

原子价

第 二 版

C. A. 库尔森 原著
[英] R. 麦克威尼 修订



科学出版社

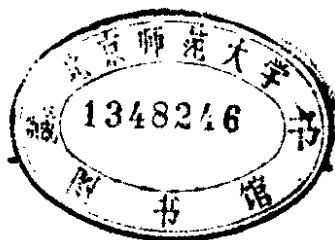
1911/60/14

原 子 价

第 二 版

(英) C. A. 库尔森 原著
R. 麦克威尼 修订

余敬曾 译



科 学 出 版 社

1 9 8 6

内 容 简 介

本书是分子结构理论方面的名著,系 C. A. 库尔森(第一版译为柯耳逊)著的《原子价》一书的第三版。这一版经过 R. 克麦威尼多方面修改,但仍保持了原著的精神。全书共十三章。第一章原子价理论增加了有关的最新观点。第二和第三章较充分地介绍了量子力学的基本原理。在以后各章中,有些内容几乎全被删减,而有些章节增添了最新成就,如化学反应理论、能带理论和自洽场理论等。每章之后附有习题。书后增加了三个附录。

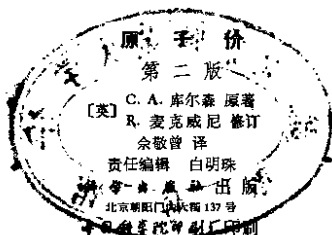
本书可供高等院校化学、化工及其它有关专业的学生、研究生、教师及有关科技人员参考。

Roy McWeeny

COULSON'S VALENCE

(Third Edition)

Oxford, 1979



新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1966年5月第一版 开本: 850×1168 1/32
1984年4月第二版 印张: 15 1/4
1986年4月第二次印刷 字数: 402,000

印数: 2,001—6,000
统一书号: 13031·3113
本社书号: 4226·13—4

定价: 4.60 元

前 言

《原子价》一书前两版的大部章节写于1950年以前,概括了有关原子价量子理论中分子轨道理论早期的主要和权威性的见解,是为具有一定数学造诣的化学系学生撰写的。本书被译成六种语言,多年来广为流传,是无与伦比的教学参考书,赢得了世界各地化学界师生的好评。本书对化学的影响是巨大的,但到1975年,它已成为过时的伟大著作了。甚至在1961年版后经过十年,已迫切感到需要对全书加以彻底修订和改写。无疑,原书的作者多么希望进行这项工作,但不幸的是,作者尚未来得及进行这一工作,就溘然长逝了。

在本书第三版中,我力图遵循原著者的遗愿,多方面修改了全书。我与 Charles Coulson 的私人关系始于1946—1948年我于牛津大学攻读研究生的岁月,一直延续到1974年他逝世前的几天。这时期正值理论化学从手摇计算机的时代过渡到电子计算机的时代。在这期间作者对他称谓的“简单认识模型”从未丧失信念。毋庸置疑,假若作者能活到得以重写本书第三版,显然他仍会保持这一信念的。在我试图重写本书使其现代化之际,面临着近二十五年来数学科学突飞猛进的发展,但我仍然竭力保持原著的精神,仿效其高度简明扼要的风格,且凡用图示能足以说明问题时,不用过繁的公式,以免使篇幅变得冗长。

本书全貌完全符合于以前两版。第一章稍加变动,并增加了短短的两节来讲述有关原子价理论的最新观点。第二章和第三章作了重大修改,以求较充分地介绍量子力学的基本理论,并保留了原著中的基本内容,仅有一节(§3.10)内容过难,初读时可略过不读并无妨害。在以后的各章中,有些内容几乎全被删减,而有些章节考虑到最新成就则大大扩大了。尤其是,化学反应理论在本版

中占据了整整一章的篇幅。鉴于固态化学的重大发展，能带理论的讨论被充实了。最后一章是为希求了解有关进行电子结构计算方法的读者增添的。本版中的三个附录是新增加的。在各章的末尾增添了习题。全书采用 SI 单位制。

现今，有关原子价理论的文献，篇幅浩瀚，我自然进行了参阅：但本书是为化学系的师生撰写的，而不是为分子量子力学的专家撰写的，因此，我可不必涉及原著。我的工作仅是提供研究某些主要发展线索的方法和指出主要思想和概念的由来。我并未试图对理论和计算提供全面的评述。

我希望经过修订的 C. A. Coulson 著的《原子价》一书能与前版相媲美。在实际上，它是合作的成果，但我必须承认，书中在所难免的谬误及晦涩费解之处，应由我本人负责。最后，再次重复前版前言中的一语：“如蒙指正，不胜感激”。

(以下从略)

目 录

第一章 原子价理论.....	1
§ 1.1 原子价理论的要点	1
§ 1.2 原子价的电子性	2
§ 1.3 能量的重要性	3
§ 1.4 能量曲线	7
§ 1.5 量子化学	9
习题	16
第二章 波函数: 原子轨道.....	17
§ 2.1 波函数	17
§ 2.2 $ \psi ^2$ 的电子云解释	23
§ 2.3 氢原子基态, 原子单位	24
§ 2.4 原子轨道	29
§ 2.5 原子的电子结构	37
§ 2.6 近似 SCF 轨道, 屏蔽常数	45
习题	49
第三章 波动力学原理.....	51
§ 3.1 波动方程	51
§ 3.2 定态	54
§ 3.3 实例, Hartree 场	55
§ 3.4 一些精确可解的问题	59
§ 3.5 需要一个解波动方程的有效近似法	64
§ 3.6 变分法	65
§ 3.7 变分法处理氢原子基态	67
§ 3.8 线性组合法	69
§ 3.9 两个能量曲线的相互排斥: 不相交规则	73
§ 3.10 物理学补充知识	75
习题	82
第四章 定性的 MO 理论: 双原子分子.....	86
§ 4.1 分子的电子理论	86
§ 4.2 分子轨道	86

§ 4.3 LCAO 近似	88
§ 4.4 氢分子离子 H_2^+	93
§ 4.5 氢分子	99
§ 4.6 同核双原子分子	102
§ 4.7 异核双原子分子	113
§ 4.8 分子轨道的类型	119
习题	120
第五章 电子对波函数	122
§ 5.1 双电子波函数	122
§ 5.2 关于氢分子的一些计算	124
§ 5.3 价键 (VB) 法	132
§ 5.4 MO 法与 VB 法的等价性	136
§ 5.5 Coulson-Fischer 波函数	142
§ 5.6 单重态和三重态; Pauli 不相容原理	143
习题	149
第六章 双原子分子的成键	152
§ 6.1 一些数字计算	152
§ 6.2 杂化	161
§ 6.3 极性键	168
§ 6.4 电负性	177
§ 6.5 极性键: 实验上的含义	188
习题	198
第七章 多原子分子: 结构和形状	200
§ 7.1 多原子分子中的定域键: 键的性质	200
§ 7.2 定域键的独立性	203
§ 7.3 非定域轨道	206
§ 7.4 完全配对近似。键间相互作用	212
§ 7.5 包含杂化: H_2O	214
§ 7.6 $s-p$ 杂化的主要类型	217
§ 7.7 包含 d 轨道的杂化	224
§ 7.8 决定分子形状的因素	230
§ 7.9 原子价规则	235

§ 7.10 原子半径,键长和键能	244
习题	247
第八章 碳的化合物	249
§ 8.1 简单有机分子中键的本质	249
§ 8.2 杂原子,价态和分子的几何构型	251
§ 8.3 共轭和芳香分子: 苯	256
§ 8.4 Hückel 理论: 共轭链和环	261
§ 8.5 交替烃,电荷和键级	269
§ 8.6 交替自由基和交替离子	273
§ 8.7 杂原子和取代基的影响	276
§ 8.8 简单理论的改进	283
§ 8.9 轨道能和总能量	291
习题	293
第九章 过渡金属化合物	295
§ 9.1 过渡元素中的 d 电子	295
§ 9.2 晶体场或静电场分裂	296
§ 9.3 一个简单的例子: 正方平面形络合物	297
§ 9.4 其它的对称性	298
§ 9.5 光谱化学序列	300
§ 9.6 强场和弱场: 高自旋和低自旋	301
§ 9.7 配位场理论	304
§ 9.8 配位场理论与 Pauling 的八面体杂化轨道的关系	309
§ 9.9 π 成键的本质	311
§ 9.10 电子离域的实验证据	312
§ 9.11 π 电子配位体	314
§ 9.12 夹心式分子. 二茂铁	317
§ 9.13 简单的半经验理论	321
习题	326
第十章 化学活性	328
§ 10.1 活性理论的基础. 取代反应	328
§ 10.2 孤立分子理论	330
§ 10.3 定域理论	334

§ 10.4 对取代反应的一些应用	338
§ 10.5 闭环和开环, Woodward-Hoffmann 规则	341
§ 10.6 芳香性, Evans-Dewar 规则	353
习题	358
第十一章 固态	361
§ 11.1 固体的四种主要类型	361
§ 11.2 能带理论, 金属	364
§ 11.3 Brillouin 区	373
§ 11.4 分子晶体	377
§ 11.5 共价晶体	382
§ 11.6 离子晶体	385
习题	392
第十二章 弱相互作用及非正常键	396
§ 12.1 非正常类型的键	396
§ 12.2 氢键	396
§ 12.3 缺电子分子中的键	402
§ 12.4 磷腈及有关的环体系	409
§ 12.5 稀有气体化合物中的键	412
§ 12.6 立体化学的及有关的相互作用	415
第十三章 自洽场理论	425
§ 13.1 改进理论的需要	425
§ 13.2 从头计算 SCF 理论	426
§ 13.3 半经验的 SCF 理论	429
§ 13.4 π 电子的计算	430
§ 13.5 全价电子的计算	432
§ 13.6 关于应用的评述和前景展望	436
附录 1 几率	440
附录 2 角动量	445
附录 3 群论	451
参考文献	458
内容索引	469
周期表	479

第 一 章

原 子 价 理 论

§ 1.1 原子价理论的要点

这本书论述的是原子价理论。故首先回顾一些要解释的主要现象是有益的。我们关心的主要是分子形成的基本原理，而不是分子结构的细节。虽然这些细节可能是有趣的，但是只要它们重要，就一定能从基本原理推出。

第一，我们必须说明究竟为什么会形成分子。例如，为什么两个氢原子彼此靠近会形成一个稳定的化合物 H_2 分子，而两个氦原子则不能形成相应的 He_2 分子（那种存在非常短暂以致不能称之为化学物质者除外）？

第二，为什么原子以一定的比例形成化合物？自从 Gay-Lussac 和 Berzelius 的最早年代以来，倍比定律一直坚持不同原子间化合比的基本性质。而关于原子的图象，从以后研究者如 Frankland 和 Kekulé 的工作中才知道它颇象一个小球，在小球的表面有一定数目的“疙瘩”（即原子价），这些“疙瘩”决定了能与该原子直接相连的其它原子的数目。原子的这个图象与已知的化学性质是不一致的。一个 H（有一个疙瘩）与另外一个 H 会结合成 H_2 ，而不会与二个 H 形成 H_3 ，这是对的，这就是化合价的饱和性，但是我们又如何解释 CO 和 CO_2 的存在？一个令人满意的理论不仅必须解释原子结合成分子的数目之比，而且还必须解释这些比值的可变性（即多种原子价的存在）以及可变性与一个原子在周期表中所在位置的关系。

第三，一个完整的原子价理论应当能解释分子的立体化学。随着各种光谱和其它物理技术测量精确度的提高，现在可以推知

分子的形状和大小，而这些知识对原子价的理论又提出了新的要求。例如，为什么甲烷(CH_4)中的 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 角都有 $109^\circ 28'$ 的正四面体数值，而在氯仿(CHCl_3)中相应的 $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ 角都增加到大约 110.5° ？为什么 CO_2 是直线形的，而 H_2O 是 V 形的？

一个好的原子价理论应对以上所述分子结构的三个主要方面作出统一的解释。它应能说明是否一个原子有能力与另一个原子或基团相连接，它可以与几个这样的原子相连接，以及以什么样的几何排布相连接。

最后，新的物理技术对键的本质和性质以及键的形状和各个特点所提供的非常重要的知识，已远远超过用一根单线表示单键和两根线表示双键所包含的内容。理论也应对这些重要细节加以说明。

§ 1.2 原子价的电子性

从本质上来说描写分子中的键只不过是描写原子核外电子的分布。早期有些人试图在一些几何模型的基础上创立一种原子价的电子理论。他们把电子看成是静止的点电荷，处在以原子核为中心的立方体或四面体的顶角上。这些尝试解释了八隅律，即每个原子达到有八个电子在一个立方体的八个顶角上的构型，并且提出了价与 1869 年 Mendeleev 所发现的周期表的关系。但是这样的模型违背了静电学的基本定理，该定理认为在稳定的平衡中不能有电荷的静止分布——电荷一定是在运动着。追溯到 Berzelius (1819) 时代，最早的离子化合物中成键的概念也具有这种缺陷。具有不同电荷的离子间的吸引提示了成键起源于静电学上的原因，可是为防止整个结构的崩溃就需要有某种新的排斥力。离子晶体中的平衡也不能只用静电学来加以说明。以共价键结合的分子中，如 H_2 ，Coulomb 式的静电力更加不能说明各个电中性原子间的吸引。

Bohr 于 1913 年首次尝试使用动态模型，他假定氢原子中的电子在带正电荷的原子核周围的轨道中运动。应用经典的（即

Newton 的)运动定律,再加上假设的“量子条件”,Bohr 得到一组分立的许可轨道,每一个轨道有特有的能量。从一个能级到另一能级的跃迁几乎完全说明了光谱中观察到的相应的辐射能量子的发射和吸收。但是这个理论对于多于一个电子或多于一个原子核的体系(例如 H^+),则完全是无用的。

经典物理学定律是在实验室观测宏观物体而建立起来的。Bohr 理论的失败是由于他把经典物理学应用到了电子和原子核,而这些粒子是如此之小,以致从经典的观点设想(即在一完全确定的轨道上),在任何可能的实验中都不能实际观测到它们的运动。我们不能期望同样的经典物理学定律也必定可以应用于电子这样的等级上,或者甚至经典的概念仍能保留它们的真实性。现在我们知道对于这样大小的粒子,必须应用量子力学的定律。波动力学是量子力学的一种特殊的阐述,它是 1926 年 Schrödinger 提出来的。对于大物体的体系[†](例如在实验室里常遇到的物品),量子力学就还原成了经典力学定律,但量子力学定律应用于原子和分子中的电子,其准确性现在是毫无疑问的。在量子力学的基础上,现在原则上以及相当大程度在实践上,有可能建立起一个关于分子结构和性质的易懂而又完整的理论。

§ 1.3 能量的重要性

广泛地说,两个原子形成一个分子是因为它们相互靠近时总能量有降低。对于多数用场而言,一个分子的能量可以看成是电子能(包括电子的动能和电子相互之间以及它们在核场中的势能,此核场可以按原子核固定在平衡位置计算出来)连同原子核之间的势能、振动能、转动能以及分子作为一个整体的平动能(几乎完全与较重的原子核有关)的总和。分子的振动能、转动能和平动能

[†] 应注意到,与质量直接有关的力(即万有引力)对于电子来说完全可以忽略不计。每个氢原子重 $1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$,把 H_2 中的两个氢原子分开至相距无穷远,如果只克服它们之间的万有引力,大约需要做 $2.5 \times 10^{-14} \text{ J}$ 的功就可以。但是,热化学测定这个过程实际需要的能量大约是 $5.7 \times 10^{-14} \text{ J}$,比 $2.5 \times 10^{-14} \text{ J}$ 大 10^{10} 倍!因此观测到的能量完全起源于电。

虽然在光谱上是重要的,但通常在总能量中所占的分数是很小的,因此总能量几乎与电子能加上原子核的 Coulomb 排斥能是同义的。为了避免经常直接提及后者,通常把核间排斥能作为额外的一项包括在电子能中。这样提到总电子能时一般就指这个意义,即不存在原子核运动时的总能量。因此“电子能”在决定分子结构中起了主要作用。例如,氢形成双原子聚集体(如 H_2),而不形成三原子聚集体(如 H_3),其原因就是由于 H_3 的电子能比 H_2 和 H 的电子能之和大。同样,水分子中 HOH 角大约为 104.5° ,两个 OH 键每个长 $0.096nm$,这是因为分子的内坐标为这些数值时能量最低。所以,一个令人满意的原子价理论应当能说明电子能如何依赖于原子核的位置,从而不仅能预测平衡几何构型,而且还能预测当分子发生畸变时能量是如何变化的。这意味着我们能得到分子在任何变形下的回复力,也能得到计算简正振动所需要的全部资料。因此,原子价理论对于红外和 Raman 光谱(其特征频率决定于振动力常数),对讨论转动的精细结构(决定于转动惯量,并从而决定于原子核的位置)以及讨论许多其它依赖于分子几何构型的效应都有直接关系。

在讨论分子形成和解离时,我们关心的是能量差,这通常是两个很大数量之间的微小差。因此,有时需要把原子核的运动考虑进去。分子的总电子能(记住,按惯例总电子能包括所有各对原子核之间的排斥能)与其组分原子的能量之差就是分子的电子结合能。实际上原子核的运动是永远存在的,当考虑这种运动时,分子的电子结合能与实验上观测到的解离能(即把分子解离成它的组成原子所需要的能量)就不一样了。要考虑的三项因素是:(i) 零点振动能,对于大的多原子分子,零点振动能的总值差不多可以达到破坏一个键所需要的能量,虽然就双原子分子而言,这个比值通常只有 $\frac{1}{10}$ 到 $\frac{1}{20}$ 的数量级;(ii) 平动能,对于原始分子和每个分离的碎片,它都等于 $\frac{3}{2} kT$; (iii) 分子作为一个整体的转动

能，除了非常接近 0K 外，非线性体系的转动能是 $\frac{3}{2} kT$ ，线性体系的是 kT 。双原子分子的解离能可以称为键能，由于它表示破坏这个键所需要的能量。因为有 (i)–(iii) 几种效应，此键能稍微与温度有关，当然电子结合能并不是这样。就多原子分子来说，我们仍然可以说任何一个键的解离能，因为这种能量表示在这个键的地方把分子分离成两个碎片所需要的能量。然而，由于两块碎片分离后在每一部分中常常有相当大的电子重排，伴随这个过程有时又可收回很多能量，所以一个分子的总解离能通常不等于每个键的解离能之和。水分子 H_2O 即为总结合能与各个键的解离能之和有区别的一个简单例子。总结合能大约是 9.49 eV。因此，如果愿意，我们可以说平均键能是 4.75 eV。然而，单独打开其中任何一个 O–H 键所需要的能量都不少于 5.18 eV。我们这样解释表面上看起来的不一致性，即打开第一个 O–H 键后，只需用 4.31 eV 就可以打开第二个，5.18 eV 和 4.31 eV 之和与原来的 9.49 eV 一样。

还有另外一个区别在此要提及。键能通常是从校准到 1 atm 的常压和 25°C 温度下的反应热推算出来的。这些反应热表示的是热焓 $H = U + PV$ 的改变，而不是内能 U 的改变。如果象解离中通常所发生的那样，有积体的改变，我们还应对 PV 项的存在加以校正。

假若所有的值都外推到绝对零度，那么分子原来的电子结合能的许多校正就不必要了。但这样的校正通常难以做得完全精确，即使做了，它们也不会对键能引起任何大的相对改变。基于这个原因，文献中给出的都是标准温度和压力下的键能，因而根本不

† 热力学的内能 U 指的是大量试样(例如 1 mol)，而我们一直讨论的是单个原子或分子的能量 E 。1 mol 的稀薄气体中(分子间的作用力可忽略不计) $U = LE$ ，其中 L 是 Avogadro 常数 ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)。上面引用的键能等更常用 kJ mol^{-1} 单位(例如 6.022×10^{23} 个 H_2O 分子的结合能是 916 kJ，而一个分子的结合能是 9.49 eV)。单位以及换算因子的表列于本书之末。

是严格的键能！在非常精确的数值计算工作中，必须注意区别开能量和热焓。在本书中我们关心的几乎完全是电子结合能，因此上述区别是不必要的。

以 H_2 为特例，把一些能量项的数值列出来[这些数值部分地取自 Herzberg 和 Monfils (1960)]，借以强调这些能量项的相对重要性。与温度有关的项是按 $T = 291K$ 估算的。

H_2 的某些能量值

H_2 的总电子能	$3098.3 \text{ kJ mol}^{-1}$
两个氢原子的电子能	$2642.6 \text{ kJ mol}^{-1}$
电子结合能	$458.1 \text{ kJ mol}^{-1}$
零点振动能	25.9 kJ mol^{-1}
H_2 的转动能	2.5 kJ mol^{-1}
H_2 的平动能	3.8 kJ mol^{-1}
PV 项的校正	2.1 kJ mol^{-1}
H_2 的键能	$435.1 \text{ kJ mol}^{-1}$

从这些数字中可以立刻得到两个结论。首先，对于转动、平动和 PV 项的校正是小的，但对于零点振动能的校正更为重要。其次，电子结合能只是总电子能的一小部分(此处大约为 $1/7$)。如果我们选取较重的原子，所占分数会更小一些。 Li_2 的这种比值是 $1/14$ ，而甲烷的比值不大于 $1/38$ 。因此，结合能是比它大得多的两个数量之差数，假若要把它计算得相当精确，我们必须能够对其它的量(分子的电子能和各个分离原子的总电子能)计算得更加精确。正如以后我们将看到的，虽然幸而这不会影响原子价理论的主要基础，但是对结合能的从头计算还是加上了极其严格的限制。

从以上给出的能量数值可以得出一个有意思的推论。由于结合能是两个较大数量之间的小差数，我们一定会料到它对成键的原子很敏感。事实上，键能有着多数其它类型的力很缺少的专一性。这个现象早在 Berzelius 时代就已认识到了，虽然当时 Berzelius 未能象我们一样把那个专一性与电子行为的细微差别联系起来。现举几例来说明此专一性。

(a) 已知在双原子分子中最强的单键是 HF 键，其键能($563.4 \text{ kJ mol}^{-1}$)大大地超过 HH 或 FF 中的任一个(它们分别是 430.0 和

154.9 kJmol⁻¹). 显然氢和氟相互适应于形成一个强键, 这比它们中任何一个与另一个同类原子成键要适合得多. 关于这个问题的解释见第五章.

(b) 磷的单键(P—P)和氮的单键(N—N)键能相差不大(分别约为 200 和 167 kJmol⁻¹), 而且它们的原子结构也很相似. 但磷能形成一个稳定的四面体分子 P₄, 而氮却不能.

(c) “惰性气体”原子如 Ne, Xe, Kr, … 长期以来被认为是不能形成化学键的, 但近些年来许多稳定的分子如 XeF₂ 已经合成出来, 其键能达 200 kJmol⁻¹.

因此成键决定于原子的特殊配对或者化合物的特殊几何构型, 而不是取决于各个原子的内性质. 作为一个完全成功的理论必须能解释所有这样的特性.

§ 1.4 能量曲线

一个分子中的能量关系经常概括在一条能量曲线上. 图 1.1 就是两条这样的曲线. 第一条曲线表示的是一个粒子被一个正比于位移的弹性力束缚在原点($x = 0$)时的势能 V . 弹性力 $F = -kx$, 正的力表示力指向正 x 方向, 负号表示力向着原点. 用与弹性力大小相等方向相反的力把粒子从原点拉到 x 处所做的功是 $\int_0^x kx \, dx = \frac{1}{2} kx^2$, 这就是势能, 它是 x 的函数. $V = V(x) = \frac{1}{2} kx^2$ 是一条抛物线图形. 按照经典力学[在处理较大的粒子(如原子核)时, 结果证明经典力学是一种好的一级近似], 对应于总能量为 E 的振动可作如下讨论. 我们在能量曲线上画一高度为 E 的水平线并引用结果 $E = T + V$ (能量守恒), 其中 $T = \frac{1}{2} mv^2$ 是动能. 不论 x (即粒子的位置)为何值, 垂线的两个线段[如图 1.1 (a) 所示]都表示在同一时刻动能和势能的数值. 显然, 当粒子穿过 $V = 0$ 的原点时, 它的能量全部都是动能, 但当位移增加时, T 就减小, 直至为零. 在粒子运动的端点, 它处于瞬时的静止状态

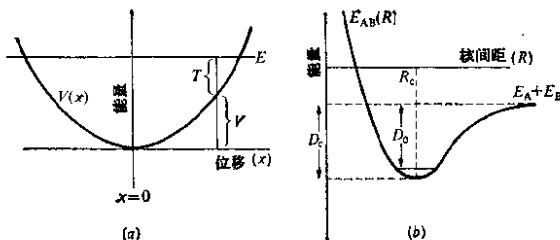


图 1.1 能量曲线图: (a) 粒子以能量 E 在原点 ($x=0$) 周围振动;
(b) 一双原子分子 AB 的势能曲线表示 E_{AB} 作为核间距离 R 的函数

——它的能量全部成了势能, 粒子不能越过 $T=0$ 的点, 因为假如那样, 则其动能就会变成负的——这对于任何实数值的速度来说是不可能的, 所以 $T=0$ 的点就是运动的端点, 按经典物理学也就是振动的振幅。如果我们给体系更多的能量, 即增加 E 的数值, 运动的振幅也随之增加, 不过粒子仍然限制在经典物理学所“允许的”区域之内, 也就是势能曲线截取高度为 E 的水平线所得的两点之间。作用在粒子上的力是 $F = -dV/dx$, 因此在势能曲线的平稳点处 F 为零。当平稳点是一个极小值时, 如图 1.1(a) 中的原点, 粒子在此点静止就是处于稳定的平衡, 任何小的位移都会产生指向回复平衡的力。能量曲线在量子力学中仍然是有用的, 只不过换了一种解释, 我们将在第二章中讨论这个问题。

第二个图, 图 1.1(b), 表示一个典型的双原子分子 AB 的势能曲线, 画的是 §1.4 中讨论的总电子能 $E_{AB}(R)$, 当我们考虑原子核的运动时, 它就是势能。 R 很大时, 总电子能就变成分离原子 A 和 B 的电子能之和, $E_{AB} \rightarrow E_A + E_B$, 两个原子相互接近, E_{AB} 在 $R = R_c$ 处达到了极小值, 此 R_c 就是稳定分子 AB 的平衡核间距离。核间距离小于 R_c 时能量曲线开始上升, 带正电原子核的强相互排斥终究会超过电子所产生的任何成键作用。 §1.3 讨论的能量关系在图中看得一清二楚。曲线的极小值附近大致是抛物线形。如图 1.1(a) 所示, 原子核的振动能用一条水平线来表示, 如果