

四、原子结构的量子力学描述

1913年，N·玻尔发表了题为《论原子构造和分子构造》(On the Constitution of atoms and molecules)的长篇文章，从原子稳定性和光谱学公式这两个经验事实出发，冲破了经典电动力学的界限，把普朗克量子概念推广应用于卢瑟福原子模型，成功地提出了原子结构的玻尔理论。玻尔理论在原子结构理论发展过程中大大前进了一步。但是它也遇到了理论结构上的巨大困难。经过十几年的发展，人们越来越清楚地认识到，它只是一个半经典半量子化的过渡性理论。

奥地利物理学家薛丁谔(Schrödinger, Erwin, 1887—1961)创立了一种极有成效的处理方法。他以德布罗意的量子波长规则为出发点，建立了电子的一般波动方程。然后他寻求满足原子内部反平方库仑力场的条件的驻波解。在薛丁谔波动方程中，频率通过量子规则给出能量。这种处理的结果极为圆满，远远超过了N·玻尔预言的成就。

薛丁谔主要是在第一次世界大战以后开始关心原子结构问题。他对玻尔理论很不满意。他应用旧量子论从事研究，却苦于无法找到适当的突破口。

德布罗意的相波理论突破了经典物理学的物质概念，开拓了量子力学的崭新方向。薛丁谔较多地具备接受和发展德布罗意思想的有利条件。他具有与德布罗意相近的物理思想和哲学倾向，对于相对论、本征值理论和哈密顿光学—力学相似等理论工具也相当熟悉。尽管如此薛丁谔还是没有很快地接受德布罗意理论。在几经徘徊之后，终于在1925年12月15日完成论文《关于爱因斯坦的气体理论》，首次应用德布罗意相波理论尝到了甜头，使他认识到“这意味着我们必须认真看待德布罗意—爱因斯坦运动粒子的波动理论。按照这个理论，粒子不过是波动背景上的一种‘波峰’而已”，并撇开相波绕核运行的几何图象和轨道概念，把相波作为被边界条件特征化的原子系统中驻波的本征振动，并进而去寻求支配电子驻波的波动方程。这是超越德布罗意框架，建立波动力学关键一步。

薛丁谔首先试图建立氢原子的相对论性波动方程。在1925年12月27日给W·维恩(Wien)的信中提到：“现在我正致力于一种新的原子理论。……我对这个理论非常乐观，并且……它将非常美妙。我认为我能详细说明一种具有像氢的频率项那样的本征值的振动系统——并且以一种比较自然的方式，而不是通过特设性假说，……目前我必须学一点数学以便完全解决振动问题——一个类似于贝塞尔方程但不那么著名的线性微分方程。”接着，从已有的相对论性方程推出非相对论性近似，并求解它。

这样，在不到半年的时间里，薛丁谔接连发表了六篇关于量子理论的论文，其内容涉及量子理论、原子模型、光谱学、物理光学和微扰理论等众多物理学领域，将玻尔理论、德布罗意相波理论的成果于一炉，建立起成为量子力学基础并具有经典美感的薛丁谔方程。并对氢原子能级、一维线性谐振子、定轴和自由转动、双原子分子、斯塔克效应等例解出了与实验相符的本征值。矩阵力学被证明与波动力学等价，使波动力学成为集前人成果之大成，在理论上比较严谨自洽、实际运用更为广泛有效的完整体系。正如科学史家M·雅默(Jam-mer)所说：“薛丁谔的光辉论文无疑是科学史上最具有影响的贡献之一。它深化了我们对原子物理现象的理解，成为用数学求解原子物理、固体物理及某种程度上求解核物理的便利基础。最终打开了新思路。”事实

上，非相对论量子力学以后的发展，很大程度上仅是薛丁谔工作的加工和利用。

爱因斯坦在给薛丁谔的信中评论说：“你的文章的思想表现出真正的独创性。”普朗克指出薛丁谔方程“奠定了近代量子力学的基础，就像牛顿、拉格朗日和哈密顿创立的方程式在经典力学中所起的作用一样”。

薛丁谔方程：

薛丁谔是从简单的驻波辐射方程入手提出了实物微粒的波动方程：

$$\begin{aligned}\varphi &= A \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \\ \frac{d\varphi}{dx} &= \frac{2\pi}{\lambda} A \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \\ \frac{d^2\varphi}{dx^2} &= -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \varphi\end{aligned}$$

如果以 T 表示动能，那么

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m}p^2 = \frac{1}{2m} \cdot \frac{h^2}{\lambda^2}$$

所以
$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{8\pi^2m}{h^2} \cdot T \cdot \varphi$$

这个方程只适用于一个在无场空间中运动的粒子，在此空间中粒子只有动能。而原子中的电子事实上是处于原子核电场作用下，具有势能 V，那么总能量 E=T+V。薛丁谔假定，对于不随时间变化的系统，上式动能 T 可以换成 (E-V)，于是薛丁谔方程可写成为：

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E-V)\varphi = 0$$

在三维空间中（原子中电子的运动），方程变为：

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E-V)\varphi = 0$$

对于这个复杂的方程如果再一步用 ∇^2 表示对三维坐标的二阶偏微分，则方程变为：

$$\nabla^2\varphi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E-V)\varphi = 0$$

其中：
$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$
， $\varphi = \varphi(x, y, z)$

薛丁谔方程不是从理论推导而得，是根据波粒二象性的物理量之间的联系推广得到，从它建立以来的半个世纪中，大量实验事实证明了它的正确性。该公式中 φ 是一个波动方式变化的物理量，但没有确定的定义。对于电子，只代表电子波的振幅。但该方程可以作为处理原子、分子中电子运动状态的基本方程，它的每一个合理的解都表示该电子运动的某一稳定状态，与这个解相应的 E 值就是粒子在这个稳定状态的能量。

对于薛丁谔方程中的 φ 的解释则归功于德国物理学家 M·玻恩，他写道：“当薛丁谔的波动力学出现时，我立即感到它需要一个非决定论的解释，并且我猜想到 $|\varphi|^2$ 是几率密度”。这样，M·玻恩就给出德布罗意波的确切定义，指出 $|\varphi|^2$ 就是电子在 t 时刻出现于 r 地点的几率密度。因此，德布罗意波的实质上就是一种几率波，但它并不表示任何媒质的真实振动，波函

数在空间某点上的强度（振幅平方的绝对值）和粒子在该点出现的几率成正比，这种出现的几率以波的形式连续地传播。

氢原子和类氢离子是最简单的原子体系，其势能 V 值为 $-\frac{ze^2}{r}$

这样，氢原子和类氢离子的薛丁谔方程是：

$$\nabla^2\varphi + \frac{8\pi^2m}{h^2}\left(E - \frac{ze^2}{r}\right)\varphi = 0$$

对于这样一个球形运动体系最适宜于用球极坐标，详细求解薛丁谔方程不是本书的任务。但求解得出描述氢原子与类氢离子波函数的三个参数 n 、 l 、 m ，它们取值的规定是解微分方程所决定，由于它们只能取某些分立值，因此叫量子数。

n 称主量子数，它只能取正整数，即 $n=1, 2, 3, \dots$ 它决定体系能量的高低。

l 称角量子数，它的取值只能是 $0, 1, 2, \dots (n-1)$ 。可描述所代表的状态下电子的原子“轨道”角动量的大小。由于历史原因，物理学家们把 $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ 的电子分别命名为 s, p, d, f, g 电子。

m 称磁量子数，它的取值只能是 $0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$ ，它决定原子轨道在空间的取向。由物理学家塞曼（Pieter Zeeman, 1865—1943）效应得到证实。

直接从薛丁谔方程得不到第四个量子数 m_s ，它是根据理论和乌仑贝克（George Eugene Uhlenbeck, 1900—）和古兹密特（Samuel Abraham Goudsmit, 1902—1978）精密观察强磁场存在下的原子光谱，发现大多数谱线都是双线得出的。这是因为，电子在核外运动，还可以取值相同，而方向相反两种运动状态。 $m_s = \pm \frac{1}{2}$

此外，为了合理地说明多电子原子的电子结构，还必须再补充一条规则，即 1925 年奥地利物理学家泡利（Wolfgang Pauli, 1900—1958）提出：“在同一个原子中，不可能有两个电子具有四个都相同的量子数。”今称泡利原理。

求解多电子原子的薛丁谔方程通常是用单中心力场模型作近似处理。可以得到波函数 ψ_i 的能量 E_i 。

$$E_i = -13.595 \frac{(z - \sigma)^2 e^2}{n^2} \quad (\sigma \text{ 为屏蔽常数})$$

最早是美国物理学家斯莱脱（John Clarke Slater, 1900—1976）在 1929 年提出了估算的方法，也是他最先提出了多电子体系的薛丁谔方程。

40 年代后，许多理论化学家根据原子光谱数据得到不同原子中电子在各种轨道上的电离势，从而近似地反映原子各轨道的能级顺序并绘出原子外层电子轨道的能量与原子序数关系图。

关于基态原子中电子的排布，德国物理学家洪特（Friedrich H. Hund, 1896—）于 1927 年根据原子光谱指出，在能量相等的轨道上，自旋平行的电子数目较多时，原子的能级较低，所以电子尽可能地分占不同的轨道，且自旋平行。

综上所述，电子在原子轨道中填充顺序为 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d,$

4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d.....这样一来, 周期律的理论基础到 20 世纪 50 年代可以认为是弄清楚了。

原子的新处理方法是成功的, 但并不简单。在进一步的发展中, 波显得更为有用, 但更缺乏真实性。我们有严密的数学工具描述这些波, 但却没有解释这些结果的模型。事实上, 模型看来注定要失败的, 因为它很容易使人误解。