物理化学原理(卷二)刘叔仪主编

结构化学

JIE GOU HUA XUE

颜达予 孙守威编

贵州人民出版社

物理化学原理（卷二）

刘叔仪主编

结构化学

颜达予 孙守威 编

贵州人民出版社

一九八三年·贵阳

结构化学

顾达予　孙守威 编

责任编辑　张民强

贵州人民出版社出版

（贵阳市延安中路5号）

贵州新华印刷厂印刷　贵州省新华书店发行

1984年3月第1版第1次印刷

850×1168毫米　32开本　19印张　504千字　5插页

印数1——3,500册

统一书号：13115·44　定价：2.85元

序

原中国科学技术大学《大物理化学》讲义的物质结构部分，比一般物理化学课中的相应内容要深一些，多一些，但作为一门专课的教材又不足，因此须作大的扩充和改编。这一工作由颜达予和孙守威两位老师完成，编出《结构化学》一卷，经校阅后，采用为《物理化学原理》的卷二。

本卷中如有失当不足之处，谨希读者书面赐教。

刘叔仪

1982年于中国科学技术大学

目 录

第一章 波粒二象性

§1 简谐运动……………………………………（2）
§2 波动……………………………………（3）
§3 驻波……………………………………（5）
§4 黑体辐射……………………………………（11）
§5 普朗克的能量子和能量分布定律……………（14）
§6 光电效应……………………………………（17）
§7 光谱……………………………………（19）
§8 玻尔理论……………………………………（22）
§9 玻尔轨道和能级……………………………（24）
§10 粒子与波……………………………………（31）
§11 海森堡测不准原理……………………………（37）

第二章 薛定格方程与波函数

§1 薛定格方程……………………………………（43）
§2 波函数ψ的解释……………………………（47）
§3 自由粒子……………………………………（48）
§4 势箱中的粒子…………………………………（49）
§5 势垒的穿透……………………………………（55）

第三章 量子力学的基本概念

§1 量子力学的假设………………………………（60）
§2 算符……………………………………（63）
§3 平均值的计算…………………………………（64）

§ 4　谐振子…………………………………………(69)
§ 5　刚性转子………………………………………(76)

第四章　类氢原子

§ 1　氢原子的薛定格方程及其分离………………(81)
§ 2　径向方程和径向波函数 $R(r)$ ………………(83)
§ 3　主量子数 n 的出现…………………………(84)
§ 4　类氢原子能级的得出…………………………(87)
§ 5　径向波函数 $R_{nl}(r)$……………………………(88)
§ 6　与方向有关的波函数 $Y(\theta,\phi)$ ……………(93)
§ 7　联属勒让德函数 $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ ……………(94)
§ 8　类氢原子的波函数……………………………(99)
§ 9　类氢原子波函数的图形表示和意义…………(103)
§ 10　类氢原子波函数的特点………………………(116)

第五章　角动量和电子自旋

§ 1　角动量…………………………………………(125)
§ 2　角动量和磁矩…………………………………(127)
§ 3　量子数 n,l,m_l 和空间量子化…………………(132)
§ 4　磁矩在不均匀磁场中的受力　斯特恩-格拉赫实验　电子自旋…………………………………(134)
§ 5　关于电子自旋的量子力学假设………………(140)
§ 6　自旋-轨道相互作用 …………………………(141)
§ 7　总角动量………………………………………(145)
§ 8　自旋-轨道相互作用能和氢的能级 …………(150)

第六章　多电子原子

§ 1　全同粒子的概念………………………………(153)
§ 2　不相容原理……………………………………(160)
§ 3　交换力和氦原子………………………………(163)

§ 4　哈特莱的自洽场理论……………………(171)
§ 5　多电子原子的概貌……………………(179)
§ 6　多电子原子的基态与周期表……………………(185)
§ 7　原子的X射线谱……………………(199)
§ 8　史莱特尔型轨道和屏蔽常数定则　克里门地的结果……………………(208)

第七章　多电子原子中的耦合作用与光谱

§ 1　碱金属原子……………………(223)
§ 2　几个光活性电子的原子……………………(231)
§ 3　LS 耦合……………………(236)
§ 4　碳原子的能级和其它原子的光谱项……………………(241)
§ 5　塞曼效应……………………(248)
§ 6　原子中相互作用的总结……………………(257)

第八章　化学键通论

§ 1　原子间相互作用的分类……………………(259)
§ 2　离子键的一般理论……………………(261)
§ 3　偶极矩和极化……………………(265)
§ 4　凡德华吸引力……………………(284)
§ 5　过渡金属络合物……………………(293)
§ 6　开壳层原子间的相互作用……………………(311)

第九章　双原子分子

§ 1　同核双原子分子……………………(346)
§ 2　异核双原子分子……………………(381)

第十章　多原子分子

§ 1　H_2O和NH_3的简单MO和简单VB处理……………………(402)
§ 2　原子轨道的杂化……………………(405)

§ 3　离域键……………………………………………………(420)

第十一章　分子光谱

§ 1　分子光谱…………………………………………………(471)
§ 2　光谱线的强度和宽度……………………………………(475)
§ 3　含时微扰理论与量子跃迁………………………………(478)
§ 4　电子和核运动的分离——Born-Oppenheimer
原理…………………………………………………………(482)
§ 5　双原子分子的转动光谱…………………………………(486)
§ 6　双原子分子的振动光谱…………………………………(490)
§ 7　双原子分子的转振光谱…………………………………(501)
§ 8　双原子分子的电子光谱…………………………………(506)
§ 9　多原子分子的转动………………………………………(518)
§ 10　多原子分子的振动………………………………………(526)
§ 11　拉曼光谱…………………………………………………(540)
§ 12　多原子分子的电子光谱…………………………………(547)

第十二章　物质的磁性和磁共振谱

§ 1　磁化率与分子结构………………………………………(562)
§ 2　核磁共振…………………………………………………(570)
§ 3　顺磁共振…………………………………………………(584)
附　录 ………………………………………………………………(591)

第一章

波粒二象性

在科学发展史上一直存在着两种对立的概念。一种是原子论，原子论用基本粒子的概念来解释物质和物质间的相互作用。所谓基本粒子是具有一些特定内在性质——如位置、质量、速度、电荷及自旋的东西。相反的一种是连续的概念，即场论。场论用偏微分方程来描写那些在空间和时间中都连续的函数的行为，而没有任何粒子的特性，例如电场、磁场和引力场。

因为二者的逻辑前提是不可调和的，粒子论和场论之间的冲突就不可避免了。连续空间的数学观念和基本粒子的观念是不相容的，因为怎么能把一个粒子一分为二，再分为四，一直分到无限小而成为连续的呢？

如何走出这个困境呢？一个办法是接受粒子的概念，认定场本身也是不可能无限的分下去的，存在一个距离（空间）的量子，时间也是量子化的，即存在一个时间的最小基本单位。另外一个相反的办法就是承认场论是对的，把基本粒子看作连续场中的"纽结"、"旋涡"，或其它的一些奇异点，而放弃原子论。

目前谁也没有把谁彻底打倒。相反，在本世纪初出现了一种叫作量子力学的强有力的数学技术，在有限的范围内，至少是暂时把粒子和场的概念很满意的融合在一起了。但是在范围更广的重大的物理现象上，尤其象涉及到相对论和引力场时，这种融合还不能解决这些问题，说明量子力学作为一个物理理论讲还存在不完全性。虽然量子力学作为宇宙的一般理论是不能胜任的，但用它来解决原子和分子的问题却是很成功的。原则上讲，从电子、质子和中子的有限的几个基本性质出发，利用量子力学可以

把化学推导出来，但实际上由于数学太复杂，只能对氢分子、水分子这些简单体系加以推导，分子越大就越繁难了。

由于量子力学解决场-粒子二象性问题的一些成功，便引申出一个范围更大的哲学方法，叫并协性，或互补性原理。它认为两种相反的东西的合成给我们的世界提供了一个必要的、持久的张力。由于人类文明史还不太长，尤其是近代物理的发展史只有一百年左右，不能说场和粒子的这场辩论就最后结束了。

§1 简谐运动

为了追溯量子理论的发展过程，我们必须对简谐振动和波动作一回顾。

谐振子是最简单的振动模型。用一个弹力常数为 k 的弹簧把质量为 m 的物体连接到墙上，且假设弹簧没有质量，是完全弹性的，也就是说在弹簧内不存在那些使贮藏的能量耗散为热的粘滞力或阻尼力。由物理学我们知道谐振子的运动方程是

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

它的解是

$$x = A\sin 2\pi\nu t \tag{1.1}$$

其中

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{1.2}$$

是运动的频率，单位时间内振动的次数。频率的倒数 $\tau = 1/\nu$，称为周期，是进行一次振动所需的时间。当 $t = n(\tau/2)$ 时，n 是整数，位移 x 正经过零点。从 (1.2) 可见，当 k 一定时，频率和 m 的平方根成反比。

我们把位移的极大值 A 称为振动的振幅。当位置 $x = A$ 时，振子的运动方向就调转过来。因之在这一点上，速度为零，动能为零；全部能量都转化为势能 V 了。而在 $x = 0$ 点时，全部能量

转化为动能 T。总的能量 $E=V+T$ 是不变的，势能和动能可以互相转化。

因为这种振动子所受的力 F 称为回复力，k 和势能 $V(x)$ 之间的关系为

$$F=-\frac{\partial V(x)}{\partial x}=-kx \tag{1.3}$$

$$V(x)=\frac{1}{2}kx^2 \tag{1.4}$$

故由 $x=A$ 时全部能量转化为势能得总能量E，

$$E=V(A)=\frac{1}{2}kA^2 \tag{1.5}$$

即总能量正比于振幅的平方，这关系对所有周期运动都成立。

§2 波　　动

上面所描述的是一种简谐振荡，而非波动，因为没有能量沿着弹簧传播。

图1.1表示在一维空间中的一个波动，位移沿着绳子而传播。在时刻 t，绳上 x 点的位移可表示为

$$u=f(x,t)$$

我们想问题时盯住波位移的某个特殊点，例如极大位移 $u=A$。设这点沿正 x 方向以速度 v 移动，则

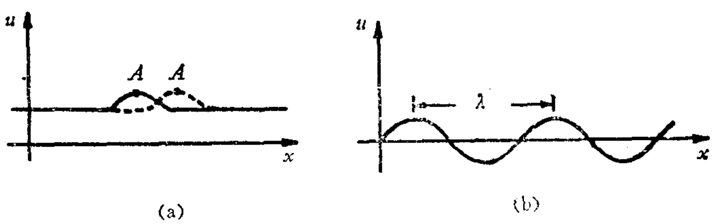

图1.1 (a)向 $+x$ 方向前进的单脉冲波。实线表示在时刻 t 的形状，虚线表示略后一点即 $t+\Delta t$ 时的脉冲形状。(b)波长为 λ 的正弦波的侧面图

在任何时刻 t 有

$$u=f(x,t)=f(x-vt) \tag{1.6}$$

此式即波的数学定义。

假设在 $t=0$ 时，波有特殊形式

$$u=A\sin 2\pi\sigma x \tag{1.7}$$

即图 1.1(b)所示。这样的波的瞬时“高速照像”称为波形图。如果把正弦波沿 x 轴位移一段距离 λ，它还是和原来的波形图重迭，则称 λ 为波长。波长是波在空间周期性的量度。正弦波的波型为

$$u=A\sin 2\pi\frac{x}{\lambda} \tag{1.8}$$

此式和（1.7）比较得 $\sigma=1/\lambda$，σ 称为波数。比较（1.8）和（1.6），得到随时间向前运动的正弦波

$$u=A\sin\frac{2\pi}{\lambda}(x-vt) \tag{1.9}$$

速度 v 称为相速度，因为它是波的某一个相的传播速度。显然，$\lambda/v=\tau$，即周期，或在某一点(x_i)上接连通过两个波峰所需的时间。因此，频率为

$$\nu=\frac{1}{\tau}=\frac{v}{\lambda}$$

且（1.9）式变为

$$u=A\sin 2\pi\left(\frac{x}{\lambda}-\nu t\right) \tag{1.10}$$

上式所定义的波称为平面波，因为垂直于传播方向的平面内的波位移为常量，即 u 仅仅是空间坐标 x 的函数，与 y、z 无关。

如果我们把（1.10）式中的 u 对 x 和 t 各微分两次，就得

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}=\frac{1}{v^2}\ \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \tag{1.11}$$

这就是波在一维空间中运动的一般的偏微分方程，是从波在一根弦上运动的特殊情况推出的。同样可以从牛顿第二定律把弦的张力 T 作用于单位长度的质量 m 上推出。

用代入法可证明（1.6）型的函数满足方程（1.11）。而且同样可证，型如

$$u=g(x+vt) \tag{1.12}$$

的函数亦满足方程（1.11）。（1.6）式表示沿正 x 方向运动之波，而（1.12）式表示沿负 x 方向运动之波。则偏微分方程（1.11）之通解为

$$u=f(x-vt)+g(x+vt) \tag{1.13}$$

此处之 f 和 g 为任意函数。因为正如二阶常微分方程的通解有两个任意常数一样，二阶偏微分方程的通解就有两个任意函数。

§3 驻　　波

至今的讨论我们是默认弦的长度是无限长的，因此，波可以沿正方向或负方向无阻挡地前进。现在假设这根弦的长度是有限的，从 $x=0$ 到 $x=L$ 为止。当波在这根有限长的弦上运动时，我们能得出什么新的结果呢？

由于在 $x=0$，L 两点，波的位移必须突然为零，即由于传播的波动必须满足边界条件，因之（1.6）式和（1.12）式都不可能是波动方程的解。我们现在需要处理的是一个边界值问题，用数学物理方法求出微分方程的解，然后再要求这个解满足特定的边界条件。在许多情况下，我们解方程得出的是包含一些参数的解，然后根据边界条件的要求来选定这些参数。这些被选定的值称为这个物理问题的本征值（eigenvalues）或特征值（characteristic values），称相应于这些本征值的解为本征函数或特征函数。

当我们考虑量子力学问题时，波方程（1.11）的解不是任意函数而是另一种有用的函数。（下一章我们将讨论对波函数的具体要求。）因为（1.11）是常系数线性微分方程，是可以分离变量的，故其解可以写成

$$u(x,t)=X(x)T(t) \tag{1.14}$$

也即是位移 u 是 x 的单一函数和 t 的单一函数的乘积。从(1.14)可得

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}=T(t)\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}=X(x)\frac{\partial^2 T}{\partial t^2}$$

代入一般的波动方程（1.11）中，得

$$\frac{1}{X}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}=\frac{1}{v^2 T}\frac{\partial^2 T}{\partial t^2}$$

这个等式的左边只与 x 有关，右边只与 t 有关，故唯一的可能是左右两边恒等于一个常数，恒等式才能成立。为了下面处理方便，我们就设这个常数等于 $-\omega^2/v^2$，且叫它为分离常数，则有

$$\frac{1}{X}\frac{d^2 X}{dx^2}=\frac{1}{v^2 T}\frac{d^2 T}{dt^2}=-\frac{\omega^2}{v^2} \tag{1.15}$$

此方程相当于两个常微分方程，而不再是偏微分方程了。很庆幸，这分离手续是轻而易举的。分开来写便是

$$\frac{d^2 T}{dt^2}=-\omega^2 T \tag{1.16a}$$

$$\frac{d^2 X}{dx^2}=-\frac{\omega^2}{v^2}X \tag{1.16b}$$

这两个方程的解分别是

$$T=e^{\pm i\omega t} \tag{1.17a}$$

$$X=e^{\pm i\omega x/v} \tag{1.17b}$$

则方程（1.11）之解为

$$u=T(t)X(x)=e^{\pm i\omega t}e^{\pm i\omega x/v} \tag{1.18}$$

我们可以根据上式中的（+）、（-）号组合成四个函数，每一个都是（1.11）的解。如果你选择振幅为 A 和初位相为 δ，则用复常数 $Ae^{i\delta}$ 去乘（1.18）的右边就行了。因为 $X=e^{\pm i2\pi x/\lambda}$，故从（1.18）式看出它代表一个波动，而且有

$$v = \frac{\omega}{2\pi}\lambda$$

$$\omega = \frac{2\pi}{\lambda} v = 2\pi\nu$$

因之，ω 是角速度（弧度·秒$^{-1}$）。把（1.18）式展开为

$$u = \begin{cases} \cos\omega(t + x/v) \pm i\sin\omega(t + x/v) \\ \cos\omega(t - x/v) \pm i\sin\omega(t - x/v) \end{cases}$$

一般我们只要用正弦和余弦的实数型式就可以了，即

$$\begin{aligned} &u = \cos\omega(t \pm x/v) \ \text{或} \\ &u = \sin\omega(t \pm x/v) \ \text{或} \\ &u = \sin\omega t \cdot \sin\omega x/v \ \text{或} \\ &u = \sin\omega t \cdot \cos\omega x/v \ \text{或} \\ &u = \cos\omega t \cdot \cos\omega x/v \ \text{或} \\ &u = \cos\omega t \cdot \sin\omega x/v \ \text{等} \end{aligned} \tag{1.19}$$

这些解必须满足边界条件

$$u = 0 \qquad \text{当}\ x = 0，\ \text{及}\ x = L，\ \text{且}\ t \geqslant 0$$

为了满足在 $x = 0$ 处 $u = 0$ 的条件，必须

$$\begin{aligned} &u = \sin\omega x/v \cdot \sin\omega t \ \text{或} \\ &u = \sin\omega x/v \cdot \cos\omega t \end{aligned}$$

为了满足在$x = L$ 处 $u = 0$ 的条件，必须

$$\sin\omega L/v = 0 \quad \text{或} \quad \omega L/v = n\pi \qquad n = \text{整数}$$

这个条件限制了ω/v的值为$n\pi/L$。因此，（1.19）成为，而且只能成为

$$u_n = \begin{cases} \sin\omega_n t \cdot \sin n\pi x/L \\ \cos\omega_n t \cdot \sin n\pi x/L \end{cases} \tag{1.20}$$

此式表示可以用 t 的正弦函数，也可以用 t 的余弦函数和 x 的正弦函数之积来表示波的位移。而且可以用任何一种组合的形式来表示其位移，即用

$$u_n = (A_n \sin\omega_n t + B_n \cos\omega_n t)\sin n\pi x/L \tag{1.21}$$

这种解所表示的运动规律叫作驻波。不管 t 的值是什么，x 的函

数的形式是不变的。因此，比如在 $\sin n\pi x/L=0$ 这点上，$u_n=0$，即任何时候都是振动位移为零之结点；而在 $\sin n\pi x/L=1$ 这种点上，任何时候波的振幅总是极大，而且在这种点上它和时间 t 的关系是由函数（1.21）所规定的，由正的极大，经过零，到负的极大，然后又回过头来。严格地说，因为没有能量沿着弦的方向传递，所以驻波不是波动而是一个振子。驻波中的能量，正如谐振子的情况一样，只不过是动能和势能的互相转化而已。

弦长为 L 的某些驻波示于图 1.2。一根弦上能够产生驻波必须满足的条件是

$$\lambda/2=L/n \qquad n=1,2,3,\cdots \tag{1.22}$$

（正如把 L 截成 n 段，波长 λ 之半必须等于每段之长。）这就是本征值条件的最简单例子，其根本的来源是振动弦的边界值问题，而（1.21）式的 u_n 就是这个问题的本征函数。

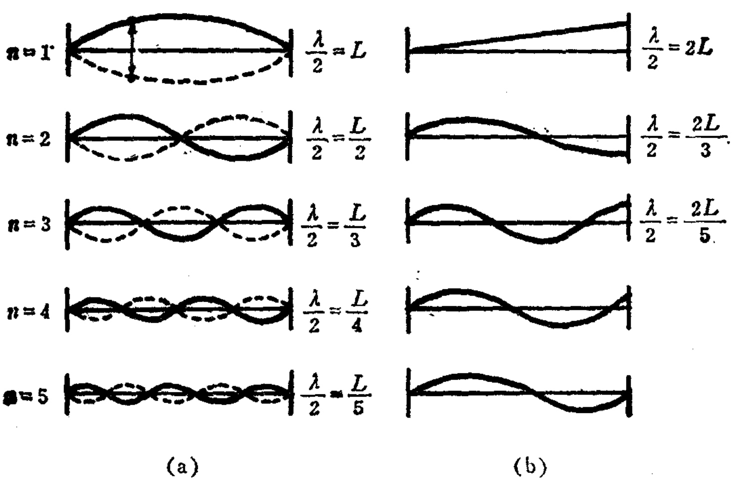

图1.2 在长 L 的琴弦上产生驻波的条件是 $\lambda/2=L/n$，$n=1,2,3,\cdots$。(a)满足条件，产生了各种波长的驻波。$\lambda/2=L/1$ 的叫基音，其它的叫谐音或泛频。除节点不动以外，其余各点都随 t 的变化从一个极大值（实线）变到另一个极大值（虚线）。(b)当条件不满足时，不能产生驻波的情况

当 λ 减小时，长度为 L 的弦上产生的驻波数目就增多。因

$$n=\frac{2L}{\lambda}$$

当 L 远大于 λ 时（$L\gg\lambda$），可以把整数 n 近似地看作 λ 的连续函数 $n(\lambda)$。因此在波长从 λ 到 $\lambda+d\lambda$ 这范围内能够存在的驻波数一定是

$$dn=-\frac{2L}{\lambda^2}d\lambda \tag{1.23}$$

负号说明当 λ 增加时波数就减少。

如果把结果推广到三维空间时，则在体积为 V 的区域中的波数为

$$dn=-\frac{4\pi V}{\lambda^4}d\lambda \tag{1.24}$$

我们应该注意到，（1.21）式还不是偏微分方程（1.11）的最一般的通解，因为 $n=1,2,3,\cdots$ 任何一个整数的 u_1，u_2，$u_3\cdots$ 都满足(1.11)方程，亦即这些解的任何线性组合都满足（1.11）方程。这就是**迭加原理**的一个典型例子。因此，通解应该是

$$u=\sum_{n=1}^{\infty}(A_n\cos\omega_nt+B_n\sin\omega_nt)\sin n\pi x/L \tag{1.25}$$

这个通解中的任意常数是用问题的初始条件 $u(x,0)$ 和 $\dot{u}(x,0)$ 来确定的。

任何一个周期为 $2L$ 的函数可以用（1.25）这种傅立叶级数表示之。（1.13）式那种任意函数的解和（1.25）式是相当的，而（1.25）式是把一个偏微分方程分开为两个常微分方程得到的解。

〔**例1.1**〕推导体积为 V 中，$\lambda\to\lambda+d\lambda$ 范围中的驻波数（见图1.3）。

〔**解**〕设边长为 L 的立方空腔体中存在一波长为 λ 之稳定驻波 $\boldsymbol{s}$，它与坐标基矢 $\boldsymbol{i}$，$\boldsymbol{j}$，$\boldsymbol{k}$ 之夹角分别为 α，β，γ，则驻波稳定存在之条件为