

量子化學應用簡程

金松壽編著

中國科學圖書儀器公司

出版

量子化學應用簡程

金松壽編著

中國科學圖書儀器公司

出版

內 容 提 要

本書通過實際應用方面的介紹，來簡明扼要地敘述量子化學的基本原理，使初讀者不致感覺枯燥乏味，亦不致感覺莫測高深，不知所從。同時對於共振論的錯誤思想，亦曾予以批判，對於原子結構及分子結構的近代理論亦有簡單說明。

本書的特點為易於閱讀，可用為物理化學及物質結構的參考書，亦可供化工技術人員、大學助教、中學教師等進修參攷之用。

量 子 化 學 應 用 簡 程

編 著 者 金 松 壽

出 版 者 中 國 科 學 出 版 社
印 刷 者 中 國 科 學 出 版 社

上海延安中路 537 號 電話 64545

上海市書刊出版業營業許可證出〇二七號

經 售 者 新 華 書 店 上 海 發 行 所

★ 有 版 權 ★

C. 48—0.12 161 千字 開本：(787×1092)₃₂ 印張：9.44

定價：一元二角 1955 年 5 月初版第 1 次印刷 1—3,000

序 言

不僅在物理化學及物質結構的研究中需用到量子化學，即在現代化工計算中亦常應用到量子化學。因此，化學，化工系學生，化工技術人員，大學助教及中學教師都希望對量子化學的基本原理及應用有一初步的認識與理解。他們所遭遇的主要困難在於缺乏一些容易閱讀的基礎參考書籍。量子化學的外文書籍不能算少，但大多數均注重理論探討的嚴密與完整，引用甚多高深的數學概念，而對實際應用的說明方面却甚簡單。初讀者往往感到理論深奧，頭緒紛繁，不知所從，亦不知如何應用；因很難理解亦便枯燥無味。總之，對量子化學的學習每有可望而不可即的感覺。若欲系統地先作數學物理的複習，以減少學習量子化學時的困難，這對一般欲進修的工作人員，更沒有那樣多的時間。

著者有見於此，特不揣謫陋，試編是書。儘量簡明扼要地來敘述量子化學的基本原理。對於量子化學在實際應用方面的介紹與說明，則作較詳細與具體的解釋，儘可能避免過分深奧繁複的數學概念。希望讀者通過實際應用的示例，能理解並掌握量子化學的原理與方法，不致感覺莫測高深，不知所從。在本書第一章中又簡要複習一下量子化學中必需應用到的一些物理學方面的基本概念，以期節省讀者另外複習參考書的時間。總之希望容易閱讀，讀者能不費過份的精力與時間，較順利地滿足他們一部分的要求。

爲了這些，亦就不易照顧到純理論的完整嚴密性，本書並且不把一些高深的理論與應用包括在內。對於量子力學理論欲作嚴密

深邃的探討，我們可參考各種量子力學專著。

作者雖抱有上述一點願望，但終限於個人學識能力的不足，漏誤之處，亦必頗多，尚祈國內專家及讀者多予指正為感。

本書脫稿後蒙復旦大學顧翼東教授詳細審閱，應致謝忱。

金松壽于杭州

一九五五年一月

目 錄

第一章 緒論	1
1-1 量子化學的應用	1
1-2 坐標轉換	2
1-3 角動量	4
1-4 簡諧運動	6
1-5 各種運動的共通化力學方程式	12
第二章 舊量子學說及其應用	16
2-1 普朗克的量子學說	16
2-2 波耳的原子模型	17
2-3 波耳理論之伸展	26
(I) 橢圓軌道	26
(II) 橢圓軌道的空間位置	34
(III) 電子的自轉	40
2-4 保里獨占原則	41
2-5 對於分子性能研究上的應用	42
(I) 分子中的能階	42
(II) 分子中原子的振動	44
(III) 分子的轉動	47
第三章 波動力學	51
3-1 物質波	51
3-2 波動方程式	55
3-3 薛定格方程式	59
3-4 氫原子結構	64
(1) ψ 的答案	66
(2) Θ 的解答	68
(3) $R(r)$ 的解答	72
(4) 完全的波函數	75
3-5 正常氫原子	77
3-6 原子中電子雲的分佈	80
3-7 波動力學對原子振動問題的處理	82
3-8 波動力學對分子轉動問題的處理	87
3-9 角動量	89
3-10 移動能階	90
第四章 波動力學對較複雜系統之處理	94
4-1 攝動理論法	94
(I) 氫原子結構	102
(II) 在有退化性時的攝動	105
4-2 變分法	112
第五章 化學鍵	119
5-1 化學鍵的種類	119
5-2 共價鍵的種類與氫分子	123
5-3 共價鍵的飽和性	135
5-4 共價鍵的方向性	136
5-5 σ 鍵及 π 鍵	141
5-6 共價鍵的強度	143
5-7 金屬鍵	147
5-8 金屬間化合物中的反常原子價	150

第六章 分子結構及分子間的力..... 157

- | | |
|--------------------------|-------------------|
| 6-1 布特列羅夫的結構理論.....157 | 6-4 分子軌道法.....166 |
| 6-2 共振論的錯誤.....158 | 6-5 核自轉.....172 |
| 6-3 保里原則的量子力學表示法.....162 | 6-6 范德華引力.....175 |

第七章 統計量子化學..... 184

- | | |
|------------------------|---------------------------------|
| 7-1 波茨曼分配定律.....185 | (d) 振動配分函數.....210 |
| 7-2 玻色-愛因斯坦統計法.....192 | (e) 電子配分函數.....210 |
| 7-3 費密-狄拉克統計法.....196 | 7-6 熱力學性質的計算.....210 |
| 7-4 熱力學性質與配分函數.....198 | (a) 內能及等容熱容量之計
算.....211 |
| 7-5 配分函數的計算.....203 | (b) 熵值的計算.....213 |
| (a) 移動配分函數.....206 | (c) 從配分函數計算自由能
及平衡常數.....215 |
| (b) 轉動配分函數.....208 | |
| (c) 內轉動配分函數.....209 | |

附 錄

- | |
|------------------------|
| 一、坐標之轉換..... 218 |
| 二、拉氏式的牛頓運動方程式..... 221 |
| 三、變分法基本定理之證明..... 225 |
| 四、誘導作用與定向作用..... 226 |

第一章

緒論

1-1 量子化學的應用 對於原子結構，分子結構之理解及它們性能的研究常需應用量子化學。在原子內，電子的分佈情形怎樣？在不同的分佈情形時，能量大小（即能階）有何不同？在分子中原子是怎樣振動的？分子本身又怎樣旋轉？分子含能較多時，其中原子的振動可以變大，分子本身的轉動亦可加快。振動大小，旋轉快慢改變時，能量有何變化？怎樣從分子內的振動能去計算分子的解離能量（即分子解離為原子所需的能量，亦即鍵解離能）。怎樣從分子的旋轉能去計算分子內原子間的距離？分子內電子的分佈情形又怎樣？原子與原子間所形成的共價鍵之性質是怎樣的？共價鍵的飽和性怎樣解釋，例如氧原子為什麼形成二個單價鍵後即已飽和？共價鍵為什麼有方向性？一個分子若有二個以上的共價鍵，鍵與鍵之間的鍵角大小，怎樣從理論上去預測？鍵能的大小及鍵的極化性，與分子的穩定性及反應能力很有關係，又怎樣去理解它們？分子與分子間亦有范氏引力，怎樣去計算范氏引力的大小？對於這些問題的研究及理解常需應用到量子化學。此外，如對物質的若干熱力學性質，如比熱及絕對熵值的測定與計算等等，亦常要用到量子化學。量子化學亦稱量子力學，在物理化學及理論物理中還有許多其他的應用。因此，近代對物質結構及性質的研究上，量子化學已成為一種不可缺少的重要工具與方法。不但如此，我們對物質性能的理解及物質的應用上，亦需我們對量

子化學有一基本的概念，在較深的化工技術上，亦常應用到量子化學所得到的數據與公式。所以從事化學及化工的工作者常需要一種量子化學的初步知識。

本書將對量子化學在化學上化工上較重要而較有關係的應用作一初步的介紹。對於一些較複雜並對化工人員興趣較少的理論與應用的內容項目略去，留給其他專著去討論。

量子化學的描述，實在包含着許多數學及物理上的概念。為減少讀者理解的困難，先避免引用那些較抽象的概念。在下面幾節中先來簡單地複習一些 (a) 坐標轉換 (b) 角動量 (c) 簡諧運動等的意義。因為這幾個概念在全部量子化學中，隨時會用到它們。熟悉一下，對我們有很大幫助。

1-2 坐標轉換 研究某物體的運動，常希望知道該物體的動能，位能及運動的軌跡。欲描述一質點（如原子或電子）運動的軌跡及表明它在空間的位置，常需應用坐標表明之。

坐標的方法很多，我們可用平常的笛氏坐標軸，知道了此質點的坐標數 x, y, z 則可確定此質點的位置。若有二個質點，只要分別知道了它們的坐標 x_1, y_1, z_1 （第一質點的坐標），及 x_2, y_2, z_2 （第二質點的坐標）後，它們的位置亦都確定了。

除此以外，亦可用其他的坐標表示法。例類在量子化學中常用極坐標表示法（圖1），用 r, θ 及 ϕ 三坐標數來確定一質點（圖中之 P ）之位置。 r 為質點 P 與 O 點之距離， θ 為 $\overline{OP}$ 與 Z 軸之相交角度， ϕ 為 $\overline{OP}$ 線在 XY 平面之投影與 X 軸相交之角度。 r, θ, ϕ 三個坐標數一確定，質點 P 在空間的位置亦就決定。

此外，我們還可以用其他各種坐標表示法，隨我們需要與方便

而選用那一種。但無論用那一種表示法，要確定空間中一個質點之位置需有三個坐標數。要確定 n 個質點之位置，需有 $3n$ 個坐標數。

在計算及表示過程中，常需要將用某一種坐標表示法之方程式轉換為另一種坐標表示法的式子。用笛卡兒坐標^① x, y, z 表示的式子轉換為極坐標式時，可應用下面三個基本關係式（這些關係可以從圖 1 中看出的）：

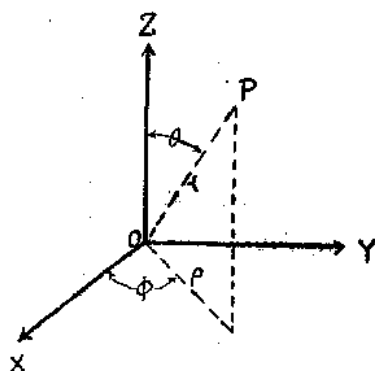


圖 1

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

在笛氏坐標中，質點位置的微小變動，用 dx, dy, dz 表示之；在極坐標中，質點位置的微分變動，用 $dr, d\theta, d\phi$ 表示之。在笛卡兒坐標中，微小空間的容積 $d\tau$ 用 dx, dy 及 dz 的乘積表示，即

$$d\tau = dx dy dz. \quad (1-2)$$

在極坐標中，微小空間的容積 $d\tau$ ，如圖 2 中所表示：

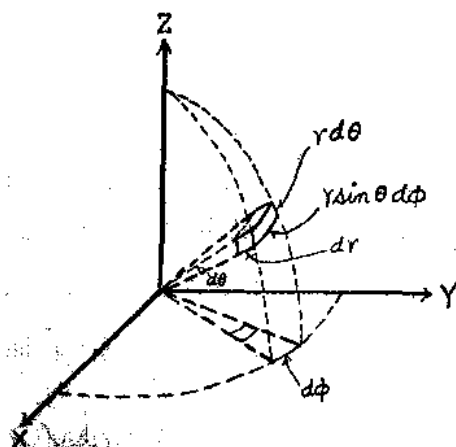


圖 2

① Cartesian coordinates

$$\begin{aligned}
 d\tau &= \text{長} \times \text{寬} \times \text{高} \\
 &= (r \sin \theta d\phi) \times (dr) \times (r d\theta) \\
 &= r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi. \quad (1-3)
 \end{aligned}$$

其他坐標的轉換法詳見附錄一。

1-3 角動量 我們熟知動量用 mv 表示。在研究質點轉動(如電子繞原子核的轉動,分子的旋轉等)時,常需研究角動量的性質及變化。角動量亦稱動量矩。例如一質點在一平面上圍繞圓心作等速 v 的圓周運動時,其動量為 mv ,與圓心之距離為 r ,其角動量 P_ϕ 則為:

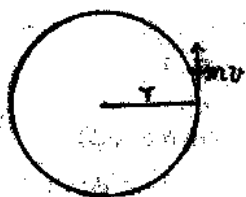


圖 3

則

$$P_\phi = mv \times r. \quad (1-4)$$

$$\text{令角速度} = \frac{d\phi}{dt} = \omega,$$

$$v = \omega r,$$

故 角動量 $P_\phi = mvr = mr^2\omega = I\omega. \quad (1-5)$

I 為轉動慣量。所以角動量亦為轉動慣量與角速度之乘值,正如動量為質量與線速度之乘積相仿。質點作圓周運動,與中心的距離不會改變,亦即是沒有向心的運動,向心的線速度 $\frac{dr}{dt}$ 為零。故用平面的極坐標 r, ϕ 來表示圓周運動時,可說只有角動量 P_ϕ ,而無徑向動量 P_r 。(因 $P_r = m \frac{dr}{dt} = 0$.)

若質點在平面上所作的轉動非為圓周時(例如橢圓形等)則任意方向的速率 v (圖 4)可分解為向心的速率 $\frac{dr}{dt}$ 及與之垂直的分速 v' 。由於 v' ,便有一角動量

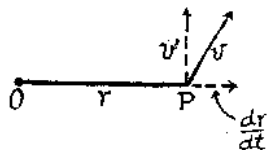


圖 4

$$P_{\phi} = mr^2 \frac{d\phi}{dt}. \quad (1-5a)$$

由於徑速率 $\frac{dr}{dt}$ ，便有徑向動量 P_r ：

$$P_r = m \frac{dr}{dt}. \quad (1-6)$$

質點在空間中轉動時，極坐標值 r, θ, ϕ 都將變動，因此除有 $\frac{dr}{dt}$ 外，尚有 $\frac{d\theta}{dt}$ 。同時亦有對應的動量： P_r, P_{ϕ} 及 P_{θ} 。

$$P_r = m \frac{dr}{dt}. \quad (1-6a)$$

$$P_{\phi} = m\rho^2 \frac{d\phi}{dt} = m(r \sin \theta)^2 \frac{d\phi}{dt}. \quad (1-6b)$$

$$P_{\theta} = mr^2 \frac{d\theta}{dt}. \quad (1-6c)$$

要注意的是：在平面上質點與中心 O 的距離 r 即為圖 1 空間極坐標 r 在 XY 平面上之投影 ρ ，故 P_{ϕ} 等於 $m\rho^2 \frac{d\phi}{dt}$ 。平面圖上的 r 與空間坐標上的 r 是不同的，切勿弄錯誤會。

表示動量及角動量時，可應用上面一些式子。實際上，各種動量更可從質點的動能求出。例如在笛卡兒坐標中，質點之動能 $T = \frac{1}{2}mv^2$ ，使動能 T 對速度 v 微分一下，則可得到動量 mv 。

$$\frac{dT}{dv} = \frac{d(\frac{1}{2}mv^2)}{dv} = mv.$$

若動能 T 用極坐標表示出來，則為

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \\ &= \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\sin^2\theta\dot{\phi}^2). \end{aligned} \quad (1-7)$$

動能對 r, θ, ϕ 及 $\dot{r}, \dot{\theta}, \dot{\phi}$ 分別表示 $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}$ 及 $\frac{dr}{dt}, \frac{d\theta}{dt}, \frac{d\phi}{dt}$ (以後凡屬偏微分, 經常用這些符號表示)。

動能對 $\dot{r}, \dot{\phi}$ 及 $\dot{\theta}$ 分別偏微分之, 則可很方便地得到 P_r, P_ϕ 及 P_θ 值:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \dot{r}} &= \frac{\partial \left\{ \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) \right\}}{\partial \dot{r}} \\ &= m \dot{r} = P_r; \end{aligned} \quad (1-8a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \dot{\phi}} &= \frac{\partial \left\{ \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) \right\}}{\partial \dot{\phi}} \\ &= m r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi} = P_\phi; \end{aligned} \quad (1-8b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}} &= \frac{\partial \left\{ \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) \right\}}{\partial \dot{\theta}} \\ &= m r^2 \dot{\theta} = P_\theta. \end{aligned} \quad (1-8c)$$

動能對各種速度偏微分一下則得到對應該速度的動量, 對於各種坐標都可應用, 所以亦稱為廣義的動量。

1-4 簡諧運動 簡諧運動在量子化學內常常提到。有些質點的運動(如分子內原子的振動等)常被近似地假定為簡諧運動來作初步的近似計算。它可說是最簡單週期運動中的一種了。我們先來討論一種只沿一個方向振動(例如沿 X -軸)的簡諧運動: 質點 m

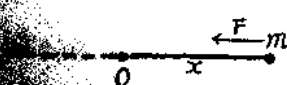


圖 5

沿 X -軸方向作左右的振動, (圖 5)。使質點恢復至原點 O 之力是與位移 x 的大小成正比例的, 即

$$F = -kx, \quad (1-9)$$

k 爲比例常數(稱爲力常數^①)。此力 F 即爲使質點改變速度之原因。令質點之加速度爲 $\frac{d^2x}{dt^2}$, 質點之質量爲 m , 則

$$F = m \frac{d^2x}{dt^2}, \quad (1-10)$$

故
$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx,$$

或
$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{k}{m}x. \quad (1-11)$$

此爲表示簡諧運動之微分方程式。解決此方程式即可求得位移 x 與時間 t 之關係。簡諧運動可視爲質點作等速圓周運動時在 x -軸上之投影。顯然地下式

$$x = A \sin \omega(t + \delta) \quad (1-12)$$

爲上面微分方程式之一答案。其中 ω 爲等速角速度; A 與 δ 爲積分常數。我們只要將(1-12)式二次微分之, 即可還原爲(1-11)式:

$$\frac{dx}{dt} = A\omega \cos \omega(t + \delta), \quad (1-13)$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -A\omega^2 \sin \omega(t + \delta) = -\omega^2 x. \quad (1-14)$$

比較一下(1-11)(1-14)二式, 可知它們是完全相同的, 不過是:

$$\omega^2 = \frac{k}{m};$$

或
$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (1-15)$$

由此可知簡諧運動之位移與時間之關係確可用(1-12)式表示之。

① force constant

至於

$$x = A \sin \omega (t + \delta)$$

式中之 A 代表何種物理意義？當質點振動至最大位移 x_m 時，則應

$$\frac{dx}{dt} = A\omega \cos \omega (t + \delta) = 0. \quad (1-16)$$

亦即當質點有最大位移 x_m 時， $\omega (t + \delta)$ 必等於 $\pi/2$ ，因為這時 $\cos \omega (t + \delta)$ 方等於零。對(1-12)式而說，則為

$$x_m = A \sin \frac{\pi}{2} = A. \quad (1-17)$$

故 A 之物理意義即為振動之最大振幅 x_m 。

簡諧振動既可視為質點等速圓周運動之投影，振動之週期 T 即等於質點旋轉一圓周之時間，故

$$T = \frac{2\pi}{\omega}. \quad (1-18)$$

振動頻率 ν 為振動週期 T 之倒數，故

$$\nu = \frac{1}{T} = \frac{\omega}{2\pi}.$$

或

$$\omega = 2\pi\nu. \quad (1-19)$$

因

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (1-15)$$

故

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (1-20)$$

因而亦知恢復力常數 k 與頻率 ν 之關係：

$$k = 4\pi^2 m\nu^2. \quad (1-21)$$

簡諧振動之能量：

$$\text{總能量 } \epsilon = \text{動能} + \text{位能},$$

故
$$\epsilon = \frac{1}{2}m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \int_0^x kx \, dx,$$

或
$$\epsilon = \frac{1}{2}m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}kx^2. \quad (1-22)$$

總能量亦常可用動量 p 及位移 x 來表示：

因
$$p = m\left(\frac{dx}{dt}\right), \quad (1-23)$$

故
$$\frac{dx}{dt} = \frac{p}{m}.$$

或
$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \frac{p^2}{m^2}. \quad (1-24)$$

將(1-24)式代入能量公式(1-22)即得：

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2, \quad (1-25)$$

或
$$\frac{p^2}{2m\epsilon} + \frac{x^2}{\frac{2\epsilon}{k}} = 1. \quad (1-26)$$

若振動不受外界干涉，而能量 ϵ 保持不變時（即 ϵ 為一常數），上式表示動量 p 與位移 x 之關係：位移 x 大時則動量 p 變小，位移為零時，則動量 p 為最大。

若將上式與下面橢圓關係式比較之：

$$\frac{y^2}{b^2} + \frac{x^2}{a^2} = 1, \quad (1-27)$$

則可知道動量 p 與位移 x 間的關係亦為橢圓式的變化。(1-26)式的 p 即相當於(1-27)式的 y ，而

$$b^2 = 2m\epsilon,$$

$$a^2 = \frac{2\epsilon}{k}.$$

或

$$b = \sqrt{2m\varepsilon}, \quad (1-28a)$$

$$a = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{k}}. \quad (1-28b)$$

將(1-26)式所顯示的動量 p 與位移 x 之關係用圖 6 表示出來則更

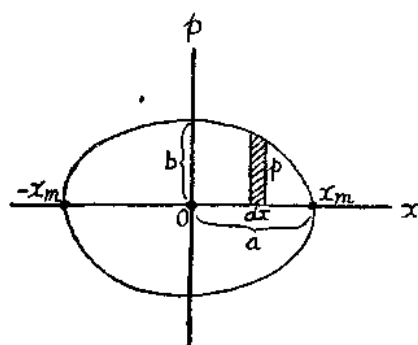


圖 6

清楚：當 x 最大時（用 x_m 表示），

$$x = x_m = a = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{k}},$$

動量 p 爲零；當 p 最大時，（用 p_m 表示）

$$p = p_m = b = \sqrt{2m\varepsilon}.$$

上面二式亦表示最大位移 x_m

及最大動量 p_m 與總能量 ε 之

關係。總能量愈大，最大振幅 x_m 亦愈大，總能量愈大，振動之最大動量 p_m 亦愈大。

我們又知橢圓面積 S 與二軸半徑 a, b 之關係：

$$S = \pi ab. \quad (1-29)$$

故

$$\begin{aligned} S &= \pi p_m x_m = \pi \sqrt{2m\varepsilon} \times \sqrt{\frac{2\varepsilon}{k}} \\ &= 2\pi\varepsilon \sqrt{\frac{m}{k}}. \end{aligned} \quad (1-30)$$

從(1-20)式知

$$\begin{aligned} 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}} &= \frac{1}{\nu}, \\ S &= \frac{\varepsilon}{\nu}, \\ \varepsilon &= S \times \nu. \end{aligned} \quad (1-31)$$