

583320

3431
7/342

QUANTUM MECHANICS IN CHEMISTRY

[美] M. W. 汉 纳 著
曾 成 王国雄 等 译

化学量子力学

江苏科学技术出版社

化 学 量 子 力 学

[美] M. W. 汉 纳、著
曾 成 王国雄 等 译

江苏科学技术出版社

1980·南京

内 容 简 介

本书内容简明扼要，是一本由浅入深的量子化学教科书。全书共分九章。第一章是数学准备，第二章简单介绍经典力学，第三至四章是量子化学和光谱基础，第五章讨论分子的转动和振动，第六至八章讨论原子、分子和共轭体系的电子结构，第九章简单介绍电子磁共振和核磁共振波谱。

本书可作为综合大学或师范学院化学系教师和高年级学生的教材或参考书。对其他希望学习量子化学的读者，这也是一本很好的自学入门书。

M.W.Hanna

Quantum Mechanics in Chemistry

Benjamin, New York, 1965

化 学 量 子 力 学

[美]M.W. 汉 纳 著
曾 成 王国雄 等 译

江苏科学技术出版社出版

江苏省新华书店发行

江苏新华印刷厂印刷

1980年2月第1版
1980年2月第1次印刷
印数：1—12,500册

书号：13196·019 定价：0.90元

译 者 的 话

化学量子力学(即量子化学)应用量子力学方法,从原子、分子内部的运动规律来研究物质的化学结构及其反应性能,是物理化学的重要分支,是化学的基础理论之一。而这方面的教科书和参考书,迄今国内出版的还很少,因此我们选择这本书进行了翻译。

此书为 W. Kauzmann 主编的物理化学教学丛书之一,著者 M. W. Hanna 曾用它作为美国 Colorado 大学物理化学课程第二学期的教材。由于该书起点较低,具有深入浅出、简明扼要的特点,故很适于作为国内综合大学和师范学院化学系师生学习量子化学的教材或参考书。读者通过学习,可以为今后进一步学习络合物化学的配体场理论,有机化合物分子轨函理论和光谱学等课程打下基础。

译稿承戴安邦教授审阅。参加翻译的有南京大学络合物化学研究所曾成、王国雄、朱忠和、余耀华、周精玉同志。由曾成、王国雄同志负责校订。南京农学院薛家骅同志协助进行了文字润饰。

1979 年 1 月

编 者 前 言

讲授物理化学入门课程(一学年的课程)的教师,常难于决定为他的学生选择哪些课题。在过去三十年中,分子物理学和量子力学的发展,已使这些领域成为学习物理化学的学生必不可少的基础知识。然而,过去三十年所讲授的物理化学课题,几乎全部不仅对物理化学家仍然是重要的,而且对其他化学领域的化学家也是如此,更不必说对生物学家,地质学家,冶金学家,工程师和医学科学家了。由于课程时间的限制,一些重要的课题,只能很简略地讨论一下,或是完全略去,教师希望学生在以后工作中需要时能够自己去学习这些略去的课题。

物理化学教科书的编著者也遇到同样的困难。这困难有时是用增大书的篇幅来解决,但更经常的是作者压缩或删除去一些认为不重要的课题。而且,一个作者要写出关于物理化学所有方面的权威性教科书已越来越困难了。

对一学年课程的近代物理化学,现在的情况已不是任意选定有限几个课题来希望它们能被认为普遍合适,而是,物理化学教科书应该写得有伸缩性,以便可以从中选出课题来作为任何一年的教学内容。不同的教师可根据适当的理由来强调物理化学的不同课题,并且每个教师得逐年改变他强调的课题。

编辑这套物理化学教学丛书的目的就是试图解决这个问题。这套丛书的基础辑将包括约九个分册,每册约150~200

页，在入门的水平上讨论物理化学的重要课题。课文将写得便于自学，如果学生在物理化学课程中没有学到某一课题，他可用本丛书来自学。也打算在各册中加进某些较深的资料，用以引起学生的兴趣，和介绍物理化学的某些现状，这不仅作为化学的一个分支而且也是科学的其他领域的基础。

基础辑的总量比普通的入门教科书大（基础辑将有约1500页，而包括同样课题的典型教科书一般是700~900页），但任何一门物理化学课程都不需要用到所有的分册，因而可以预期，学生在经济上和智力上的负担将不会过大。的确，学生智力负担将比现在广泛应用的入门教科书所加的要少；由于基础辑有较多的页数，因而可以把难点讲得更详细一些，然而至少仍能达到常用教科书所能达到的那么高的知识水平。

基础辑将由有关现代物理化学的专题辑来补充。这专题辑也将写得适合首次接触物理化学的学生的水平。

Walter Kauzmann

1965年1月于 *Princeton, New Jersey*.

著 者 序 言

本书是为 Colorado 大学的学生介绍量子力学,光谱和原子及分子的电子结构的某些方面知识而写成的。作者相信有机化学家一直胜过物理化学家,即在有机化学方面,优等学生在学过一年的入门课程之后,就可以读有机科研的资料;而在物理化学课程中,任何有关量子现象的讨论通常都保留在研究生院,因此许多优等学生也不能领略物理化学领域中涉及量子现象的某些引人入胜的内容。此外,想要在量子力学和分子结构领域中进行科研的学生,就要花费他们在研究生院中的第一年的时间(有时还要第二年)以获得所必须的基本知识。在大学水平上介绍相当完整的量子现象,可以给研究生早些开始科研的机会。还有另外的好处,就是优等生在他们高年级时就可以做些这学科方面的大学科研项目。

要把量子现象的适当讨论编入大学的物理化学课程,就要求把“经典”的物理化学的某些领域删掉。关于这种做法是否恰当的争论无疑将要进行若干时候。然而,作者觉得有一个理由不得不把量子现象编入物理化学课程。进行任何量子力学的讨论需要广泛的新词汇和符号形式。因为物理化学现在已是一个很宽广的领域,故必须从大学生课程中删去某些部分,最合逻辑的是把具有基本知识的学生可以进行自学的那些题目删去。因为量子力学,光谱和电子结构应用了新术语和符号,故它们不属于可删去的范畴。本书的主要目的是让教师在大学生课程中把量子概念连同经典物理化学的某些选定的课题一起讲授。(在 Colorado 大学,一学期是用于学

习经典的热力学和动力学，第二学期则是用于学习此书中的材料。)

本书是为具有各种数学基本知识的学生而写的。对于只学过微积分的学生，第一章介绍了本书到处应用到的数学基础(具有很好数学基础的学生可以略去整个第一章)。另外的数学在需要时连同特殊的问题一同引入。作者相信，量子力学可以用假设的方法，合乎逻辑地介绍给通常对波动物理懂得很少的大学生。这方法是由经典的哈密顿量开始，然后转换成相应的量子力学算符，如同在 Schrödinger 表象中所作的那样。为此，在第二章中介绍给学生经典力学的某些概貌。此章的要点是教学生对所关心的任何问题如何写出其经典的哈密顿量来。此外，还介绍给学生广义坐标，保守体系和非保守体系的概念，以及位能只与体系内坐标有关的多粒子体系中质心运动的分离。

有了这种介绍，在第三章中，讨论了需要新力学的历史性事件之后，就提出了量子力学的假设。然后，将假设用于一维箱中粒子的特殊例子上。随后讨论了振动能级和转动能级以及振动-转动光谱，原子结构，分子结构和光谱，共轭体系的电子结构，以及电子和核磁共振波谱。这些题目是以逻辑的顺序展开的。它们各自的论述与前面已推演过的关系式和结论相关联。

书中各处都插入习题来举例说明讨论过的概念。这些习题是本书不可缺少的部分，学生在学习下一部分以前应把它们做好。在许多情况下，数学推导过程都从书中略去而以习题的形式插入。许多习题涉及实际实验数据的应用。教师也可用他们自己选择的习题来补充这些习题。

本书并不企图对量子力学、光谱和电子结构的所有课题

作广泛的讨论。作者个人认为,大学生应习惯于这种看法,即要理解某特殊题目所需要的全部资料,不可能在单独一本书中找到。为此,在其他书中讨论详尽的许多题目,本书即不重复,而是在书中列出学生想获得更多知识的多方面的参考书。本书的读者应尽量到图书馆去阅读其他著作。为此,在本书末列出一个有相当多注解的书目。有三本普通教科书多次用作本书的参考书,学生必须熟悉它们的内容。这些教科书是:

H. Margenau and G. M. Murphy, *The Mathematics of Physics and Chemistry* (New York: Van Nostrand, 1943)

H. Eyring, J. Walter, and G. E. Kimball, *Quantum Chemistry* (New York: John Wiley, 1944)

Walter Kauzmann, *Quantum Chemistry*
(New York: Academic Press, 1957)

这些书在本书中各称之为 I、II 和 III。在书目中也以这符号标记它们。

写成本书大部分应归功于教我量子化学的教师。就是由 Norman Davidson 教授, J. de Heer, William Lipscomb 和 Harden McConnell 的课程以及与他们不拘形式的讨论使我获得本书中所涉及领域里的许多知识和兴趣。我要特别感谢 Walter Kauzmann 教授, 他看了最后稿的全文并提出了许许多多意见使它们的表达更严格和更易理解。我的物理化学第二学期的学生也值得感谢, 就是他们的兴趣促使我写这本书, 他们提出深刻的问题对最后本书的定型帮助不少。还要感谢 Gretchen Bales 夫人, 她辛苦地抄写出原稿。

Melvin W. Hanna

1965年5月于 *Boulder, Colorado.*

目 录

第一章 数学准备	1
1-1 坐标系	1
1-2 行列式	6
1-3 矢量	7
1-4 复数	11
1-5 算符	12
1-6 本征值方程	14
1-7 本章小结	15
第二章 经典力学	16
2-1 保守体系	16
2-2 运动方程的 Lagrange 和 Hamilton 形式.....	18
2-3 内坐标和质心的运动	22
2-4 经典力学的基本假设	24
2-5 本章小结	25
第三章 量子力学	26
3-1 原子光谱, 黑体辐射, 以及光电效应	26
3-2 量子力学的公式表述方式	36
3-3 量子力学的假设	38
3-4 假设应用于简单体系	44
3-5 本章小结	57
第四章 光谱学和光谱的测定	58
4-1 单位	58
4-2 关于吸收强度的一些事实	60

4-3	各种光谱概述	69
4-4	本章小结	72
第五章	转动和振动光谱	73
5-1	刚性转子近似	73
5-2	纯转动光谱	79
5-3	强度和选择规则	80
5-4	谐振子和振动光谱	82
5-5	振动-转动光谱	87
5-6	较精确的振动-转动光谱理论	89
5-7	Morse 函数, 离解能和非谐振性常数	95
5-8	复杂分子的振动光谱	97
5-9	Kaman 光谱	100
5-10	本章小结	100
第六章	原子的电子结构	102
6-1	氢原子和类氢离子	102
6-2	类氢轨道的物理意义	107
6-3	氢原子的光谱: 选择规则	113
6-4	原子单位	114
6-5	氮原子	116
6-6	轨道角动量	121
6-7	电子自旋	129
6-8	全同粒子和 Pauli 原理	131
6-9	复杂原子的独立电子理论	135
6-10	构造原理和周期表	135
6-11	本章小结	145
第七章	分子和化学键	147
7-1	氢分子离子, H_2^+	147

7-2	变分法原理和 LCAO 法	152
7-3	H_2^+ 的激发态	159
7-4	氢分子	160
7-5	H_2 波函数的改进	166
7-6	更复杂的双原子分子的 MO 理论	168
7-7	双原子分子的激发态和电子光谱	176
7-8	定域键, 杂化轨函和定向价键	184
7-9	乙烯和乙炔的 $\sigma-\pi$ 键的描述	188
7-10	本章小结	189
第八章	共轭体系的电子结构	191
8-1	共轭烃的 LCAO-MO 理论	191
8-2	简单 Hückel 模型	194
8-3	乙 烯	195
8-4	丁二烯, $CH_2=CH-CH=CH_2$	197
8-5	使用对称性来简化量子力学计算	206
8-6	共轭体系的电子光谱	214
8-7	本章小结	220
第九章	电子磁共振和核磁共振波谱	221
9-1	自旋为 $\frac{1}{2}$ 的孤立粒子与外磁场的相互作用	222
9-2	电子自旋共振波谱——超精细相互作用	225
9-3	偶合常数和分子的电子结构	234
9-4	核磁共振波谱——化学位移	237
9-5	核磁共振——自旋-自旋分裂	241
9-6	谱线宽度, 弛豫时间和测不准原理	245
9-7	本章小结	248
参考书目		249
内容索引		255

第一章 数 学 准 备

物理化学是需要应用数学和数学论证来研究化学问题的科学。在物理化学的分支量子力学和分子结构中，强调数学的应用尤为明显。本章的目的，是简要地介绍读者应熟悉的某些数学知识，以便理解随后的内容。其他的数学方法以后需要时再介绍。对高等物理化学论著有感兴趣的读者，应使他的数学基础尽可能广博，我们对这些读者推荐参考书目中的 I 来补充本章的材料。

1-1 坐 标 系^①

坐标系的作用，是为了便于描述空间的一个点的位置或一个点的运动。有多种不同的坐标系。本书用到下列四种：(1) 直角坐标或笛卡尔坐标，(2) 球极坐标，(3) 圆柱坐标和(4) 共焦椭球坐标。选用哪一种坐标依赖于我们所要解决的问题。坐标系总是选得使描述问题的数学方程式尽可能简单。当然，我们计算的任何数值结果，应该与我们所选用的坐标系无关。

笛卡尔坐标是人们最熟知的。“笛卡尔空间”的一个点 P 用三个相互垂直称为 X 、 Y 和 Z 轴上的距离来表示(图1-1)。我们规定直角坐标系用“右手规则”，此规则是：当右手的其

^①对坐标系的较完整的讨论，请参阅书目 I，第五章。

他手指从 X 轴向 Y 轴卷曲时,大拇指指的是 Z 轴。

其他坐标可以很方便地用笛卡尔坐标来表示。在球极坐标(图1-2)中,点 $P(r, \theta, \phi)$ 用一个距离 r 和两个角 θ 和 ϕ 来表示。坐标 r 是从原点 O 到点 P 的线段 OP 的长度。角 θ 叫做极角,它是 Z 轴和 OP 线的夹角。角 ϕ 叫做方位角,它是 X 轴和 OP 线在 XY 面上的投影的夹角。读者可以证明点 P 的笛卡尔坐标和球极坐标之间的关系如下:

$$\begin{aligned} x &= r \sin\theta \cos\phi \\ y &= r \sin\theta \sin\phi \\ z &= r \cos\theta \end{aligned} \quad (1-1)$$

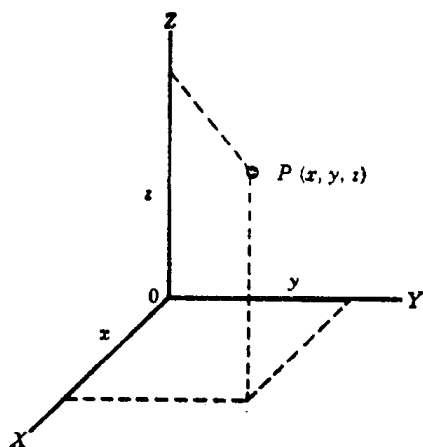


图 1-1 笛卡尔或直角坐标。点 P 用沿三个互相垂直的轴上的三个距离来确定。

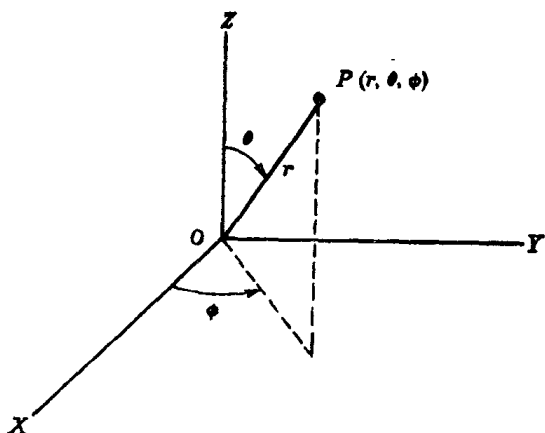


图 1-2 球极坐标。点 $P(r, \theta, \phi)$ 用两个角和一个距离来确定。

习题 1-1 用球极坐标来表示量 $(x^2 + y^2 + z^2)$ 。

圆柱坐标示于图 1-3。点 P 的位置用两个距离和一个角来表示。两个距离是 Z 和直线 OP 在 XY 平面上的投影长度 ρ 。角 ϕ 和球极坐标中的 ϕ 一样。读者很容易证明下列关系：

$$\begin{aligned} x &= \rho \cos \phi \\ y &= \rho \sin \phi \\ z &= z \end{aligned} \quad (1-2)$$

共焦椭球坐标，有时简称椭圆坐标，示于图 1-4。这种坐标系常用于处理包含两个中心 A 和 B (A 、 B 之间距离 R 为一定) 的问题。点 P 可以用距离 r_A 和 r_B 及 OP 线在 XY 平面上的投影与 X 轴的夹角 ϕ 来描述。椭圆坐标 μ 和 ν 定义如下：

$$\mu = -\frac{r_A + r_B}{R} \quad \text{和} \quad \nu = \frac{r_A - r_B}{R} \quad (1-3)$$

第三个坐标就是上面所说的角 ϕ 。略加思考，读者就可证明 $\mu = \text{常数}$ 的曲面是一个以 A 和 B 为焦点的回转椭球面。 $\nu = \text{常数}$ 的曲面是绕键轴的回转双曲面。这些曲面示于图 1-4。

在量子力学问题中，常常要计算对全部空间的积分。为此，就需要知道每种坐标系的体积元 $d\tau$ 。各种坐标系的体积元以及包括全部空间的积分极限如下②：

笛卡尔坐标

$$d\tau = dx dy dz \quad \begin{aligned} -\infty &\leq x \leq +\infty \\ -\infty &\leq y \leq +\infty \\ -\infty &\leq z \leq +\infty \end{aligned}$$

球极坐标

$$d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \quad \begin{aligned} 0 &\leq r \leq +\infty \\ 0 &\leq \theta \leq \pi \\ 0 &\leq \phi \leq 2\pi \end{aligned}$$

圆柱坐标

$$d\tau = \rho d\rho d\phi dz \quad \begin{aligned} 0 &\leq \rho \leq +\infty \\ 0 &\leq \phi \leq 2\pi \\ -\infty &\leq z \leq +\infty \end{aligned}$$

椭圆坐标

$$d\tau = \frac{R^2}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \quad \begin{aligned} +1 &\leq \mu \leq \infty \\ -1 &\leq \nu \leq +1 \\ 0 &\leq \phi \leq 2\pi \end{aligned}$$

②关于推导这些体积元的讨论，请参阅书目 I，168页；II，363页及以下。

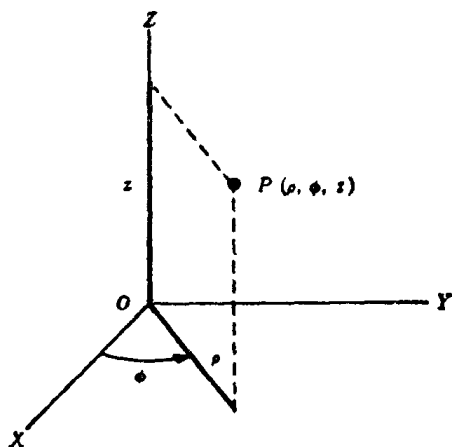


图 1-3 圆柱坐标。点 $P(\rho, \phi, z)$ 用两个距离和一个角来确定。

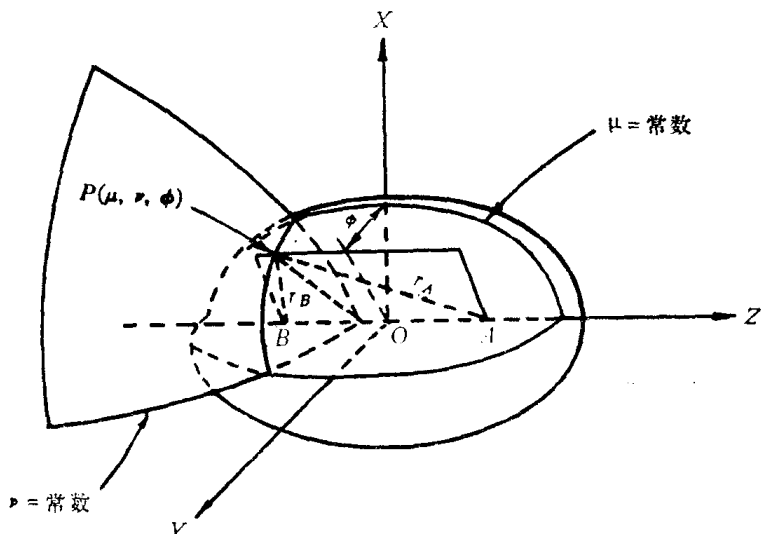


图 1-4 共焦椭球坐标。 μ 为常数的曲面是绕 z 轴的回转椭球面。 ν 为常数的曲面是回转抛物面*。这两个曲面的交线是一个圆。 $P(\mu, \nu, \phi)$ 的最后一个坐标 ϕ 确定了点 P 在圆上的位置。

*译注：图 1-4 中原文“回转抛物面”有错，应改为“双叶回转双曲面的一叶”。