

科學圖書大庫

化學量子力學

(附習題詳解)

編譯者 劉東昇

徐氏基金會出版

科學圖書大庫

化學量子力學

(附習題詳解)

編譯者 劉東昇

徐氏基金會出版

財團
法人

徐氏基金會

科學圖書大庫

版權所有



不許翻印

中華民國七十七年三月三十日初版

化學量子力學

(附習題詳解)

基本定價 4.40

編譯者 劉東昇 東海大學化學系教授

本書如發現裝訂錯誤或缺頁情形時，敬請「刷掛」寄回調換。 謝謝惠顧

局版臺業字第3033號

出版者 財團法人 徐氏基金會 臺北市郵政信箱13-306號
郵政劃撥帳戶第00157952號 電話：3615795~8

發行人 呂幻非 新店市中正路284巷7號

承印廠 祥新印刷有限公司 台北市和平西路3段52巷29號

譯 序

量子化學是一門建立於數個公設的抽象理論科學，其應用於原子、分子之結構、性質、光譜等方面之成就，在科學上已深獲肯定與激賞。由於觀念的抽象加上數學演繹的繁複，初學者入門不易，而往往視為畏途。坊間版本雖然不少，然而若非失之過簡則失之太繁，欲得一深入淺出而能概括全般要旨者幾稀矣！Hanna 所著“Quantum Mechanics in Chemistry”（第三版）一書，取材理想、條理清楚、言簡意賅，極適合為初學者之教本，精讀之餘又可做為研究所學生之參考書，及準備考研究所之優良參考書，筆者乃利用教學之餘，譯成中文，力求語句通達，語意明確，以饗讀者。此外，因原書無題解，為便利讀者研習，及助益瞭解，乃不厭其煩逐題詳加解答。唯筆者才疏學淺，又時間匆促，掛失遺誤之處難免，尚望讀者不吝指教，感焉不盡。

筆者

劉 東 昇 謹識

於東海大學

原作者序

本書是為介紹一些關於量子力學、光譜學及原子與分子結構的知識給 Colorado 大學生而寫的。作者以為，主修化學之其他部分的學生，比起學物理化學者，有在修完普通化學就可以及早研讀研究資料的優點。在物理化學上，關於量子現象之充分討論，常常要留待研究所再觸及，結果許多好學生在大學部時，不能捉摸到物理化學中量子現象所帶來的興緻。此外想做量子力學及分子結構方面之研究的學生，也須在研究所花費一年的時間（甚或二年時間）來建立基本知識。如果及早奠下完備之大學部層次的量子現象基本概念，不但可使研究所的學生能提早着手研究工作，也有可讓優秀的學生在大四就能作大學部研究計畫的好處。

若在大學部之物理化學課程中列入足量的量子現象內容，就必須削減一部分古典物理化學的教材，關於這種措施的得失之爭至今尚未見分曉，但無疑的這種爭論必將再持續一段時間。不過作者覺得將量子現象列入，也有相當充分的理由。任何量子力學的討論，都需要應用相當多的新字彙及符號方式來表達。由於現今物理化學所涵蓋的內容太廣泛，以致在大學部中必須取捨其中一部分，最合乎邏輯者，似乎以捨棄一個普通程度的學生能自修者為宜。量子力學、光譜學和電子結構等因為含有許多新用語及符號，所以不應落於此範疇。本書的主旨，就是讓教師們能將大學部課程中的量子觀念與古典物理化學課題互相銜接。

本書係針對已有廣泛數學基礎之學生而寫的。對於僅學完微積分的學生，第一章能提供他們在這本教科書中所用之數學的基礎介紹。其餘的數學問題則隨附於各特殊問題中補充講解。作者認為對於一般在波動物理上知識有限的大學生而言，最合乎邏輯的教材，是由公設出發以步入量子力學之門徑。這種方法乃是由古典Hamiltonian 函數開始，然後將這函數轉變成量子力學算符，而導入 Schrödinger 方程式。因此，在第二章中我們介紹一些古典力學的特徵，這章的主要目的是教學生如何寫出切題的Hamiltonian 函數，並且介紹通用坐標、守恆與非守恆系統，以及位能僅隨系統之內坐標而改變之多粒子系統的質量中心運動的坐標分離等觀念。

透過這些簡介，在第三章先討論需要一種新力學之歷史事蹟的證明，繼而講述量子力學之公設，然後又將這些公設應用於一維箱內粒子運動的特例。其次，則以循序漸進的方式，在以下各章，分別討論振動及轉動能階、振動轉動光譜、原子結構、分子結構及光譜、共軛系之電子結構、電子磁共振與核磁共振光譜等。

雖然每一章的教材皆是依先後次序安排，但是本書的內容程度不一。各位教師可依據其個人之選擇，對許多主題做不同層次的取捨。例如可擇取第二、三章及第四、五、六、七章的一部分做為初等量子力學的簡介內容。反之，對於優秀的學生，則可用本書的教材做為奠定高等課程之基石，因此每位教師可依據情況與需要建立適當之課程內容。

本書並非為涵蓋全盤量子力學、光譜學及電子結構之討論內容而寫的。作者以為大學部學生應該具有「在一本教科書裡，並不能找到某些特殊課題所需的全部資料」的觀念。因此在許多其他教科書中已涵蓋周詳的課題，在本書中就不再重複。反之，在本教科書中却提供許多關於學生可能會需要更多資料的參考文獻。作者並鼓勵使用本書的學生多花費時間在圖書館內閱讀其他的著作。為有助於這種舉措，作者特於本版

書末頁列出許多供參考之文獻。

本書的第三版與第二版有許多差別之處。第三、六、七章均經過多處修改，俾能使全部教材於講述原子及分子的近代量子力學處理上，更有條理、更加充足。所以關於Hermitian算符的性質已由第六章往前挪至第三章，以便在初引入Hermitian算符之時即能進行解答問題。在第六章中對鋰原子的處理更加詳盡，以便對學生介紹關於原子的SCF（自我調適場）的計算，以及估評在大一化學中用來講述週期表的常用軌域填充圖之價值。在第七章中，關於電子結構的部分，也加以修改，以便利用「第六章修改後的優點來對學生介紹關於分子形成原理的效用」。本版中許多改變之處，是經作者和使用過第二版的學生與教授們商討所促成的。作者對這些花費時間與心力提供寶貴意見的師生們深表謝意。

本書該歸功於第一位引導我對量子力學發生興趣的教授William Lipscomb以及滋壯我這方面興趣的教授Norman Davidson, Harden McConnell 和 J. de Heer。我們的知識建立在優越教師所鋪陳的基礎上，我為我能有機會與此等人物密切共事感到無比慶幸。

Melvin W. Hana

寫于 Boulder Colorado

目 錄

譯 序	I
原作者序	II
第一章 數 學	1
1-1 坐標系	1
1-2 行列式	6
1-3 總和與乘積符號	8
1-4 向 量	8
1-5 複 數	14
1-6 算 符	15
1-7 本徵值方程式	17
1-8 關於函數與積分的一些註釋	19
參考資料	21
第二章 古典力學	22
2-1 守恆系統	23
2-2 Newton 力學例題	24
2-3 Lagrangian 及Hamiltonian 之運動方程式	26

2-4	內坐標與質心運動	31
2-5	古典力學之基本假設	33
2-6	摘要	34
	參考資料	35
第三章 量子力學		36
3-1	原子光譜、黑體輻射及光電效應	36
3-2	量子力學數式	49
3-3	量子力學的公設	50
3-4	於簡單系統之公設應用	59
3-5	微擾理論	76
3-6	摘要	85
	參考資料	85
第四章 光譜學與光譜測定		87
4-1	單位	88
4-2	吸收強度	91
4-3	各類光譜術概述	99
	參考資料	103
第五章 轉動與振動光譜		104
5-1	剛性轉子近似法	105
5-2	純轉動光譜	111
5-3	強度及選擇律	113
5-4	諧和振子及振動光譜術	114
5-5	振動 - 轉動光譜	119

5-6	較精確之振動 - 轉動光譜術理論	121
5-7	Morse 函數、解離能及非諧和性常數	128
5-8	複雜分子之振動光譜術	130
5-9	Raman 光譜術	132
5-10	摘 要	135
	參考資料	136
第六章 原子之電子結構		137
6-1	氫原子及似氫原子	137
6-2	似氫軌域之物理意義	142
6-3	氫原子之光譜：選擇律	153
6-4	原子單位	155
6-5	氫原子及變分原理	156
6-6	軌域角動量	165
6-7	電子自旋	170
6-8	全等粒子與 Pauli 原理	172
6-9	複雜原子之獨立電子理論	176
6-10	AUFBAU 原理及週期性	186
6-11	摘 要	195
	參考資料	196
第七章 分子與化學鍵		197
7-1	氫分子離子	198
7-2	線型變化函數之利用：LCAO 方法	203
7-3	氫分子	212
7-4	H ₂ 波函數之改善	218

7-5	H_2^+ 之激勵態與同核雙原子分子之簡易 MO 處理	221
7-6	雙原子分子之激勵態與電子光譜	229
7-7	侷域化鍵、混成軌域與方向性價鍵	236
7-8	乙烯與乙炔之 σ - π 鍵合概述	240
7-9	摘要	241
	參考資料	242
第八章 共軛系之電子結構		244
8-1	共軛碳氫化合物之 LCAO - MO 理論	244
8-2	簡易 Hückel 方法	247
8-3	乙 烯	248
8-4	丁二烯 $CH_2 = CH - CH = CH_2$	250
8-5	利用對稱性簡化量子力學計算	258
8-6	共軛碳氫化合物之電子光譜	265
8-7	摘 要	270
	參考資料	271
第九章 電子磁共振與核磁共振		272
9-1	孤立之自旋 (1/2) 粒子與外加磁場之互作用	273
9-2	電子順磁共振光譜學——超微細結構互作用	275
9-3	耦合常數與分子電子結構	284
9-4	NMR 光譜——化學更移	286
9-5	NMR 光譜——自旋 - 自旋分裂	290
9-6	光譜線寬度、弛放時間，與測不準原理	293
9-7	摘 要	295
	參考資料	296

文獻資料.....	298
量子化學一般參考書.....	298
古典力學.....	299
非數學量子力學及價鍵理論.....	299
原子及分子光譜.....	300
應用於有機化學之量子理論.....	301
磁共振.....	301
其他.....	302
題解部分——練習題解答.....	305

第一章 數 學

物理化學是一種需利用數學及數學推論來解決化學問題的科學。數學的應用，在處理量子化學及分子結構的物理化學部門尤其重要。本章的目的，就在簡明摘錄一些供學生瞭解以下教材的數學工具，其他的數學方法則隨以後章節之需再補充介紹。有興趣從事高等物理化學研究的學生需及時建立穩固的數學基礎，所以我們也推薦這些讀者參考 [1,4] 文獻做為本章之補充教材。

1-1 坐 標 系

坐標系的目的是在於便利對空間之點、線及面的描述。坐標系種類頗多，在本書中要使用的有四種：(1)正坐標或卡氏坐標 (cartesian coordinate)，(2)球形極坐標 (spherical coordinate)，(3)圓柱形坐標 (cylindrical coordinate)，(4)聚焦橢圓坐標 (ellipsoidal coordinate)。坐標系之選擇視所欲解之問題而定，選擇的原則，在使描述系統問題的數學方程式成為最簡單。當然，計算所得的結果必須與坐標之選擇無關。

、正坐標系是我們最熟悉的一種。在“卡氏空間 (Cartesian space)”中，一個點係由此點距離 X、Y、Z 軸三個直垂軸的長度來

2 化學量子力學

表示(圖1-1)。方形坐標系必須利用“右手規則(right-hand rule)”，此規則謂：順右手手指捲曲之方向為X軸至Y軸，而沿拇指之方向為Z軸。

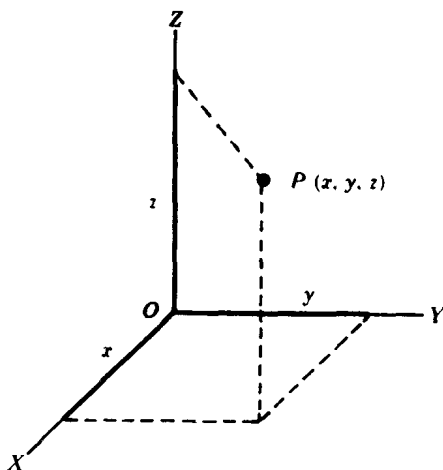


圖1-1 卡氏或正坐標。由沿三個互相垂直軸的距離確定一點 $P(x, y, z)$ 。

其他種類的坐標以用正坐標表示最為方便。在球形極坐標中(圖1-2)，一點 $P(r, \theta, \phi)$ 係由長度 r 及兩角度 θ 、 ϕ 來表示。坐標 r 為由原點畫至 P 點之線 OP 的長度，角度 θ 稱為極角(polar angle)為由 Z 至 OP 線的角度，角度 ϕ 稱為方位角(azimuthal angle)，為 X 軸與 OP 線在 XY 面之投影間的夾角。學生可自行證明 P 點之正坐標與球形極坐標成下列關係

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

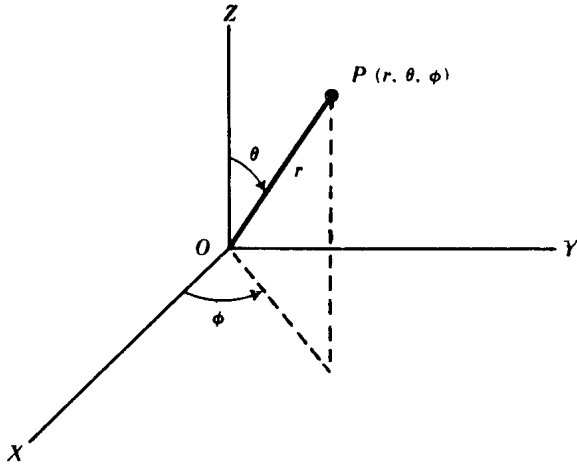


圖 1-2 球形極坐標。由兩個角度及一個距離
確定一點 $P(r, \theta, \phi)$ 。

練習 1-1 試利用 1-1 式證明： $(x^2 + y^2 + z^2) = r^2$

圓柱形坐標示於圖 1-3， P 點之位置由兩個距離及一個角度來確定。其兩距離為 z 長度及 OP 線在 XY 面上之投影的長度 ρ ；角度 ϕ 與球形坐標之 ϕ 相同。學生宜自行證明下列關係

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

其焦橢圓坐標有時被簡稱為橢圓坐標，茲示於圖 1-4。此種坐標用於含兩個固定距離 R 之中心的問題。 AP 及 BP 線構成一個平面，由此平面與 XY 面相切所固定之線與 X 軸的夾角稱為 ϕ 角。 $P(\mu, \nu, \phi)$ 點係由分別沿 AP 及 BP 線之距離 r_A 與 r_B ，以及角度 ϕ 來確定。於是橢圓坐標 μ 及 ν 之定義分別為

4 化學量子力學

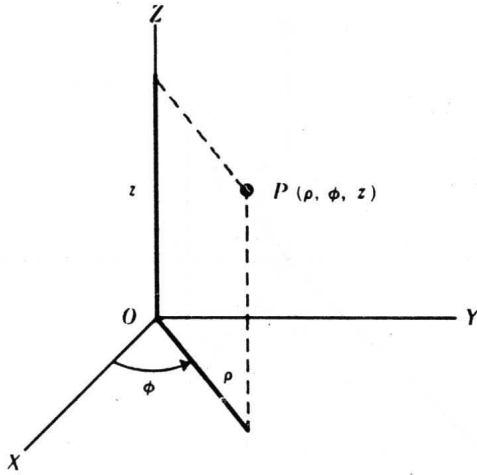


圖 1-3 圓柱形坐標。由兩個距離及一個角度及兩個距離確定一點 $P(\rho, \phi, z)$ 。

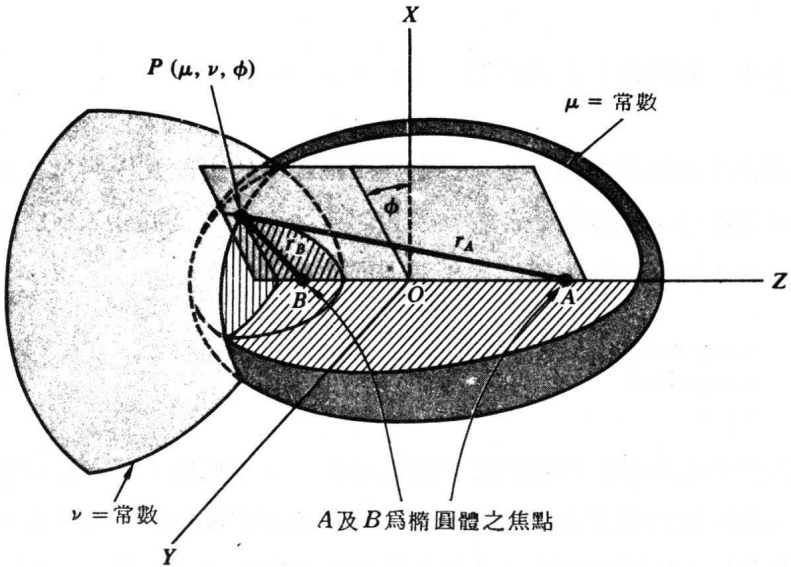


圖 1-4 橢圓坐標。一定 μ 之表面為繞 Z 軸旋轉之橢圓體。一定 ν 之表面為旋轉之雙曲線體。此兩表面之交界確定一個圓，最後一個坐標 ϕ 確定圓上之一點 $P(\mu, \nu, \phi)$ 。

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

第三個坐標 ϕ 之定義如上文。保持 μ 固定，可確定以 A 及 B 為焦點的一個旋轉橢圓體；而 ν 恆定的表面為一繞 Z 軸的雙曲面體。這些表面繪示於圖 1-4 中，其中的一些性質列入 1-7 及 1-8 練習題內。以 μ 、 ν 及 ϕ 表示之 x 、 y 、 z 的方程式為

$$\begin{aligned} x &= \frac{R}{2} (\mu^2 - 1)^{\frac{1}{2}} (1 - \nu^2)^{\frac{1}{2}} \cos \phi \\ y &= \frac{R}{2} (\mu^2 - 1)^{\frac{1}{2}} (1 - \nu^2)^{\frac{1}{2}} \sin \phi \\ z &= \frac{R}{2} \mu \nu \end{aligned} \quad (1-4)$$

在量子力學問題中，我們常需要求全域積分。進行這種計算時，我們必須知道每種坐標系的微分體積元素 (volume element) $d\tau$ 。諸坐標系之體積元素及包含全域之積分極限如下

正坐標系

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

球形極坐標系

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