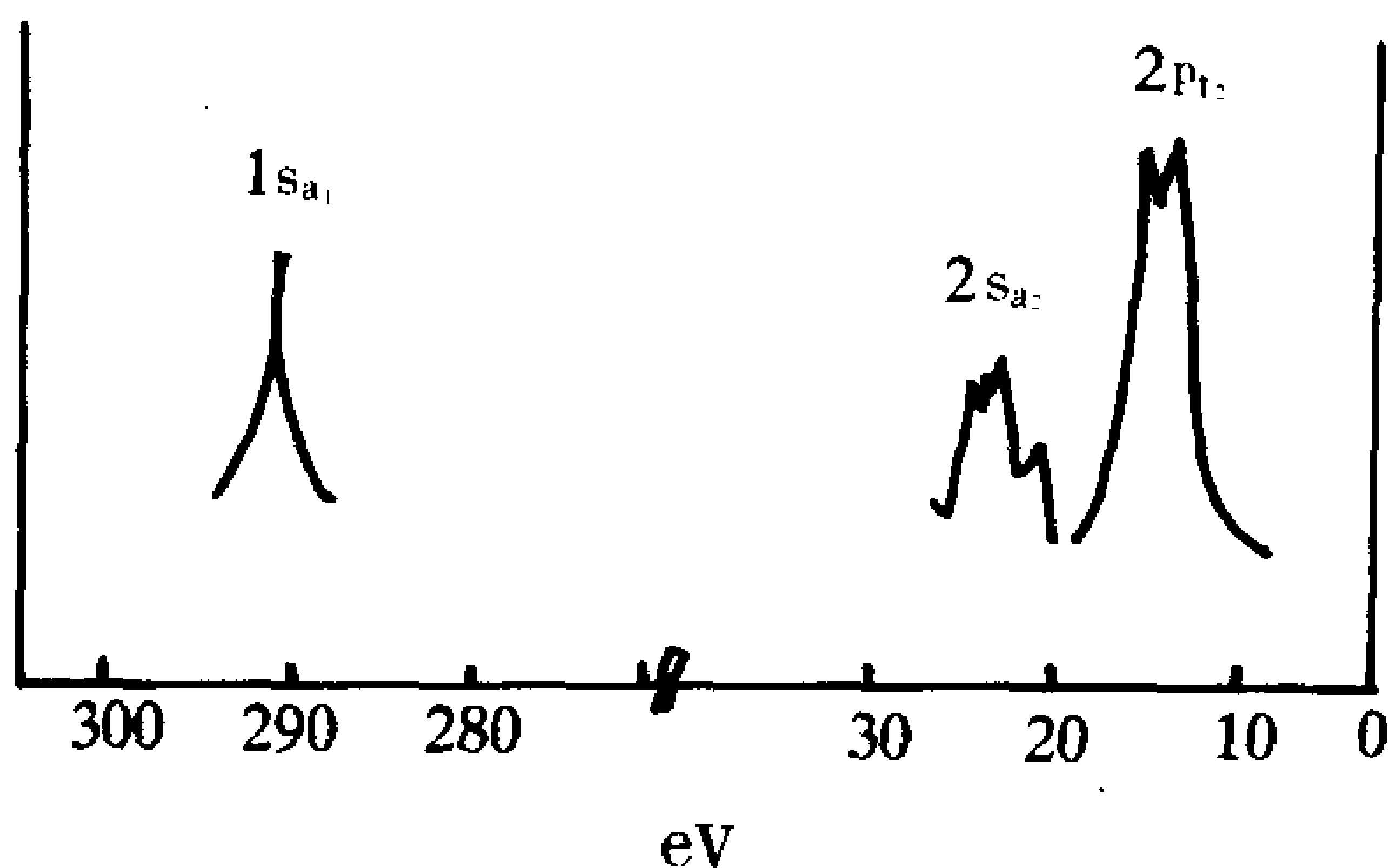


图 11.4 甲烷的光电子能谱图

在甲烷的光电子能谱图上，在 10~30 电子伏特范围内，明显地可以看到有两个峰。这两个峰的能量位置和分子轨道的能级基本上是一致的。

不仅甲烷如此，众多的分子的光电子能谱图和分子轨道理论计算的能级基本上都是符合的。分子轨道理论是求解薛定谔方程的近似方法，在此基础上进一步近似，才能把分子轨道的轨道能看做电子的电离能，所以也不能期望它和实验结果完全一致。分子轨道理论经受实践的考验证明基本上是正确的。

如果说分子轨道这种描述电子运动的方法基本上是正确的，那么又如何来解释甲烷分子中 4 个键是完全一样的呢？



关于这个问题，必须追溯到量子理论的源头上去理解。

11.3 分子轨道和分子总波函数

分子轨道和原子轨道一样，在量子力学术语中称做“单电子波函数”，它是描述单个电子运动的状态函数。分子波函数是指描述整个分子体系的波函数，多原子分子中包括多个电子和多个核，对于构型确定的分子，核的坐标是确定的，所以分子波函数实际上是指所有电子坐标的函数，是多变量函数。对于一个有 n 个电子的体系，波函数的数学形式是：

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n) \equiv \Psi(1, 2, \dots, n)$$

要精确求解这样一个多变量函数目前是不可能的，因而采用近似方法，把多电子函数看成是各个单电子函数的乘积：

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \Phi_1(1)\Phi_2(2)\cdots\Phi_n(n)$$

乘积中的每一项是一个分子轨道。我们知道波函数的平方有特殊的物理意义，它表示几率。将上式两边取平方：



$$|\Psi(1, 2, \dots, n)|^2 = |\Phi_1(1)|^2 |\Phi_2(2)|^2 \dots |\Phi_n(n)|^2$$

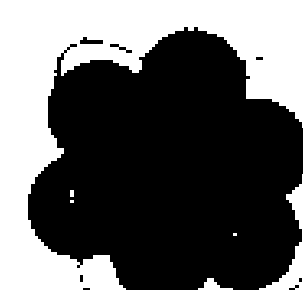
它们之间的关系相当于概率论中独立事件定理。它表示 n 个电子处于分子状态 Ψ 中，第一个电子在坐标 1，第二个电子在坐标 2……第 n 个电子在坐标 n 时的几率等于 n 个电子分别处于分子轨道 $\Phi_1(1)$, $\Phi_2(2)$ 时几率的乘积。概率论中的独立事件定理，只是在两个事件没有相互作用和影响的条件下才成立。

现在我们就可以对分子的一些性质，哪些能用分子轨道直接来描述，而哪些不能用分子轨道而需要用分子的总波函数来描述有一个判断。

像光谱这一类性质，它只是单电子的行为，电子从这一能级跃迁到另一能级，或电子从这一能级电离出去，主要由该电子的轨道能级所决定。而键能、偶极矩、键长等一类性质是分子的所有电子的集合行为，和分子的总电子波函数有关，不是单一一个分子轨道的事情。

11.4 从分子轨道的角度看甲烷的四个键

在认识这个问题前，对于原子、分子中的电子运



动必须牢固地记住“电子云”这个概念。按经典的看法，若电子在 A 这一位置上，这个位置就有一个单位的静电荷。除了 A 这个位置外，别处的电荷都是零。按量子理论的看法就不一样，电子在它活动的范围内到处都会出现，仅仅出现几率不同而已，所以电子的电荷分布在它整个活动范围内，但是，总的加在一起应该是一个单位的静电荷。

下面用图形对上述问题进一步给以说明。

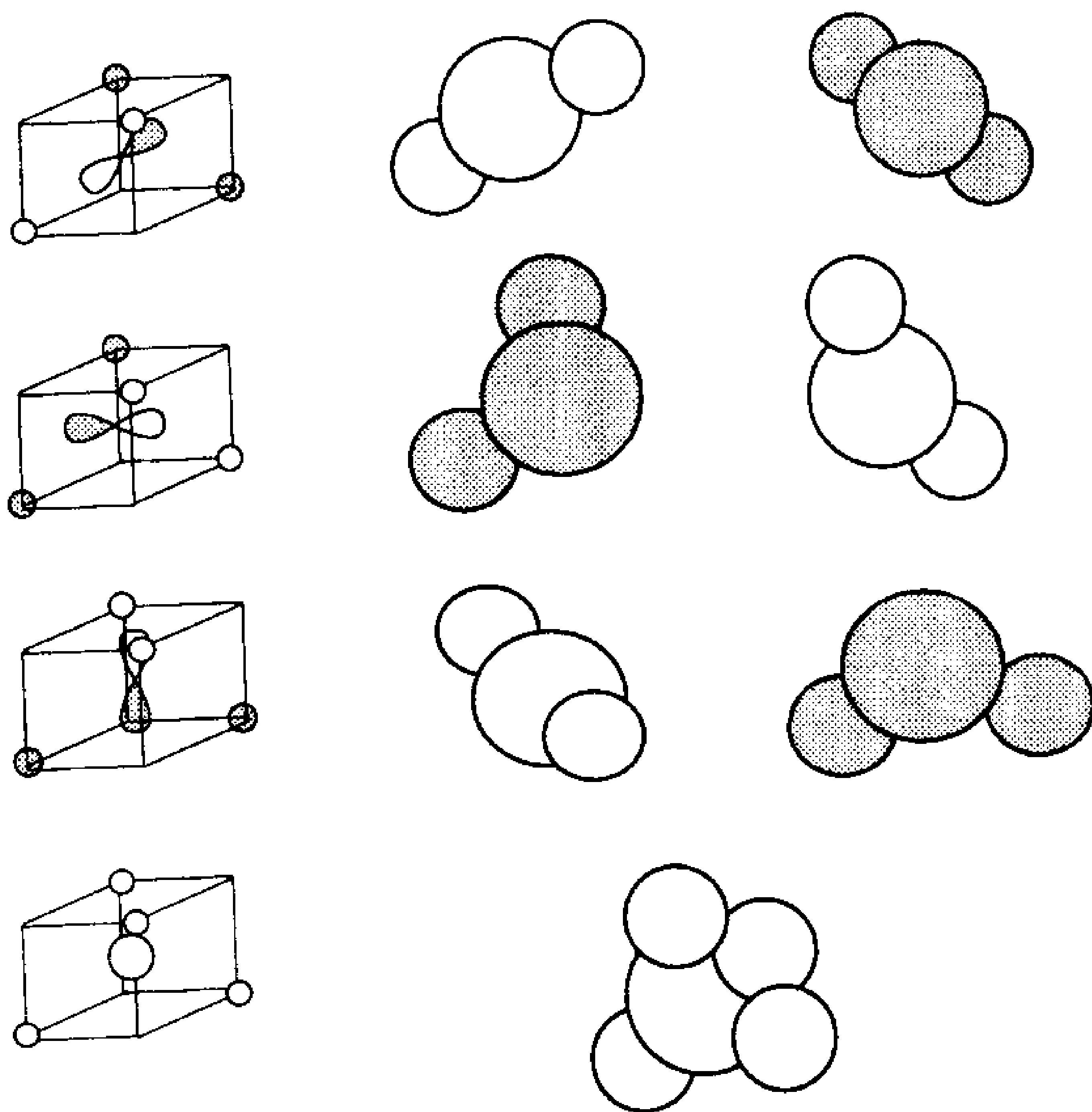


图 11.5



将图 11.5 中的 4 个分子轨道，取它的平方（平方表示电子的几率密度分布），然后叠加在一起，这样得到的图形具有甲烷的四面体形状，并且每个 C—H 之间的电荷密度都是一样的。

左边的图是非常简化的示意图，实际上轨道之间是有重叠的，前面 3 个分子轨道都可以分成两部分（见右边的图），每部分都是碳原子轨道和两个氢原子轨道之间的重叠，把右边的 6 个图不分位相（表示波函数的平方）叠加在一起，得到的电荷分布图就是甲烷分子按四面体形状呈现的电荷分布图。第 4 个分子轨道的电荷也是按四面体形状分布的。显然，4 个分子轨道上的 8 个电子平均地分布在 4 个 C—H 键之间，每个 C—H 之间的电荷分摊到两个电子，4 个 C—H 键是等价的。

用分子轨道理论同样也能合理地解释甲烷分子的 4 个 C—H 键是完全等价的，使波函数、电子密度等量子理论中较为抽象的概念在化学键问题上具体化。

12 为什么染料分子中大多含有芳香环

我们知道，物质都有吸收光的本领。自然光是由各种波长的光组成的，而人们视觉能看到的光，波长大约是在 380 纳米到 780 纳米范围内，不同的波长显现出不同的颜色。如果物质吸收的光的波长在可见光范围内，那么物质就会显现出颜色，人们看到的颜色是没有被吸收的那部分光波所呈现的颜色，即被吸收光的颜色的互补色。如果物质吸收的光波在可见光的范围以外，那么，该物质就是无色的。例如，水吸收的光的波长在紫外区域，所以水是无色的。

物质的颜色（广义地说是物质对光的吸收）和物质的分子结构有什么关系呢？

早在 19 世纪，有机化学家就注意到有机化合物的颜色和碳氢化合物的不饱和



性有关系，德国化学家维特提出了“生色基”和“助色基”的理论。认为生色基是分子中吸收光产生颜色的基团，都是一些具有双键的不饱和基团。助色基是加深颜色或由于它们的存在而使生色基产生颜色。

前面已对原子中的能级和原子光谱之间的关系作了介绍，物质颜色实际上是分子中电子能级和光谱之间的关系的体现。目前，量子化学不仅定性地解释了分子的组成结构和能级、光谱之间的关系，并且，通过计算能相当正确地再现实验得到的结果。

12.1 分子轨道和能级

原子中电子在原子轨道上的排布，是按照轨道能级的次序，将电子逐个填充上去的。分子的情况也一样，分子中的电子按分子轨道能级次序逐个填充上去。电子总是先占据能量低的轨道，占满了较低的轨道，再占据较高的轨道。这样的电子状态称为基态，基态是最稳定的状态。

基态受到外界的作用时，譬如用光照射，基态中的电子吸收了光子的能量，会跳到上层空轨道上，这

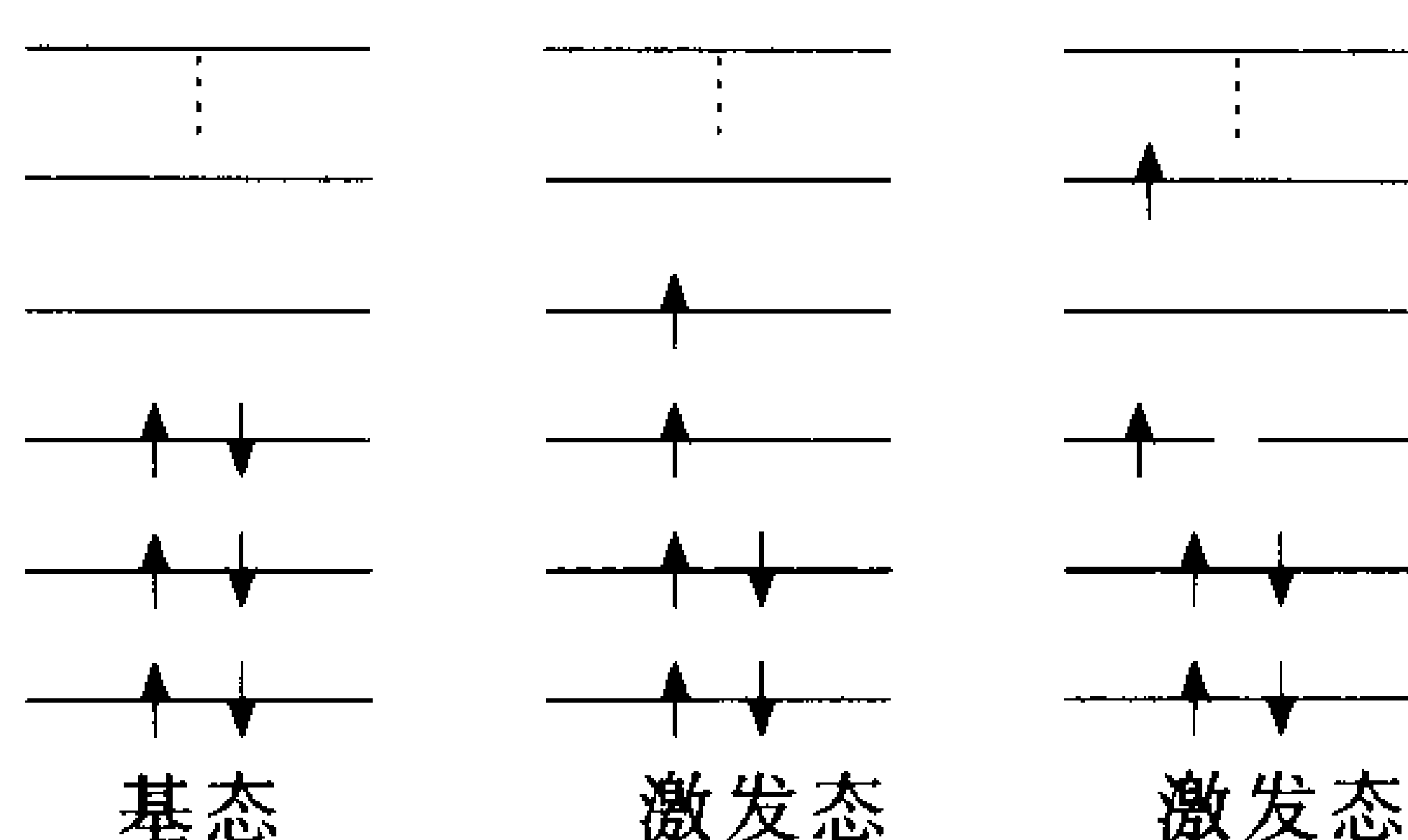


图 12.1

种状态，称为激发态。激发态是不稳定的状态，电子容易掉下来，重新回到较低轨道的空位置上，同时以光子的形式释放出能量。电子在两个能级之间的跳跃称为跃迁。从能量的角度看，最容易发生的跃迁是从基态到最低的那个激发态，也有可能电子跳到更高的空轨道上，成为高激发态分子。

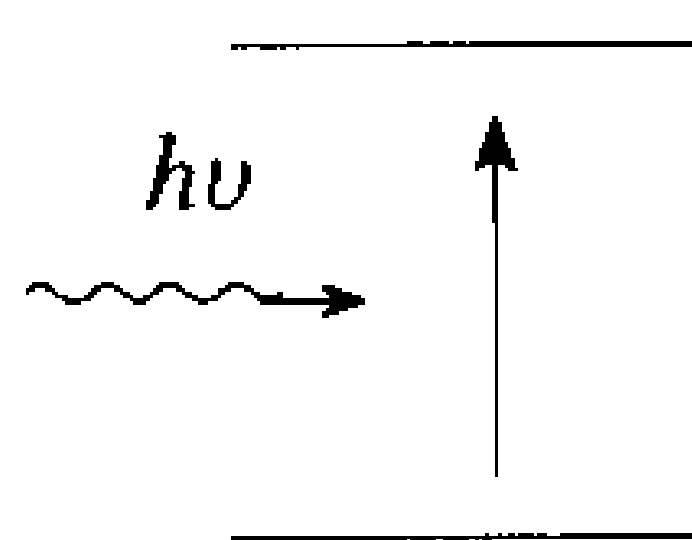
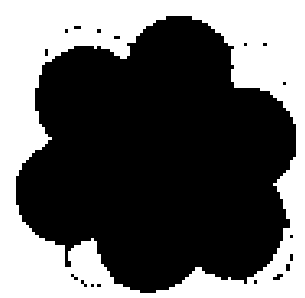


图 12.2 共振吸收

对于一个特定的分子，不是任何光子都能被吸收的，分子只吸收和分子内部能级相配的那种光子。这种吸收称为共振吸收。分子吸收了光子的能量，使电子跃迁到较高的能级上，光子的能量和这两个能级的能量差值相等。化合物的电子跃迁能大多数在几个电子伏特以上，吸收的光的波长在紫外光的范围，所以



大多数化合物是无色的。

12.2 轨道的类型和能级间隔

原子轨道之间的重叠方式不一样，键型不一样，组成的分子轨道的类型也不一样。在甲烷分子中，只有 σ 型分子轨道。在乙烯分子中，有 σ 型分子轨道又有 π 型轨道。

σ 型键的作用比 π 型键强， σ 和 σ^* 分子轨道之间的能量间隔大； π 和 π^* 型分子轨道之间的能量间隔小。

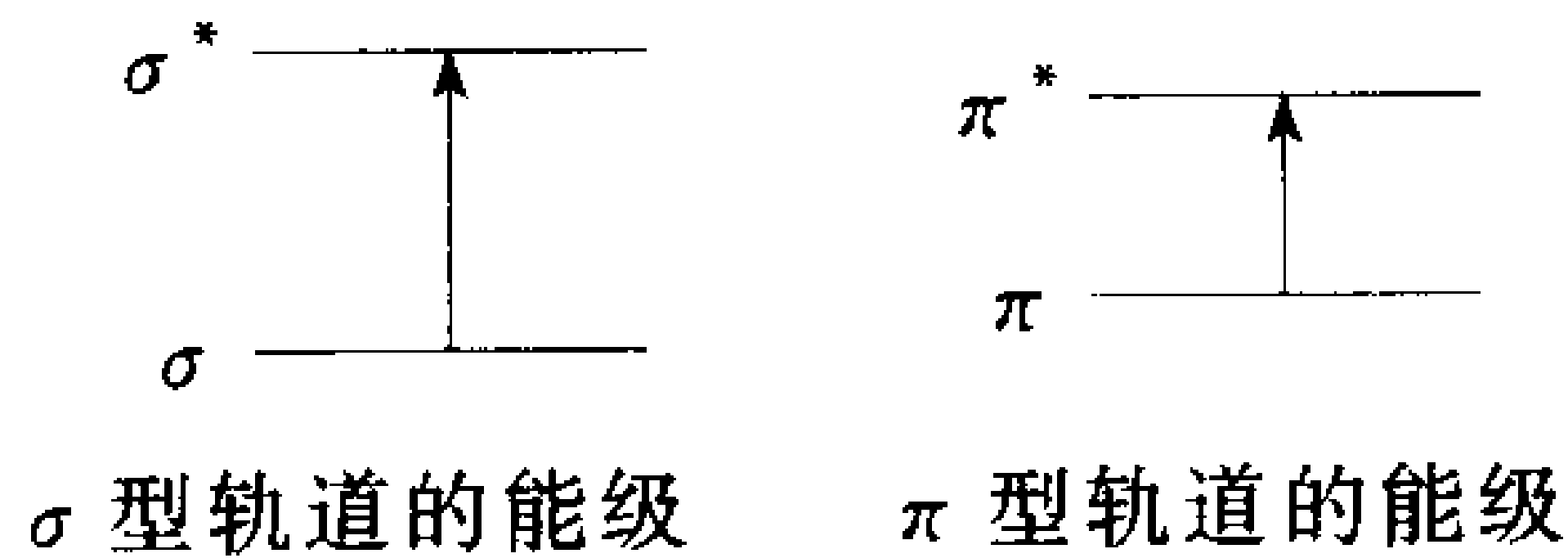


图 12.3

在一个分子中，一般 π 型轨道能级的位置处在 σ 型分子轨道能级之间。 π 型轨道上的电子容易受到激发跃迁到 π^* 型空轨道上。大致可用下列图形表示：

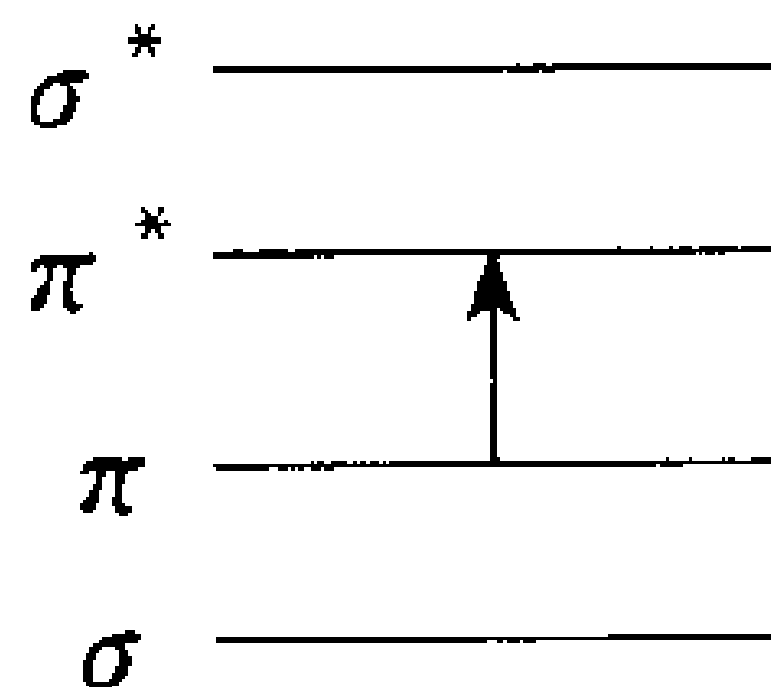


图 12.4



虽然 $\pi \rightarrow \pi^*$ 之间的能级间隔较小，但是仍然在人们看不到的紫外光区域。

除此之外，分子轨道中，还有一类称为非键轨道，用符号 n 表示，它们主要是由分子中的一些基团上的孤对电子组成的，如 $\text{C}=\text{O}$ ， $-\text{N}=\text{N}-$ ， $-\text{N}=\text{O}$ ， $-\text{NO}_2$ 等基团。C、O、N 等原子上的孤对电子独占一个轨道，和其他轨道的作用很弱，对分子的成键不起作用，所以称非键轨道。它们在分子轨道的排布中，一般占据轨道中较为前沿的位置。例如， $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 被认为是一个生色基，它是由 $\text{C}=\text{C}$ 双键和 $\text{C}=\text{O}$ 双键共轭组成的，O 原子上有两对孤对电子，孤对电子基本上和其他轨道不作用，它在分子轨道中的能级位置仍是原来的位置。 $n \rightarrow \pi^*$ 之间的跃迁能量要小于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 之间的跃迁，更接近于可见光的颜色。

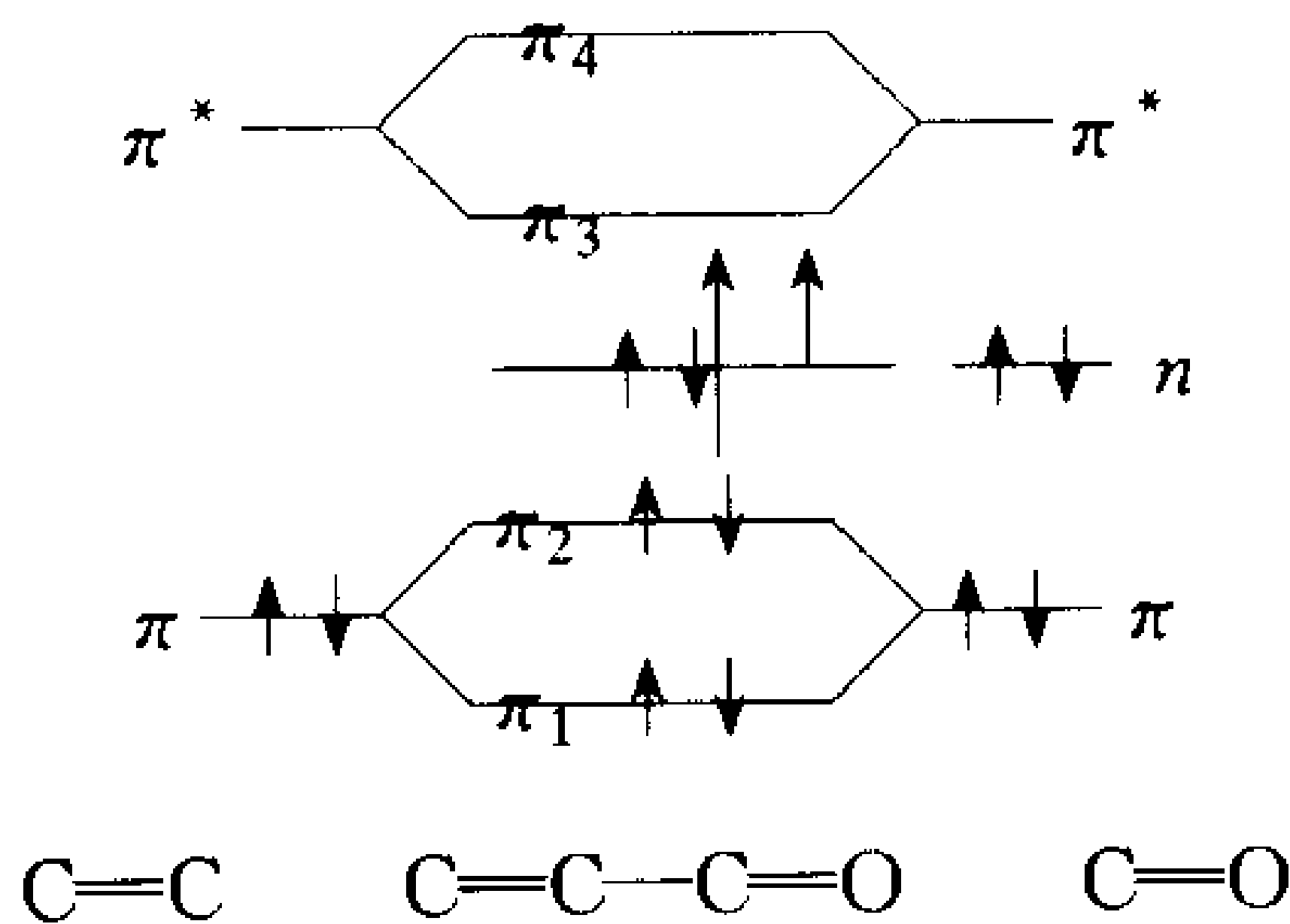


图 12.5



12.3 共轭双键使能级间隔缩小

乙烯增加一个双键，成为丁二烯，由量子化学计算知道， $\pi \rightarrow \pi^*$ 之间的能级间隔由乙烯的 68 000 波数（147 纳米）缩小到丁二烯的 48 000 波数（208 纳米）。如果再增加一个双键，成为己三烯， $\pi \rightarrow \pi^*$ 之间的能级间隔已降到 37 000 波数，相当于 270 纳米，仍然在看不见的紫外光区域。

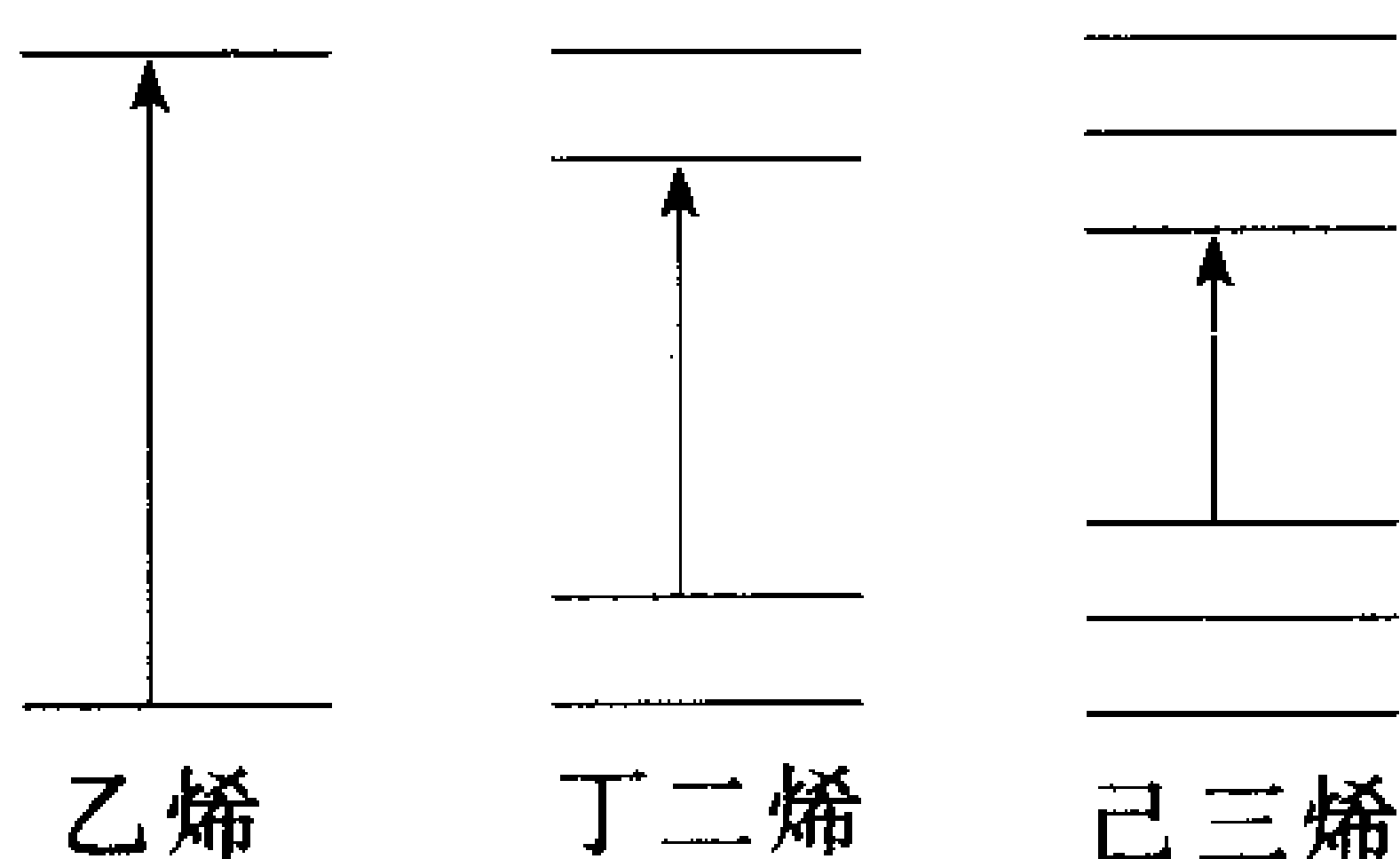


图 12.6

可以设想，分子中若有一个大的共轭体系，如芳香环或共轭长链，使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁处在可见光的范围内，那么该分子就有颜色了。 β -胡萝卜素就是这样的有色植物颜料，它有 11 个共轭双键，其 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁在 22 000 波数，相当于 460 纳米，正好处在可见的范围内。下面是 β -胡萝卜素的吸收光谱图。

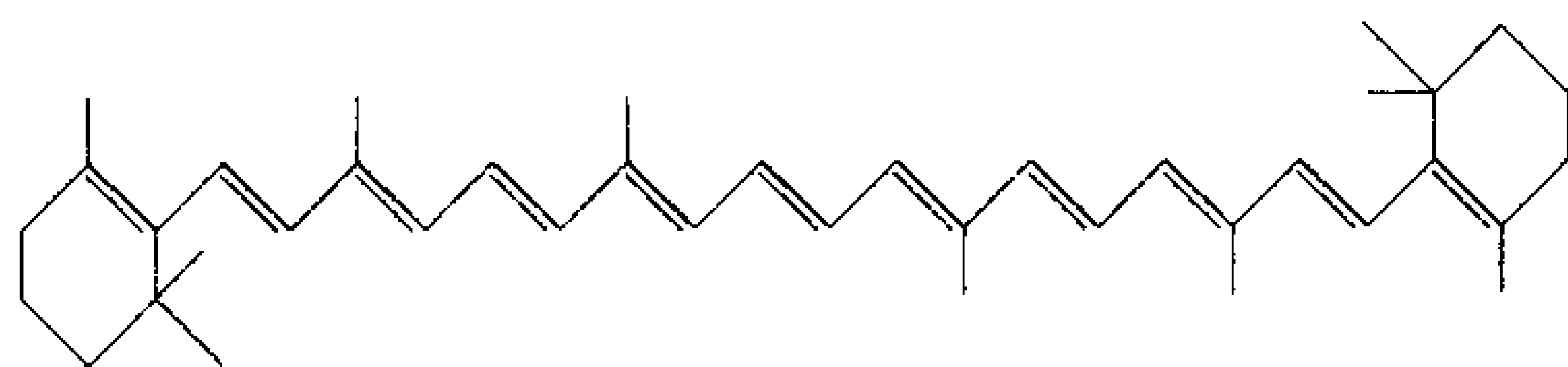
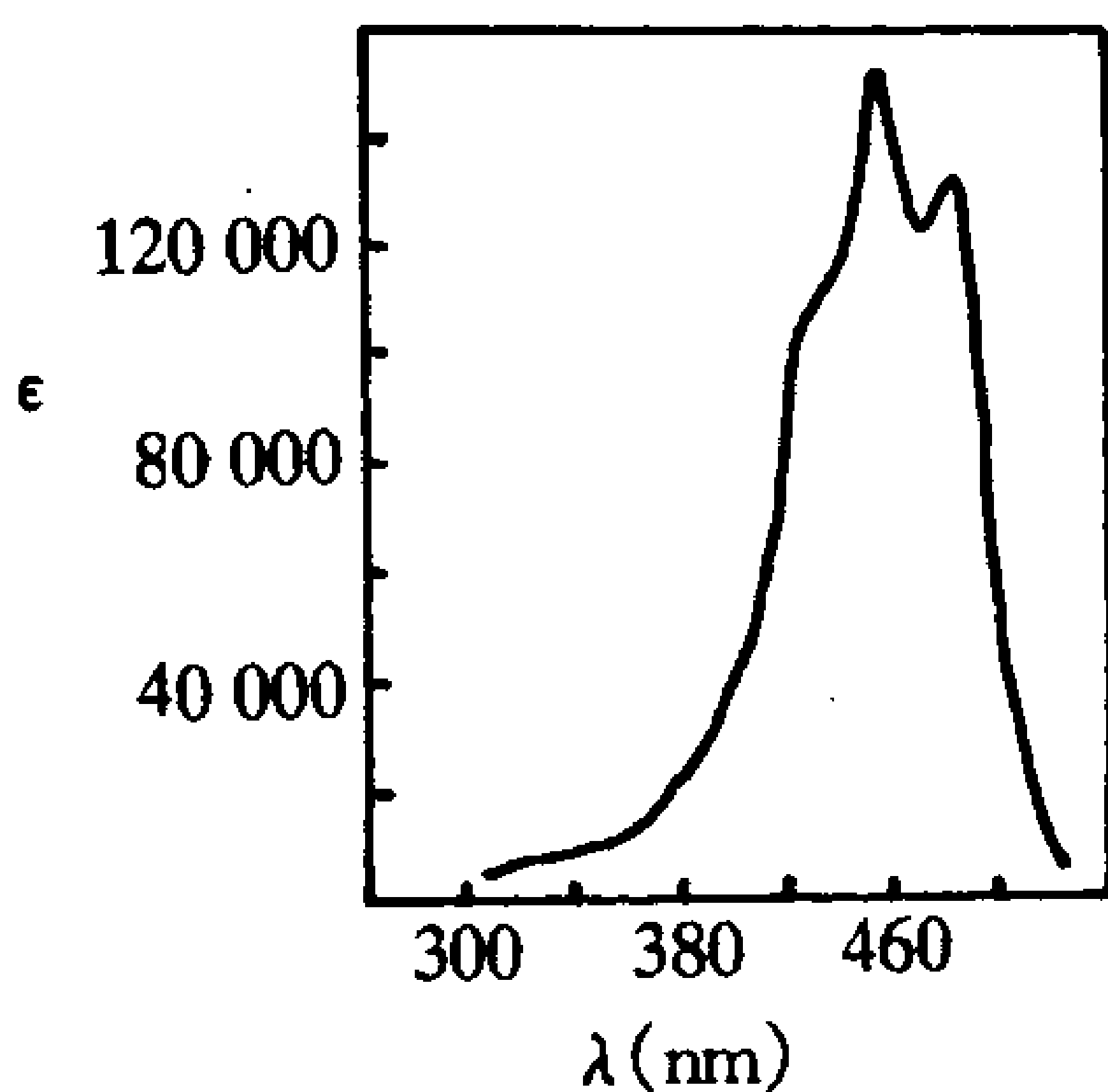


图 12.7

从上面讨论中，我们知道为什么有机的颜料、染料等分子大都有羰基、羧基、氨基、硝基、偶氮等具有孤对电子的基团，此外还有一个起共轭作用的芳香基团或共轭链。100年前，虽然还没有分子轨道能级的概念，但根据实践的经验，化学家已经认识到颜色和分子组成、基团之间的关系，提出“生色基”和“助色基”的理论。按照今天的观点来看，基本上也是正确的。现在以量子化学计算为工具，不仅定性地解释了发光现象，还能通过计算确定分子轨道的能级，从而知道波长是多少，呈什么颜色。

13 分子轨道中的最活跃部分——前线轨道

一个分子的所有分子轨道中，最为活跃的部分是前线轨道。

如果一个分子给出一个电子，一定首先从被占据轨道中能量最高的那个轨道给出电子，如果一个分子获得一个电子，一定放在能量最低的空轨道上。

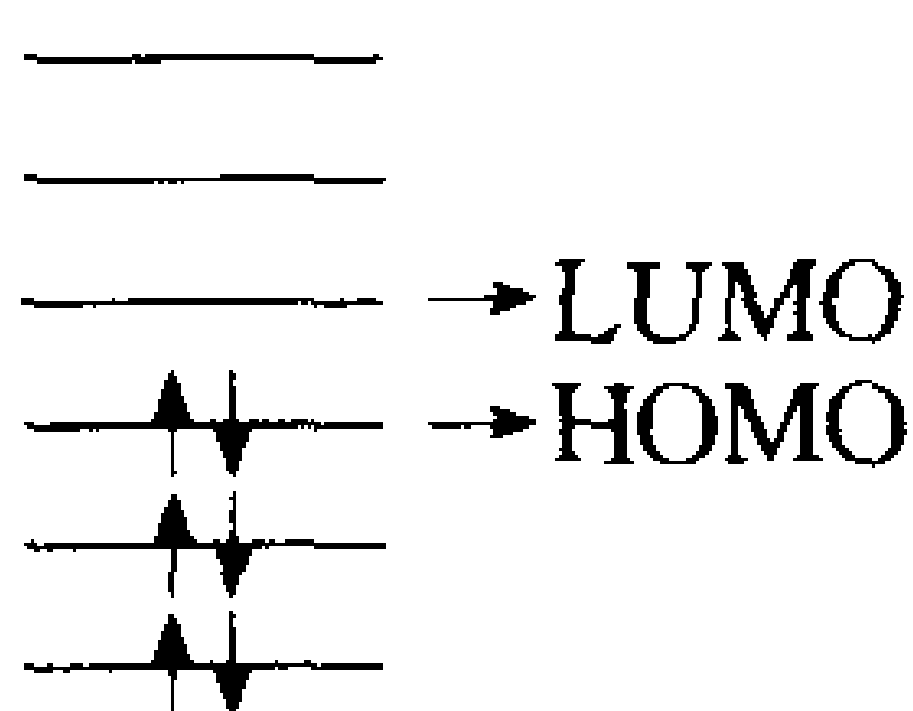


图 13.1

我们把占据电子的分子轨道中能级最高的轨道，称为最高占据分子轨道，英文名称为 HOMO；把没有占据电子的轨道中能级最低的分子轨道称为最低空轨道，



英文名称为 LUMO。这两个轨道统称为前线轨道，是电子最活跃的地方。

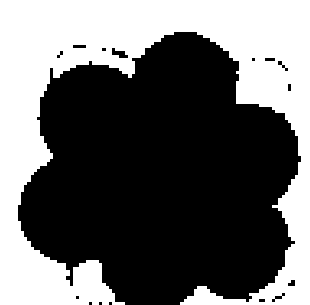
分子不同，各个分子的 HOMO 和 LUMO 的能级高低也不同。HOMO 的能级愈高，表示该分子愈容易丢失电子。LUMO 的能级愈低，表示该分子愈容易接受电子。分子的 HOMO 和 LUMO 的能级间隔愈大，表示该分子愈稳定，愈不容易激发。

福井谦一等人对前线轨道作了深入的研究，发展产生了前线轨道理论。阐述了化学反应的定向、立体选择性、反应途径等和前线轨道之间的关系。下面举几个有关的例子。

13.1 反应的定向性

当分子之间发生反应时，要了解在分子的哪个位置（原子）上进行反应，这对了解整个化学反应过程是很有意义的。

福井谦一等指出：当一个分子与受体发生反应（这里分子是施主给出电子，受体接受电子），是发生在分子的 HOMO 伸展较大的位置上，即 HOMO 中原子轨道系数较大的那些原子，也就是分子轨道图形中



较突出的位置。当分子和施主发生反应（这里分子是受体，接受电子），是发生在该分子的 LUMO 伸展较大的位置上。

例如，HF 和 H^+ 的作用，HF 是施主， H^+ 是接受电子的受体。HF 的 HOMO 如下图，伸展的方向是在键轴垂直的方向，所以生成的 H_2F^+ 是弯曲形的。

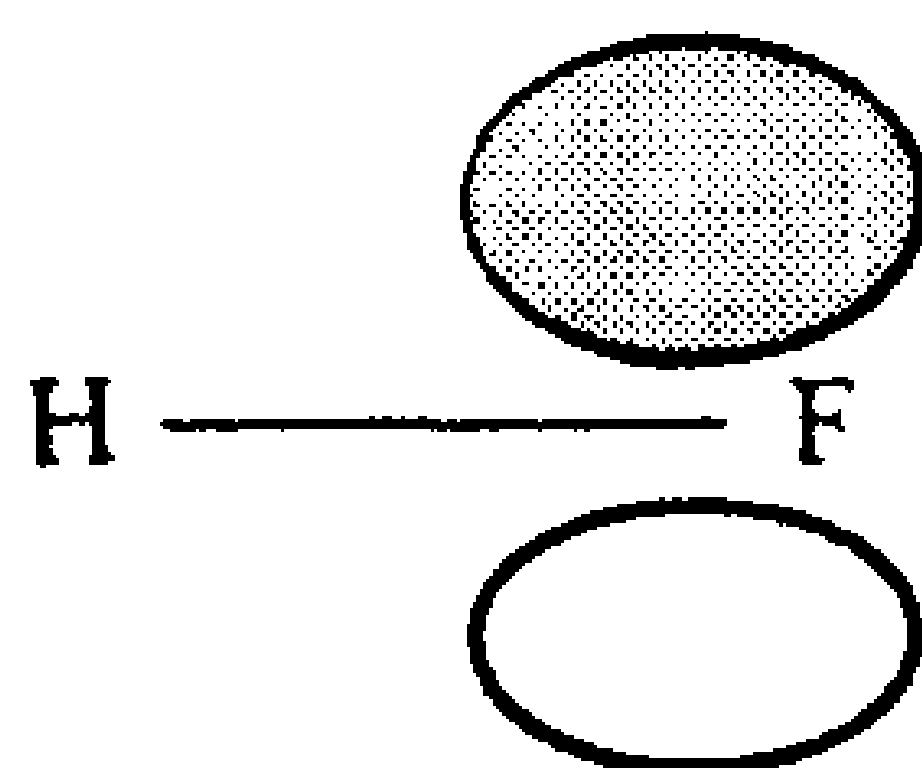


图 13.2

又如，萘、蒽、菲等的芳香烃的亲电取代反应中（萘、蒽、菲作为施主），萘发生在 α (1, 4, 5, 8) 位置上，而蒽、菲发生在 (9, 10) 位置上，原因是这些分子的 HOMO 在该处有较大的伸展。

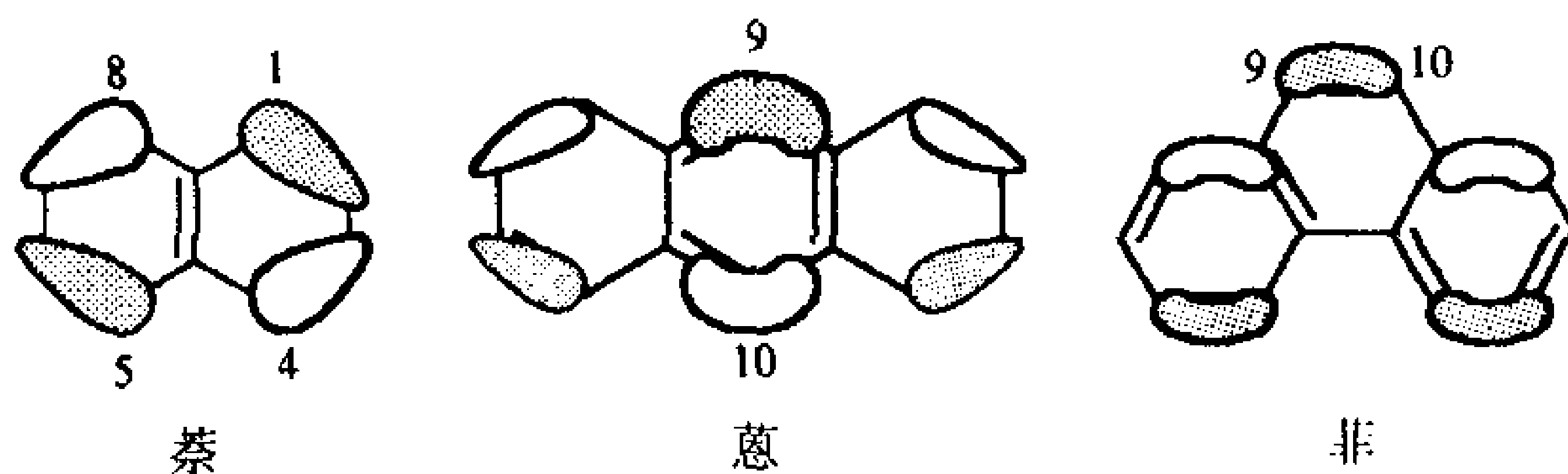
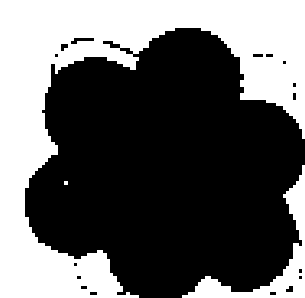


图 13.3



上图是萘、蒽、菲的 HOMO 的示意图，曲面的大小表示该位置的原子轨道在 HOMO 中贡献的多少。萘在 $\alpha(1, 4, 5, 8)$ 位置，蒽和菲在 (9, 10) 位置上都显示出很大的反应性能。

又如，羰基化合物与亲核基团的反应，羰基化合物是受体，它的 LUMO 通常在 C—O 键上，在碳原子上有较大的伸展，因此，与施主发生反应是首先在羰基的碳上发生加成反应。例如，羧酸酯的水解反应，在碱性介质中，首先是 OH^- 加到羰基的碳上，再进一步解离。

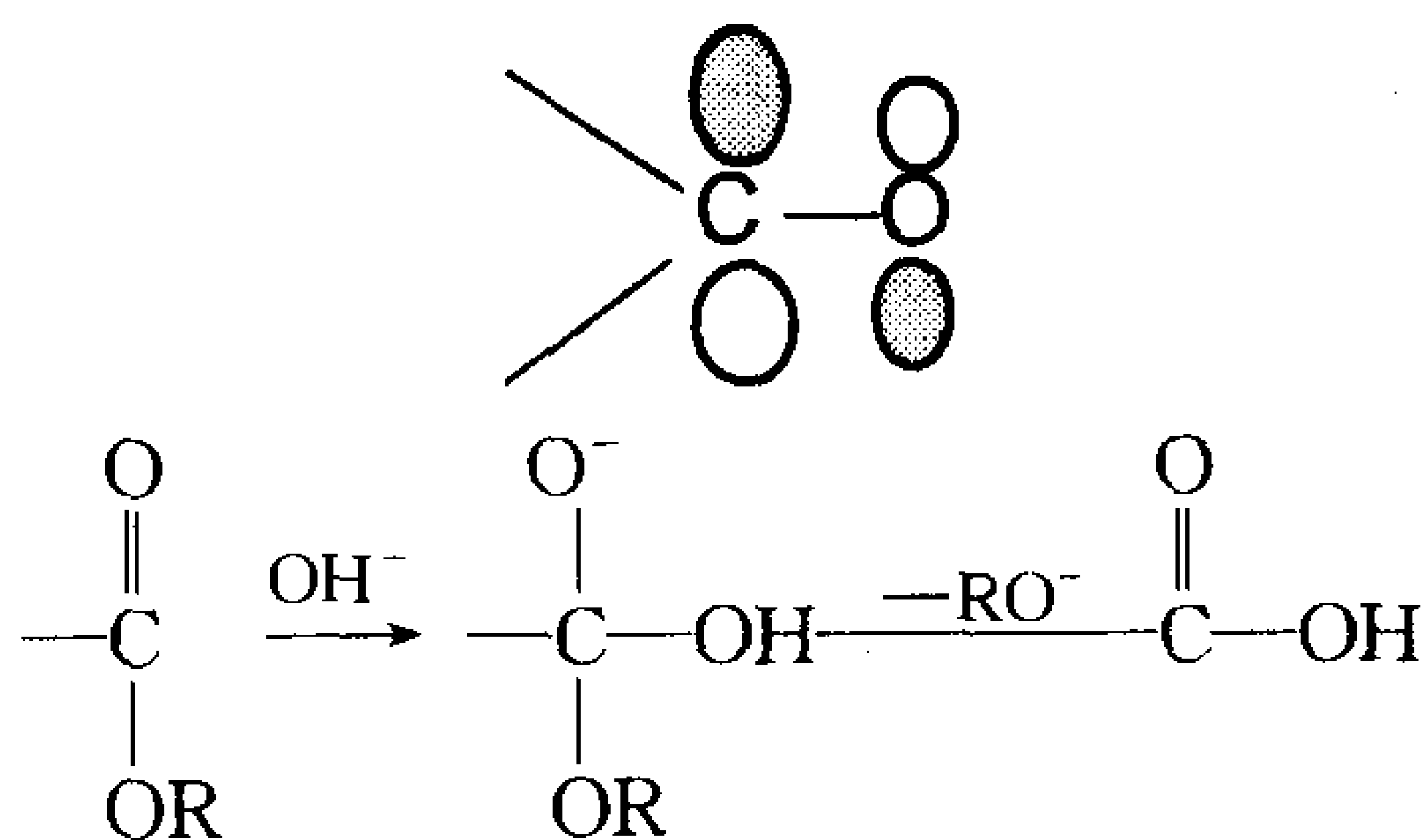


图 13.4



13.2 前线轨道和分子的构型

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 等过渡金属羰基化合物是属于金属有机化合物中的一大类化合物，在催化反应中有很多应用。现在我们要问，直接和金属原子相连的是 CO 中的 C 原子还是 O 原子，是 M—CO 结构还是 M—OC 结构？如果只从初等化学知识来判断，在周期表中，氧元素在碳元素的右边，似乎应该是 M—OC 构型，但实际不然，是 M—CO 构型。CO 分子的 HOMO 主要来自 C 原子的孤对杂化轨道，轨道图形如下：

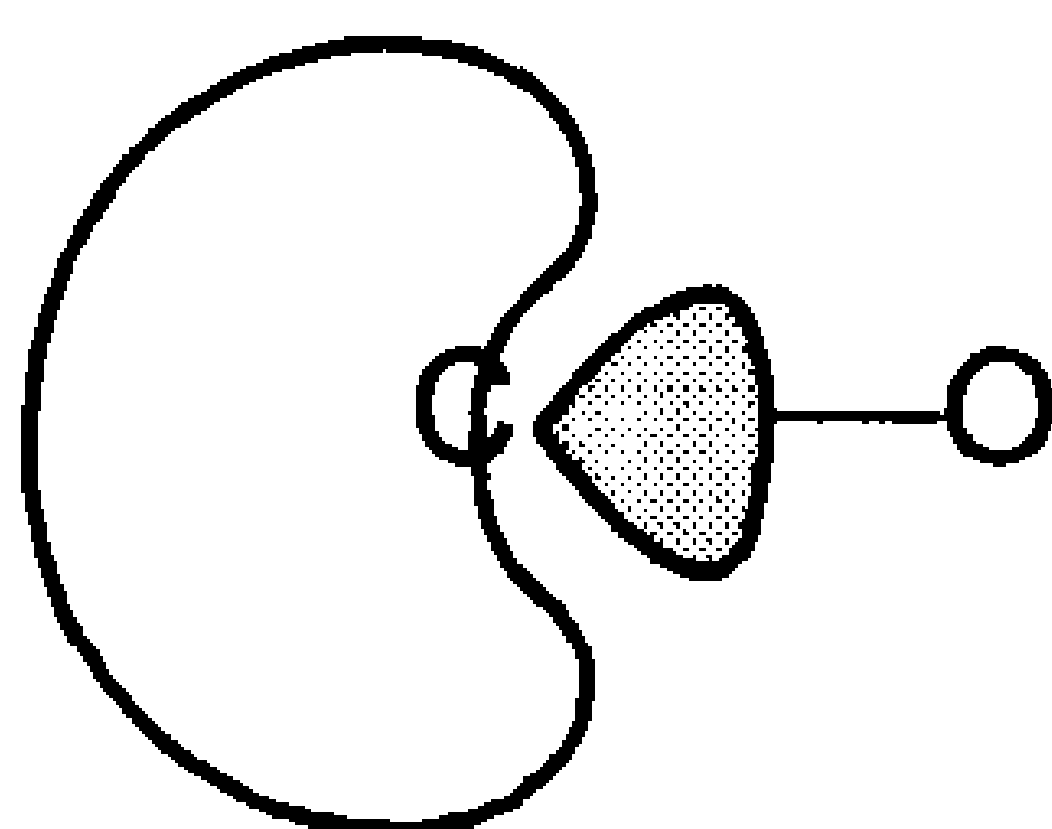


图 13.5 CO 的 HOMO 图

很明显，碳原子的方向伸展很大。另外，从 CO 的电子密度分布来看，也是碳原子方向的电子密度更大一些。

下图是 CO 的电子密度示意图：

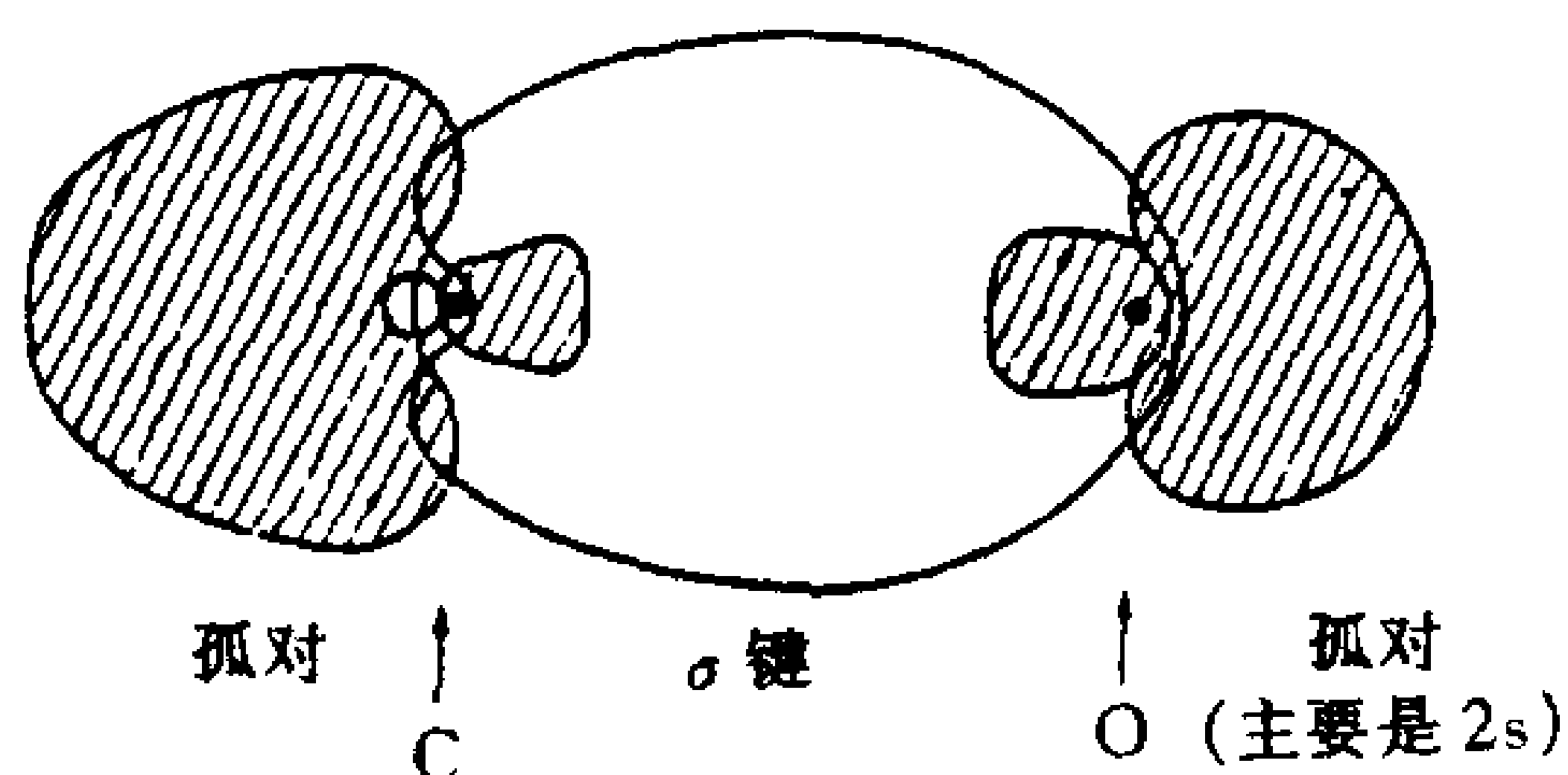


图 13.6

CO 和金属原子 M 的络合过程是：CO 的 HOMO 上的电子转移给金属原子，金属原子中空的 d 轨道接受电子，形成稳定的羰基络合物，所以应该是 M—CO 结构，而不是 M—OC 结构。同样理由， CN^- 和 CO 是等电子结构， CN^- 的 HOMO 的伸展也在 C 原子这一边，HCN 可以看做是 CN^- 和 H^+ 作用的结果，所以，应该是 H—C—N 型的构型，H 接在 C 原子这一边。

13.3 HOMO-LUMO 的相互作用和环加成反应

两个原子结合在一起形成分子时，一个原子的电子活动范围延伸到另一个原子中去，电子扩大了它的活动范围（专业上称为离域），这是分子稳定的一个

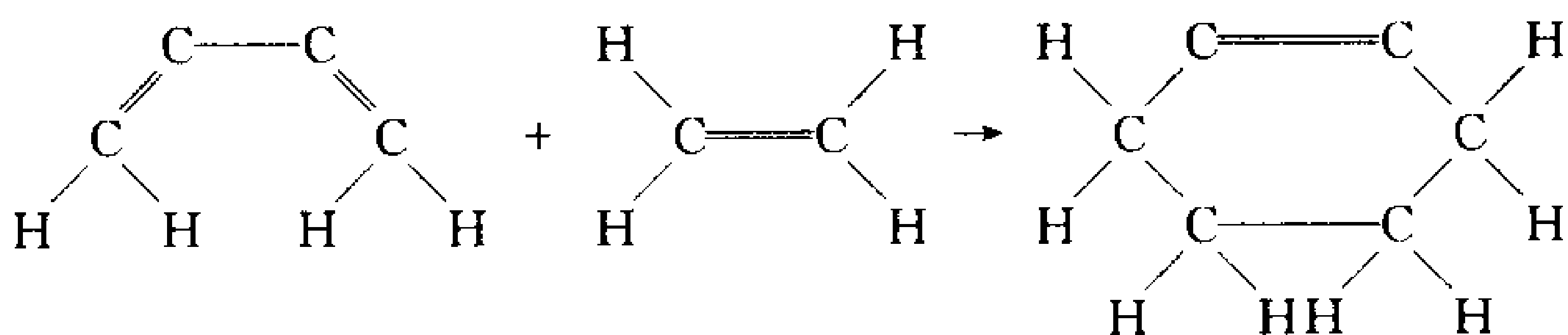


重要因素。

同样可以设想：A 分子和 B 分子发生反应时，A 分子的电子将离域到 B 分子中去，相反，B 分子的电子也可以进入到 A 分子中去，从而形成稳定的新分子。哪些电子更容易发生离域作用呢？一定是较活泼的电子，处于前线轨道上的电子。

福井谦一用 HOMO-LUMO 的相互作用，来解释共轭双烯的环加成反应。以丁二烯和乙烯进行环加成反应生成环己烯为例。

在反应过程中，最终的结果是打开两个 π 键，生成两个新的 σ 键，其他部分没有变， π 分子轨道处在最前线，所以我们可以只考虑 π 分子轨道，见下面的反应示意图：



分别把乙烯的 HOMO、LUMO 和丁二烯的 HOMO、LUMO 图画在下面：

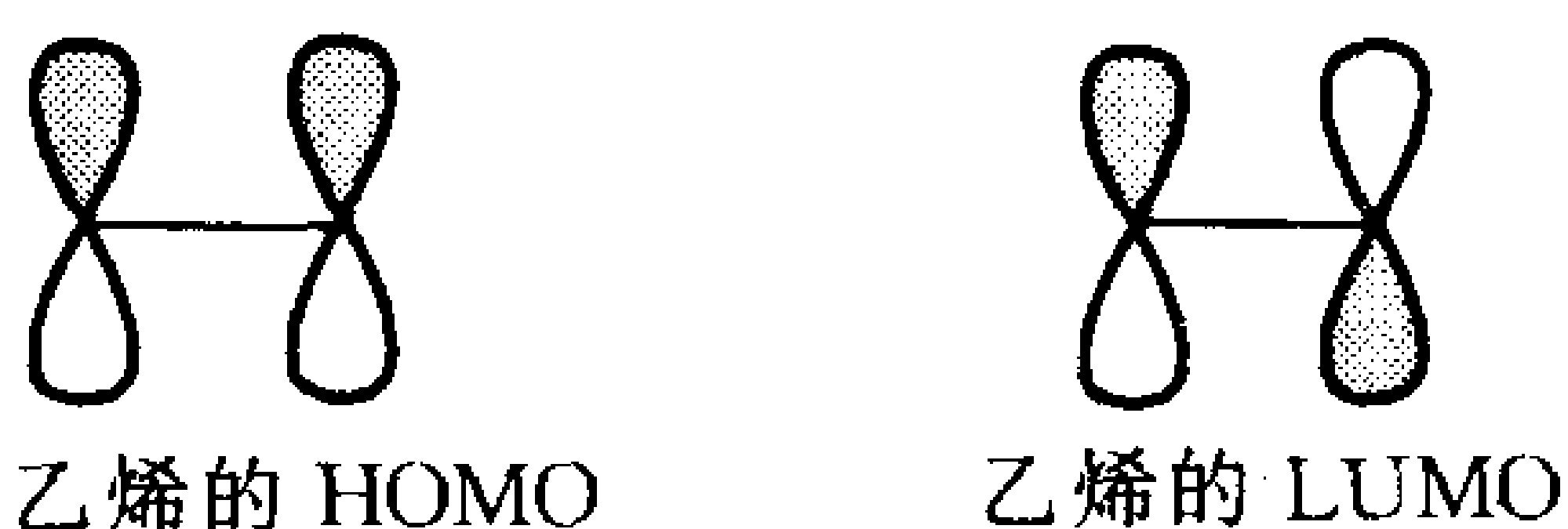


图 13.7

乙烯的 HOMO 是 π 成键轨道（两个原子轨道之间，是同位相重叠），从 HOMO 上抽掉电子，将会减弱 C—C 键。乙烯的 LUMO 是 π^* 反键轨道，反键轨道上得到电子也会减弱 C—C 键。

再来看丁二烯的 HOMO 和 LUMO：

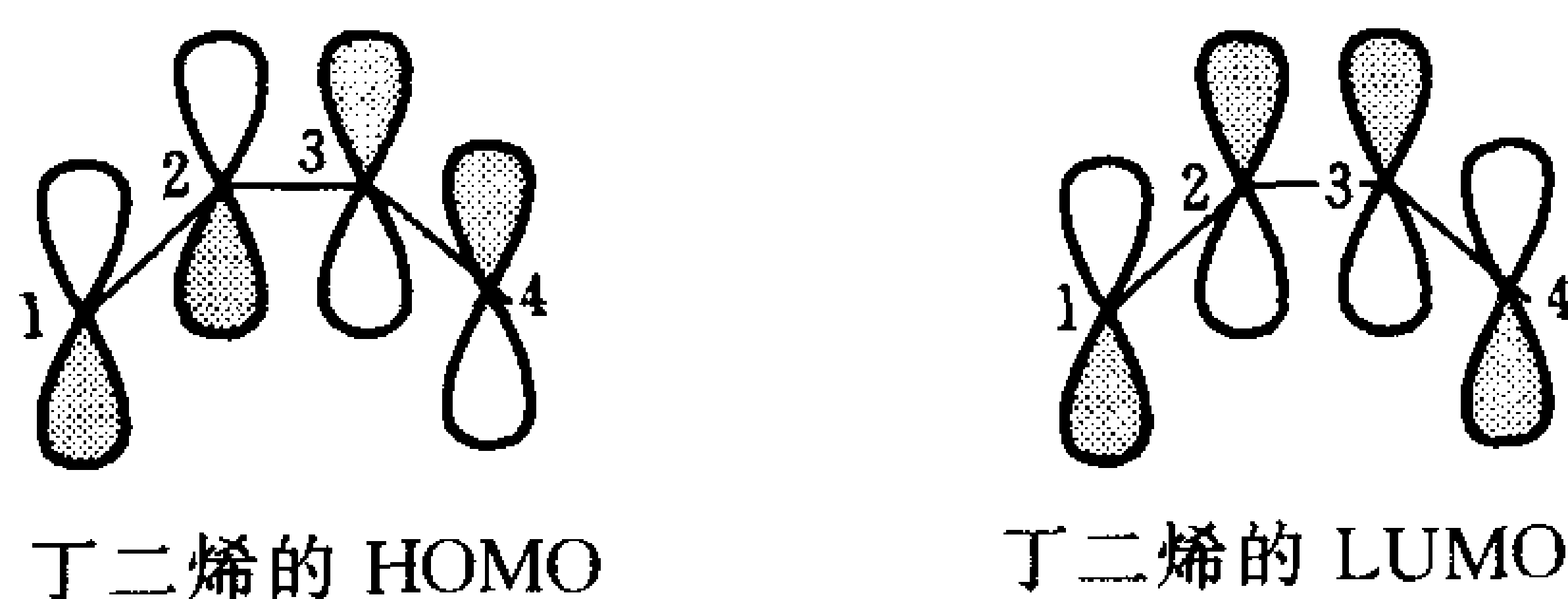


图 13.8

由图可见，丁二烯的 HOMO 中 1, 2 原子之间及 3, 4 原子之间是成键结合（原子轨道同位相重叠），而 2, 3 原子之间是反键结合（反位相重叠）；LUMO 中 1, 2 原子之间及 3, 4 原子之间是反键结合，而 2, 3 原子之间是成键结合。因此，从丁二烯的 HOMO 上抽走电子或 LUMO 接受电子，都会减弱 1, 2 原子之间及 3, 4 原子之间的 C—C 键，而加强 2, 3 之间的



键。当丁二烯和乙烯进行加成反应时，丁二烯的HOMO和乙烯的LUMO相互作用（见下图A），而丁二烯的LUMO和乙烯的HOMO相互作用（见下图B）。

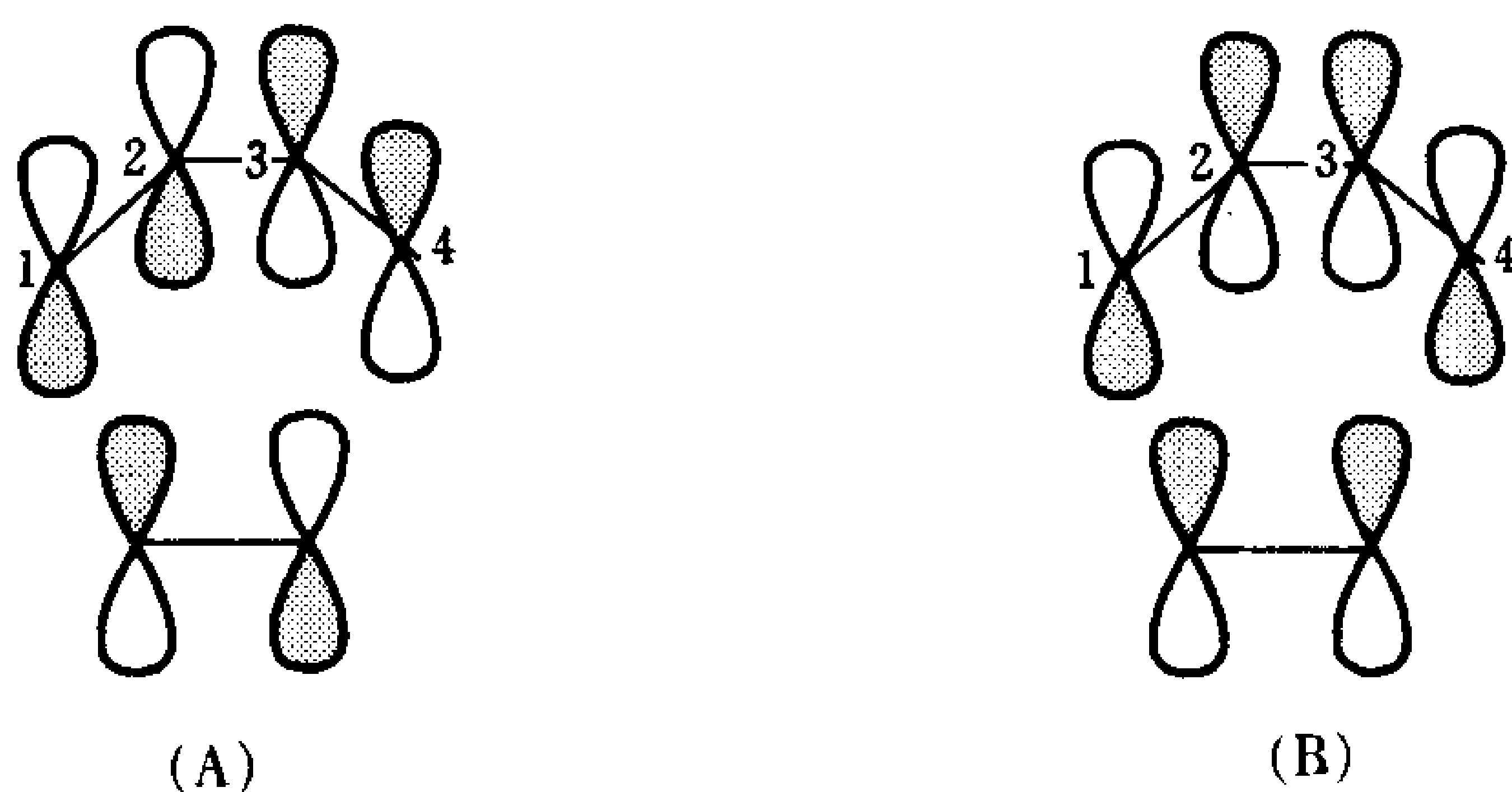


图 13.9

从图中可以看到，这两种情形（A和B），在两个作用位置，都是同位相重叠，它们之间不存在结面（波函数为零的突变点），电子很容易在这两个位点上发生转移，作用的结果正如前面所说，减弱了1, 2原子之间以及3, 4原子之间的C—C键，而加强了2, 3之间的结合，同时生成了两个新的 σ 键，将丁二烯和乙烯连接在一起。

两个乙烯之间的环加成反应情况就不一样，在基态情况下，HOMO和LUMO在两个作用位点处的位相不能同时相符，电子不能平稳地转移，因而在基态下不能反应（见下图）。

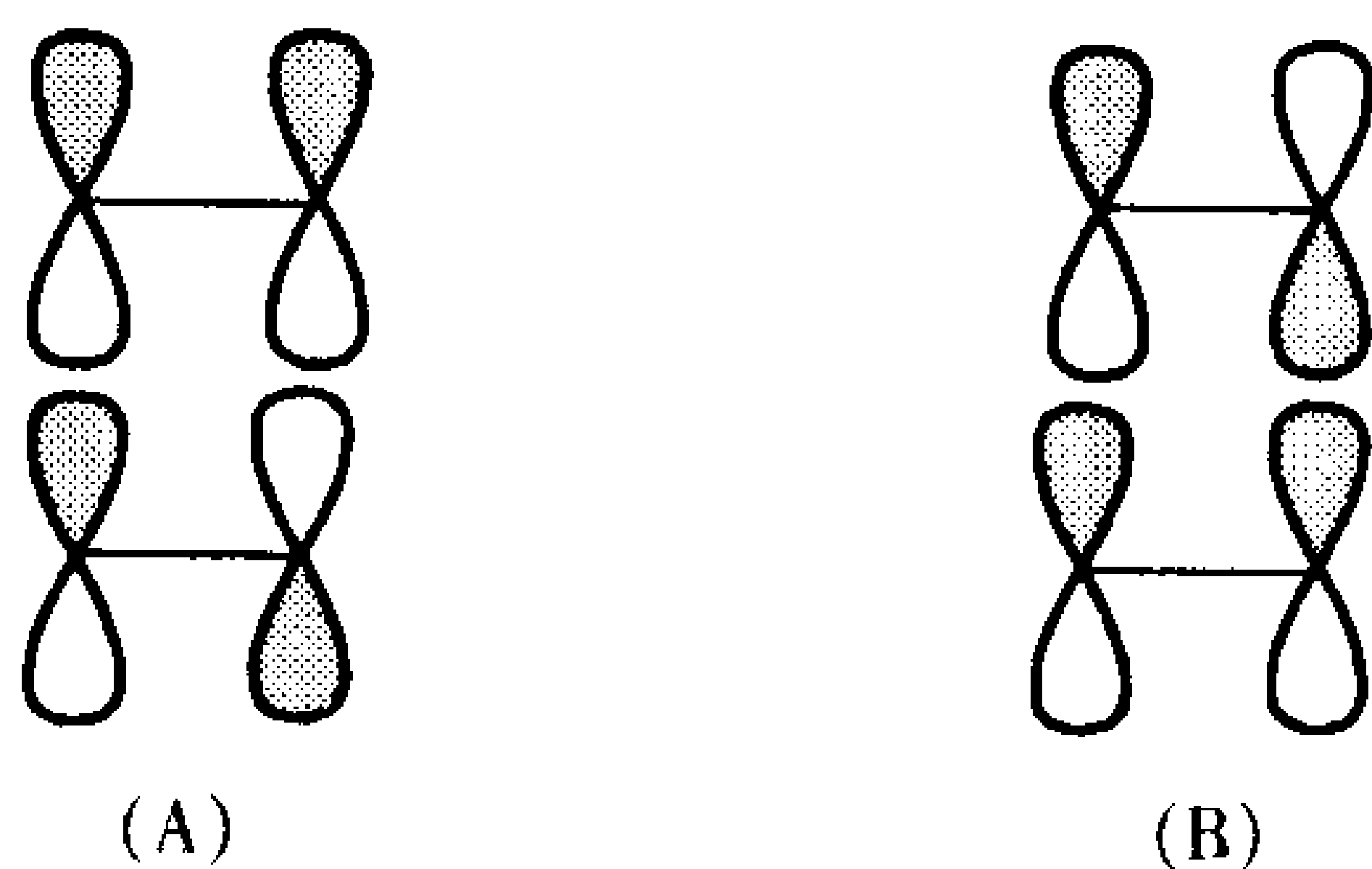
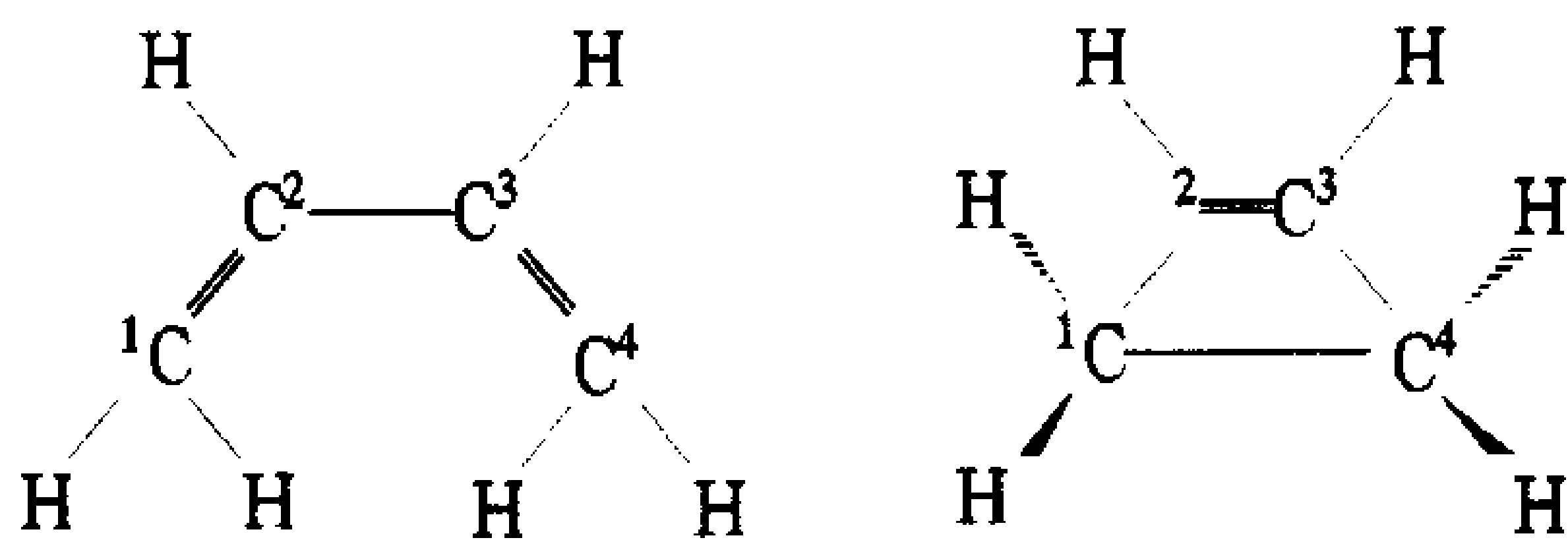


图 13.10

13.4 前线轨道和共轭烯烃的环化反应

顺-1,3-丁二烯的结构式见下图。1, 2, 3, 4 四个碳原子都是 sp^2 杂化, 呈三角平面结构。请注意两端的四个氢原子, 它们和四个碳原子在同一平面, 闭



环后, 1, 4 两个碳原子的双键打开, 彼此相连。两端的四个氢原子, 其中两个氢原子在平面上面, 两个在平面下面, 这类反应称为电关环反应, 该反应有很高的立体效应。现在我们把两端的两个氢原子用氘取



代其中一个，它的立体效应就看得很明显了。整个关

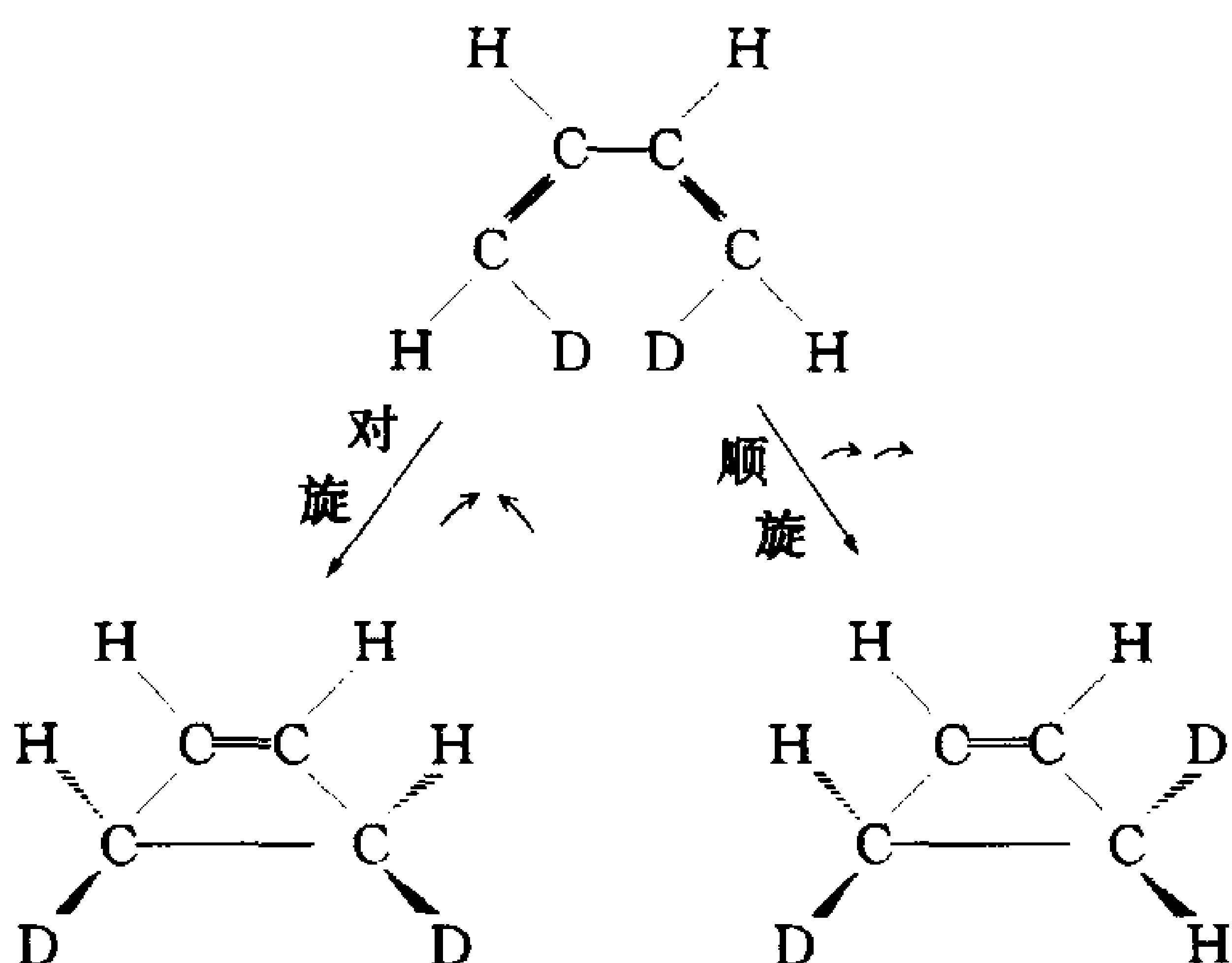


图 13.11

环过程是打开 C_1-C_2 ， C_3-C_4 两个 π 键，产生 C_2-C_3 π 键和 C_1-C_4 σ 键。在形成 σ 键的过程中，两端的两个次甲基同时发生旋转，有两种旋转方式，一种是顺着同一方向旋转，称为顺旋；另一种是相对方向旋转，称为对旋。两种旋转产生两种不同的立体结构：顺旋的结果是两个氘原子在平面上上下两边；对旋的结果是两个氘原子在平面的同一边。大量实验事实说明，这类共轭烯烃的闭环反应的立体选择性几乎是100%，这说明它是同时进行的，也称为协同反应。若是分步进行的，第一个次甲基转90度后，第二个次甲基就有两种可能旋转，产物应该各有50%。实



进一步说明,结构和反应的条件有关,对于顺-1,3-丁二烯的闭环反应,热诱发产生顺旋的结构(右边的结构),而光诱发产生对旋的结构(左边的结构)。

伍特瓦德和霍夫曼用前线轨道的对称性对这类反应的立体选择性作了如下的解释。

热反应 从上一节讨论中,我们知道共轭丁二烯的 HOMO 具有以下形式:

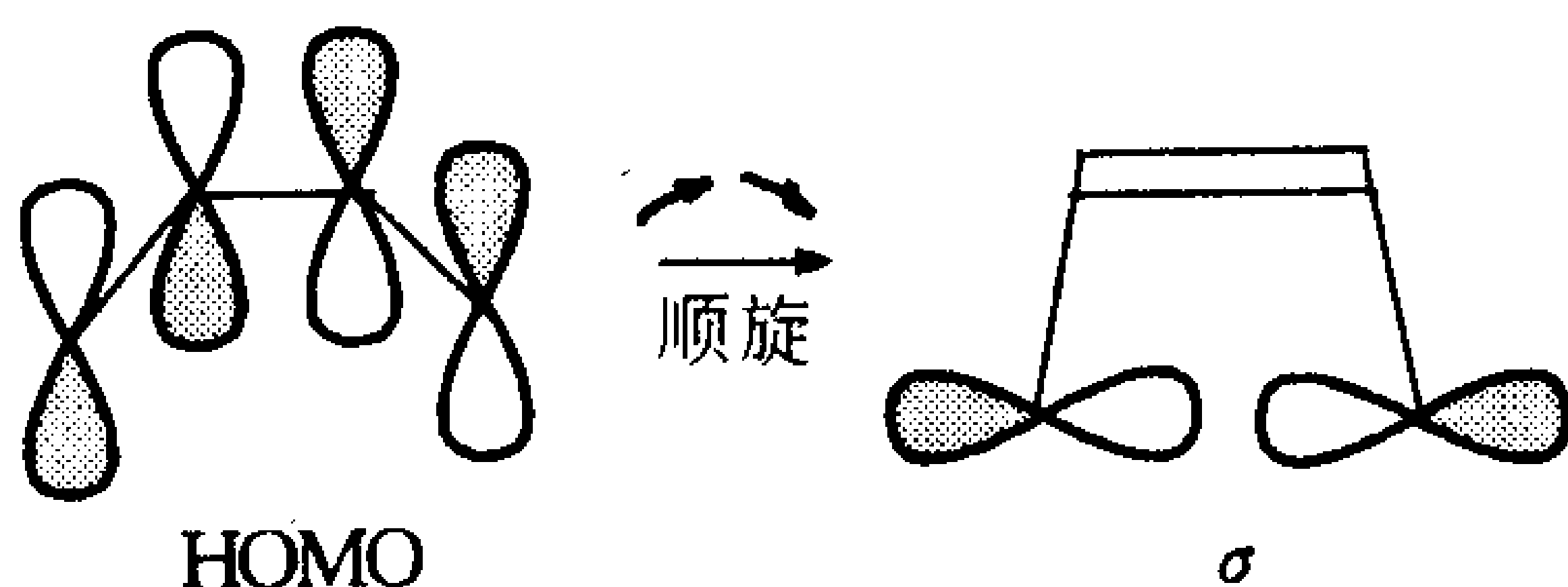


图 13.12

当两端的两个 $p\pi$ 原子轨道按照顺旋方式对接,两个原子轨道是同位相的重叠,形成的 σ 轨道是成键轨道,反应物和生成物都处于电子基态,所以加热就足以引起反应。若按对旋方式对接,是反位相重叠,形成的是不稳定的 σ^* 反键轨道,所以,按这种方式得到的产物是不稳定的。

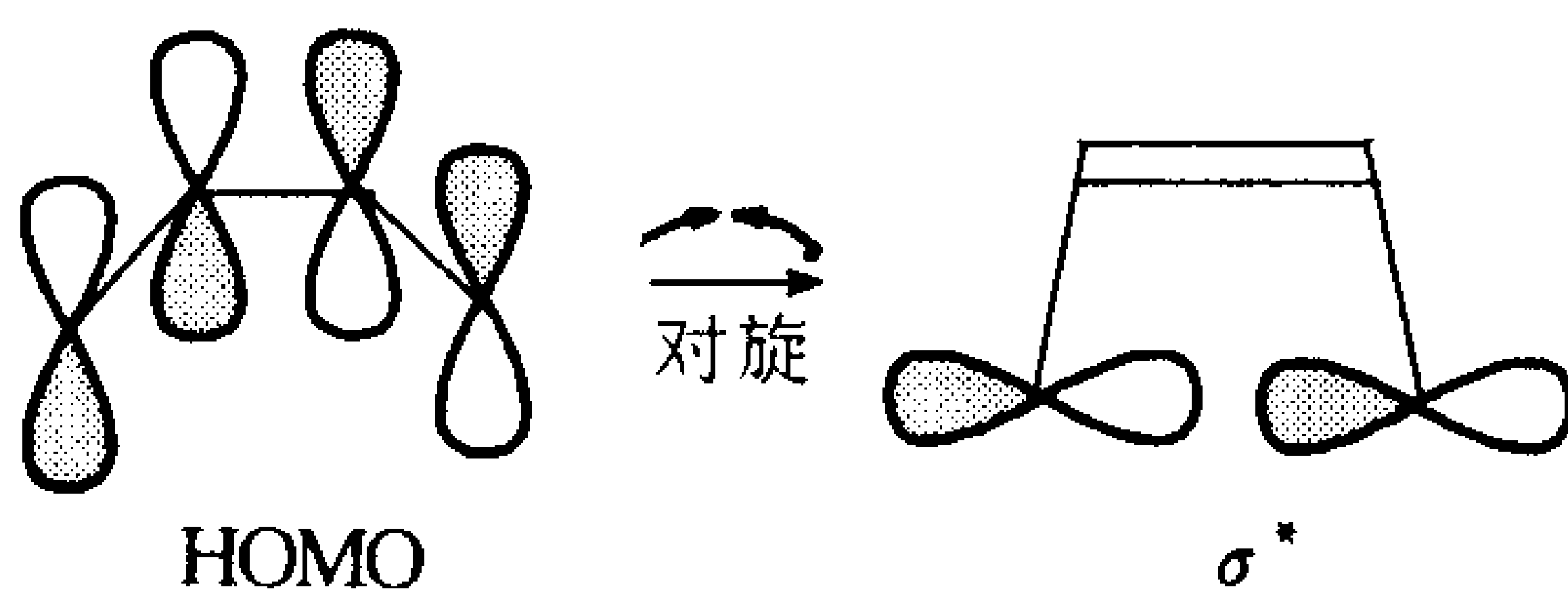


图 13.13

光反应 我们再来看，用光进行照射会产生什么样的结果？光照射后，首先电子激发到 LUMO 上，丁二烯的 LUMO 轨道有下列形式，它正好和 HOMO 相反，末端两个 C 原子的 $p\pi$ 原子轨道的位相是相同的，按照对旋的方式对接，两个原子轨道以同位相重叠，组成成键的 σ 型分子轨道，产物是对旋的结构：

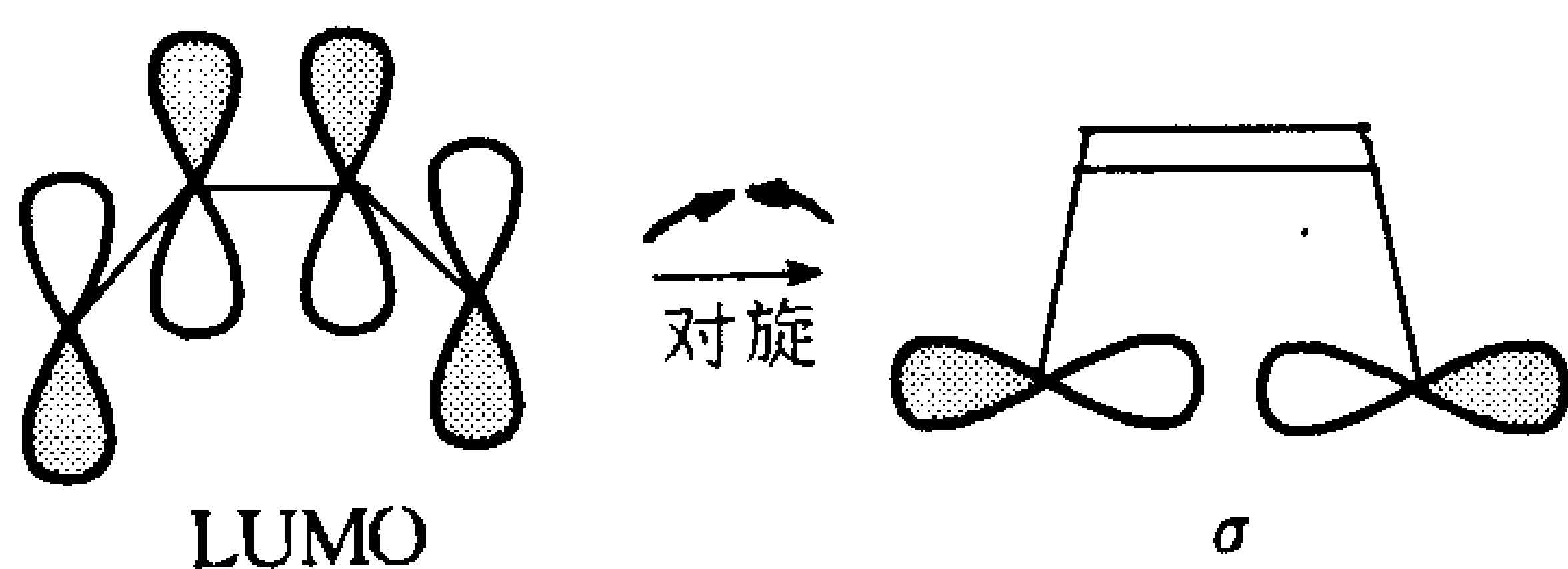


图 13.14

若按顺旋方式对接，则形成不稳定的 σ^* 反键轨道：

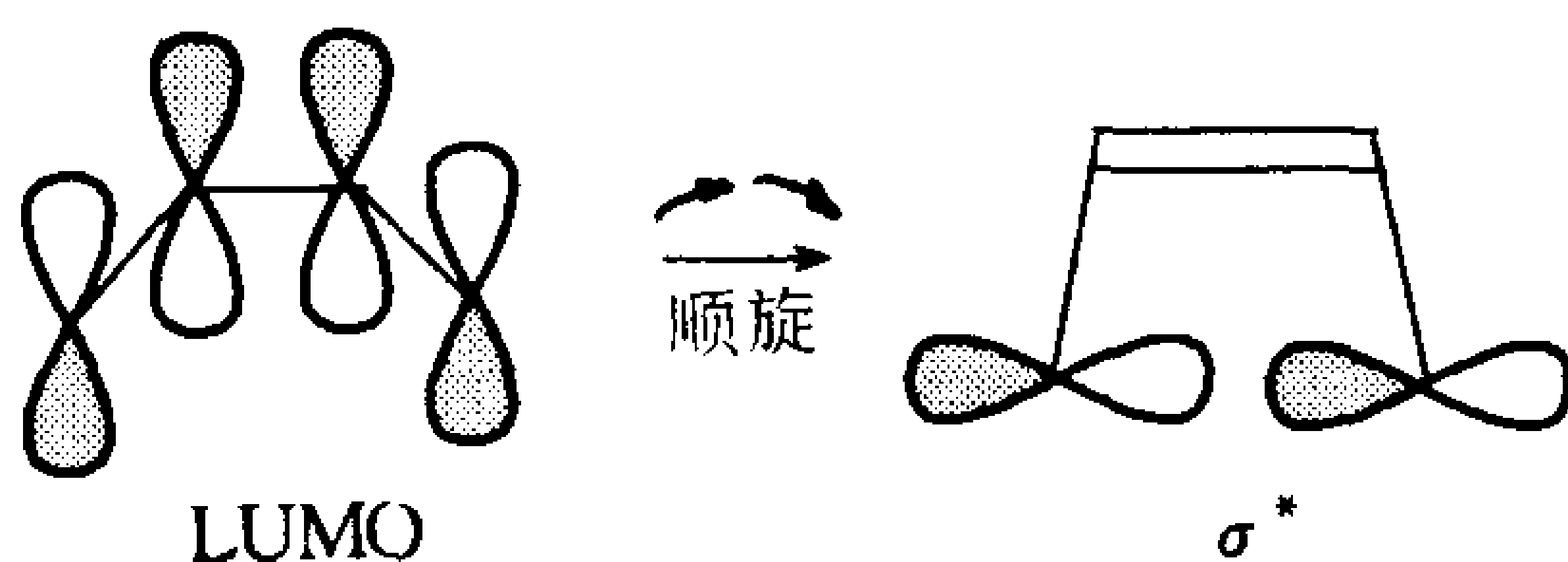


图 13.15

结论 综合上面两点，结论为对于 4 个碳原子的顺-1, 3-丁二烯来说，加热能够诱发产生顺旋结构，光诱发产生对旋结构。根据 HOMO 和 LUMO 的分子轨道图形，上述规则还可以进一步引申到其他共轭烯烃中去。对于 6 个碳原子的共轭烯烃己三烯，它的 HOMO 和 LUMO 具有以下形式：

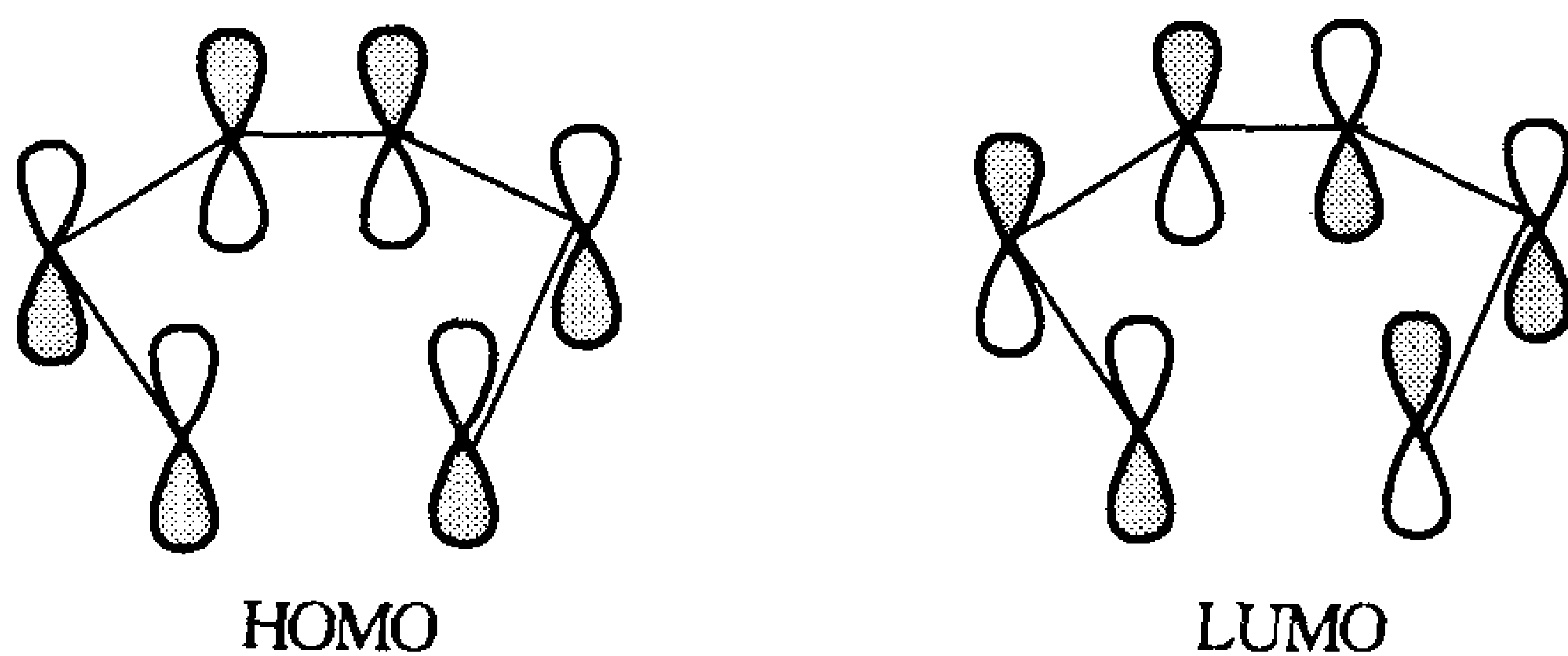


图 13.16

我们注意到，6 个碳原子的共轭烯烃的 HOMO 和 LUMO 末端碳原子上的 $p\pi$ 原子轨道的位相正好和 4 个碳原子的共轭烯烃的情况相反，己三烯 HOMO 两端的 $p\pi$ 轨道是同位相的，LUMO 两端碳原子上的 $p\pi$



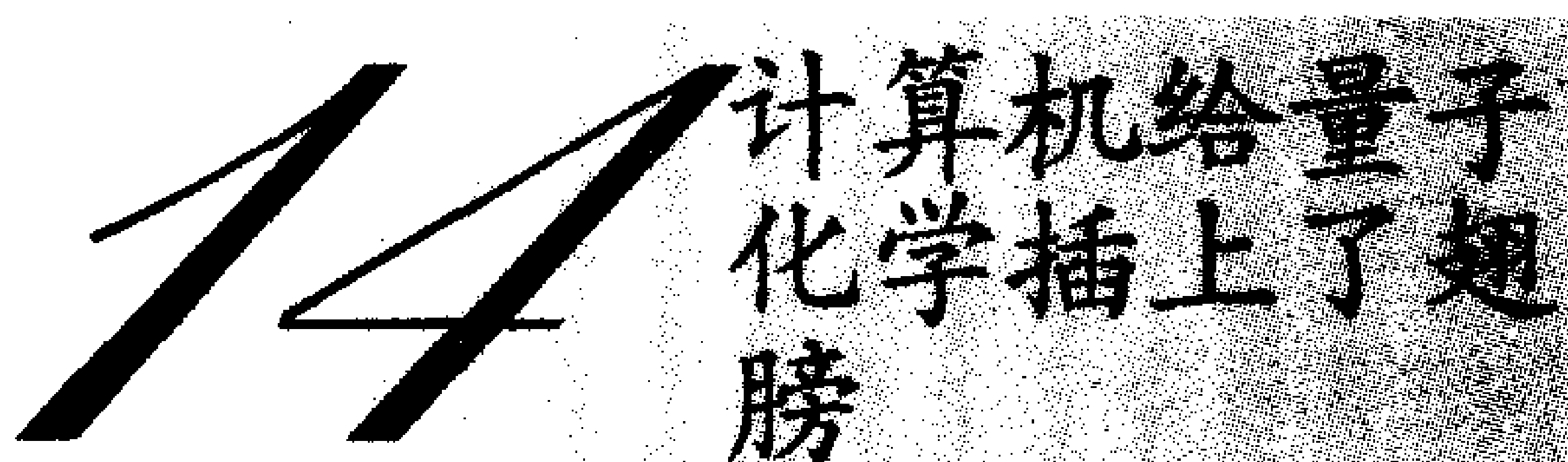
原子轨道是反位相的。可以预期：对于共轭己三烯，热反应是对旋结构，而光诱发反应是顺旋结构。

由此可得到一般的规则，称为伍特瓦德-霍夫曼规则：热诱发的电关环反应，对于具有 $4n + 2$ 个 π 电子的共轭体系是对旋结构，而对于具有 $4n$ 个 π 电子的共轭体系是顺旋结构（ n 是正整数）。

在维他命 B_{12} 的生物化学合成过程中，由 16 个电子作闭环反应时，也符合伍特瓦德-霍夫曼规则，有位科学家戏称“细菌也懂得伍特瓦德-霍夫曼规则”。

伍特瓦德和霍夫曼用前线轨道理论解释了共轭烯烃在闭环反应中的立体选择性。后来他们进一步研究立体选择性和轨道对称性之间的关系，在 1969 年出版了名为《轨道对称守恒》一书，详细总结了他们在这一领域内的研究成果。

美国化学家伍特瓦德、霍夫曼以及日本化学家福井谦一共同的特点是用分子轨道图形象地解释了复杂的化学过程，前者着重于研究轨道的对称性和反应物与生成物轨道之间的关联，后者着重于前线轨道。由于在这一领域内取得的杰出成就，他们共同获得 1981 年的诺贝尔化学奖。



量子化学对化学的影响主要有两方面，一是概念上的，譬如轨道的概念，成键、反键的概念，电子密度的概念，能级的概念等等，这些概念已经成为认识分子的电子结构、几何结构、化学反应等基础理论的重要部分。第二方面的影响是计算方面的，通过计算了解和预测分子的各项性质以及化学反应机理等。当然这两方面不是彼此孤立无关的，很多概念和规律是通过大量计算结果总结提炼出来的。

早在 20 世纪 20 年代量子力学建立不久，海特勒、伦敦等人计算氢分子所取得的成功，使更多的物理学家转向这一领域，希望用它来解释更为复杂的化学现象。但此后一段时间，进展是缓慢的。原因是用薛定谔方程求解多原子分子时所遇



到的数学上、计算上的实际困难，即使对一个电子数目不很多的几个原子组成的小分子，计算也很复杂，甚至复杂到无法进行下去，不得不采用很多近似方法。在相当一段时间内，化学家对量子化学计算并不重视，因为它离实际的距离太远了。

直到 60 年代，开始进入电子计算机时代，用手摇计算机花几个月时间才能完成的计算，用电子计算机只要几秒钟就够了。量子化学计算又重新引起了重视。特别是近 20 年来，计算机的惊人发展，给量子化学计算带来了前所未有的希望。

90 年代末，用一台不太高档的家用微机（如 Pentium II），安装必要的计算软件，在几秒钟内，水分子的计算结果就能在计算机的屏幕上显示出来。它会正确地告诉你，O—H 的键长是 0.0947 纳米，H—O—H 的键角是 105.5° ，与实验值基本一致（实验值键长是 0.0957 纳米，键角是 104.5° ）。不仅如此，如果在计算机内装有图形软件，还可以把计算结果、能级、分子轨道、电荷密度分布、静电势分布等等用图形表示出来。而所有这些工作在几小时内就能完成。

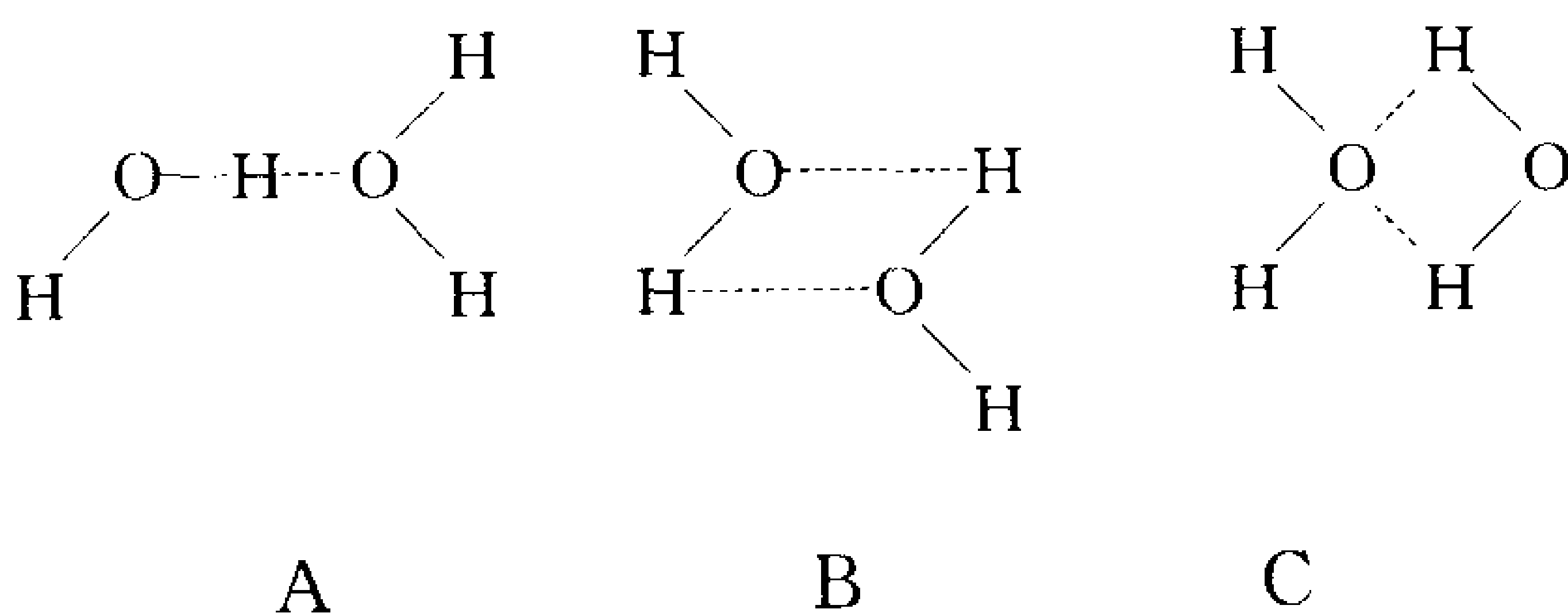
计算机除了操作使用简单方便以外，它的发展也推动了量子化学计算方法上的发展。目前对确定分子



的稳定构型、几何结构参数、化学反应热、活化能、电离能、键解离能等等都可以作出相当可信的计算。这样，实验化学家们也可以通过计算对实验结果作出理性的解释以及预测可能产生的结果。量子化学计算已经不单纯是从事理论研究的人所做的事情。

14.1 预测分子的几何形状

水分子和水分子可以通过氢键聚合，水分子的形状我们知道，但水的二聚体是什么形状呢？据分析，可能有以下三种方式：



最早实验的结果认为是环状的结构（图 B），但理论计算的结果表明线形（图 A）的能量最低。后来，科学家用微波进行了精确的实验，结果证实线形的结构是正确的。这三种构型从能量的角度看，稳定性的次序是 $A > C > B$ 。



另一个有趣的例子是 C_{60} 。 C_{60} 是近年来发现并引起轰动的新型分子，它被认为是碳的除石墨、金刚石以外的第三种单质形态。它的发现和产生有一个颇有趣味的故事。

1985 年克罗托、柯尔、斯莫利等人在研究碳原子簇时，将石墨棒用激光照射，然后用飞行时间质谱测量，发现在质谱图中，质量数为 720 原子质量单位

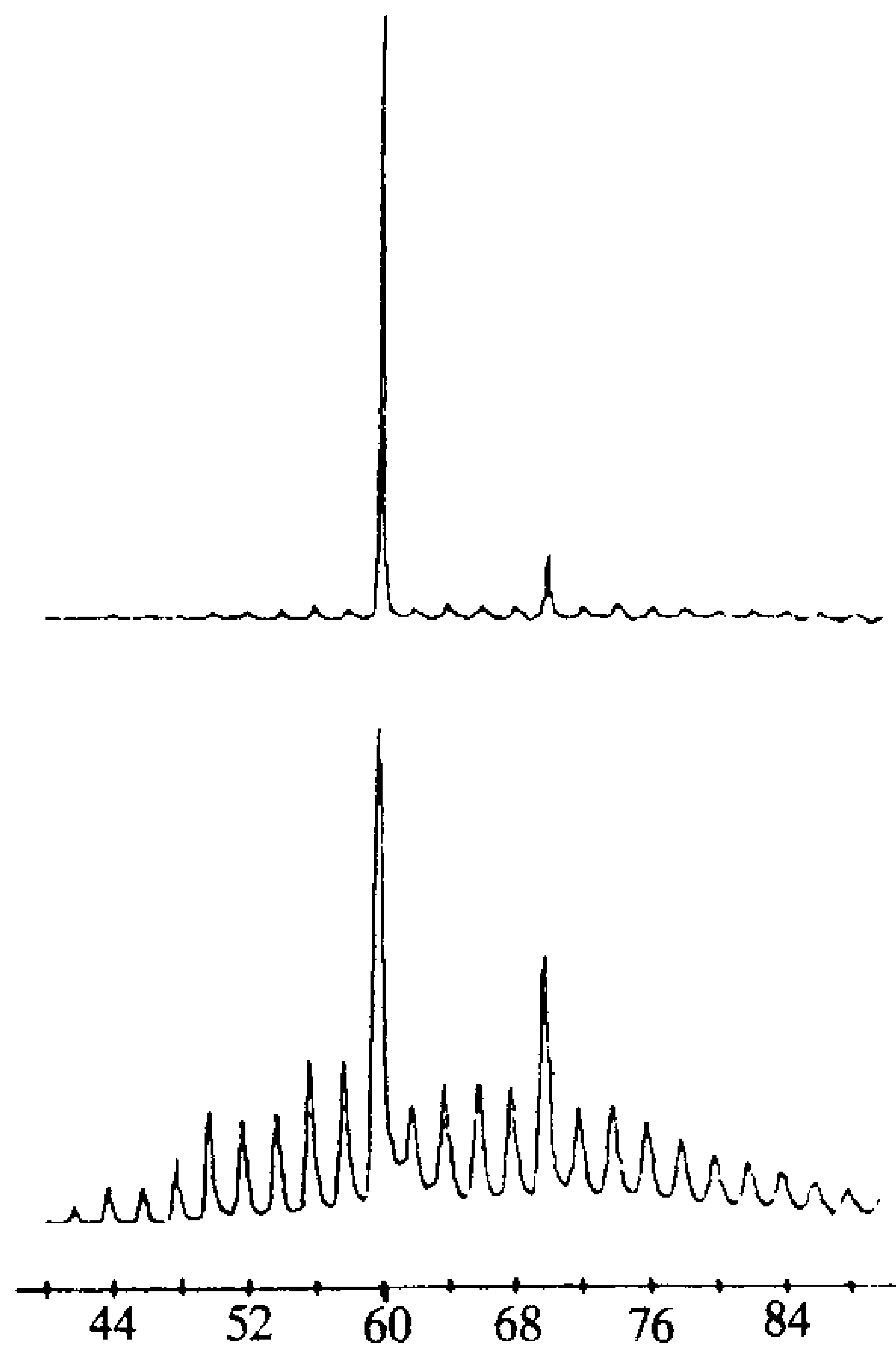
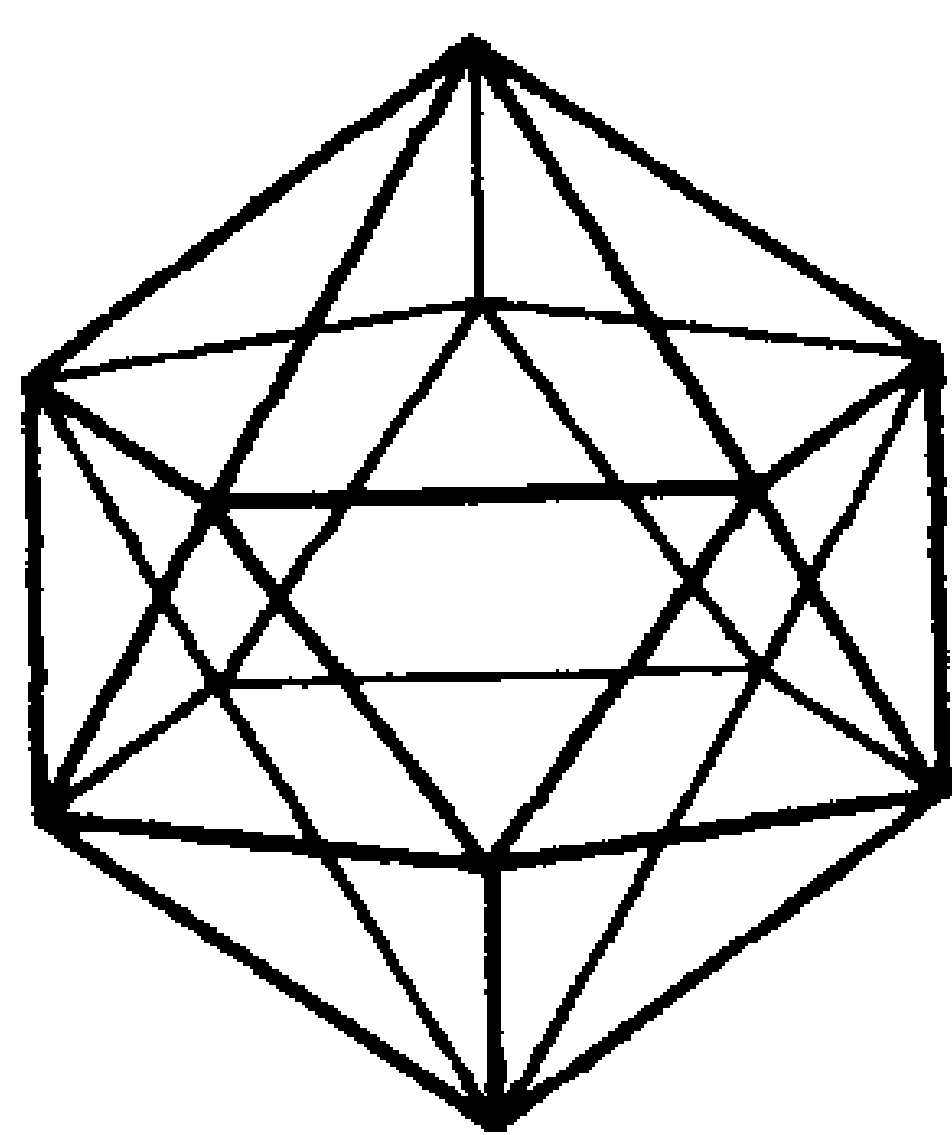


图 14.1 碳原子簇的质谱图

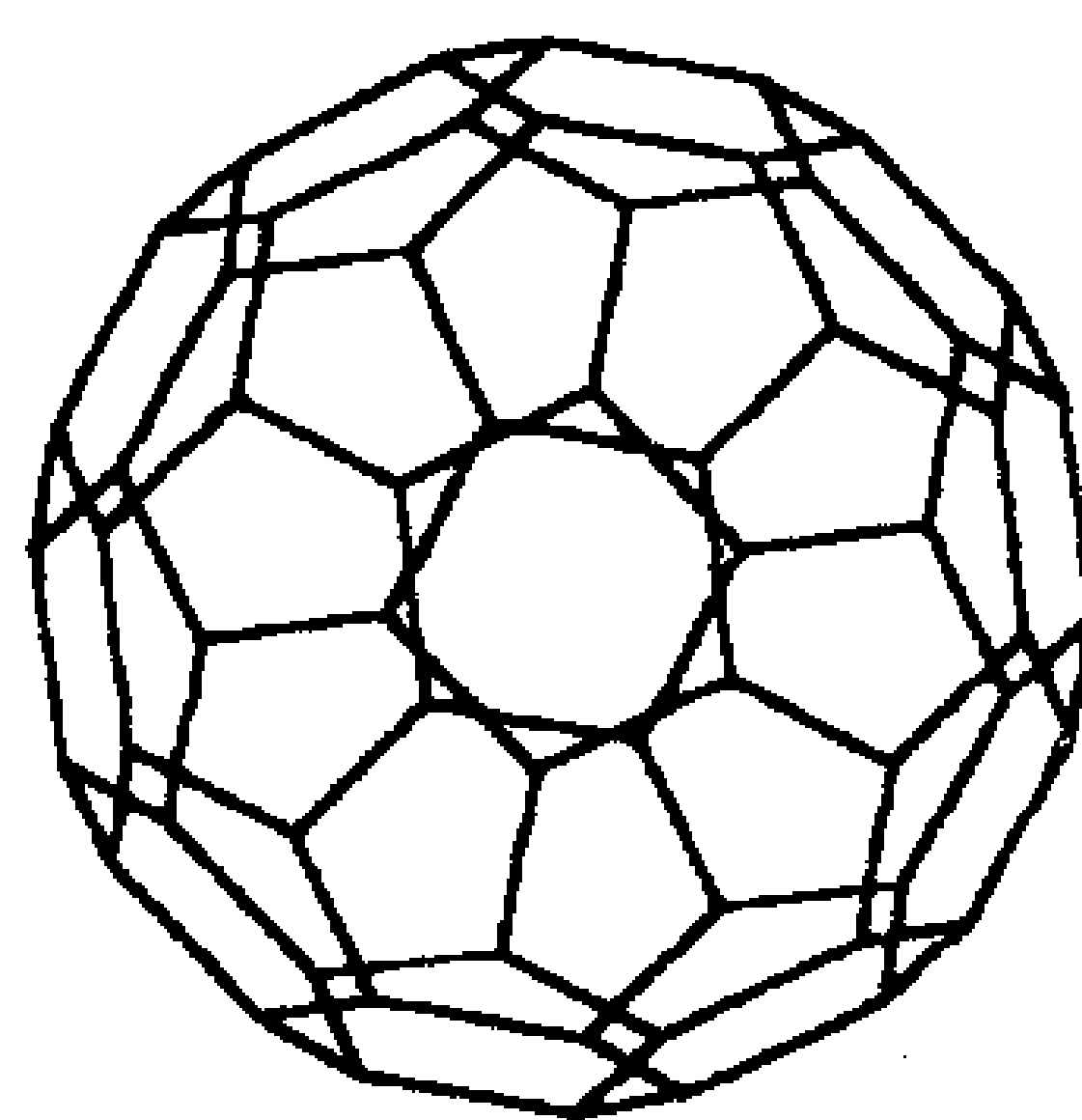


的信号比其他质量数的信号强几十倍。改变实验条件(比较图 14.1 的两个图),其他质量数的信号减弱,而 720 原子质量单位的信号始终很强。720 个原子质量单位正好是 60 个碳原子,但这种分子是什么样的结构并不清楚,当时只是在质谱峰中看到,并没有得到宏观量的可测量的样品。

60 是一个很特殊的数目,它能被 2、3、4、5、6、10、12、15、20、30 整除,可以预计 C_{60} 一定是一个对称性很高的稳定分子。正多面体是对称性很高的几何体,而正多面体中对称性最高的是二十面体,它由 20 个正三角形组成(图 14.2 左),把二十面体的 12 个顶角削去,形成由 12 个正五边形和 20 个正六边形组成的平截二十面体,这就是我们常见的足球



二十面体



平截二十面体

图 14.2



形状（图 14.2 右）。球面上 60 个顶点，就是 60 个碳原子的位置，每个点的几何环境都是一样的，即每个碳原子所在点都是两个正六边形平面和一个五边形平面的交点。这表示 60 个碳原子都是等价的。1985 年 11 月克罗托等在《自然》杂志上发表的文章中已经附有一个足球的图形，预测了 C_{60} 分子的几何结构。

这样一个不平常的现象，立即引起了理论化学家们的广泛兴趣，在不到两年的时间内，就有几十篇有关的量子化学计算文章发表，对 C_{60} 的几何结构、电子结构、振动光谱等等广泛地作了计算。

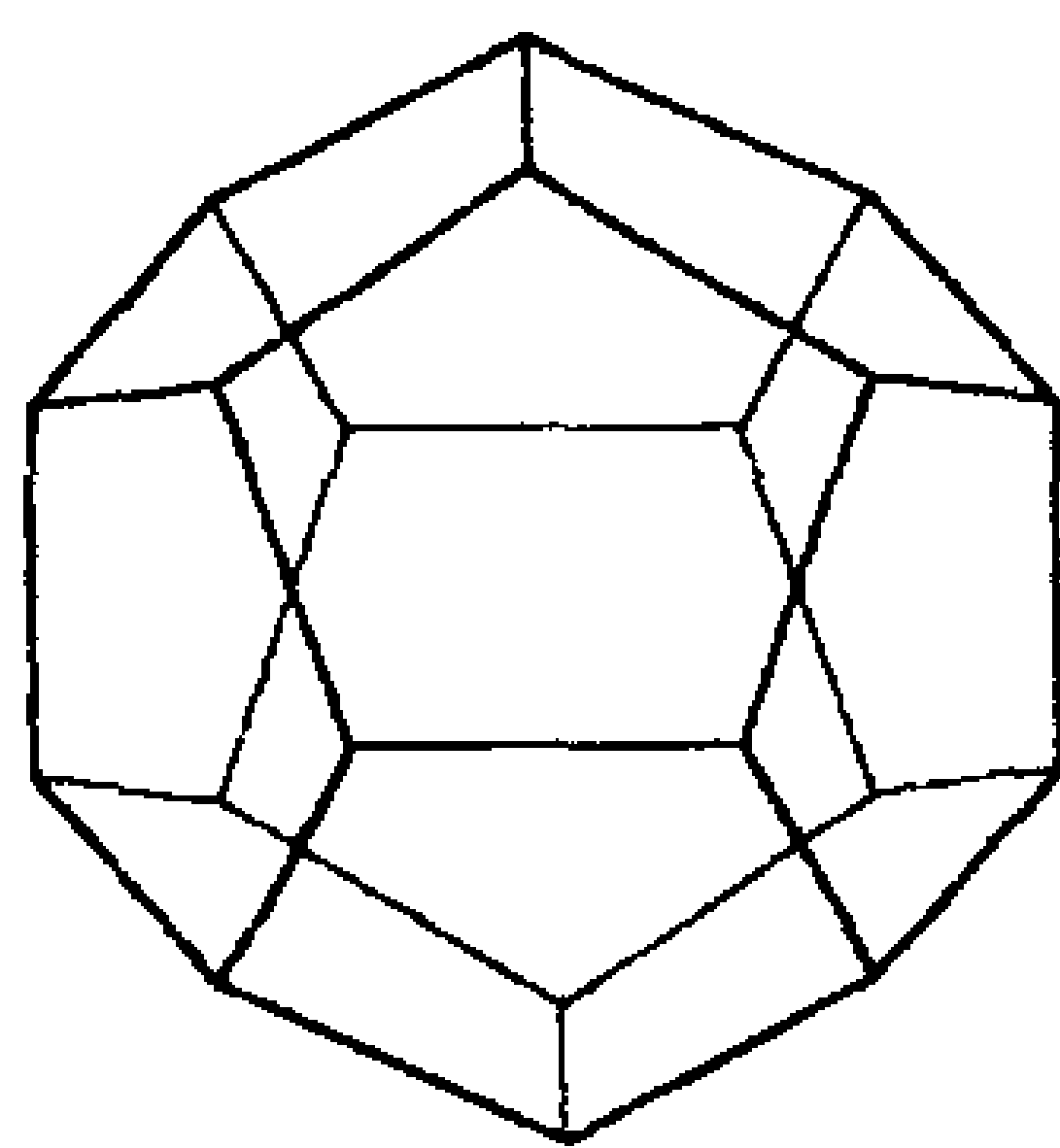
计算表明，60 个碳原子按照平截二十面体的方式结合是最稳定的（较之其他各种连接方式，譬如平面形、其他形式的多面体等），平均每个碳原子的结合能最低。碳原子之间的键长有两类，六边形与六边形连接处的键长是 0.137 纳米，而六边形和五边形之间的键长是 0.146 纳米，几乎所有的计算结论都是一致的。虽然当时 C_{60} 的实验结构尚未测定，但 C_{60} 是足球形的几何结构似乎已经肯定，没有人提出不同意见。直到 1990 年，霍夫曼、克莱斯默等人用石墨做电极，用电弧放电的方法，从蒸发的碳灰中提取到宏观量的 C_{60} 。经过 X 光衍射、红外光谱等实验测定，证明几年前的理论计算是完全正确的。键长的实验测



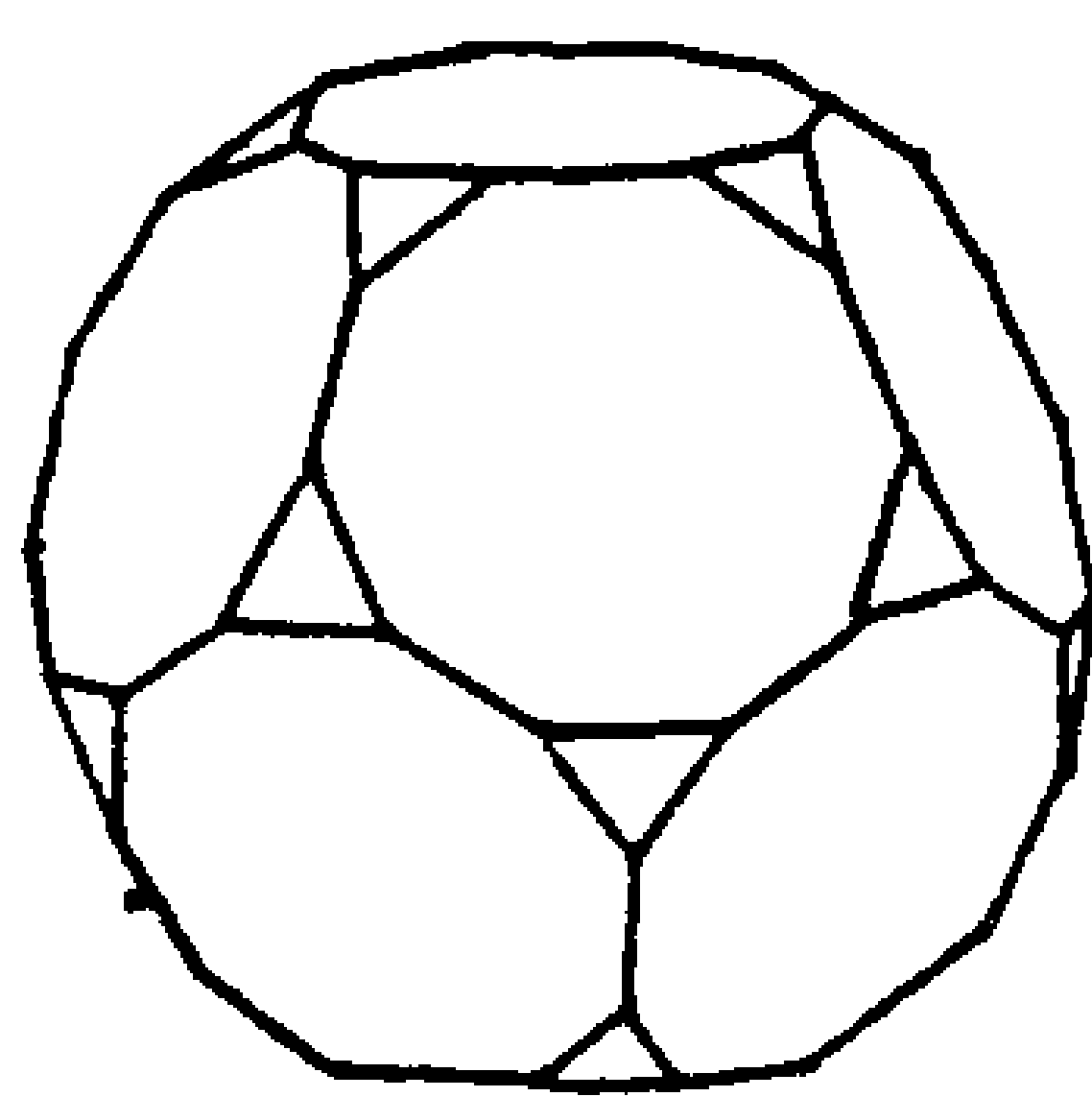
定值是 0.139 纳米（六边形/六边形）和 0.145 纳米（六边形/五边形）。

克罗托等人由于发现 C_{60} 的杰出成就而获 1996 年诺贝尔化学奖。

这里还需提及的是，在探讨和计算各种可能结构的能量和稳定性时，曾有人对下列结构也作过计算。它是另一种 60 个顶点的多面体，这种多面体称做平截十二面体。左下图是正十二面体，它由 12 个正五边形组成。把 12 个顶角截去，截去的部分成为正三角形，原来的五边形成为正十边形。由 20 个三角形和 12 个十边形组成的 60 个顶点的多面体，每个顶点的环境也一样，这是另外一种形状的足球。从化学知识的直观来判断，这种由三元环和十元环组成的结构



正十二面体



平截十二面体

图 14.3



不如由五元环和六元环组成的结构稳定，三元环的C—C—C间的夹角只有 60° ，具有太大的张力。计算结果也如此，后来的实验也证明不存在这种结构。

目前用精确的量子化学计算方法预测分子的稳定构型、几何参数等已经相当可靠，为大家所接受。

对于宇宙中存在的星际分子，一些寿命很短的激发态分子，人们可以从光谱中知道它的存在，但无法得到它。可以结合光谱的数据，通过计算预测可能存在的形式。

14.2 决定分子命运的势能曲线和势能曲面

无论是一个分子内部或原子之间的相对运动，还是两个分子之间发生反应，都是在一定的势能曲线或势能面上进行的。掌握了分子的势能面，就能了解该分子的行为，现在的以及将要发生的行为。在高速计算机产生以前，只能计算一些简单的势能曲线，现在，通过势能面的计算，研究化学反应的机理，是当前量子化学计算中的一项重要内容。

拿最简单的情形来说，对于一个双原子分子，惟一能变化的几何量是原子核之间的距离，对每一个核



间距计算一次能量，得到一条能量 E 随核间距 R 变化的势能曲线。由势能曲线的形状，可以知道平衡核间距是多少；分子在平衡位置附近不停地振动，振动频率是多少；当分子振动的幅度大到一定程度时，分子就会解离，解离能是多少，解离成两个原子还是离子。所有这些信息，通过势能曲线都能了解。

又如丁烯-2 $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3$ ，它有顺、反两种构型：

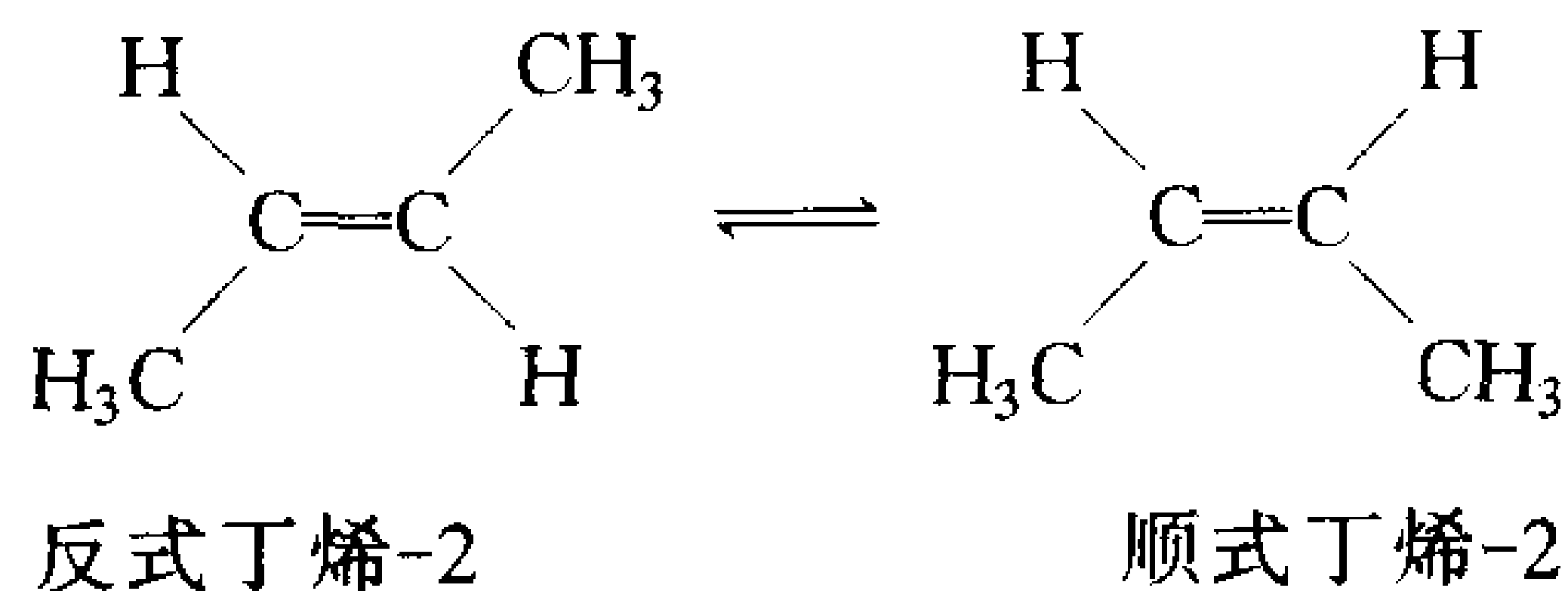


图 14.4

绕着中间的 $\text{C}=\text{C}$ 双键转动 180° ，一种几何构型转变为另一种构型。我们知道绕 $\text{C}=\text{C}$ 双键转动很不容易。计算出转动的势能曲线就能知道需要多少能量。每隔一定的角度，譬如说 30° ，计算一次能量。旋转 360° 得到一条转动势能曲线图（见图 14.5）。从势能曲线上看到有两种能量最低点，对应的有两种稳定结构，一种是反式结构，另一种是顺式结构。相对来说，反式结构的能量更低一些，也更稳定一些。反式结构和顺式结构之间的转变，要越过一

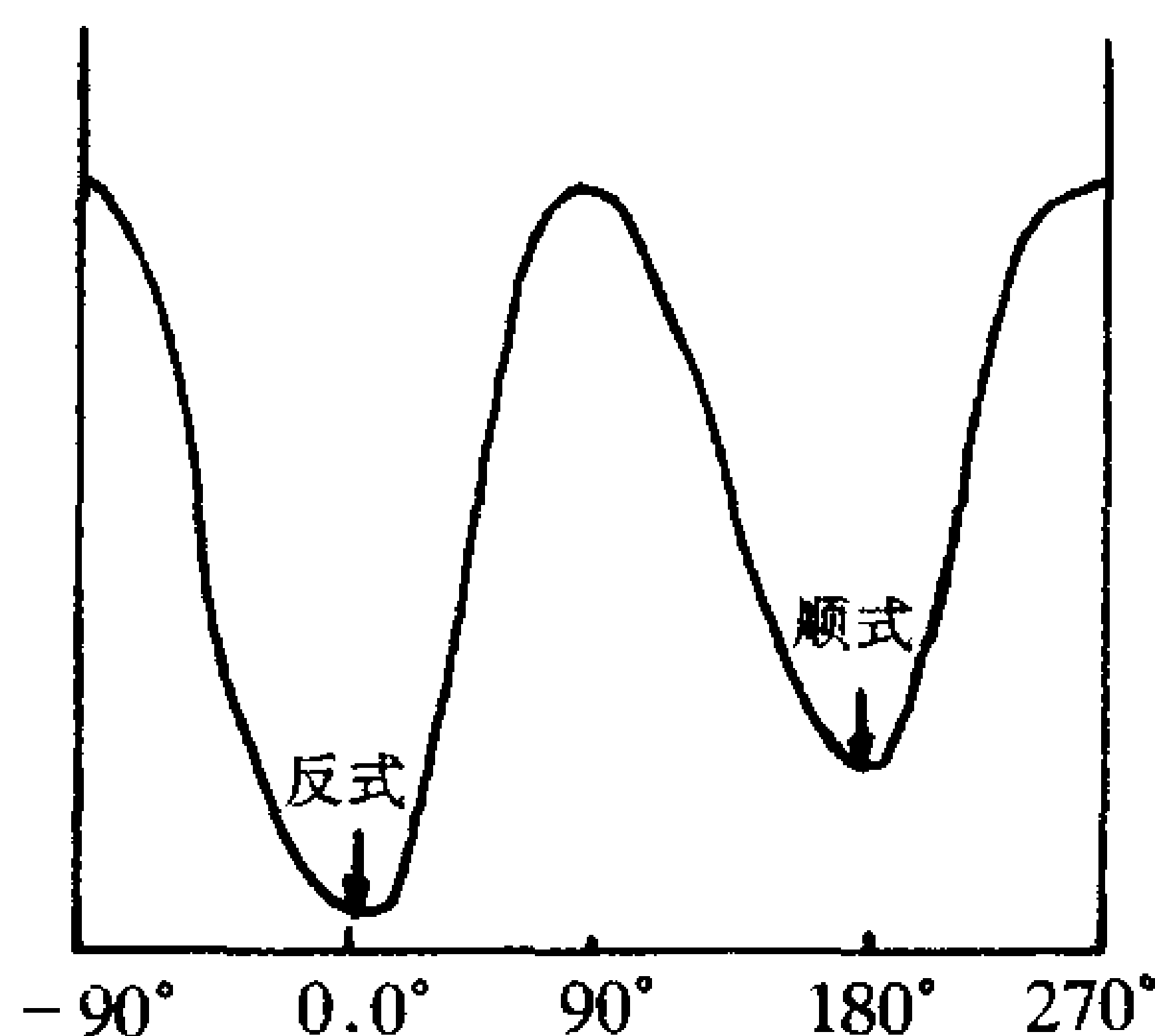


图 14.5 丁二烯的旋转势能图

个很高的势垒。C=C 双键的势垒一般在 250 ~ 290 千焦/摩尔。在通常条件下是不容易越过该势垒的，所以它们是两种稳定的构型。

对于一个多原子分子，若把可变动的几何因素（称做自由度）都考虑进去的话，分子中有 n 个原子就有 $3n - 6$ 个自由度，这样得到的将是一个多维的势能曲面。我们能感触到的空间只是三维的，至于多维空间中的多维面，只能凭我们的理解和想像了。在实际工作中，不需要全部考虑分子的所有几何变量，只要考虑那些和讨论的问题直接有关的重要的变量，如上面的例子中只考虑了旋转角，其他的变量，如键长、键角等都没有考虑。如果把势能曲面比喻为一片

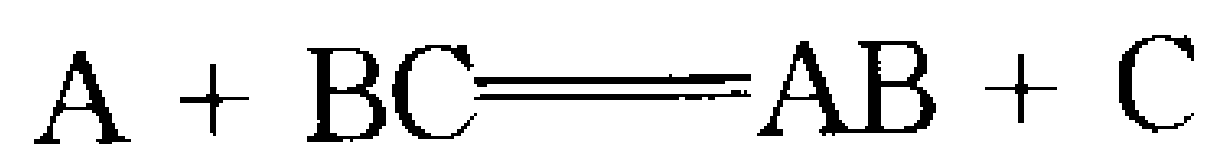


丘陵地的话，一个个高低不同的山岭表示势垒，而各个深浅不一的谷底表示势能面上的稳定点，其中最深（即能量最低）的那个谷底，就是最稳定的那个构型。有的山谷并不深，很容易跳出来，又掉向更深的山谷中去，这种情况相当于分子处于亚稳态。

14.3 从势能面上的一个谷底到另一个谷底

过渡态理论认为，一个化学反应过程中，从生成物到产物之间有一个中间过渡态，称它为活化络合物。从势能面上来分析，反应物是稳定态，处在势能面的某一个谷底，生成物当然也是稳定的状态，处在势能面的另一个谷底。反应过程是从一个谷底到另一个谷底的过程，过程中要翻越一个山岭，山岭的顶就是过渡态。图 14.6 是一个在势能面上进行反应的示意图，平面上的曲线表示能量的等值线。反应途径是在势能面上找出一条捷径，它不是爬最高的山峰，而是翻越最低的山岭。

例如三原子反应：



整个反应过程是

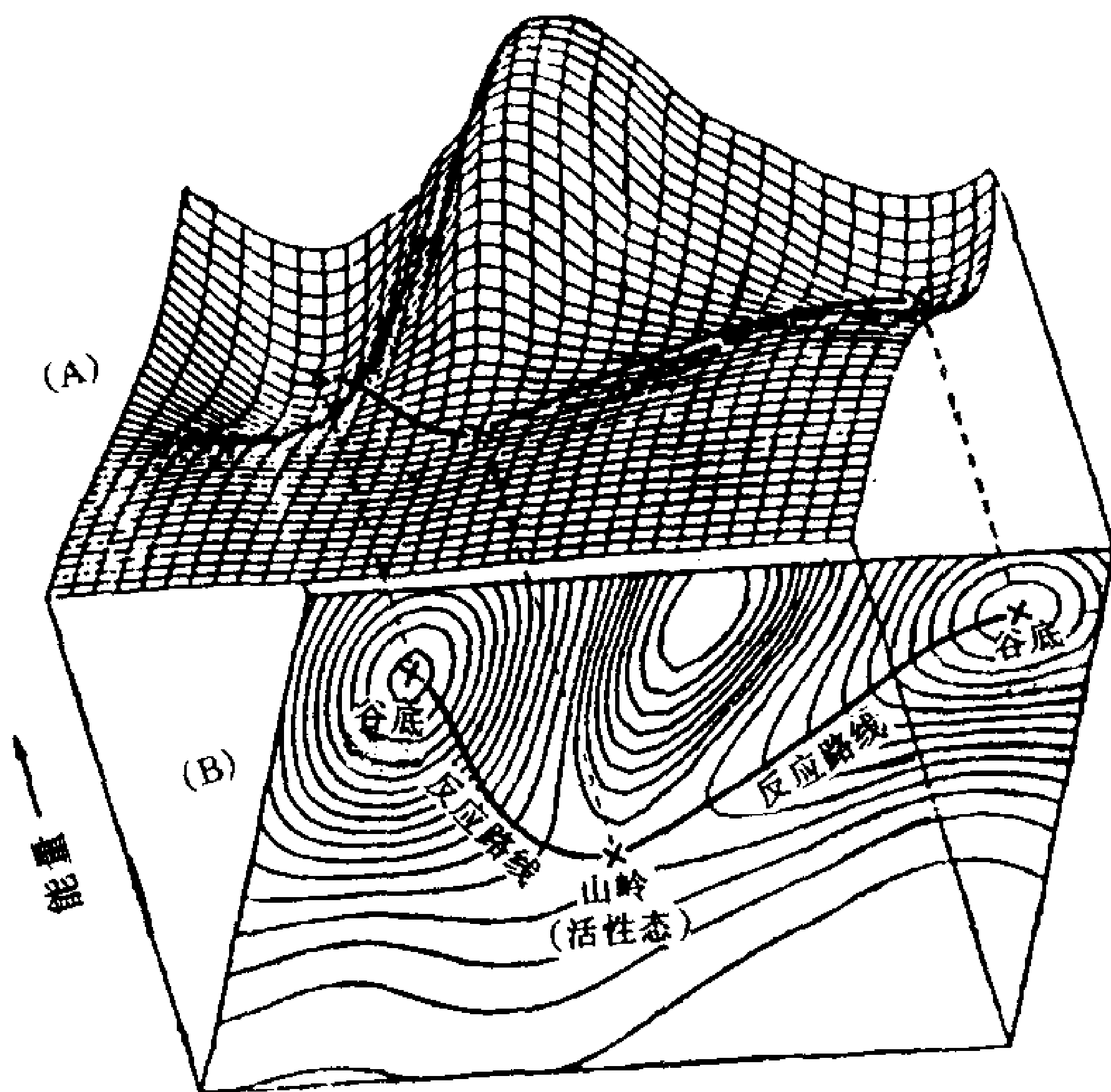


图 14.6 势能面图

反应物是 $A + BC$ ，在碰撞前，它们彼此处于没有作用的孤立状态， A 和 BC 都处在稳定的基态，当碰撞在一起， BC 分子受到 A 的作用， A 和 B 逐步靠近， $B-C$ 的键长开始拉长，这时候整个体系的能量上升，到达能量的最高点（过渡态），这个过程是能量升高的过程。由过渡态， C 逐步脱离 B ，而形成新的 AB 分子。这个过程是能量降低的过程。我们要问 A 和 B



接近到什么程度，BC 松弛到什么程度，能量升高到什么程度，才生成产物 $AB + C$ 。我们只要计算出该体系的势能面，上述问题就一目了然。

下面是一个三原子分子的势能示意图：

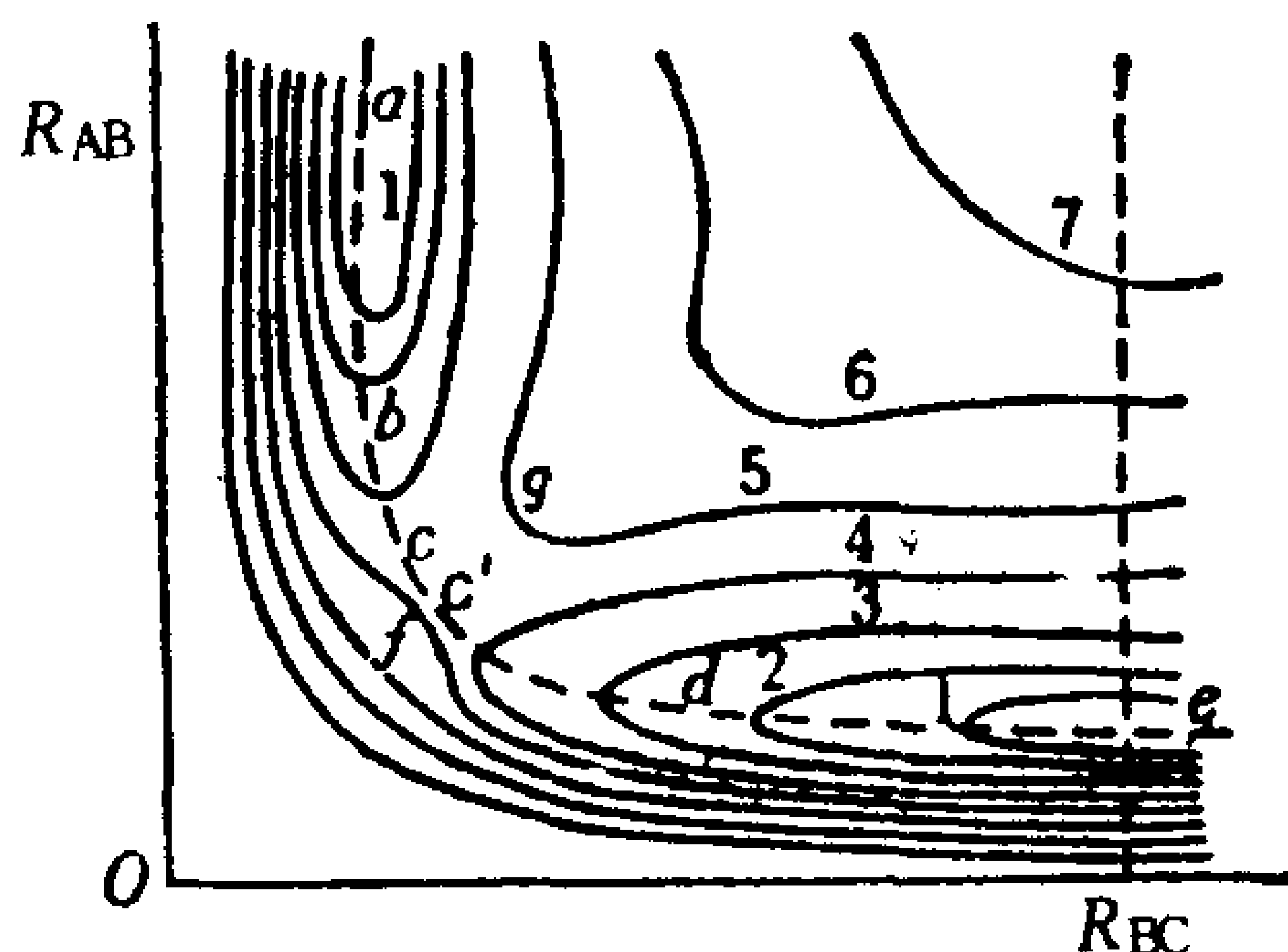


图 14.7 三原子反应的势能面

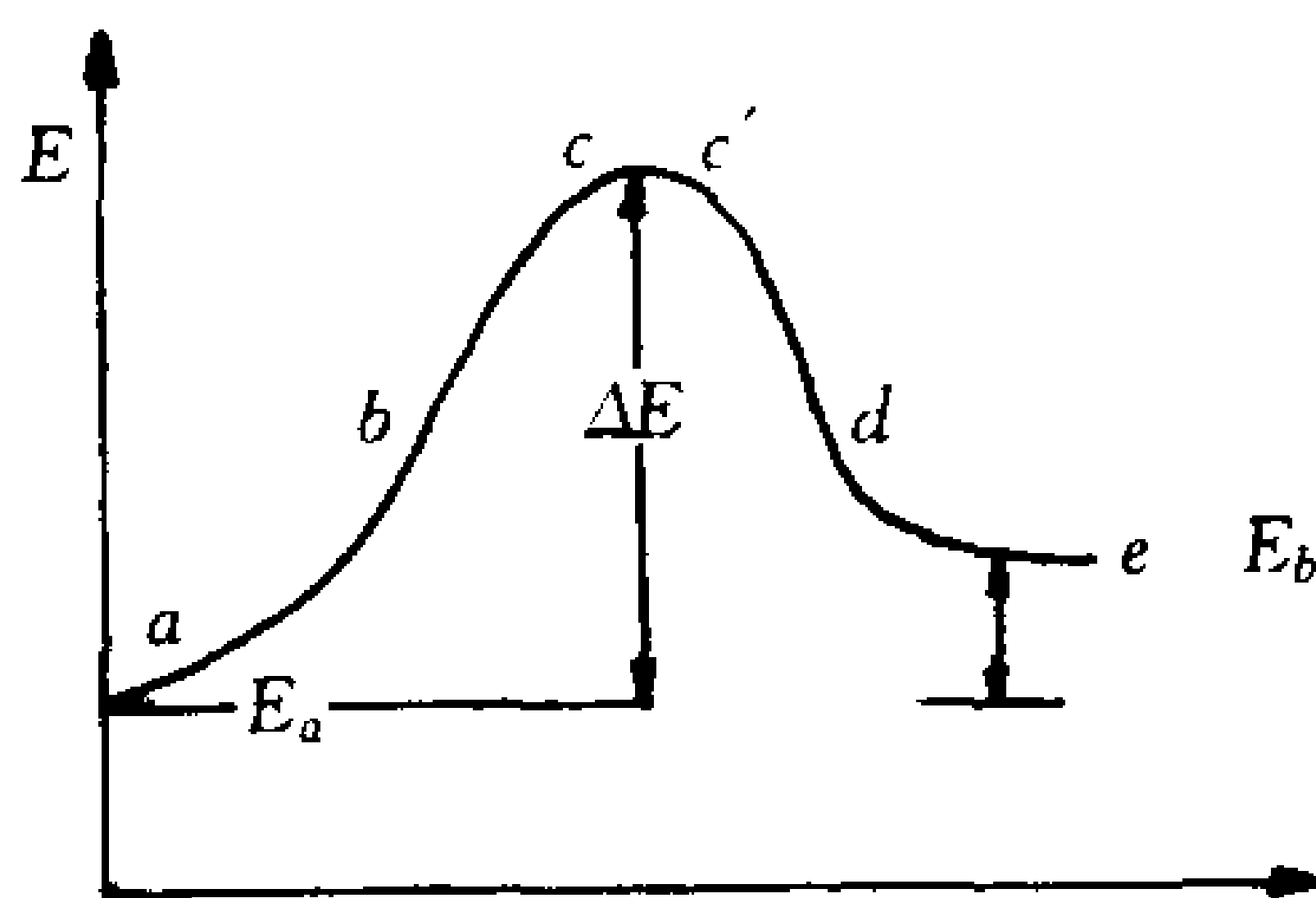
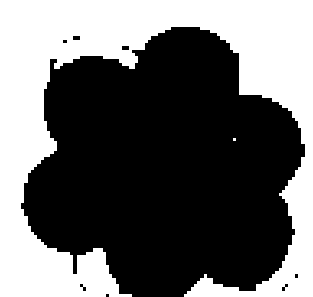


图 14.8 反应途径

纵坐标是 A 和 B 之间的距离 R_{AB} ，横坐标是 B 和 C 之间的距离 R_{BC} ，曲线是能量的等值线。曲线上标明



的数字愈小表示能量愈低。从势能面的图上可以看到有两个能量最低的位置 a 和 e ，它们对应于初始状态反应物和最终状态生成物的能量，它们处于势能面的谷底。从初始状态 a 出发， R_{BC} 逐步增大， R_{AB} 逐步减小，能量开始上升，反应沿着曲线 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 进行，在 $c \sim c'$ 这一区间，体系的能量达到最高位置。然后反应继续沿着 $c' \rightarrow d \rightarrow e$ 到达另一个能量最低的稳定点——生成物。从 $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow c' \rightarrow d \rightarrow e$ 反应的势能曲线图可以看到，由反应物到生成物要爬过一个高坡，该高度称做反应的活化能 ΔE 。若反应物能量 E_a 高于生成物能量 E_b ，该反应是放热反应；若反应物能量低于生成物能量，是吸热反应。

上述三原子反应是一个最简单的例子，它说明借助势能面的计算可以确定过渡态的结构和反应途径。目前，在研究化学反应机理时，这是广泛应用的一种方法。

近年来，一门新的学科——包括量子化学计算、分子力学计算在内的——计算化学正在迅速成长，同时衍生出一些新的学科研究方向，如分子模拟、分子设计等，其中最为热门的是生物大分子的模拟和药物分子的设计。化学、生物、物理、计算数学等学科的交叉点正是这些新学科的生长点。一个人不可能对每



一门学科都有全面、深入的掌握，但是对于各学科中的一些基本的基础理论知识多了解一些，将有助于思维的开拓，对于学习、工作都会大有益处的。

15 附录——20世纪部分科学家精英小传*

Bohr, Niels 玻尔 (1885-10-07, 丹麦哥本哈根—1962-11-18, 哥本哈根)

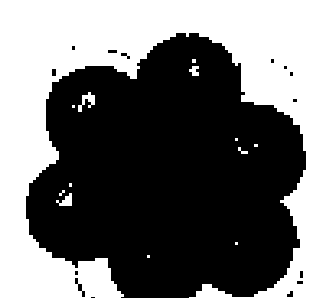
20世纪第一流科学家之一。他首先应用量子理论,将某一体系的能量予以量子化,以阐明原子结构问题。为此,于1922年获得诺贝尔物理学奖。

爱因斯坦对玻尔早年的工作推崇备至,称之为“思想界的最高乐章”。

20世纪30年代,玻尔还对核物理作出了贡献,提出核的液滴模型,这在理解核裂变机制过程中起到重要作用。

晚年,玻尔特别关心原子武器对人类的可怕的威胁,并于1957年获第一届“美

* 材料主要取自《不列颠百科全书——国际中文版》,中国大百科全书出版社,北京,1999年。



国和平利用原子能奖”。

令世人羡慕的是玻尔的儿子 Bohr, Aage 因发展了原子核结构理论于 1975 年获诺贝尔物理学奖。这种父子双双获诺贝尔奖的还有 Thomson 父子，是罕见的。

Born, Max 玻恩 (1882-12-11, 普鲁士布雷斯劳—1970-01-05, 格丁根) 德国物理学家。因对亚原子粒子的特性和波函数作了统计学的系统阐述, 于 1954 年获诺贝尔物理学奖。

玻恩 1921 年任格丁根大学理论物理学教授, 对热量作出的极精确的定义, 是对热力学第一定律最令人满意的数学叙述。对量子力学的薛定谔方程的解 Ψ 作出具有物理学意义的统计解释。后来, 又和 J. R. 奥本海默开创了量子化学中的近似方法——核固定近似法, 此法获得广泛的应用。1936 年, 玻恩被选为爱丁堡大学泰特自然哲学讲座教授。

Bose, Satyendra Nath 玻色 (1894-01-01, 印度加尔各答—1974-02-04, 加尔各答) 印度数学



家、物理学家。1924—1925年，与爱因斯坦合作创立玻色-爱因斯坦统计法。这种统计法只适用于不服从泡利不相容原理的粒子——玻色子。

玻色毕业于加尔各答大学，1916年在该校任教，以后到达卡大学（1921—1945），最后回加尔各答大学（1945—1956）。玻色对统计力学、电离层的电磁性质、X射线结晶学和热致发光的理论以及统一场论等作出了贡献。

de Broglie, Louis Victor 德布罗意（1892-08-15，法国迪耶普—1987-03-19，巴黎） 法国物理学家。以他对量子理论的研究和发现了电子的波动性而闻名，获1929年诺贝尔物理学奖。他的“物质波”理论得到爱因斯坦的热诚支持，后来奥地利物理学家E. 薛定谔在他的理论基础上采用数学形式，建立了波动力学，即量子力学。

德布罗意1928年起在当时新成立的庞加莱学院任理论物理学教授，直至1962年退休。1945年以后还曾任法国原子能委员会顾问。除获诺贝尔物理学奖

外，还因著文向民众普及科学知识而于 1952 年获联合国经济及社会理事会颁发的卡林加奖。

Compton, Arthur Holly 康普顿 (1892-09-10, 美国俄亥俄伍斯特—1962-03-15, 加利福尼亚伯克利) 美国物理学家。因为发现并解释了 X 射线与电子碰撞时波长的变化——康普顿效应，1927 年与英国的 T. R. 威尔逊共获诺贝尔物理学奖。

康普顿 1916 年获普林斯顿大学哲学博士学位，1920 年任华盛顿大学物理学系主任。1923 年任芝加哥大学物理学教授。1942—1945 年在该校任冶金实验室主任。该实验室发展并进行了首次自持的核链式反应，为有控制地释放核能铺平了道路。1945 年任华盛顿大学校长，1953—1961 年任该校自然史教授。

Davisson, Clinton Joseph 戴维森 (1881-10-22, 美国伊利诺伊布卢明顿—1958-02-01, 弗吉尼亚夏洛茨维尔) 美国实验物理学家，因发现电子可以像光波一样地被衍射，从而证实了 L. V. 德布罗意关于电子具有波粒二象性的论点，与英国科学家 G. P.



汤姆生共获 1937 年诺贝尔物理学奖。

1927 年，他和 L. H. 革末发现电子束被金属晶体反射时，显出与 X 射线及其他电磁波相似的衍射图样。这一发现使人们对亚原子粒子的波粒二象性有了更深的理解，知道它们在研究核、原子和分子的结构时是有用的。

Dirac, P. A. M 狄拉克 (1902-08-08, 英国格洛斯特郡布里斯托尔—1984-10-20, 美国佛罗里达塔拉哈西) 英国理论物理学家，量子力学创始人之一，1933 年与奥地利物理学家 E. 薛定谔共获诺贝尔物理学奖。对 20 世纪物理学的发展起了突出作用。

理论上曾预言正电子的存在。1926 年他还是学生的时侯，便创造了量子力学的一种形式，这是他对物理学作出的第一项主要贡献。他的量子力学概括性强而逻辑简单。他把爱因斯坦的狭义相对论思想用于量子力学。认为电子可以用能满足 4 个联立微分方程的 4 个波函数来描述，按照这些方程，电子必有自旋，必有负能态。后来他提出一种寿命短的带正电粒子的存在，即质量与电子相同而电荷相反的正电子。之后果然由美国物理学家 C. D. 安德森在云室照片



中发现。他还创立了辐射的量子化。又是费密-狄拉克统计法的共同创立者。

他在《量子力学原理》一书中首创量子力学的变换理论，为某些变量的统计分布提供了计算方法。

他在取得剑桥大学博士学位后就在该校任教，1932 年被任命为曾经由牛顿担任过的卢卡斯数学讲座教授。

Einstein, Albert 爱因斯坦 (1879-03-14, 德国

符腾堡乌尔姆—1955-04-15, 美国新泽西普林斯顿)

爱因斯坦被公认为人类历史上最富于创造性的知识分子。在 20 世纪头 15 年里，他提出了一系列的理论。首次肯定了质量与能量的联系；提出了关于空间、时间和万有引力的全新的观点。他的相对论和万有引力论远胜于牛顿物理学，使得对科学和哲学的探讨掀起了一场革命。

早在 1905 年，爱因斯坦还是一个专利局的检查员时，就在当时很有声望的德国物理学月刊《物理学年报》上发表了题为《分子尺寸的新测定》的论文，为此，他取得了苏黎世大学博士学位。同年，又在



《物理学年报》上一连发表了4篇重要论文，这些论文彻底改变了人们对宇宙的看法。

第一篇论文是《根据热的分子运动论研究悬浮在稳定液体中小质点的运动》，对布朗运动作出了理论解释。

第二篇论文是《关于光的产生和变换的启发式观点》，指出光由一个个量子组成（后来称光子），光既有波动性又有粒子性，成功地解释了光电效应。

第三篇论文是《运动物体的电动力学》，建立了狭义相对论。提出光速是常数，时间和运动对于观察者都是相对的。

第四篇论文是《物体的惯性和它所含能量有关系吗》，建立了物体质量和能量联系公式： $E = mc^2$ ，即质量为 m 的物质的能量 E 等于质量与光速 c 平方之积。原子弹之所以能释放能量就是基于这个公式。

1916年，爱因斯坦又在《物理学年报》上发表了《广义相对论的基础》的论文，建立了广义相对论。

1921年，爱因斯坦因“光电定律和理论物理方面的贡献”获诺贝尔物理学奖。

爱因斯坦曾说，“我所追求的只是用我绵薄的力量，为真理和正义服务，即使冒险触犯每一个人，也



在所不惜”；“政治是为眼前的，一个方程才是永恒的”。

Fermi, Enrico 费米 (1901-09-29, 罗马—1954-11-28, 芝加哥) 意大利物理学家，核科学时代的主要设计师之一。他发展了用以阐释大量亚原子粒子现象的数理统计方法，发现了中子诱发的放射性，指导了第一个受控链式核反应。于 1938 年获诺贝尔物理学奖以及美国政府能源部为纪念他而设立的费米奖。

为了纪念费米，表彰他的极大科学贡献，有好几个物理概念都以费米命名。如费米子：具有半奇数自旋 $\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots\right)$ 的粒子，如电子、质子、中子、奇质量数的原子核等等。它们服从费米-狄拉克统计法，服从泡利原理。

费米能级：在固体里把电子束缚得最松的能量的量度。也是费米最早提出这个概念的。

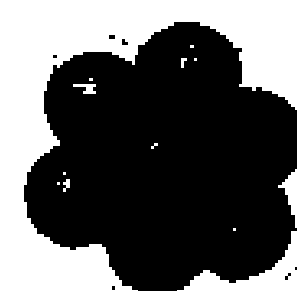
费米面：固体物理学中一种抽象的边界或界面。用它很方便地表征或预测金属、半金属和半导体的热、电、磁和光的性质。



元素镆 (Fm): 将 100 号元素命名为 Fm (镆)。

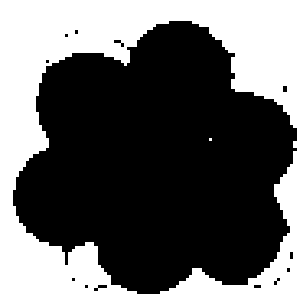
Fukui Kenichi 福井谦一 (1918-10-04, 日本奈良—) 日本化学家, 与 R. 霍夫曼因分别研究化学反应机理而共获 1981 年诺贝尔化学奖。1948 年获京都大学博士学位, 1951 年起任该校物理化学教授。1954 年首先提出有关许多化学反应的决定性过程在于一化合物最高已占分子轨道与另一化合物最低未占分子轨道间相互作用的概念。实际上, 分子常将其束缚最松的电子与其他分子共用, 其他分子则提供最佳结合位置, 使这些电子能被束缚得最紧。此相互作用遂形成一个新的占用轨道, 性质介于前二者之间。福井谦一将这些不稳定轨道命名为“前线轨道”, 并举例说明其在生成重要有机化合物的反应中的意义。

Germer, Lester Halbert 革末 (1896-10-10, 美国伊利诺伊芝加哥—1971-10-03, 纽约州加德纳) 美国物理学家。1927 年和 C. J. 戴维森合作进行的实验, 第一次演示了电子的波动性。证实了波动力学奠基人 L. V. 德布罗意的假说, 认为电子应当具有波



粒二重性。革末是哥伦比亚大学研究生，在纽约市贝尔电话实验室戴维森的指导下工作。他们用电子束轰击镍单晶，观察到散射电子的分布与德布罗意的假说完全符合。

Goudsmit, Samuel Abraham 古兹密特 (1902-07-11, 海牙—1978-12-04, 美国内华达雷诺) 荷兰出生的美国物理学家，与莱顿大学的毕业生 G. E. 乌伦贝克一起提出电子自旋概念 (1925 年)，使原子理论和量子力学发生重大变化。对此，诺贝尔物理学奖获得者 I. I. 拉比评论道：“物理学必须永远感谢那二位发现自旋的人。”后来人们认识到自旋是中子、质子和其他基本粒子的一种基本特性。曾在密歇根大学 (1927—1946)、西北大学 (1946—1948) 任教，在麻省理工学院研究雷达 (1941—1944)。1948—1970 年任职于纽约州厄普顿的布鲁克海文国家实验室，后来到里诺内华达大学。著作有：与 L. 泡令合著的《线光谱的结构》(1930)、与 R. F. 巴彻合著的《原子的能态》(1932)、《阿尔索斯》(1947) 以及与 R. 克莱伯恩合著的《时间》(1966)。



Heisenberg, Werner Karl 海森堡 (1901-12-05), 德国维尔茨堡—1976-02-01, 慕尼黑) 德国物理学家。他帮助建立了量子力学的现代科学, 从中提出了著名的不确定性原理。海森堡被公认为 20 世纪的创新思想家之一, 于 1932 年获诺贝尔物理学奖。也曾获得马克斯·普朗克奖章、马泰乌奇奖章, 以及哥伦比亚大学的巴纳德学院奖章。

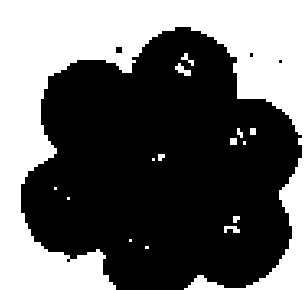
从 1924 到 1927 年, 海森堡任莱比锡大学教授。此后 4 年, 他任柏林的威廉皇家物理研究所所长。从 1954 年起, 他担任欧洲核研究组织的德国代表。

Hoffmann, Roald 霍夫曼 (1937-07-18, 波兰兹沃丘夫—) 波兰出生的美国化学家, 与日本的福井谦一 (Fukui Kenichi) 因各自对化学反应机理的研究而共获 1981 年诺贝尔化学奖。1962 年获哈佛大学博士学位, 随后的 3 年内与哈佛的 R. B 伍德沃德合作, 1965 年转至康奈尔大学任职。霍夫曼与伍德沃德曾共同致力于解释先前伍德沃德与同事们合成维生素 B₁₂ 复杂的分子时所获得的意外结果, 此即导致霍夫曼荣获 1981 年诺贝尔化学奖的研究项目。霍夫



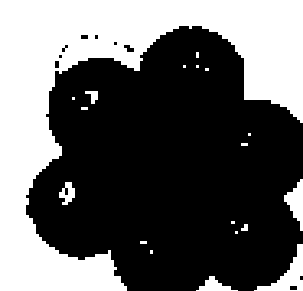
曼与伍德沃德发现，许多涉及原子环状结构形成或断裂的化学反应，其反应途径与变化最大的分子轨道和数学描述中的对称性有关。此种理论即所谓的伍德沃德-霍夫曼法则，它可解释为什么某些反应物看起来似乎可能但实际上却无法形成环状化合物的原因；此外，它也可阐明环状化合物断裂后所生成产物中原子的几何学排列的图像。

Kohn, Walter 库恩 (1923, 奥地利维也纳—)
物理学家，美国国家科学院和美国艺术科学院院士。因发展电子密度泛函理论与 J. A. Pople 共获 1998 年诺贝尔化学奖。分子体系中电子相关问题是量子化学中很根本的问题之一。解决这个问题的重要突破是 60 年代中期库恩教授发展的电子密度泛函理论。1964 年，库恩和 Pierre Hohenberg 提出了 Thomas-Fermi 近似的理论基础，认为只要知道体系基态的电子密度，那么体系的一切性质就可以通过量子力学计算得到。在库恩理论中，电子密度起着关键作用。随后，库恩与 Sham 在 1956 年还指出了在密度泛函理论框架下，如何运用传统的平均势理论来解决电子的相关问题。

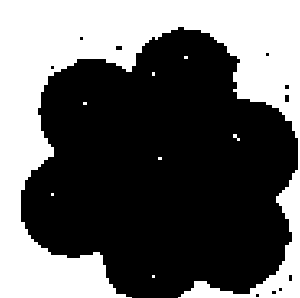


1945年库恩在多伦多大学获数学与物理学学士学位，1946年获应用数学硕士学位，1948年在美国哈佛大学获物理学博士学位。1950—1960年，在Carnegie-Mellon大学物理系任教授。后转到加州大学San Diego分校物理系任教，曾任该系系主任。1979年至今，库恩一直在加州大学Santa Barbara分校工作，是该校理论物理研究所的创建人，并于1979年至1984年任该所主任。

Kroto, Sir Harold W. 克罗托 (1939-10-07, 英格兰剑桥郡威斯贝奇—) 英国化学家，因与 R. E. 斯莫利、R. F. 柯尔一同发现富勒烯的碳化合物，而共获1996年诺贝尔化学奖。克罗托1964年在设菲尔德大学获博士学位，1967年在萨塞克斯大学任教，1985年成为该校化学教授。他与斯莫利和柯尔一起在氦气中气化石墨，产生碳原子束。从气化中，他们获得了一些与含40—100个以上偶数碳原子相应的未知形式的碳的谱线。新的碳分子大多有碳60的结构。他们认识到，这种分子的原子固结成一个高度匀称的中空结构，类似球或球形。富勒烯独特结构的发现创立了一个崭新的化学分支。



London, Fritz Wolfgang 伦敦 [1900-03-07, 德国布雷斯劳 (今波兰弗罗茨瓦夫) —1954-03-30, 美国北卡罗莱纳达勒姆] 德国出生的美国物理学家, 与 W. 海特勒一起, 第一次对氢分子作了量子力学讨论 (1927), 成为量子化学创始人。曾就学于波恩大学、法兰克福大学、格丁根大学、慕尼黑大学 (哲学博士, 1921 年) 和巴黎大学。曾任苏黎世和罗马的洛克菲勒研究所的研究员以及柏林大学讲师; 1933—1936 年, 他是牛津的帝国化学工业研究所的研究员; 随后, 转到巴黎大学担任研究主任。1939 年移居美国, 担任北卡罗莱纳州达勒姆杜克大学的理论化学教授。1953 年以后, 他又是那里的 J. B. 杜克讲座的化学物理教授; 1945 年入美国籍, 成为被授予荷兰皇家科学院的洛伦兹奖章的第一位美国公民。他的著作包括 60 多篇科学论文和两卷集的《超流体》一书 (1950, 1954)。他用极分子化学键的理论对氢分子首先作出近代量子力学处理。这项开创性工作被认为是近代化学最重要的进展之一。1935 年他和他的兄弟 H. 伦敦一起提出了超导性的唯象理论, 为理解分子力和澄清纯粹量子现象与许多最惊人



的化学事实之间的联系提供了新的基础。

Mulliken, Robert Sanderson 马利肯 (1896-06-07, 美国马萨诸塞纽伯里波特—1986-10-31, 弗吉尼亚阿灵顿) 美国化学家和物理学家。因在化学键和分子的电子结构方面的基础工作而获 1966 年诺贝尔化学奖。毕业于麻省理工学院, 后来在诺贝尔奖获得者 R. A. 密立根手下从事研究工作, 1921 年获博士学位。1926—1928 年在纽约大学任教, 后来在芝加哥大学任职 (1928—1985)。

他从 20 年代开始分子结构理论工作, 按照分子轨道将分子的电子状态从理论上加以系统化。他抛弃了原子的电子轨道是静止的以及原子像砌砖一样结合成分子的想法, 指出在分子形成时, 原子本来的电子组态转变为总的分子构型。1952 年, 他进一步扩充这一理论, 将其发展为不同原子结合成分子时电子轨道行为的量子力学理论。第二次世界大战期间, 他在芝加哥大学参加了研制原子弹工作的钚工程。1955 年在美国驻伦敦大使馆任科学参赞。



Pauli, Wolfgang 泡利 (1900-04-05, 维也纳—1958-12-15, 苏黎世) 奥地利出生的物理学家。因发现泡利不相容原理 (1925), 即一个原子内不能有两个电子具有相同的状态, 获 1945 年诺贝尔物理学奖。这个原理澄清了元素周期表的结构缘由。

1931 年, 泡利提出了直到 1956 年才被观察到的中微子的存在。

1940 年, 泡利任普林斯顿高级研究院理论物理学讲座教授, 1946 年入美国籍, 第二次世界大战后回到苏黎世。

Pauling, Linus 泡令 (1901-02-28, 美国俄勒冈波特兰—1994-08-19, 加利福尼亚大瑟尔) 又译鲍林。美国化学家。应用量子力学研究分子结构, 特别是在化学键方面作出了重大贡献。两次荣获诺贝尔奖——1954 年的化学奖和 1962 年的和平奖 (因致力于核武器的国际控制和发起反对核武器试验运动)。

1925 年, 泡令在加利福尼亚理工学院取得物理化学博士学位。在以后的两年里, 他作为博士后研究人员在欧洲一些著名科学家 (如 A. 索末菲、N. 玻尔、E. 薛定谔和 W. H. 布拉格) 的实验室里做研



究工作。

泡令的化学研究工作涉及到分子结构的许多方面，从简单分子到蛋白质。他首先把量子力学应用到分子结构研究中，成功地阐明了化学键长、键角与分子特性及分子间相互作用的关系。为了解释围绕碳原子的4个键的等价性，他引入了杂化轨道概念。泡令还认识到在围绕一个中心离子形成一定的几何排列的离子或离子基的配位作用中也存在着杂化轨道。他的直接（正的或负的）化合价理论是他早期工作的超前发展，可以说就是共价键的部分离子特征概念。他的关于电负性的经验概念，对进一步阐明这些问题十分有用。泡令在早期的研究工作中连续发表了许多关于键合概念的论文，并统编在《化学键的本质与分子和晶体结构》（1939）一书中，该书是20世纪最有影响的教科书之一。

1934年，泡令开始把他关于分子结构的知识应用到生物组织的复杂分子结构中，特别是与蛋白质有关的复杂分子结构中。他对于血红蛋白分子在氧化过程中磁化率的研究是一项继往开来的研究，还因此建立了天然蛋白质、变性蛋白和凝固蛋白的理论。泡令关注涉及免疫反应的蛋白质，1940年他与德国出生的生物学家M. 德尔布吕克一起发展了抗体-抗原反



应中分子互补性概念。他确认氢键在蛋白质结构中以及在大分子相互作用中的重要性（很大的分子通常由较小分子的基因重复而构成）。他与美国化学家 R. B. 科里共同进行的氨基酸和多肽结构的研究工作，使他认识到某些蛋白质有螺旋形的结构。20 世纪 40 年代后期，泡令对镰形细胞性贫血症发生兴趣，他在研究红血球时，观察到只有在静脉血中红血球才表现出变态的月牙形状。他从直观上推论：细胞畸变必定是由与血红蛋白形成有关的遗传缺陷所引起的。他的研究表明因动脉血中存在有氧，使血球避免产生镰形化作用。1961 年泡令还提出了一种能解释麻醉现象的分子模型，引入了有助于理解记忆过程的概念。1965 年假设了一个原子核模型，比其他模型具有一定的优越性。

1969 年，他到加利福尼亚州的斯坦福大学化学系任职，1974 年任名誉教授。1973 年，他建立泡令科学和医学研究所，研究通过摄取适量的维生素 C 和矿物质来防止和治疗疾病，特别是每日摄入大剂量的维生素 C（6—18 克）。

除了获得两次诺贝尔奖外，泡令在科学界与和平主义人士中都享有崇高的声誉。他被国内外许多大学聘为客座教授。他的敏捷洞察新问题的才智，认识事

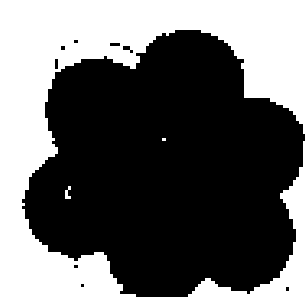


物内在联系的能力，以及敢于提出非正统思想的大无畏精神，是他成为有伟大成就的科学家的基础。

Planck, Max 普朗克 (1858-04-23, 德国石勒苏益格基尔—1947-10-04, 德国格丁根) M. 普朗克在理论物理上有许多贡献。但他的名声主要在于他是量子论的奠基者。这一理论对原子和亚原子过程的理解起了革命性的作用，它可以与爱因斯坦相对论对空间和时间的理论起的革命性作用相媲美。他们的贡献合在一起构成 20 世纪物理学的基础理论。

普朗克 17 岁时，面临着事业方向的选择，经过冷静的思考，他放弃了经典语文学和音乐，而选择了物理学，他认为物理学是他的创造性最有发展前途的领域。不过，音乐仍是他一辈子生活中不可分割的一部分，他特别喜欢舒伯特和勃拉姆斯的作品。他也是钢琴演奏家，每天都能从钢琴键盘上找到宁静安详和愉快的情绪。

普朗克于 1900 年 12 月提出的能量量子概念与一切以往的物理学理论在根本上是矛盾的，因而长期被许多有名望的物理学家反对，直到 1913 年玻尔的氢原子能量量子理论成功后，才被大家接受。具有特殊



意义的是普朗克本人却是为回到经典理论而斗争的最后一批人中的一个。

1918年，普朗克因能量量子论的成功获诺贝尔物理学奖。

Pople John A. 波普尔 (1925, 英国 Somerset—)

波普尔。1951年在剑桥大学获数学博士学位，曾经在该校数学系任教，后转入国家物理实验室工作，直至1964年移居美国，任Carnegie-Mellon大学化学物理教授。从1993年起至今，波普尔一直在西北大学化学系任教授。他是美国国家科学院和美国艺术与科学院院士。1998年，与W. 库恩共获诺贝尔化学奖。

Rutherford, Ernest 卢瑟福 (1871-08-30, 新西兰斯普林格罗夫—1937-10-19, 英国剑桥郡剑桥)

核物理学家和诺贝尔奖获得者，他的名誉地位与I. 牛顿、M. 法拉第齐名。如果把法拉第称之为“电学之父”，则在核能方面也可给卢瑟福以相似的称号。他在理解放射性元素的蜕变和嬗变方面，在镭放



射出的微粒子的辨认和命名方面，在识别 α 粒子是氦原子并借助它发展原子的核型结构方面，以及在利用 α 粒子产生元素的第一次人工蜕变方面，都有重大贡献。在麦吉尔大学、曼彻斯特大学和剑桥大学，他培育了两代物理学家，用他自己的话说，他们“把大自然揭露出来”。在卡文迪许实验室中，他的这些学生们用加速的粒子发现了中子和人工蜕变。

1896年，法国物理学家 H. 贝克勒尔发现铀放出的射线可以像 X 射线一样使照片底片产生雾翳。当时不知道这是什么样的射线。卢瑟福很快就发现，它们不是 X 射线，而是新的射线—— α 射线和 β 射线，后来证明 α 射线就是氦核， β 射线就是负电子。

19世纪末，许多科学家认为物理学不会再有什么新进展了。但不到3年，卢瑟福就开拓了物理学的一个全新的分支，称之为放射学。1902年，卢瑟福和一位年轻的化学家索迪一起，研究了三个放射性元素——镭、钍和钷。得出结论：放射性是一种元素的原子自发地蜕变成另一种完全不同的元素原子的过程。并著《放射学》一书。1908年，卢瑟福获诺贝尔化学奖，以奖励他关于元素蜕变的研究。

1911年，卢瑟福提出的原子的核型结构理论成了他最伟大的科学贡献。



Schrödinger, Erwin 薛定谔 (1887-08-12, 维也纳—1961-01-04, 维也纳) 奥地利理论物理学家。和 A. 爱因斯坦、N. 玻尔、M. 玻恩、W. 海森堡、W. 泡利、L. V. 德布罗意、P. A. M. 狄拉克一起于 20 世纪 20 年代后期发展了量子力学。因建立描述电子和其他亚原子粒子的运动状态的波动方程, 和狄拉克共获 1933 年诺贝尔物理学奖。

薛定谔 1920 年以前主要在维也纳大学任教; 1921—1927 年在苏黎世大学任教; 1927—1933 年接替 M. 普朗克的职务出任柏林大学物理系主任, 成为 A. 爱因斯坦的同事; 1940 年到爱尔兰的都柏林高级研究院; 1956 年回维也纳, 任维也纳大学名誉教授。1940—1956 年他定居在爱尔兰期间, 从事自然科学史中的物理学和哲学的研究, 颇有建树。这时期还著有《生命是什么》一书, 试图用量子力学阐明遗传结构的稳定性。尽管以后分子生物学有了发展, 但此书仍不失为介绍这一学科的最有益和最深刻的著作之一。



Thomson, Joseph John 汤姆生 (1856-12-18, 曼彻斯特附近奇特姆希尔—1940-08-30, 剑桥郡剑桥) 英国物理学家。他发现了电子, 从而推动了原子结构知识的革命。19世纪末期的这一发现对20世纪的科学产生了深远的影响。1906年他因气体导电研究而获得诺贝尔物理学奖。1908年受封为爵士。1909年任英国科学促进会主席。1912年获得勋章。

他也是一位杰出的教师。他因奖掖后进对物理学所作出的贡献, 与他自己取得的成果同等重要。1895—1914年间, 他周围聚集了一群来自世界各地的人才。许多人在他手下工作过后, 获得国外教授头衔。在他手下工作过的人共获7次诺贝尔奖。

在很大程度上可以说, 是汤姆生使原子物理成为现代科学。至今, 关于原子核的结构和基本粒子的研究都是1897年发现电子这一伟大成就的继续。

1937年, 他的儿子G.P. 汤姆生因发现电子有衍射现象而获诺贝尔物理学奖。

Thomson, George Paget 汤姆生 (1892-05-03, 英国剑桥郡剑桥—1975-09-10, 剑桥) 英国物理学家。因证实电子有衍射现象, 与C.J. 戴维森共获



1937年诺贝尔物理学奖。是1897年发现电子的J.J.汤姆生的儿子。电子衍射现象证实了L.V.德布罗意的预言——粒子应当表现出波动性。

汤姆生1930年任伦敦皇家科学院物理学教授，在这里集中研究中子和核聚变。1943年被封为爵士，9年后任剑桥基督圣体学院院长。著有《电子衍射的理论与实践》（1939）和《J.J.汤姆生与当时的卡文迪许实验室》（1965）。

Uhlenbeck, George Eugene 乌伦贝克 [1900-12-06, 爪哇巴达维亚（今在印度尼西亚雅加达）—1988-10-31, 美国科罗拉多博尔德] 荷裔美籍物理学家。1925年在荷兰莱顿大学攻读博士学位时，和S. A. 古兹密特一起提出电子自旋概念。1927年在密歇根大学物理学系任职，旋即回国任国立乌得勒支大学教授，1939年成为密歇根大学教授。1943—1945年在麻省理工学院辐射实验室工作，战后在荷兰工作。1960年任纽约州立大学洛克菲勒医药研究中心的教授，1974年成为名誉教授。他在原子结构、量子力学、物质的分子运动论和原子核物理学方面撰写了许多论文。

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 神奇的预测：趣谈量子化学

作者 = 王德民 叶学其

页数 = 213

SS号 = 11110616

出版日期 = 2001年