

量子化学

[美] Ira N. 赖文 著

宁世光 余敬曾 刘尚长 译

人民教育出版社



内 容 简 介

本书译自[美] Ira N. Levine 在 1974 年所著《量子化学》第二版。原著是为研究生一年级和大学高年级量子化学入门课程而写的。全书共十五章,内容包括量子力学原理和分子的电子结构。本书可作为高等学校量子化学课程的参考书,也可供化学工作者或其他有关人员作为量子化学自学用书。

Ira N. Levine
Quantum Chemistry
Second Edition

量 子 化 学

[美] Ira N. 赖文, 著
宁世光 余敬曾 刘尚长 译

人 民 教 育 出 版 社 出 版
新华书店北京发行所发行
人 民 教 育 印 刷 厂 印 装

开本 850×1168 1/32 印张 20 字数 480,000

1980 年 4 月第 1 版 1982 年 5 月第 2 次印刷

印数 10,001—15,000

书号 13012·0464 定价 1.75 元

译者的话

量子化学是运用量子力学原理研究分子层次的结构,能量,以及它们的变化规律。量子化学已成为近代化学的一门基础学科。

本书译自[美]艾拉 N. 赖文 (Ira N. Levine) 在 1974 年所著的量子化学第二版。原著是为研究生一年级和大学高年级量子化学入门课程而写的。内容包括量子力学原理和分子的电子结构。

原著重视量子化学的基础知识,并充分利用算符的特性。考虑到化学专业学生数学基础可能不足,把必需的数学知识做了穿插补充,把量子力学原理与具体问题的处理密切结合。在分子结构中,对于 MO 法和 VB 法都给予了重视和说明,并对发展起来的各种半经验 MO 处理做了简单介绍。原著概念准确,叙述清晰,推导周详,注意说明易生误解或疑难之处。译者认为从原著的内容和特点来看,适于作为我们高等学校量子化学课程的参考书,或者作为量子化学自学用书。

由于译者水平所限,译文会有不少错误和不当之处,恳请读者指正。

008715

序 言

本书的意图是作为一年级研究生和高年级大学生的量子化学入门教程。它包括量子力学和分子的电子结构。这是以前出版的量子化学第一卷一书的第二版。(第二卷的第二版正由 Wiley-Interscience 以单独的一本名为分子光谱学的书出版。)

本书第二版的修订包括充实最新材料, 弄清一些说明和改正一些错误。扩充了半经验方法诸如 CNDO, INDO 以及 MINDO 等的处理; 还包括了从头计算法的一些进展。增加了新的一节 (15.11) 化学反应, 该节主要讨论了化学反应面的从头计算和半经验计算, 前线轨道以及伍德沃德-霍夫曼 (Woodward-Hoffmann) 规则等。

作者试图做到阐述得清楚和完善一些, 不掩饰困难或疑难点。推导给得足够详细以便对它们易于领会, 尽可能避免采取“可以证明”的无益陈词。目的是给学生在量子力学和分子的电子结构的物理和数学观点方面以扎实的了解。本书除供未来的量子化学家用外, 对各化学分支的学生亦是有用的。然而, 本书所介绍的内容, 对于确要从事量子化学者将打下良好的基础而不会被错误的概念所纠缠。

许多化学学生在学习量子力学中面对的主要障碍之一, 在于他们不熟悉许多所需的数学知识。作者在本书中包括了算符, 微分方程, 联立线性方程以及其它必需课题的详细处理。作者认为把全部数学放到引论一章, 或一系列附录中, 不如把数学与物理和化学结合处理好。及时地用数学去解某些量子力学问题, 比孤立地学习数学必定能给与学生更好的启发。作者也特别注意许多化

学学生有限的物理基础而加以复习他们不易明白的一些课题。

本书中编有大量各种难度的习题，其中许多还有答案。

第一版受益于 James Bolton, Melvyn Feinberg, David Goldberg, Harry King 和 Harrison Shull 等教授的批评指教。Uldis Blukis, Melvyn Feinberg 和 Joel Liebman 等教授为第二版提出建议。在此我衷心地感谢这些同人和某些未提名的评论家。

我将感激地接受读者对改进本书所提出的任何建议。

I. N. L.

刘尚长译

目 录

序言	i
第一章 薛定谔方程	1
1.1 量子力学的历史背景	1
1.2 测不准原理	4
1.3 含时间的薛定谔方程	6
1.4 不含时间的薛定谔方程	11
1.5 几率	14
1.6 复数	16
第二章 箱中的粒子	20
2.1 微分方程	20
2.2 一维箱中的粒子	21
2.3 一维自由粒子	28
第三章 算符	30
3.1 算符	30
3.2 本征函数与本征值	33
3.3 算符与量子力学	35
3.4 三维多粒子的薛定谔方程	40
3.5 三维箱中的粒子	43
3.6 简并性	47
3.7 平均值	48
3.8 合理波函数的要求	52
第四章 谐振子	57
4.1 微分方程的幂级数解	57
4.2 一维谐振子	60
第五章 角动量	72
5.1 几种物理性质的同时测定	72
5.2 矢量	76
5.3 一粒子体系的角动量	81
5.4 角动量的阶梯算符法	97
第六章 氢原子	105
6.1 中心力问题	105
6.2 两粒子问题约化为一粒子问题	108
6.3 两粒子刚性转子	113
6.4 氢原子	116
6.5 氢原子束缚态波函数	126
6.6 类氢轨道	135
6.7 塞曼效应	141
第七章 量子力学的定理	147
7.1 引言	147
7.2 厄米算符	148
7.3 按本征函数的展开	154
7.4 可对易算符的本征函数	160
7.5 宇称	164

7.6 测量与态的叠加	169	7.8 量子力学公设	177
7.7 位置的本征函数	174		
第八章 变分法	190		
8.1 变分原理	190	8.4 联立线性方程组	204
8.2 变分法的推广	195	8.5 线性变分函数	208
8.3 行列式	197		
第九章 微扰理论	216		
9.1 引言	216	9.6 久期方程的简化	243
9.2 非简并微扰理论	217	9.7 氢第一激发态的微扰 处理	246
9.3 氢原子基态的微扰处理	224	9.8 变分法与微扰法的比 较	255
9.4 氢原子基态的变分处 理	230	9.9 微扰理论的技巧	256
9.5 简并能级的微扰理论	235		
第十章 电子自旋和泡利原理	261		
10.1 电子自旋	261	10.6 锂原子	275
10.2 阶梯算符用于电子自 旋	265	10.7 斯雷特行列式	281
10.3 自旋与氢原子	267	10.8 锂基态的微扰处理	283
10.4 泡利原理	268	10.9 锂基态的变分处理	285
10.5 氢原子	271	10.10 自旋磁矩	286
第十一章 多电子原子	290		
11.1 哈特利-福克自洽场 法	290	11.5 多电子原子中的角 动量	308
11.2 轨道与周期表	298	11.6 自旋-轨道相互作用	321
11.3 电子相关	301	11.7 原子的哈密顿算符	325
11.4 角动量的相加	303		
第十二章 分子的对称性	331		
12.1 对称元素与对称操作	331	12.4 对称性与光学活性	341
12.2 对称操作的乘积	338	12.5 对称点群	343
12.3 对称性与偶极矩	340		
第十三章 双原子分子的电子结构	355		

13.1 玻恩-奥本海默近似.....355	13.11 电子几率密度.....415
13.2 原子单位.....360	13.12 偶极矩.....418
13.3 氢分子离子.....361	13.13 同核双原子分子的 MO 和 VB 波函数.....421
13.4 H_2^+ 电子基态的近似处 理.....368	13.14 H_2 的激发态.....425
13.5 H_2^+ 激发态的分子轨道.....382	13.15 价电子近似.....426
13.6 同核双原子分子的分 子轨道组态.....389	13.16 双原子分子的 SCF 波函数.....427
13.7 分子的电子谱项.....395	13.17 异核双原子分子的 MO 处理.....436
13.8 氢分子.....402	13.18 异核双原子分子的 VB 处理.....440
13.9 H_2 的价键法处理.....406	
13.10 MO 与 VB 理论的初 步比较.....411	
第十四章 维里定理和赫尔曼-费恩曼定理.....445	
14.1 维里定理.....445	14.3 赫尔曼-费恩曼定理.....459
14.2 维里定理与化学成键.....454	14.4 静电定理.....463
第十五章 多原子分子的电子结构.....472	
15.1 引言.....472	15.8 平面共轭分子的半经 验 MO 处理.....522
15.2 多原子分子电子谱项 的分类.....472	15.9 非平面分子的半经验 MO 处理.....559
15.3 多原子分子的 SCF MO 处理.....477	15.10 多原子分子的价键法 处理.....567
15.4 水的 SCF MO 处理.....482	15.11 化学反应.....580
15.5 定域 MO.....491	15.12 计算机与量子化学.....587
15.6 甲烷, 乙烷和乙烯的 SCF MO 处理.....501	15.13 量子化学的未来.....590
15.7 分子的几何图形.....517	
附录.....603	
参考书目选.....607	
习题答案选.....612	
索引.....616	

宁世光译

第一章 薛定谔方程

1.1 量子力学的历史背景

十九世纪末, 放电管和天然放射性的研究表明了原子和分子是由带电荷的粒子组成的。电子带有负电荷。质子带有与电子电荷大小相等符号相反的电荷, 质子比电子重 1836 倍。原子的第三种组分中子(1932 年发现)是中性的, 比质子略重。

1909 年开始, 卢瑟福(Rutherford), Geiger* 和 Marsden 进行了一系列实验, 他们令一束 α 粒子通过一个薄的金属箔, 让粒子落在荧光屏上以观察它们的偏转。 α 粒子是从天然放射性蜕变得到的带正电的氦核。卢瑟福观察到大多数 α 粒子基本上不偏转地通过了箔, 但是, 出乎意外地, 少数 α 粒子发生了很大的偏转, 有的反向折回。要得到大的偏转, 电荷之间必须非常靠近, 这样库仑斥力才大。假如正电荷散布在整个原子中(如 J. J. Thomson 1904 年所建议的), 一旦高能的 α 粒子穿过原子, 按照经典静电学, 斥力将减小, 并在原子中心变为零。于是卢瑟福断定, 如此大的偏转只能是在正电荷集中于一个很小而重的核时才能发生。

一个原子含有一个微小(半径 10^{-13} 到 10^{-12} 厘米)而重的核, 核由中子和 Z 个质子组成, Z 是原子序数。核外有 Z 个电子。带电粒子按库仑定律相互作用。(核子是靠强的短程核力结合在一起, 这对我们无关。)如气体动力学的结果所示, 原子半径约 1 埃 ($1\text{\AA} \equiv 10^{-8}$ 厘米)。分子有多于一个的核。

* 译者注: 本书中常见人名译成中文, 并在首次出现时以括号写出原文; 不常见人名只写原文。

原子和分子的化学性质取决于它们的电子结构，所以提出电子运动的本性和能量的问题。由于核比电子重得多，我们预期核的运动与电子的运动相比较是微小的。

1911年卢瑟福提出了他的原子“行星”模型，其中电子在不同的轨道上绕核运转，正如行星绕太阳一样。然而，这一模型有一根本性的困难。按照经典电磁理论，一个加速的带电粒子以电磁波(光)的形式辐射能量。一个电子以恒定速率绕核运转，由于其速度矢量的方向连续变化而受到加速。于是卢瑟福模型中的电子将不断地由于辐射而失去能量，因而将向核的方向盘旋。按照经典(19世纪)物理学，卢瑟福型原子是不稳定的并且将要崩溃。

排除这个困难的一个可能出路是1913年玻尔(Bohr)提出的把能量量子化的概念用于氢原子。能量量子化由普朗克(Planck)于1900年首次引入物理学，他以固体辐射的能量是 $h\nu$ 的整倍数的假设开始，导出了观察到的热体(黑体辐射)发光的强度分布。在 $h\nu$ 中， ν 是辐射频率， h 是一个比例常数(叫做普朗克常数)，等于 6.6×10^{-27} 尔格·秒。1905年，爱因斯坦(Einstein)指出，光电效应中释出的电子的动能与照到金属上的光的频率的依赖关系，可由光是粒子样的实体(光子)所组成的观点来解释，每个光子的能量

$$E_{\text{光子}} = h\nu \quad (1.1)$$

所以光除了表现为被衍射所证明的波动性外还能表现为粒子性。

玻尔假设氢原子中电子的能量是量子化的，电子只限制于在一些允许的圆周之一上运动。当电子从一轨道(定态)跃迁到另一轨道上，则吸收或放出一个频率为 ν 的光量子

$$\nu = \Delta E / h \quad (1.2)$$

式中 ΔE 是两个定态的能量差(能量守恒)。用一个假设，当一个电子从自由(电离)态跃迁到某一束缚轨道时放出一个光子，其频

率为在束缚轨道上电子旋转的经典频率之半的整数倍，玻尔用牛顿力学推导了氢原子的能级公式。用(1.2)，他得到了与观察到的氢光谱一致的结果。但是，把玻尔理论适用于氢光谱的尝试是失败了。而且，此理论不能用于说明分子中的化学键。

玻尔模型的根本困难在于用经典牛顿力学去说明原子中电子的运动。显示不连续频率的原子光谱数据表明只有某些能量的运动是允许的，即，电子的能量是“量子化”的。而牛顿力学允许能量有连续变化范围。波动运动中的确出现量子化；例如，提琴弦的基音和泛音频率。因此，德布罗意(de Broglie)于1923年提出电子的运动可能有波的样子；即一个质量 m 和速率 v 的电子有一波长 λ 与之相联系，为

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1.3)$$

式中 p 是线动量。德布罗意用与光子类比的推理得出(1.3)式*。根据爱因斯坦狭义相对论，任何粒子(包括光子)的能量可以表示为 $E = mc^2$ ，其中 c 是光速。对于一个以速率 c 运动的光子，用(1.1)得 $mc^2 = h\nu = hc/\lambda$ ，所以 $\lambda = h/mc = h/p$ 。因而(1.3)式是电子的相应的关系式。

1927年，Davison和Germer由观察从金属上反射的电子的衍射效应，从实验上证实了德布罗意假说。1932年，Stern用氢原子和氢分子观察到了同样的效应，这证明了波的效应不是电子独有的，而是作为微观粒子运动的普遍规律的结果。(电子显微镜是电子波动性的一个实际应用。)

电子在某些方面表现现象粒子，在另些方面表现现象波。我们面对着物质(和光)的好似矛盾的“波-粒二象性”。怎能既是一个粒子——定域的实体，又是一个离域的波呢？回答是：电子既不是一

* 译者注：原书中 Eq. (X. X)一律译为(X. X)式。

个波也不是一个粒子，而是另外的东西。用经典物理的波或粒子的概念，给电子的行为以确切图象描述是不可能的。经典物理的概念是从宏观世界的经验发展起来的，并不能给微观世界提供适当的描述。

虽然光和电子都表现为外观上的“二象性”，但它们不是同一种类的实体。光总是以速率 c 运动，且无静质量；电子总是具有 $v < c$ 和非零的静质量。光总是必须用相对论处理，但速率不太高的电子可用非相对论处理。

1.2 测不准原理

让我们考虑在试图同时测量一个微观粒子的 x 坐标和线动量的 x 分量时波-粒二象性有什么效应。我们开始用沿 y 方向前进具有动量 p 的粒子束，并让该粒子束落到一狭缝上。狭缝后面放一感光板。见图 1.1。

通过宽度 w 的狭缝的粒子，在它穿过狭缝时，其 x 坐标有一不

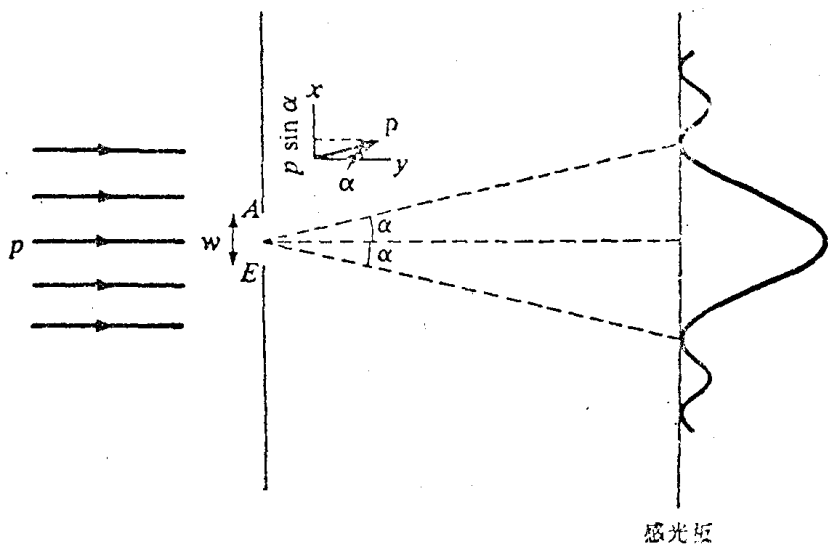


图 1.1 通过狭缝的电子衍射。

确定值 w 。称此 x 的展宽值为 Δx , 有 $\Delta x = w$ 。

由于微观“粒子”有波动性, 它们被狭缝衍射, 在板上产生 (象光束那样) 衍射图样。图 1.1 中, 图线的高是到达指定点的粒子数目的量度。衍射图样指出, 当粒子被狭缝衍射时, 它们的运动方向改变了, 从而一部分动量转移到 x 方向。动量的 x 分量是由动量矢量在 x 方向的投影给出。一个向上偏转 α 角的粒子具有动量的 x 分量为 $p \sin \alpha$ 。一个向下偏转 α 角的粒子具有动量的 x 分量 $-p \sin \alpha$ 。由于多数粒子在 $-\alpha$ 到 α 范围内发生偏转, 其中 α 是到衍射图第一个最小处之角, 因此我们取在中央衍射峰展宽的动量值之半作为动量的 x 分量的不确定值 Δp_x 的量度: $\Delta p_x = p \sin \alpha$ 。

于是

$$\Delta x \Delta p_x = p w \sin \alpha \quad (1.4)$$

发生衍射第一最小的角度是容易计算的。第一最小的条件是: 在缝的上边缘通过缝的粒子与通过缝中央的粒子所经过的距离差等于 $\frac{1}{2}\lambda$, λ 是与粒子相联系的波的波长。从狭缝顶端发出的波和从狭缝中心发出的波正好位相相反而彼此相消。从狭缝中点之下距离 d 处发出的波与狭缝顶端之下距离 d 处发出的波相消。在图 1.2 中作 AC , 使 $AD = CD$, 则路程长度之差为 BC 。狭缝到屏的距

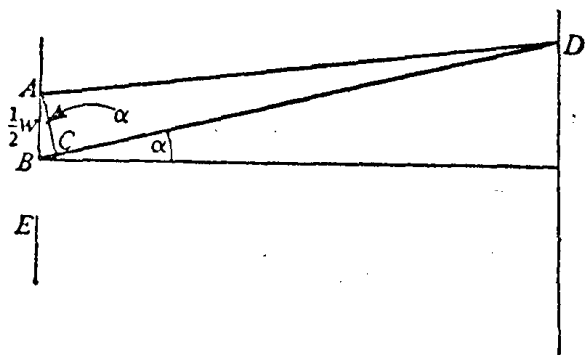


图 1.2 第一最小衍射的计算。

离比缝宽要大。因而 AD 与 BD 几乎平行。这使得角 ACB 基本上是一直角, 所以角 $BAC = \alpha$ 。于是路程差 BC 是 $\frac{1}{2}w \sin \alpha$ 。令 $BC = \frac{1}{2}\lambda$, 得 $w \sin \alpha = \lambda$, (1.4) 式变为 $\Delta x \Delta p_x = p\lambda$ 。波长 λ 由德布罗意关系给出, $\lambda = h/p$, 于是 $\Delta x \Delta p_x = h$ 。由于不确定度尚未精确定义, 等号不真正确切, 代之而写为

$$\Delta x \Delta p_x \approx h \quad (1.5)$$

这指出 x 和 p_x 的不确定度的乘积是普朗克常数的数量级。在 5.1 节中, 我们将给出不确定度的精确的统计定义和精确的不等式以代替 (1.5)。

虽然我们只用了一个实验装置来说明 (1.5), 但它的正确性是普遍的。不管做怎样的尝试, 微观“粒子”的波-粒二象性对于我们同时测定这样的粒子的位置和动量的能力是加有限制。位置测定得愈精确, 则动量测定得愈不精确。(在图 1.1 中, $\sin \alpha = \lambda/w$, 所以狭缝变窄则增大衍射图样的宽展。) 这个限制叫做测不准原理, 在 1927 年由海森堡(Heisenberg)发现。

由于波-粒二象性, 测量动作在被测系统中引入一不可控制的扰动。我们开始时用具有一精确 p_x 值(譬如为零)的粒子, 由于加一个狭缝, 我们测量粒子的 x 坐标到准确度 w , 但此测量引入一不确定度于粒子的 p_x 值中, 这个测量改变了体系的态。

1.3 含时间的薛定谔方程

经典力学只适用于宏观粒子。对于微观“粒子”, 需要一个新形式的力学, 叫做量子力学(或波动力学)。现在考虑经典力学与量子力学之间的一些对比。为简单起见, 我们处理一维的一粒子体系。

经典力学中粒子的运动服从牛顿第二定律:

$$F = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (1.6)$$

式中 F 是作用于粒子的力, m 是粒子的质量, t 是时间。(1.6)式含有坐标 x 对 t 的二阶导数。要解它必须进行两次积分。这样在解中引入二个任意常数 c_1 和 c_2 , 于是

$$x = g(t, c_1, c_2) \quad (1.7)$$

g 是 t 的某个函数。现在问, 在给定时刻 t_0 必须具有什么情况才能预知粒子的未来运动? 如果知道在 t_0 时粒子在 x_0 点, 则有

$$x_0 = g(t_0, c_1, c_2) \quad (1.8)$$

由于有两个常数要确定, 还需要知道更多的情况。微分(1.7), 可得

$$\frac{dx}{dt} = v = \frac{d}{dt} g(t, c_1, c_2)$$

式中 v 是粒子的速度。如果也知道在 t_0 时粒子具有速度 v_0 , 于是有另外一个关系式

$$v_0 = \left. \frac{d}{dt} g(t, c_1, c_2) \right|_{t=t_0} \quad (1.9)$$

则我们可用(1.8)和(1.9)去解 c_1 和 c_2 , 以 x_0 和 t_0 表示。知道了 c_1 和 c_2 , 可用(1.7)式去预期粒子确切的未来运动。

“态”字在经典力学中意味着体系的每个粒子在某一瞬间有确定的位置和速度, 以及有确定的力作用于粒子上。按牛顿第二定律, 给出在任何时刻体系的态, 它的未来的态和未来的运动是完全确定的。牛顿力学在解释天体运动时的深刻成功, 使得许多哲学家用牛顿定律作为哲学决定论的论据。数学家与天文学家 Laplace(1749—1827)认为宇宙只不过是服从牛顿定律的粒子所组成。所以, 给定某时刻宇宙的状态, 宇宙中一切事物的未来运动是完全决定了的。若有超然能力知道在任一时刻宇宙的状态, 就可在原则上计算所有的未来运动。

但是,海森堡的测不准原理表明,对于微观粒子不能同时确定其确切的位置和速度,所以象经典力学所需的预期一个体系未来运动那样的知识是得不出的。在量子力学里,我们必须满足于少于完全预期确切的未来运动的要求。

我们探讨量子力学将先假设其基本原理,然后用这些假设去推演实验上可测试的结果,如原子的能级。要在量子力学中描述一个体系的态,我们假设存在一个坐标的函数叫做波函数(或态函数) Ψ 。一般地,由于态随时间而变, Ψ 也是时间的函数。对于一粒子一维体系,有: $\Psi = \Psi(x, t)$ 。波函数包括关于体系的所有可能的知识,所以代替“态用波函数来描述”的说法,可简单地说是“态 Ψ ”。牛顿第二定律告诉我们,对于一个经典力学体系,如何从现在的态的知识去求未来的态。对于一个量子力学体系,欲从现在的态的知识去求未来的态,需要一个告诉我们波函数如何随时间而变的方程式。这个方程式被假设为:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) \quad (1.10)$$

常数 $\hbar$ (“ h -横”) 定义为

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} \quad (1.11)$$

波函数的概念以及它随时间而变化所服从的方程式,是在1926年由奥地利物理学家薛定谔(Schroedinger, 1887—1961)所发现的。在通常所说的含时间的薛定谔方程(或薛定谔波动方程)中, $i = \sqrt{-1}$, m 是粒子的质量, $V(x, t)$ 是体系的势能函数。(回顾经典力学,若作用于粒子的力是 $F(x, t)$,则 V 定义为

$$\frac{\partial V(x, t)}{\partial x} = -F(x, t)$$

V 可用积分得到。)含时间的薛定谔方程包含波函数对时间的一阶导数,如果知道时刻 t_0 的波函数,它能使使我们计算任何时刻未来