

量子化学

[美] Ira N. 赖文 著

宁世光 余敬曾 刘尚长 译

人民教育出版社



内 容 简 介

本书译自[美] Ira N. Levine 在 1974 年所著《量子化学》第二版。原著是为研究生一年级和大学高年级量子化学入门课程而写的。全书共十五章,内容包括量子力学原理和分子的电子结构。本书可作为高等学校量子化学课程的参考书,也可供化学工作者或其他有关人员作为量子化学自学用书。

Ira N. Levine
Quantum Chemistry
Second Edition

量 子 化 学

[美] Ira N. 赖文, 著
宁世光 余敬曾 刘尚长 译

人 民 出 版 社 出 版
新华书店北京发行所发行
人 民 出 版 社 印 刷 厂 印 装

开本 850×1168 1/32 印张 20 字数 180,000
1980 年 4 月第 1 版 1982 年 5 月第 2 次印刷
印数 10,001—15,000

书号 13012·0464 定价 1.75 元

译者的话

量子化学是运用量子力学原理研究分子层次的结构, 能量, 以及它们的变化规律。量子化学已成为近代化学的一门基础学科。

本书译自[美]艾拉 N. 赖文 (Ira N. Levine) 在 1974 年所著的量子化学第二版。原著是为研究生一年级和大学高年级量子化学入门课程而写的。内容包括量子力学原理和分子的电子结构。

原著重视量子化学的基础知识, 并充分利用算符的特性。考虑到化学专业学生数学基础可能不足, 把必需的数学知识做了穿插补充, 把量子力学原理与具体问题的处理密切结合。在分子结构中, 对子 MO 法和 VB 法都给予了重视和说明, 并对发展起来的各种半经验 MO 处理做了简单介绍。原著概念准确, 叙述清晰, 推导周详, 注意说明易生误解或疑难之处。译者认为从原著的内容和特点来看, 适于作为我们高等学校量子化学课程的参考书, 或者作为量子化学自学用书。

由于译者水平所限, 译文会有不少错误和不当之处, 恳请读者指正。

100 15

序 言

本书的意图是作为一年级研究生和高年级大学生的量子化学入门教程。它包括量子力学和分子的电子结构。这是以前出版的量子化学第一卷一书的第二版。(第二卷的第二版正由 Wiley-Interscience 以单独的一本名为分子光谱学的书出版。)

本书第二版的修订包括充实最新材料, 弄清一些说明和改正一些错误。扩充了半经验方法诸如 CNDO, INDO 以及 MINDO 等的处理; 还包括了从头计算法的一些进展。增加了新的一节 (15.11) 化学反应, 该节主要讨论了化学反应面的从头计算和半经验计算, 前线轨道以及伍德沃德-霍夫曼 (Woodward-Hoffmann) 规则等。

作者试图做到阐述得清楚和完善一些, 不掩饰困难或疑难点。推导给得足够详细以便对它们易于领会, 尽可能避免采取“可以证明”的无益陈词。目的是给学生在量子力学和分子的电子结构的物理和数学观点方面以扎实的了解。本书除供未来的量子化学家用外, 对各化学分支的学生亦是有用的。然而, 本书所介绍的内容, 对于确要从事量子化学者将打下良好的基础而不会被错误的概念所纠缠。

许多化学学生在学习量子力学中面对的主要障碍之一, 在于他们不熟悉许多所需的数学知识。作者在本书中包括了算符, 微分方程, 联立线性方程以及其它必需课题的详细处理。作者认为把全部数学放到引论一章, 或一系列附录中, 不如把数学与物理和化学结合处理好。及时地用数学去解某些量子力学问题, 比孤立地学习数学必定能给与学生更好的启发。作者也特别注意许多化

学学生有限的物理基础而加以复习他们不易明白的一些课题。

本书中编有大量各种难度的习题，其中许多还有答案。

第一版受益于 James Bolton, Melvyn Feinberg, David Goldberg, Harry King 和 Harrison Shull 等教授的批评指教。Uldis Blukis, Melvyn Feinberg 和 Joel Liebman 等教授为第二版提出建议。在此我衷心地感谢这些同人和某些未提名的评论家。

我将感激地接受读者对改进本书所提出的任何建议。

I. N. L.

刘尚长译

目 录

序言	i
第一章 薛定谔方程	1
1.1 量子力学的历史背景	1
1.2 测不准原理	4
1.3 含时间的薛定谔方程	6
1.4 不含时间的薛定谔方程	11
1.5 几率	14
1.6 复数	16
第二章 箱中的粒子	20
2.1 微分方程	20
2.2 一维箱中的粒子	21
2.3 一维自由粒子	28
第三章 算符	30
3.1 算符	30
3.2 本征函数与本征值	33
3.3 算符与量子力学	35
3.4 三维多粒子的薛定谔方程	40
3.5 三维箱中的粒子	43
3.6 简并性	47
3.7 平均值	48
3.8 合理波函数的要求	52
第四章 谐振子	57
4.1 微分方程的幂级数解	57
4.2 一维谐振子	60
第五章 角动量	72
5.1 几种物理性质的同时测定	72
5.2 矢量	76
5.3 一粒子体系的角动量	81
5.4 角动量的阶梯算符法	97
第六章 氢原子	105
6.1 中心力问题	103
6.2 两粒子问题约化为一粒子问题	108
6.3 两粒子刚性转子	113
6.4 氢原子	116
6.5 氢原子束缚态波函数	126
6.6 类氢轨道	135
6.7 塞曼效应	141
第七章 量子力学的定理	147
7.1 引言	147
7.2 厄米算符	148
7.3 按本征函数的展开	154
7.4 可对易算符的本征函数	160
7.5 宇称	164

7.6 测量与态的叠加	169	7.8 量子力学公设	177
7.7 位置的本征函数	174		
第八章 变分法			190
8.1 变分原理	190	8.4 联立线性方程组	204
8.2 变分法的推广	195	8.5 线性变分函数	208
8.3 行列式	197		
第九章 微扰理论			216
9.1 引言	216	9.6 久期方程的简化	243
9.2 非简并微扰理论	217	9.7 氢第一激发态的微扰 处理	246
9.3 氢原子基态的微扰处理	224	9.8 变分法与微扰法的比 较	255
9.4 氢原子基态的变分处 理	230	9.9 微扰理论的技巧	256
9.5 简并能级的微扰理论	235		
第十章 电子自旋和泡利原理			261
10.1 电子自旋	261	10.6 锂原子	275
10.2 阶梯算符用于电子自 旋	265	10.7 斯雷特行列式	281
10.3 自旋与氢原子	267	10.8 锂基态的微扰处理	283
10.4 泡利原理	268	10.9 锂基态的变分处理	285
10.5 氢原子	271	10.10 自旋磁矩	286
第十一章 多电子原子			290
11.1 哈特利-福克自洽场 法	290	11.5 多电子原子中的角 动量	308
11.2 轨道与周期表	298	11.6 自旋-轨道和相互作用	321
11.3 电子相关	301	11.7 原子的哈密顿算符	325
11.4 角动量的相加	303		
第十二章 分子的对称性			331
12.1 对称元素与对称操作	331	12.4 对称性与光学活性	341
12.2 对称操作的乘积	338	12.5 对称点群	343
12.3 对称性与偶极矩	340		
第十三章 双原子分子的电子结构			355

13.1 玻恩-奥本海默近似	355	13.11 电子几率密度	415
13.2 原子单位	360	13.12 偶极矩	418
13.3 氢分子离子	361	13.13 同核双原子分子的 MO 和 VB 波函数	421
13.4 H_2 电子基态的近似处 理	368	13.14 H_2 的激发态	425
13.5 H_2 激发态的分子轨道	382	13.15 价电子近似	426
13.6 同核双原子分子的分 子轨道组态	389	13.16 双原子分子的 SCF 波函数	427
13.7 分子的电子谱项	395	13.17 异核双原子分子的 MO 处理	436
13.8 氢分子	402	13.18 异核双原子分子的 VB 处理	440
13.9 H_2 的价键法处理	406		
13.10 MO 与 VB 理论的初 步比较	411		

第十四章 维里定理和赫尔曼-费恩曼定理 445

14.1 维里定理	445	14.3 赫尔曼-费恩曼定理	459
14.2 维里定理与化学成键	454	14.4 静电定理	463

第十五章 多原子分子的电子结构 472

15.1 引言	472	15.8 平面共轭分子的半经 验 MO 处理	522
15.2 多原子分子电子谱项 的分类	472	15.9 非平面分子的半经验 MO 处理	559
15.3 多原子分子的 SCF MO 处理	477	15.10 多原子分子的价键法 处理	567
15.4 水的 SCF MO 处理	482	15.11 化学反应	580
15.5 定域 MO	491	15.12 计算机与量子化学	587
15.6 甲烷、乙烷和乙烯的 SCF MO 处理	501	15.13 量子化学的未来	590
15.7 分子的几何图形	517		

附录 603

参考书目选 607

习题答案选 612

索引 616

宁世光译

第一章 薛定谔方程

1.1 量子力学的历史背景

十九世纪末, 放电管和天然放射性的研究表明了原子和分子是由带电荷的粒子组成的。电子带有负电荷。质子带有与电子电荷大小相等符号相反的电荷, 质子比电子重 1836 倍。原子的第三种组分中子(1932 年发现)是中性的, 比质子略重。

1909 年开始, 卢瑟福(Rutherford), Geiger* 和 Marsden 进行了一系列实验, 他们令一束 α 粒子通过一个薄的金属箔, 让粒子落在荧光屏上以观察它们的偏转。 α 粒子是从天然放射性蜕变得到的带正电的氦核。卢瑟福观察到大多数 α 粒子基本上不偏转地通过了箔, 但是, 出乎意外地, 少数 α 粒子发生了很大的偏转, 有的反向折回。要得到大的偏转, 电荷之间必须非常靠近, 这样库仑斥力才大。假如正电荷散布在整个原子中(如 J. J. Thomson 1904 年所建议的), 一旦高能 α 粒子穿过原子, 按照经典静电学, 斥力将减小, 并在原子中心变为零。于是卢瑟福断定, 如此大的偏转只能是在正电荷集中于一个很小而重的核时才能发生。

一个原子含有一个微小(半径 10^{-13} 到 10^{-12} 厘米)而重的核, 核由中子和 Z 个质子组成, Z 是原子序数。核外有 Z 个电子。带电粒子按库仑定律相互作用。(核子是靠强的短程核力结合在一起, 这对我们无关。)如气体动力学的结果所示, 原子半径约 1 埃 ($1\text{\AA} \equiv 10^{-8}$ 厘米)。分子有多于一个的核。

* 译者注: 本书中常见人名译成中文, 并在首次出现时以括号写出原文; 不常见人名只写原文。

原子和分子的化学性质取决于它们的电子结构, 所以提出电子运动的本质和能量的问题。由于核比电子重得多, 我们预期核的运动与电子的运动相比较是微小的。

1911年卢瑟福提出了他的原子“行星”模型, 其中电子在不同的轨道上绕核运转, 正如行星绕太阳一样。然而, 这一模型有一根本性的困难。按照经典电磁理论, 一个加速的带电粒子以电磁波(光)的形式辐射能量。一个电子以恒定速率绕核运转, 由于其速度矢量的方向连续变化而受到加速。于是卢瑟福模型中的电子将不断地由于辐射而失去能量, 因而将向核的方向盘旋。按照经典(19世纪)物理学, 卢瑟福型原子是不稳定的并且将要崩溃。

排除这个困难的一个可能出路是1913年玻尔(Bohr)提出的把能量量子化的概念用于氢原子。能量量子化由普朗克(Planck)于1900年首次引入物理学, 他以固体辐射的能量是 $h\nu$ 的整数倍的假设开始, 导出了观察到的热体(黑体辐射)发光的强度分布。在 $h\nu$ 中, ν 是辐射频率, h 是一个比例常数(叫做普朗克常数), 等于 6.6×10^{-27} 尔格·秒。1905年, 爱因斯坦(Einstein)指出, 光电效应中释出的电子的动能与照到金属上的光的频率的依赖关系, 可由光是粒子样的实体(光子)所组成的观点来解释, 每个光子的能量

$$E_{\text{光子}} = h\nu \quad (1.1)$$

所以光除了表现为被衍射所证明的波动性外还能表现为粒子性。

玻尔假设氢原子中电子的能量是量子化的, 电子只限制于在一些允许的圆周之一上运动。当电子从一轨道(定态)跃迁到另一轨道上, 则吸收或放出一个频率为 ν 的光量子

$$\nu = \Delta E / h \quad (1.2)$$

式中 ΔE 是两个定态的能量差(能量守恒)。用一个假设, 当一个电子从自由(电离)态跃迁到某一束缚轨道时放出一个光子, 其频

率为在束缚轨道上电子旋转的经典频率之半的整数倍，玻尔用牛
 顿力学推导了氢原子的能级公式。用(1.2)，他得到了与观察到的
 氢光谱一致的结果。但是，把玻尔理论适用于氢光谱的尝试是失
 败了。而且，此理论不能用于说明分子中的化学键。

玻尔模型的根本困难在于用经典牛顿力学去说明原子中电子
 的运动。显示不连续频率的原子光谱数据表明只有某些能量的运
 动是允许的，即，电子的能量是“量子化”的。而牛顿力学允许能量
 有连续变化范围。波动运动中的确出现量子化；例如，提琴弦的基
 音和泛音频率。因此，德布罗意(de Broglie)于1923年提出电子
 的运动可能有波的样子；即一个质量 m 和速率 v 的电子有一波长
 λ 与之相联系，为

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1.3)$$

式中 p 是线动量。德布罗意用与光子类比的推理得出(1.3)式*。根
 据爱因斯坦狭义相对论，任何粒子(包括光子)的能量可以表示为
 $E = mc^2$ ，其中 c 是光速。对于一个以速率 c 运动的光子，用(1.1)
 得 $mc^2 = h\nu = hc/\lambda$ ，所以 $\lambda = h/mc = h/p$ 。因而(1.3)式是电子的
 相应的关系式。

1927年，Davison 和 Germer 由观察从金属上反射的电子的
 衍射效应，从实验上证实了德布罗意假说。1932年，Stern 用氢原
 子和氢分子观察到了同样的效应，这证明了波的效应不是电子独
 有的，而是作为微观粒子运动的普遍规律的结果。(电子显微镜是
 电子波动性的一个实际应用。)

电子在某些方面表现象粒子，在另些方面表现象波。我们面对
 着物质(和光)的好似矛盾的“波-粒二象性”。怎能既是一个粒
 子——定域的实体，又是一个离域的波呢？回答是：电子既不是一

* 译者注：原书中 Eq. (X. X) 一律译为 (X. X) 式。

个波也不是一个粒子，而是另外的东西。用经典物理的波或粒子的概念，给电子的行为以确切图象描述是不可能的。经典物理的概念是从宏观世界的经验发展起来的，并不能给微观世界提供适当的描述。

虽然光和电子都表现为外观上的“二象性”，但它们不是同一种类的实体。光总是以速率 c 运动，且无静质量；电子总是具有 $v < c$ 和非零的静质量。光总是必须用相对论处理，但速率不太高的电子可用非相对论处理。

1.2 测不准原理

让我们考虑在试图同时测量一个微观粒子的 x 坐标和线动量的 x 分量时波-粒二象性有什么效应。我们开始用沿 y 方向前进具有动量 p 的粒子束，并让该粒子束落到一狭缝上。狭缝后面放一感光板。见图 1.1。

通过宽度 w 的狭缝的粒子，在它穿过狭缝时，其 x 坐标有一不

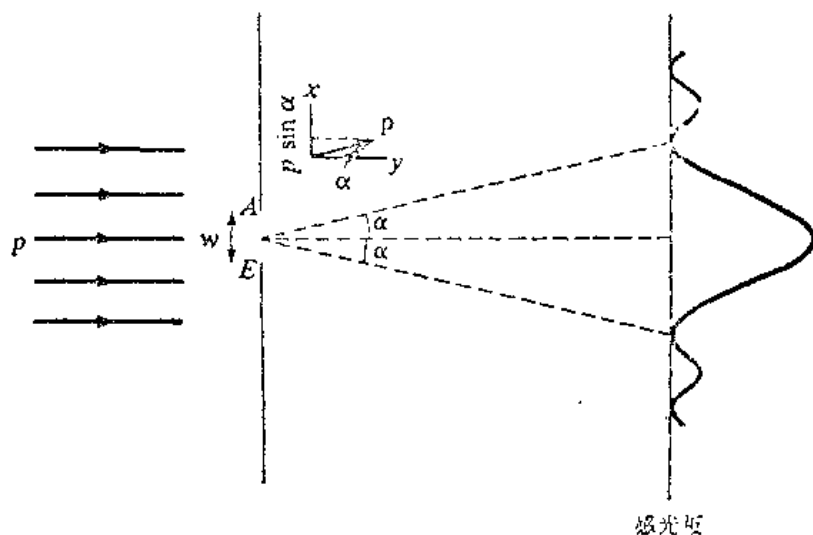


图 1.1 通过狭缝的电子衍射。

确定值 w 。称此 x 的展宽值为 Δx , 有 $\Delta x = w$ 。

由于微观“粒子”有波动性, 它们被狭缝衍射, 在板上产生 (象光束那样) 衍射图样。图 1.1 中, 图线的高是到达指定点的粒子数目的量度。衍射图样指出, 当粒子被狭缝衍射时, 它们的运动方向改变了, 从而一部分动量转移到 x 方向。动量的 x 分量是由动量矢量在 x 方向的投影给出。一个向上偏转 α 角的粒子具有动量的 x 分量为 $p \sin \alpha$ 。一个向下偏转 α 角的粒子具有动量的 x 分量 $-p \sin \alpha$ 。由于多数粒子在 $-\alpha$ 到 α 范围内发生偏转, 其中 α 是到衍射图第一个最小处之角, 因此我们取在中央衍射峰展宽的动量值之半作为动量的 x 分量的不确定值 Δp_x 的量度: $\Delta p_x = p \sin \alpha$ 。

于是

$$\Delta x \Delta p_x = p w \sin \alpha \quad (1.4)$$

发生衍射第一最小的角度是容易计算的。第一最小的条件是: 在缝的上边缘通过缝的粒子与通过缝中央的粒子所经过的距离差等于 $\frac{1}{2}\lambda$, λ 是与粒子相联系的波的波长。从狭缝顶端发出的波和从狭缝中心发出的波正好位相相反而彼此相消。从狭缝中点之下距离 d 处发出的波与狭缝顶端之下距离 d 处发出的波相消。在图 1.2 中作 AC , 使 $AD = CD$, 则路程长度之差为 BC 。狭缝到屏的距

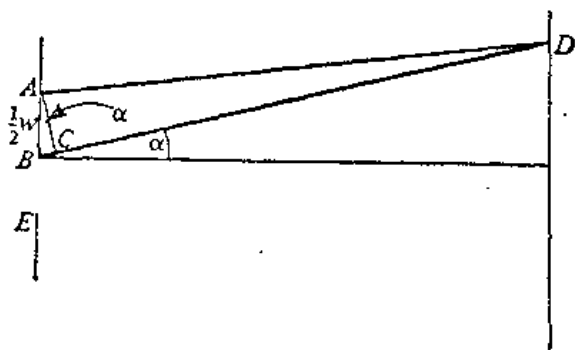


图 1.2 第一最小衍射的计算。

离比缝宽要大。因而 AD 与 BD 几乎平行。这使得角 ACB 基本上是一直角, 所以角 $BAC = \alpha$ 。于是路程差 BC 是 $\frac{1}{2}w \sin \alpha$ 。令 $BC = \frac{1}{2}\lambda$, 得 $w \sin \alpha = \lambda$, (1.4) 式变为 $\Delta x \Delta p_x = p\lambda$ 。波长 λ 由德布罗意关系给出, $\lambda = h/p$, 于是 $\Delta x \Delta p_x = h$ 。由于不确定度尚未精确定义, 等号不真正确切, 代之而写为

$$\Delta x \Delta p_x \approx h \quad (1.5)$$

这指出 x 和 p_x 的不确定度的乘积是普朗克常数的数量级。在 5.1 节中, 我们将给出不确定度的精确的统计定义和精确的不等式以代替 (1.5)。

虽然我们只用了一个实验装置来说明 (1.5), 但它的正确性是普遍的。不管做怎样的尝试, 微观“粒子”的波-粒二象性对于我们同时测定这样的粒子的位置和动量的能力是加有限制。位置测定得愈精确, 则动量测定得愈不精确。(在图 1.1 中, $\sin \alpha = \lambda/w$, 所以狭缝变窄则增大衍射图样的宽展。) 这个限制叫做测不准原理, 在 1927 年由海森堡 (Heisenberg) 发现。

由于波-粒二象性, 测量动作在被测系统中引入一不可控制的扰动。我们开始时用具有一精确 p_x 值(譬如为零)的粒子, 由于加一个狭缝, 我们测量粒子的 x 坐标到准确度 w , 但此测量引入一不确定度于粒子的 p_x 值中, 这个测量改变了体系的态。

1.3 含时间的薛定谔方程

经典力学只适用于宏观粒子。对于微观“粒子”, 需要一个新形式的力学, 叫做量子力学 (或波动力学)。现在考虑经典力学与量子力学之间的一些对比。为简单起见, 我们处理一维的一粒子体系。

经典力学中粒子的运动服从牛顿第二定律:

$$F = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (1.6)$$

式中 F 是作用于粒子的力, m 是粒子的质量, t 是时间。(1.6)式含有坐标 x 对 t 的二阶导数。要解它必须进行两次积分。这样在解中引入二个任意常数 c_1 和 c_2 , 于是

$$x = g(t, c_1, c_2) \quad (1.7)$$

g 是 t 的某个函数。现在问, 在给定时刻 t_0 必须具有什么情况才能预知粒子的未来运动? 如果知道在 t_0 时粒子在 x_0 点, 则有

$$x_0 = g(t_0, c_1, c_2) \quad (1.8)$$

由于有两个常数要确定, 还需要知道更多的情况。微分(1.7), 可得

$$\frac{dx}{dt} = v = \frac{d}{dt} g(t, c_1, c_2)$$

式中 v 是粒子的速度。如果也知道在 t_0 时粒子具有速度 v_0 , 于是有另外一个关系式

$$v_0 = \left. \frac{d}{dt} g(t, c_1, c_2) \right|_{t=t_0} \quad (1.9)$$

则我们可用(1.8)和(1.9)去解 c_1 和 c_2 , 以 x_0 和 t_0 表示。知道了 c_1 和 c_2 , 可用(1.7)式去预期粒子确切的未来运动。

“态”字在经典力学中意味着体系的每个粒子在某一瞬间有确定的位置和速度, 以及有确定的力作用于粒子上。按牛顿第二定律, 给出在任何时刻体系的态, 它的未来的态和未来的运动是完全确定的。牛顿力学在解释天体运动时的深刻成功, 使得许多哲学家用牛顿定律作为哲学决定论的论据。数学家与天文学家 Laplace(1749—1827)认为宇宙只不过是由服从牛顿定律的粒子所组成。所以, 给定某时刻宇宙的状态, 宇宙中一切事物的未来运动是完全决定了的。若有超然能力知道在任一时刻宇宙的状态, 就可在原则上计算所有的未来运动。

但是,海森堡的测不准原理表明,对于微观粒子不能同时确定其确切的位置和速度,所以象经典力学所需的预期一个体系未来运动那样的知识是得不出的。在量子力学里,我们必须满足于少于完全预期确切的未来运动的要求。

我们探讨量子力学将先假设其基本原理,然后用这些假设去推演实验上可测试的结果,如原子的能级。要在量子力学中描述一个体系的态,我们假设存在一个坐标的函数叫做波函数(或态函数) Ψ 。一般地,由于态随时间而变, Ψ 也是时间的函数。对于一粒子一维体系,有: $\Psi = \Psi(x, t)$ 。波函数包括关于体系的所有可能的知识,所以代替“态用波函数来描述”的说法,可简单地说成“态 Ψ ”。牛顿第二定律告诉我们,对于一个经典力学体系,如何从现在的态的知识去求未来的态。对于一个量子力学体系,欲从现在的态的知识去求未来的态,需要一个告诉我们波函数如何随时间而变的方程式。这个方程式被假设为:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) \quad (1.10)$$

常数 \hbar (“ h -横”) 定义为

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} \quad (1.11)$$

波函数的概念以及它随时间而变化所服从的方程式,是在1926年由奥地利物理学家薛定谔(Schroedinger, 1887—1961)所发现的。在通常所说的含时间的薛定谔方程(或薛定谔波动方程)中, $i = \sqrt{-1}$, m 是粒子的质量, $V(x, t)$ 是体系的势能函数。(回顾经典力学,若作用于粒子的力是 $F(x, t)$,则 V 定义为

$$\frac{\partial V(x, t)}{\partial x} = -F(x, t)$$

V 可用积分得到。)含时间的薛定谔方程包含波函数对时间的一阶导数,如果知道时刻 t_0 的波函数,它能使我们计算任何时刻未来

的波函数(态)。

波函数包括了它所描述的体系所能知道的全部知识。关于粒子的 x 坐标的测量结果, Ψ 给出什么知识呢? 不能期望 Ψ 包含着位置的确切规定, 而经典力学体系的状态则能够确定。这个问题的正确回答是玻恩 (Born) 在薛定谔发现薛定谔方程后不久提出来的。玻恩假设

$$|\Psi(x, t)|^2 dx \quad (1.12)$$

给出在时刻 t 在 x 轴上 x 与 $x+dx$ 之间找到粒子的几率。在 (1.12) 中, 竖划表示绝对值, dx 是 x 轴上一无限小长度。函数 $|\Psi(x, t)|^2$ 是在 x 轴上各处找到粒子的几率密度。(在 1.5 节给出几率的复习。)例如, 假定在某特定时刻 t_0 粒子处于以波函数 ae^{-bx} 所表征的态中, 其中 a 与 b 是实常数。如果在时刻 t_0 测量粒子的位置, 可得 x 的任何值, 因为几率密度 $a^2 e^{-2bx}$ 处处不为零。当然, $x=0$ 附近的 x 值是比较其他的值更可能出现, 因为 $|\Psi|^2$ 在 原点处最大。

要做出 $|\Psi|^2$ 与实验测定结果之间的精密的联系, 将取大量全同的而不相作用的体系, 每一体系均处于相同的态 Ψ 。然后在每一体系中测量位置。若有 n 个体系并做了 n 次测量, 且如果 dn_x 表示在 x 与 $x+dx$ 之间找到粒子的测量次数, 则 dn_x/n 是在 x 与 $x+dx$ 之间找到粒子的几率。于是

$$\frac{dn_x}{n} = |\Psi|^2 dx$$

以 $(1/n)dn_x/dx$ 对 x 作图, 给出几率密度 $|\Psi|^2$ 。可以想象, 取一态为 Ψ 的体系重复进行粒子位置的测量, 能够得到几率密度函数。因为测定过程一般地要改变体系的态, 所以这个程序并不适用; 我们已经在讨论测不准原理 (1.2 节) 时看到这样一个例子。

量子力学本质上基本是统计性的。知道了态, 不能确切地预

知位置测量的结果：我们只能预知各种可能结果的几率。氢原子的玻尔理论规定电子的确切路径，所以不是一个正确的量子力学图象。

量子力学并不是说一个电子象一个波那样分布于一个人的空间区域。而是说，用几率图象(波函数)去描述电子的运动。其表现象波并满足波动方程。

读者可能要问，波函数除了告诉我们位置以外，还如何告诉我们一些其他的量(例如，动量)的情况。我们推迟到以下几章讨论这一问题。

比如说，热力学的假设(热力学第一、第二和第三定律)是用宏观经验的术语来阐述的，因而是很容易明白的。量子力学的假设是用微观世界的术语来阐述的，显得很抽象。你不期望在初读时就对量子力学假设有一充分的理解。当我们处理各种实例时，对这些假设的理解将会加深。(我们尚未引入量子力学的全部假设。进一步的假设将在以后引入。)

我们写出了薛定谔方程而并没有任何尝试去证明其似乎合理，这可能使读者困惑。一方面利用几何光学与经典力学的类比，另一方面利用波动光学与量子力学的类比，能够表明薛定谔方程似乎合理。几何光学是波动光学的一个近似，在光的波长比仪器的尺寸小得多时是正确的。(回顾几何光学用于处理透镜及镜面问题。)同样，经典力学是量子力学的一个近似，在粒子的波长比仪器小得多时是正确的。基于几何光学与波动光学的方程式之间的已知关系，可以似乎合理地推想如何从经典力学得到量子力学的适当方程。由于多数化学家不特别熟悉光学，我们已略去这些论证。在任何情况下，这样的类比只能使薛定谔方程是似乎合理，它们不能用来推导或证明这个方程。薛定谔方程是一个理论假设，而为它的预见与实验一致所验证。(Jammer 在其文章的 5.3 节

给出了薛定谔得出其方程的详细推理。用作者姓名并用斜体字印刷的参考资料列在参考书目里。)

量子力学提供了微观粒子的运动定律。实验上,宏观物体服从经典力学。由于量子力学是一正确的理论,当我们使微观粒子过渡为宏观粒子时,它应还原为经典力学。量子效应与德布罗意波长 $\lambda = h/mv$ 相联系着。由于 h 很小,宏观物体的德布罗意波长基本为零。于是在 $\lambda \rightarrow 0$ 的极限时,预期含时间的薛定谔方程将还原为牛顿第二定律¹。我们可以证明是这样的(见习题 7.19)。

1.4 不含时间的薛定谔方程

含时间的薛定谔方程 (1.10) 似乎是令人生畏的。所幸,量子力学在化学中的许多应用不需要用这个方程;可以用较简单的不含时间的薛定谔方程来代替。现在对于一粒子一维情况,从含时间的薛定谔方程来推导不含时间的薛定谔方程。

我们以限于势能 V 不是时间的函数而只与 x 有关的特殊情况开始。含时间的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t) \quad (1.13)$$

寻求 (1.13) 可写为时间的函数与 x 的函数的乘积的那些解:

$$\Psi(x, t) = f(t) \psi(x) \quad (1.14)$$

注意用大写的 Ψ 表示与时间有关的波函数,小写的 ψ 表示其只与坐标 x 有关的因子。对应于 (1.14) 形式的波函数的态有某些性质(简短地讨论一下)使得它们很重要。取 (1.14) 的偏导数,有

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \frac{df(t)}{dt} \psi(x), \quad \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = f(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2}$$

1 狭义相对论与经典力学之间存在着相似的情况。在 $v/c \rightarrow 0$ 的极限时(式中 c 是光速),狭义相对论还原为经典力学。我们将阐述的量子力学的形式是非相对论性的。相对论与量子力学的完全结合尚未得到。

于是(1.13)式变为

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{df(t)}{dt} \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} f(t) \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x)f(t)$$

上式除以 $f\psi$, 得

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) \quad (1.15)$$

一般地, 我们预期(1.15)每端所等于的量是 x 和 t 的某一函数。然而, (1.15)右端与 t 无关, 所以(1.15)每端所等于的函数必定与 t 无关。(1.15)左端与 x 无关, 所以这个函数也必与 x 无关。由于函数与两个变量 x 和 t 都无关, 所以它必是一个常数。我们把此常数叫做 E 。

使(1.15)左端等于 E , 得

$$\frac{df(t)}{f(t)} = -\frac{iE}{\hbar} dt$$

将此方程式两端对 t 积分, 得

$$\ln f(t) = -iEt/\hbar + C$$

式中 C 是任意积分常数。于是

$$f(t) = e^C e^{-iEt/\hbar} = A e^{-iEt/\hbar}$$

式中已用任意常数 A 代替 e^C 。由于 A 可以作为一个因子包括在与 $f(t)$ 相乘的函数 $\psi(x)$ 中, 所以它从 $f(t)$ 中略去并不失其普遍性。

于是取

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar}$$

使(1.15)右端等于 E , 得

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.16)$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{\hbar^2} [E - V(x)]\psi(x) = 0$$

方程式(1.16)是对质量为 m 的一粒子在一维中运动的 不含时间

的薛定谔方程²。

常数 E 的意义是什么? 由于 E 以 $[E - V(x)]$ 出现, E 有与 V 相同的量纲, 即 E 有能量的量纲。事实上, 我们假定 E 是体系的能量。(这是后面有一章讨论的更普遍的假设的一个特殊情况。) 于是, 在势能只是 x 的函数的情况下, 波函数的形式为

$$\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(x) \quad (1.17)$$

并且这些波函数对应于具有恒定能量 E 的态。在下几章里, 我们将把较多的注意力用于对不同的体系求 (1.16) 的解。

(1.17) 的波函数是复量, 但实验上可观测的量是几率密度 $|\Psi(x, t)|^2$ 。一个复量的绝对值的平方是由该量与其共轭复量的乘积给出, 共轭复量是在所有出现 i 处代之以 $-i$ 而形成的³。

于是

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$$

式中星号表示共轭复量。对于波函数 (1.17), 有

$$\begin{aligned} |\Psi(x, t)|^2 &= [e^{-iEt/\hbar} \psi(x)]^* e^{-iEt/\hbar} \psi(x) \\ &= e^{iEt/\hbar} \psi^*(x) e^{-iEt/\hbar} \psi(x) \\ &= e^0 \psi^*(x) \psi(x) = \psi^*(x) \psi(x) \\ |\Psi(x, t)|^2 &= |\psi(x)|^2 \end{aligned} \quad (1.18)$$

[在推导 (1.18) 时, 假定 E 是实数, 所以 $E = E^*$ 。这一事实将在 7.2 节里证明。] 于是, 对于 (1.17) 形式的态, 几率密度由 $|\psi(x)|^2$ 给出, 且不随时间而变。这样的态叫做定态。由于有物理意义的量是 $|\Psi(x, t)|^2$, 以及对于定态 $|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2$, 函数 $\psi(x)$ 常叫做波函数, 虽然一个定态的完全波函数是由 $\psi(x)$ 乘以 $e^{-iEt/\hbar}$

2 实际上薛定谔在创立含时间的方程之前创立了不含时间的方程。有关的文章是: E. Schrodinger, *Ann. Physik*, **79**, 361, 489 (1926); **80**, 437 (1926); **81**, 103 (1926)。

3 1.6 节提供了复数的复习。

给出。读者切勿把“定态”这一术语误解为在定态的粒子是静止的。所以稳定不变是几率密度 $|\Psi|^2$ ，而不是粒子本身。

我们将主要涉及具有恒定能量的态(定态)，因此，通常将处理不含时间的薛定谔方程(1.16)。为简单起见，我们将称此方程式为“薛定谔方程”。注意薛定谔方程含两个未知量：所允许的能量 E 和所允许的波函数 ψ 。为解出这两个未知量，除了要求 ψ 满足(1.16)外，还必须给它加上附加条件(叫做边界条件)；边界条件决定所允许的能量，因为实际情况是只有某些 E 值允许 ψ 适合边界条件。这在以下几章讨论具体例子时就会清楚。

我们将用 cgs 高斯单位。(见 *Coulson, Electricity*, p. 243.) 在此单位制中，长度，质量和时间的单位分别是厘米，克和秒。力的单位用达因，能量单位用尔格。对于在真空中相距 r_{12} 的两个电荷 q_1 和 q_2 相互作用力大小的库仑定律是 $F = q_1 q_2 / r_{12}^2$ 。在此式中，电荷的单位是静库(也叫做电荷的静电单位, esu)。

1960 年，一个官方的国际组织推荐采用国际单位制(SI)。SI 单位基本上是合理化了的 mks 制。由于多数量子化学的文献和教科书现在尚未采用 SI 单位，所以本书也不采用 SI 单位。(关于把高斯单位及其公式转换为对应的 SI 单位的，参见附录。)

1.5 几率

几率在量子力学中起重要作用。在本节我们复习一下几率的数学。

关于几率的适当定义有许多争论。一种定义如下：如果一个实验有 n 个同样可几的结果，其中有 m 个有利于发生某一事件 A ，那么发生 A 的几率是 m/n 。注意这个定义是循环论证的，因为它指明同样可几的结果，而几率却又是我们试图定义的。这只不过假定了我们能辨认同样可几的结果。另一个定义是基于真正施行

多次实验。假定我们施行 N 次实验, 其中 M 次实验发生事件 A , 则发生 A 的几率定义为

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{M}{N}$$

那么, 如果重复地扔一枚币, 当增加扔的次数时, 得到币面的分数将趋近于 $1/2$ 。

例如, 我们从一副纸牌中随便取出一张, 并问取到红心的几率。有 52 张卡就有 52 个同样可见的结果。有 13 张红心的, 就有 13 个有利于此的结果。于是 $m/n = 13/52 = 1/4$ 。取到红心的几率是 $1/4$ 。(或者说, 取不到与取到红心的机会是 3 对 1。) 有时问到两个相关的事都发生的几率。例如, 问从 52 张卡中取到两张红心的卡的几率, 假如第一张取出后不再放回去的话。第一次取时有 52 个可能的结果, 第二次取时这样的可能性有 51 个。我们有 $52 \cdot 51$ 个可能的结果。由于有 13 张红心的卡, 有 $13 \cdot 12$ 个不同的方式取得两张红心。所希望的几率是 $13 \cdot 12 / 52 \cdot 51 = 1/17$ 。这个计算说明这样一个定理: 两个事件 A 和 B 都发生的几率是 A 发生的几率乘以 B 然后发生的有条件的几率, 即按 A 已发生的假定计算。若 A 是在第一次取时, 取出红心的几率, A 的几率是 $13/52$ 。在已知第一次取时取走了一张红心卡以后, 在第二次取时取出红心的几率是 $12/51$, 因为牌中只剩 12 张红心了。于是取得两张红心卡的几率是 $(13/52)(12/51) = 1/17$, 如前面找到的那样。

在量子力学中必须处理包含连续变量(例如, x 坐标)的几率。谈论在一特定点如 $x = 0.5000 \dots$ 处找到一粒子的几率并无多大意义。因为在 x 轴上有无数个点, 对我们所做任何有限次数的测量, 恰好是 $0.5000 \dots$ 的几率小到零。而我们谈论的是在 x 轴上 x 与 $x + dx$ 这一小间隔内找到粒子的几率, 其中 dx 是无限小的长度元。这一几率自然与小间隔 dx 的长度成正比, 并且随 x 轴的不同区域

而变。于是，在 x 与 $x+dx$ 之间找到粒子的几率等于 $g(x)dx$ ，其中 $g(x)$ 是指出几率在 x 轴上如何变化的一个函数。函数 $g(x)$ 叫做几率密度，因为它是每单位长度的几率。由于几率是实的、非负的数，所以 $g(x)$ 必须是一处处非负的实函数。波函数 Ψ 可取实的和复数值，但它不是几率密度。量子力学假定几率密度是由 $|\Psi|^2$ 给出。

粒子处于某有限区间 $a \leq x \leq b$ 的几率是什么？求此几率，我们对在 a 与 b 之间的所有无限小区间内找到粒子的几率求和。这正是定积分的定义

$$\int_a^b |\Psi|^2 dx \quad (1.19)$$

几率为 1 表示必然事件。因为粒子必然处于 x 轴上某处，故要求

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1 \quad (1.20)$$

当 Ψ 满足 (1.20) 时，它被称为归一化的。

1.6 复数

我们看到波函数可能是复函数，所以现在复习一下复数的某些性质。

若 i 是 $\sqrt{-1}$ ，则一复数 z 可写为 $z = x + iy$ ，其中 x 和 y 是实数； x 和 y 分别叫做 z 的实部和虚部： $x = \text{Re}(z)$ ， $y = \text{Im}(z)$ 。 z 的一个方便的表示法是作为在复平面内的一个点 (图 1.3)，其中 z 的实部画在横轴上，虚部画在纵轴上。这个图立即指出定义两个表征复数 z 的量：点 z 到原点的距离 r ，叫做 z

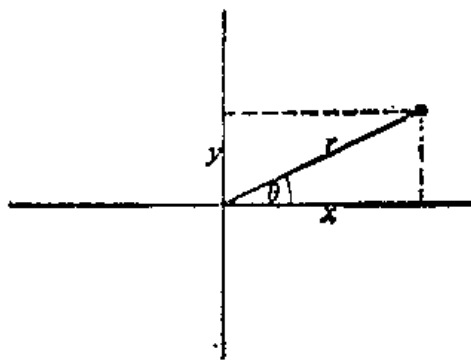


图 1.3 复数 $z = x + iy$ 的作图。

的绝对值或者 z 的模; 到 z 点的矢径与横轴正向之间的夹角 θ , 叫做 z 的相或者辐角。有

$$|z| = r = (x^2 + y^2)^{1/2}, \quad \tan \theta = y/x$$

$$x = r \cos \theta, \quad y = r \sin \theta$$

所以 z 可写做

$$z = r \cos \theta + i r \sin \theta = r e^{i\theta} \quad (1.21)$$

因为(习题 4.10)

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta \quad (1.22)$$

z 的共轭复数 z^* 定义为

$$z^* = x - iy = r e^{-i\theta} \quad (1.23)$$

若 z 是实数, 则虚部为零。只有当 $z = z^*$ 时, z 才为实数。取共轭复数两次, 重新得到 z , $(z^*)^* = z$ 。将 z 与其共轭复数 z^* 相乘, 得

$$z z^* = x^2 + y^2 = r^2 = |z|^2 \quad (1.24)$$

对于两个复数 $z_1 = r_1 e^{i\theta_1}$ 和 $z_2 = r_2 e^{i\theta_2}$ 的积和商, 有

$$z_1 z_2 = r_1 r_2 e^{i(\theta_1 + \theta_2)}, \quad \frac{z_1}{z_2} = \frac{r_1}{r_2} e^{i(\theta_1 - \theta_2)} \quad (1.25)$$

直接由共轭复数的定义, 或者由(1.25), 容易证明乘积的共轭复数等于共轭复数的乘积:

$$(z_1 z_2)^* = z_1^* z_2^* \quad (1.26)$$

同样,

$$\left(\frac{z_1}{z_2}\right)^* = \frac{z_1^*}{z_2^*}, \quad (z_1 + z_2)^* = z_1^* + z_2^*, \quad (z_1 - z_2)^* = z_1^* - z_2^* \quad (1.27)$$

对于乘积和商的绝对值, 由(1.25)得

$$|z_1 z_2| = |z_1| |z_2|, \quad \left|\frac{z_1}{z_2}\right| = \frac{|z_1|}{|z_2|} \quad (1.28)$$

所以, 如果 ψ 是一个复波函数, 有

$$|\psi^2| = |\psi|^2 = \psi^* \psi \quad (1.29)$$

现在我们来求 1 的 n 次根的公式。可以取 1 的相为 0, 2π ,

4π , 等等; 于是

$$1 = e^{i2\pi k} \quad (1.30)$$

式中 k 是任意整数, 为零、负或正。现在考虑数 ω

$$\omega = e^{i2\pi k/n} \quad (1.31)$$

n 为一正整数。用 (1.31) n 次, 可见 $\omega^n = 1$, 因此, ω 是 1 的一个 n 次根。1 有 n 个不同的复数的 n 次根, 逐次取整数 k 的 n 个值则可给出所有的 n 个根:

$$\omega = e^{i2\pi k/n}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (1.32)$$

除 (1.32) 中的 k 值以外的其他 k 值所给出的数, 其相与 (1.32) 中的数相差 2π 的整数倍, 因而不是一个不同的根。

习 题

1.1 用高斯制的基本单位(厘米, 克, 秒)表示下列各单位: (a) 达因; (b) 尔格; (c) 静库。

1.2 计算通过距离一金原子核 0.0630 \AA 的 α 粒子所受的力。

1.3 (a) 计算一个以速率为光速的 $1/137$ 运动的电子的德布罗意波长。
(b) 你认为 (1.3) 式中 m 是粒子的静质量还是相对论质量?

1.4 对于在一维中运动并受到一个恒定的力 F 作用的一个经典力学粒子, 给出其作为时间的函数的轨道。假定在时刻 t_0 粒子在 x_0 处并有速度 v_0 。

1.5 在 (a) 气体分子运动论中, (b) 测量随机误差的分析中 出什么重要的几率密度函数?

1.6 下列函数中, 哪个满足作为几率密度函数的全部要求: (a) e^{ix} ; (b) xe^{-x^2} ; (c) e^{-x^2} ?

1.7 若在 C_2F_6 的质谱中, 在质量数 138 处的峰是 100 单位高。计算质量数 139 和 140 处的峰高。同位素丰度: C^{12} —98.89%, C^{13} —1.11%, F^{19} —100%。

1.8 在桥牌游戏中, 四个牌友 (A, B, C, D) 每人取 13 张牌。若 A 和 C 有 13 张黑桃中之 11 张, 剩下的两张黑桃分配给 B 和 D 每人各一张的几率

* 译者注: 原书误为 (1.25)

多大?

1.9 在汤姆逊(J. J. Thomson)研究阴极射线管中的电子时,他观察到粒子遵守经典力学所预期的行为。(a)电子通过 1000 伏的电位差而被加速,并穿过一 0.100 厘米宽的准直狭缝。计算在图 1.1 中的衍射角 α 。利用 (6.121), 以及对于小的 α , $\sin \alpha \approx \alpha$ 。(b)对于 1000 伏的电子,狭缝多宽才能给出 $\alpha = 1.00^\circ$?

1.10 铅的密度是 11 克/厘米³。若铅原子是立方体,每边多长?

1.11 证明

$$\sin \theta = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i}, \quad \cos \theta = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2}$$

1.12 求 1 的立方根。

1.13 求下列各数的绝对值和相: (a) i ; (b) $ae^{i\pi/3}$; (c) $1-2i$ 。

宁世光译

第二章 箱中的粒子

2.1 微分方程

因为薛定谔方程是微分方程，我们将复习一下微分方程。在本节里，我们只考虑常微分方程，即只包括一个变量的微分方程。我们的微分方程将包含一个自变量 x ，一个因变量 $y(x)$ ，以及 y 的一阶，二阶， \dots ， n 阶导数之间的某种关系。我们有

$$f(x, y, y', y'', \dots, y^{(n)}) = 0 \quad (2.1)$$

式中 f 表示某种函数关系。一个例子是

$$y^{(4)} + x(y')^2 + \sin x \cos y = 3e^x \quad (2.2)$$

微分方程的阶是出现的最高导数的阶。所以(2.1)是 n 阶，而(2.2)是 4 阶。

一特殊类型的微分方程是线性微分方程，它的形式是

$$A_n(x)y^{(n)} + A_{n-1}(x)y^{(n-1)} + \dots + A_0(x)y = g(x) \quad (2.3)$$

式中 A 是 x 的各种函数。不能以(2.3)形式表示的微分方程是非线性的。如果在(2.3)中 $g(x) = 0$ ，这线性微分方程叫做是齐次的；否则，就是非齐次的。一维的薛定谔方程(1.16)是二阶线性齐次微分方程。

用 y'' 的系数去除，我们可使任一个二阶线性齐次微分方程变为下列形式

$$y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0 \quad (2.4)$$

假设有两个独立的函数 y_1 和 y_2 ，每个都满足(2.4)。所谓独立，是指 y_2 不简单地是 y_1 的倍数。则(2.4)的通解为

$$y = c_1 y_1 + c_2 y_2 \quad (2.5)$$

式中 c_1 和 c_2 是两个任意常数。这容易由 (2.5) 代入 (2.4) 来验证:

$$\begin{aligned} c_1 y_1'' + c_2 y_2'' + P(x)c_1 y_1' + P(x)c_2 y_2' + Q(x)c_1 y_1 + Q(x)c_2 y_2 \\ = c_1 [y_1'' + P(x)y_1' + Q(x)y_1] + c_2 [y_2'' + P(x)y_2' + Q(x)y_2] \\ = c_1 \cdot 0 + c_2 \cdot 0 = 0 \end{aligned}$$

式中用了 y_1 和 y_2 满足 (2.4) 的事实。

一般地说, n 阶微分方程的通解有 n 个任意常数。为确定这些常数, 要有边界条件, 即在某一点或某几点 y 或 y 的各种导数有特定值的条件。如果 y 表示两端点固定的振动弦的位移, 我们知道在这些固定点 y 必为零。以后将对薛定谔方程讨论适宜的边界条件。

一个重要的情形是常系数二阶线性齐次微分方程:

$$y'' + py' + qy = 0 \quad (2.6)$$

式中 p 和 q 是常数。为解 (2.6), 让我们暂时假定一个解的形式是 $y = e^{sx}$ 。(我们正在寻找一函数, 其导数若只是乘以常数, 将可消去原来的函数。指数函数在微分时重复其本身, 所以是正确的选择。) 代入 (2.6), 得

$$\begin{aligned} s^2 e^{sx} + p s e^{sx} + q e^{sx} &= 0 \\ s^2 + ps + q &= 0 \end{aligned} \quad (2.7)$$

方程式 (2.7) 叫做辅助方程。它是一个二次方程式, 有两个根 s_1 和 s_2 , 只要 s_1 和 s_2 不相等, 就给出 (2.6) 的两个独立解。所以 (2.6) 的通解是

$$y = c_1 e^{s_1 x} + c_2 e^{s_2 x} \quad (2.8)$$

2.2 一维箱中的粒子

有了所得的一种微分方程的解, 让我们来看能用这种解去解薛定谔方程的一种情况。考虑在一维箱中的一粒子。这里我们指一粒子服从这样一个势能函数: 沿 x 轴一长度为 l 的线段内势能

为零,除此而外,沿 x 轴的任何处势能为无穷大。这样的体系好象在物理上是不真实的,但后面我们将看到这个模型可成功地用于某些共轭分子;见 15.8 节。我们把原点放在线段的左端(图 2.1)。

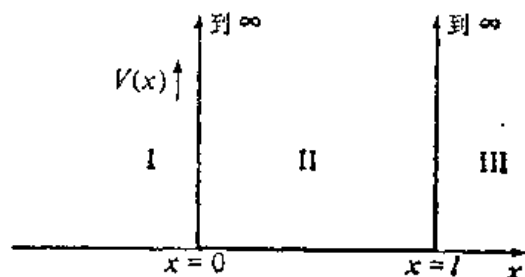


图 2.1 一维箱中粒子的势能。

有三个区要讨论。区 I 和区 III, 势能 V 等于无穷大; 对这些区, 薛定谔方程(1.16)是:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - \infty)\psi = 0$$

与 ∞ 相比, E 可忽略, 有

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \infty\psi, \quad \psi = \frac{1}{\infty} \frac{d^2\psi}{dx^2}$$

我们断定箱外 ψ 为零:

$$\psi_I = 0, \quad \psi_{III} = 0 \quad (2.9)$$

区 II, x 在 0 与 l 之间, 势能 V 为零, 薛定谔方程(1.16)变为

$$\frac{d^2\psi_{II}}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi_{II} = 0 \quad (2.10)$$

式中 m 是粒子的质量, E 是它的总能。我们看出(2.10)是一个常数系数二阶线性齐次微分方程。辅助方程(2.7)给出

$$s^2 + 2mE\hbar^{-2} = 0$$

$$s = \pm (-2mE)^{1/2}\hbar^{-1} \quad (2.11)$$

能量 E 等于势能(这里为零)加动能(为正), 所以 E 是正的, 而为了方便可将(2.11)重写为

$$s = \pm i(2mE)^{1/2}/\hbar \quad (2.12)$$

用(2.8), 有

$$\psi_{\text{II}} = c_1 e^{i(2mE)^{1/2}x/\hbar} + c_2 e^{-i(2mE)^{1/2}x/\hbar} \quad (2.13)$$

暂令

$$\theta = (2mE)^{1/2}x/\hbar \quad (2.14)$$

$$\psi_{\text{II}} = c_1 e^{i\theta} + c_2 e^{-i\theta} \quad (2.15)$$

用(1.22), 有

$$\begin{aligned} \psi_{\text{II}} &= c_1 \cos \theta + i c_1 \sin \theta + c_2 \cos \theta - i c_2 \sin \theta \\ &= (c_1 + c_2) \cos \theta + (i c_1 - i c_2) \sin \theta \\ &= A \cos \theta + B \sin \theta \end{aligned}$$

式中 A 和 B 是新的任意常数。于是

$$\psi_{\text{II}} = A \cos [\hbar^{-1}(2mE)^{1/2}x] + B \sin [\hbar^{-1}(2mE)^{1/2}x] \quad (2.16)$$

现在我们运用边界条件确定 A 和 B 。看来假设波函数是连续的是合理的, 亦即, 它的值将不突跃。若 ψ 在点 $x=0$ 连续, 则 ψ_{I} 和 ψ_{II} 在 $x=0$ 处必趋于同一值:

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0} \psi_{\text{I}} &= \lim_{x \rightarrow 0} \psi_{\text{II}} \\ 0 &= \lim_{x \rightarrow 0} \{A \cos [\hbar^{-1}(2mE)^{1/2}x] + B \sin [\hbar^{-1}(2mE)^{1/2}x]\} \\ 0 &= A \end{aligned}$$

我们已经求出了一个任意常数的值, 而现在有

$$\psi_{\text{II}} = B \sin [(2\pi/\hbar)(2mE)^{1/2}x] \quad (2.17)$$

运用在 $x=l$ 处的连续条件, 得

$$B \sin [(2\pi/\hbar)(2mE)^{1/2}l] = 0 \quad (2.18)$$

B 不能为零, 因为这将使波函数处处为零——我们将有一个空箱。所以

$$\sin [(2\pi/\hbar)(2mE)^{1/2}l] = 0$$

在 $0, \pm\pi, \pm2\pi, \pm3\pi, \dots$ 时, 正弦函数为零, 于是

$$(2\pi/\hbar)(2mE)^{1/2}l = \pm n\pi \quad (2.19)$$

然而, 必须弃去 n 为零的值, 因为它将使

$$(2\pi/\hbar)(2mE)^{1/2} = 0$$

而由(2.17)式, 这将使波函数为零。所以

$$(4\pi^2/\hbar^2)(2mE)l^2 = n^2\pi^2$$

$$E = n^2 \frac{\hbar^2}{8ml^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.20)$$

只有(2.20)的能量值使 ψ 满足在 $x=l$ 处连续的边界条件。运用一个边界条件, 使我们断定能量的值是量子化的。这与经典的结果显然是相反的, 经典的结果是粒子在箱中可有任何非负能量, 并且注意, 粒子的能量有一大于零的极小值。将(2.19)代入(2.17), 给出波函数

$$\psi_{\pm} = B \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.21)$$

[$n\pi$ 前用负号不给出别的独立解。因为 $\sin(-\theta) = -\sin\theta$, 只单纯地得一常数 -1 去乘带有正号的解。]

(2.21)式中的常数 B 仍是任意的。要确定其值, 用归一化要求(1.20)式

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^0 |\psi_I|^2 dx + \int_0^l |\psi_I|^2 dx + \int_l^{\infty} |\psi_{II}|^2 dx = 1$$

$$|B|^2 \int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx = 1 = |B|^2 \frac{l}{2}$$

利用下列关系求式中的积分

$$2\sin^2 t = 1 - \cos 2t \quad (2.22)$$

得到

$$|B| = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2}$$

注意只确定了 B 的绝对值。 B 可为 $-\sqrt{2/l}$ 或 $+\sqrt{2/l}$ 。而且, B 不必是一实数——我们可以用任何有绝对值 $\sqrt{2/l}$ 的复数, 即完全可以说 $B = (2/l)^{1/2} e^{i\alpha}$, 其中 α 是 B 的相。(见 1.6 节。)选其相为零, 最后写出

$$\psi_n = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.23)$$

波函数和几率密度的图示于图 2.2 和 2.3。

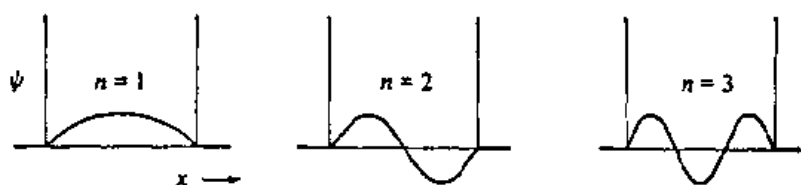


图 2.2 箱中粒子的三个最低能态的 ψ 的图形。

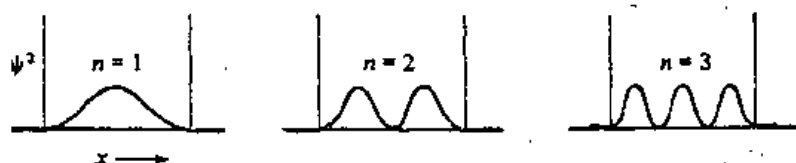


图 2.3 箱中粒子的几个最低态的 ψ^2 的图形。

注意有些点波函数为零(叫做结点)。 n 的值每增加 1 (n 叫做量子数), 多找到一个结点。 ψ 和 $|\psi|^2$ 存在结点似乎令人奇怪。对于 $n=2$, 图 2.3 指出, 在箱中点 $x=l/2$ 处找到粒子的几率为零。粒子怎么能从箱的这一半边到另一半边而无任何时间出现在中点呢? 这个貌似怪事来自于试图用我们日常习惯的宏观粒子的运动去理解微观粒子的运动。然而, 如第一章所述, 电子及其他微观“粒子”不能充分地 and 正确地用宏观世界得到的经典物理概念的术语来描述。

图 2.3 表明在箱中的不同地方找到粒子的几率与经典结果很

不相同。从经典上说,有固定能量的粒子在箱中两壁之间弹性地往来,以恒定的速率运动。所以在箱中任一点找到它的可能性是同等。从量子力学来说,最低能级在箱的中点有最大的几率。当处于有更多结点的高能级时,极大与极小几率越来越靠近,沿着箱长度的几率的变化到最终变得察觉不出来了。量子数大时,趋于几率密度均匀的经典结果。这样的结果,即在大量子数的极限情况下从量子力学过渡到经典力学,通称为玻尔对应原理。因为牛顿力学对于宏观物体(以比光速小得多的速率运动时)是正确的,所以我们预期对于宏观物体非相对论量子力学给出与经典力学同样的回答。因为普朗克常数特别小,所以宏观物体的能量量子化观察不到。由于粒子的质量以及箱长度的平方出现于(2.20)式的分母中,一个宏观物体在一宏观箱中有一宏观的运动能量就要有一个巨大的 n 值,于是按对应原理,将有经典的行为。

我们有一整套波函数,每一个对应于一个不同的能值,并用量子数 n 表征之, n 为从 1 起的整数。令下标 i 表示一特定的波函数其量子数为 n_i :

$$\psi_i = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_i \pi x}{l}\right), \quad 0 < x < l$$

$$\psi_i = 0 \quad \text{其他区域}$$

因为波函数是归一化的,有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx = 1 \quad \text{若 } i = j \quad (2.24)$$

现在我们问当用对应于不同能级的波函数时此积分的值,即:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx = \int_0^l \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_i \pi x}{l}\right) \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_j \pi x}{l}\right) dx, \quad n_i \neq n_j$$

$$\text{令 } t = \frac{\pi x}{l}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx = \frac{2}{l} \int_0^{\pi} \sin n_i t \sin n_j t dt \cdot \frac{l}{\pi}$$

可利用下面的恒等式去计算积分

$$\sin n_i t \sin n_j t = \frac{1}{2} \cos (n_i - n_j) t - \frac{1}{2} \cos (n_i + n_j) t \quad (2.25)$$

于是

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{1}{2} \cos (n_i - n_j) t dt \\ &\quad - \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{1}{2} \cos (n_i + n_j) t dt = 0 \end{aligned}$$

因 m 为整数时 $\sin m\pi = 0$ 。于是有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx = 0, \quad i \neq j \quad (2.26)$$

我们说 $i \neq j$ 时 ψ_i 与 ψ_j 是相互正交的。可以把(2.24)与(2.26)合并写为

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx = \delta_{ij} \quad (2.27)$$

符号 δ_{ij} 叫做克罗内克 delta (Kronecker delta, 按一数学家而得名); 它当两指标 i 与 j 相等时为 1, 当 i 与 j 不等时为零:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{对于 } i \neq j \\ 1 & \text{对于 } i = j \end{cases} \quad (2.28)$$

在(2.27)中所说明的波函数的性质叫做正交归一性。我们只对箱中粒子的波函数证明了正交归一性; 以后将证明这是更普遍的。

一个更严格的方法来考察无限壁箱中的粒子, 是首先把箱中粒子的势能看成在壁上有一个有限的跳跃, 然后取势能跃至无穷大的极限。当取极限时, 结果将与以前我们曾得到的结果一样。

另一有关的问题是在壁有一定高度以及一定厚度的一维箱中的一粒子。势能作图如图 2.4。从经典上说, 图 2.4 箱中的粒子不可能逸出箱子, 除非其能量大于势垒 V_0 的高度。然而量子力学的结果¹(我们略去)指出, 对总能小于 V_0 的粒子, 有一定的几率在

1 Kauzmann, p. 195.



图 2.1 在一定高度和厚度的箱中粒子的势能。

箱外找到它。这个现象叫做隧道效应。 α 粒子从放射性核逸出包含隧道效应。

2.3 一维自由粒子

一个自由粒子意味着不受任何的力。对于一个自由粒子，不管 x 的值是什么，势能保持一定。因为能级零点的选取是任意的，我们可令 $V(x)=0$ 。薛定谔方程(1.16)变为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0 \quad (2.29)$$

方程(2.29)与方程(2.10)一样(除了边界条件以外)；所以(2.29)的通解是(2.13)：

$$\psi = c_1 e^{i(2mE)^{1/2}x/\hbar} + c_2 e^{-i(2mE)^{1/2}x/\hbar} \quad (2.30)$$

可能加上什么边界条件？好象假设(由于 $\psi^* \psi dx$ 表示几率)当 x 趋于 $\pm\infty$ 时 ψ 将保持有限是合理的。若 E 小于零，那么这个边界条件将被破坏，因为 $E < 0$ 有

$$\begin{aligned} i(2mE)^{1/2} &= i(-2m|E|)^{1/2} = i \cdot i \cdot (2m|E|)^{1/2} \\ &= -(2m|E|)^{1/2} \end{aligned}$$

于是(2.30)中的第一项将在 x 趋于负无穷大时变为无穷大。同样地，若 E 是负值，(2.30)中的第二项将在 x 趋于正无穷大时变为无穷大。这样，对于自由粒子，边界条件要求

$$E \geq 0 \quad (2.31)$$

波函数是振荡的并且是正弦与余弦项的线性组合[(2.16)式]。对

自由粒子,得不到能量的量子化;所有非负能量都是允许的。因为我们取 $V=0$, 所以此情况下能量 E 都是动能。如果试图用归一化计算任意常数 c_1 和 c_2 , 我们将发现积分 $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx$ 发散。换言之,自由粒子在通常意义下是不归一化的。这在物理根据上是预料到的,因为没有理由认为自由粒子在 x 趋于 $\pm\infty$ 时找到它的几率趋于零。

自由粒子问题代表一非真实情景,因为不可能真正有一个粒子在宇宙中不与任何其他粒子相互作用。

习 题

2.1 解 $y''(x) + y'(x) - 2y(x) = 0$ 。

2.2 (a) 对于辅助方程有相同根的情况, $s_1 = s_2 = s$, 我们曾只求得二阶线性齐次微分方程的一个独立解: e^{sx} 。验证此情况下 xe^{sx} 是第二个解。(b) 解 $y''(x) - 2y'(x) + y(x) = 0$ 。

2.3 考虑一宏观物体质量为 1.0 克, 以速率 1.0 厘米/秒在长度 1.0 厘米的一维箱中运动; 求量子数 n 。

2.4 考虑一量子数为 n 在长 l 的一维箱中运动的粒子。(a) 求在箱的左端 $1/4$ 区找到粒子的几率。(b) n 为何值时此几率最大? (c) 当 $n \rightarrow \infty$ 时此几率的极限为何? (d) (c) 中说明了什么原理?

2.5 作为一个非常粗糙的图象, 把一个电子在原子或分子中看做是一个粒子在一维箱中, 其长度是原子或分子的尺度。(a) 对于一个电子在长 1.0 \AA 的箱中, 计算两个最低能级之差, 以尔格和电子伏表之。(b) 计算对应于此两能级之间跃迁的光子的波长。(c) 此波长在电磁波谱的哪一部分?

2.6 写出自由粒子具有能量 E 的与时间有关的波函数。

2.7 对于在长 l 的一维箱中的粒子, 我们可将坐标原点放在箱的中点。求如此选择原点时的波函数和能级。

2.8 画出箱中粒子在 $n=4$ 和 $n=5$ 的态时 ψ 与 ψ^2 的草图。

2.9 包含三角函数的积分的求值常利用习题 1.11 的恒等式。对箱中粒子的波函数, 用正弦函数的复指数形式验证 (2.27) 式。

宁世光译

第三章 算 符

3.1 算符

我们现在以较前更普遍的形式来阐述量子力学理论。开始把一个粒子不含时间的一维薛定谔方程(1.16)写成下式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x) \quad (3.1)$$

(3.1)的方括号里的整体是一个算符。方程(3.1)提出一个能量算符,它作用于波函数,得到的是原波函数乘以允许的能量值。所以我们来讨论算符。

一个算符简单地说是一种规则,用它,我们能够从给出的某个函数求出另外的对应的函数。例如,令 \hat{D} 是将一个函数对 x 微分的算符。(用抑扬符表示一算符。)若 $f(x)$ 可微,用 \hat{D} 作用于 $f(x)$,得到的结果是: $\hat{D}f(x) = f'(x)$ 。例如 $\hat{D}(x^2 + 3e^x) = 2x + 3e^x$ 。若 $\hat{3}$ 是将一函数乘以 3 的算符,则 $\hat{3}(x^2 + 3e^x) = 3x^2 + 9e^x$ 。若 SQRT 是取一函数的平方根的算符,则 $\text{SQRT}(x^2 + 3e^x) = (x^2 + 3e^x)^{1/2}$ 。

用下列等式定义两个算符 \hat{A} 与 \hat{B} 之和

$$(\hat{A} + \hat{B})f(x) \equiv \hat{A}f(x) + \hat{B}f(x) \quad (3.2)$$

例如

$$\begin{aligned} (\hat{D} + \hat{3})(x^2 + 3e^x) &= (2x + 3e^x) + (3x^2 + 9e^x) \\ &= 2x + 3x^2 + 12e^x \end{aligned}$$

用下列等式定义两个算符 \hat{A} 与 \hat{B} 之积。

$$\hat{A}\hat{B}f(x) \equiv \hat{A}[\hat{B}f(x)] \quad (3.3)$$

换言之,先用算符积右边的算符作用于 $f(x)$,然后用算符积左边

的算符作用于所得的函数。例如,

$$\hat{3}\hat{D}f(x) = \hat{3}[\hat{D}f(x)] = \hat{3}f'(x) = 3f'(x) \quad (3.4)$$

对于此例, 不管先用哪个算符, 最后结果并无不同。一般地说, 不能认为 $\hat{A}\hat{B}$ 与 $\hat{B}\hat{A}$ 有同样的作用。例如, 考虑算符 d/dx 与 \hat{x} :

$$\hat{D}\hat{x}f(x) = \frac{d}{dx}[xf(x)] = f(x) + xf'(x) = (\hat{1} + \hat{x}\hat{D})f(x) \quad (3.5)$$

$$\hat{x}\hat{D}f(x) = \hat{x}\left[\frac{d}{dx}f(x)\right] = xf'(x)$$

所以这里 $\hat{A}\hat{B}$ 与 $\hat{B}\hat{A}$ 是不同的算符。

我们可将算符代数阐述如下。若 \hat{A} 与 \hat{B} 是两个算符, 且对于所有函数 f , $\hat{A}f = \hat{B}f$, 就说 \hat{A} 与 \hat{B} 相等: $\hat{A} = \hat{B}$ 。例如, (3.5) 表明

$$\hat{D}\hat{x} = \hat{1} + \hat{x}\hat{D} \quad (3.6)$$

算符 $\hat{1}$ (乘以 1) 是单位算符。算符 $\hat{0}$ (乘以零) 是零算符。对于只是作常数乘法的算符, 我们常省去算符上的抑扬符。可以把算符从算符等式之一端移至另一端 (习题 3.28), 于是 (3.6) 相当于

$$\hat{D}\hat{x} - \hat{x}\hat{D} - \hat{1} = 0$$

式中省去了零算符和单位算符上的抑扬符。

算符服从乘法结合律:

$$\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C} \quad (3.7)$$

(3.7) 的证明在习题 3.2 中列出。作为一例, 令 $\hat{A} = d/dx$, $\hat{B} = \hat{x}$, $\hat{C} = \hat{3}$ 。用 (3.6), 有

$$(\hat{A}\hat{B}) = \hat{D}\hat{x} = \hat{1} + \hat{x}\hat{D}, \quad [(\hat{A}\hat{B})\hat{C}]f = (\hat{1} + \hat{x}\hat{D})3f = 3f + 3xf'$$

$$(\hat{B}\hat{C}) = 3\hat{x}, \quad [\hat{A}(\hat{B}\hat{C})]f = \hat{D}(3xf) = 3f + 3xf'$$

算符代数与一般代数之主要不同是数服从乘法交换律, 而算符不一定如此。若 a 与 b 是数, 则 $ab = ba$ 。但 $\hat{A}\hat{B}$ 与 $\hat{B}\hat{A}$ 不一定是相同的算符。定义算符 \hat{A} 与 \hat{B} 的对易子 $[\hat{A}, \hat{B}]$ 为算符 $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$:

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (3.8)$$

若 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, 我们就说 \hat{A} 与 \hat{B} 是可~~对易~~的。由于不论按什么顺序运用算符 $\hat{3}$ 和 d/dx 结果并无不同, 有

$$\left[\hat{3}, \frac{d}{dx} \right] = \hat{3} \frac{d}{dx} - \frac{d}{dx} \hat{3} = 0$$

但从(3.6)式, 则有

$$\left[\frac{d}{dx}, \hat{x} \right] = \hat{D}\hat{x} - \hat{x}\hat{D} = 1 \quad (3.9)$$

算符的平方定义为算符与其自身的积:

$\hat{A}^2 = \hat{A}\hat{A}$ 。让我们来求微分算符的平方:

$$\hat{D}^2 f(x) = \hat{D}(\hat{D}f) = \hat{D}f' = f''$$

$$\hat{D}^2 = \frac{d^2}{dx^2} \quad (3.10)$$

作为另一例, 使一函数取复共轭的算符, 其平方等于单位算符, 因为取两次复共轭给出原函数。一个算符的 n 次幂 ($n=1, 2, 3, \dots$) 定义为连续运用算符 n 次。

实际情况是量子力学中遇到的算符都是线性的。只有当 \hat{A} 具有下列两个性质时才是线性算符:

$$\hat{A}[f(x) + g(x)] = \hat{A}f(x) + \hat{A}g(x) \quad (3.11)$$

$$\hat{A}[cf(x)] = c\hat{A}f(x) \quad (3.12)$$

式中 f 和 g 为任意函数, c 为任意常数。线性算符之例有: $\hat{x}^2, d/dx$ 和 d^2/dx^2 。平方根算符 SQRT 是非线性的。

(2.3)式定义了线性微分方程的形式。用微分算符 \hat{D} 可将(2.3)重写为

$$[A_n(x)\hat{D}^n + A_{n-1}(x)\hat{D}^{n-1} + \dots + A_0(x)]y(x) = g(x) \quad (3.13)$$

(3.13)中方括号里的算符是线性的。

在线性算符运算中有用的恒等式是

$$(\hat{A} + \hat{B})\hat{C} = \hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{C} \quad (3.14)$$

$$\hat{A}(\hat{B} + \hat{C}) = \hat{A}\hat{B} + \hat{A}\hat{C} \quad (3.15)$$

从算符的积与和的定义得出分配律(3.14)的证明;我们有

$$\begin{aligned} [(\hat{A} + \hat{B})\hat{C}]f(x) &= (\hat{A} + \hat{B})(\hat{C}f) = \hat{A}(\hat{C}f) + \hat{B}(\hat{C}f) \\ &= \hat{A}\hat{C}f + \hat{B}\hat{C}f = (\hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{C})f \end{aligned}$$

为得到算符运算的技巧,作 $d/dx + \hat{x}$ 的平方。有

$$\begin{aligned} (\hat{D} + \hat{x})^2 f(x) &= (\hat{D} + \hat{x})[(\hat{D} + \hat{x})f] = (\hat{D} + \hat{x})(f' + xf) \\ &= f'' + f + xf' + xf' + x^2 f \\ &= (\hat{D}^2 + 2\hat{x}\hat{D} + \hat{x}^2 + 1)f(x) \\ (\hat{D} + \hat{x})^2 &= \hat{D}^2 + 2\hat{x}\hat{D} + \hat{x}^2 + 1 \end{aligned}$$

让我们只用算符等式来重复这一运算:

$$\begin{aligned} (\hat{D} + \hat{x})^2 &= (\hat{D} + \hat{x})(\hat{D} + \hat{x}) = \hat{D}(\hat{D} + \hat{x}) + \hat{x}(\hat{D} + \hat{x}) \\ &= \hat{D}^2 + \hat{D}\hat{x} + \hat{x}\hat{D} + \hat{x}^2 = \hat{D}^2 + \hat{x}\hat{D} + 1 + \hat{x}\hat{D} + \hat{x}^2 \\ &= \hat{D}^2 + 2\hat{x}\hat{D} + \hat{x}^2 + 1 \end{aligned}$$

式中利用了(3.14), (3.15)和(3.6),“乘以 x ”的算符上的抑扬符已省略。

虽然只考虑了一维 x 的算符和函数,但不难把我们所说的全部推广到多维的算符和函数。

3.2 本征函数与本征值

假设用算符 \hat{A} 作用于某一函数 $f(x)$ 的效果只简单地为某一常数 k 乘以 $f(x)$ 。那么,我们说 $f(x)$ 是 \hat{A} 的具有本征值 k 的本征函数。我们有¹

1 作为定义的一部分,要求 $f(x)$ 不恒等于零。这意味着虽然 $f(x)$ 可在个别点上为零,但非处处为零。

$$\hat{A}f(x) = kf(x) \quad (3.16)$$

[*Eigen* 是一德文单词, 意为特征的。“Eigenvalue”(本征值)是一个混合词; 曾建议用“Characteristic wert”(特征值)也同样是恰当的。]作为(3.16)之例, e^{2x} 是算符 d/dx 的一个本征值为 2 的本征函数:

$$(d/dx)e^{2x} = 2e^{2x}$$

让我们来求 d/dx 的所有的本征函数和本征值。这时方程(3.16)变为:

$$\frac{df(x)}{dx} = kf(x) \quad (3.17)$$

$$df/f = kdx \quad (3.18)$$

$$\ln f = kx + \text{常数}$$

$$f = e^{\text{常数} \cdot kx}$$

$$f = ce^{kx} \quad (3.19)$$

(3.19)给出 d/dx 的本征函数。本征值是 k , 它可以是任意数而仍能满足(3.17)。本征函数含一任意相乘常数 c 。容易证明, 这对任何线性算符的本征函数是真实的: 利用(3.12)和(3.16), 有

$$\hat{A}(cf) = c\hat{A}f = ckf = k(cf) \quad (3.20)$$

所以, 若 $f(x)$ 是 \hat{A} 的具有本征值 k 的一个本征函数, 则 $cf(x)$ 亦是。在(3.19)中, 对于每一个不同的 k 值, 得到一个不同的本征函数; 具有同一 k 值但不同 c 值的本征函数彼此不是独立的。最后一点: 假定我们加上当 x 趋向正或负无穷大时(3.17)的解保持有限的边界条件。由于 k 可能为复数, 所以可写成 $k = a + ib$, 其中 a 和 b 是实数。于是有 $f(x) = ce^{ax}e^{ibx}$ 。若 a 为正, 则当 x 趋于无穷大时, e^{ax} 趋于无穷大; 若 a 为负, 则当 x 趋于负无穷大时, e^{ax} 趋于无穷大。因此, 边界条件要求 $a = 0$, 而有纯虚数的本征值, $k = ib$ 。

3.3 算符与量子力学

现在考虑算符与量子力学的关系。比较(3.1)与(3.16)式,可见薛定谔方程是一个本征值问题。能量 E 的值为本征值;本征函数为波函数 ψ ; 欲求其本征函数与本征值的算符为 $-(\hbar^2/2m)d^2/dx^2 + V(x)$ 。这个算符叫做体系的哈密顿算符。

哈密顿(W. R. Hamilton, 1805—1865)设计了不同于牛顿的另一种形式的运动方程,它包括一个函数 H , 即体系的哈密顿函数。对于一个势能只是坐标的函数的体系,总能量对时间保持常数,即 E 是保守的。我们将限于这样的保守体系。对于保守体系,经典力学的哈密顿函数实际情况是单纯用坐标和共轭动量来表示总能量。对于笛卡儿坐标 x, y, z , 共轭动量是线动量在 x, y 和 z 方向上的分量: p_x, p_y 和 p_z 。

让我们考虑一个质量为 m , 做一维运动, 并受到势能 $V(x)$ 的粒子, 其经典力学的哈密顿函数是什么? 哈密顿函数等于动能和势能所组成的能量。通常形式的动能 $\frac{1}{2}mv_x^2$ 将不适用, 因为必须把哈密顿量表示为坐标和动量的函数, 而不是表示为速度的函数。由于 $v_x = p_x/m$, 所要的动能形式是 $p_x^2/2m$ 。哈密顿函数是:

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + V(x) \quad (3.21)$$

不含时间的薛定谔方程(3.1)指出, 对应于(3.21)的哈密顿函数, 有一个量子力学算符

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (3.22)$$

其本征值为体系能量的可能值。这种在经典力学的物理量与量子力学的算符之间的对应性是普遍的。对每一物理量(例如, 能量, x 坐标, 动量)有一个对应的量子力学算符, 这是量子力学的一个基

本假设。我们进一步假设,对应于量 F 的算符是这样得到的: 写出 F 做为笛卡儿坐标和对应动量的函数的经典力学表示, 然后做如下代换。每个笛卡儿坐标 q 代之以该坐标去乘的算符:

$$\hat{q} = q. \quad (3.23)$$

线动量的每个笛卡儿分量 p_i 代之以算符

$$\hat{p}_i = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q} \quad (3.24)$$

在(3.24)中, $i = \sqrt{-1}$, $\partial/\partial q$ 是对于坐标 q 的偏导数算符。

考虑几个例子。对应于 x 坐标的算符是乘以 x :

$$\hat{x} = x. \quad (3.25)$$

以及

$$\hat{y} = y. \quad (3.26)$$

$$\hat{z} = z. \quad (3.27)$$

线动量分量的算符是:

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (3.28)$$

对应于 p_x^2 的算符, 有

$$\hat{p}_x^2 = \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (3.29)$$

\hat{p}_y^2 与 \hat{p}_z^2 也有类似表示。

现在考虑一维的势能和动能算符。假定有一体系其势能函数 $V(x) = ax^2$, a 是一常数。将 x 代之以 \hat{x} , 可见势能算符只是简单地乘以 ax^2 :

$$\hat{V}(x) = ax^2. \quad (3.30)$$

一般言之, 对任意势能函数, 有:

$$\hat{V}(x) = V(x). \quad (3.31)$$

动能 T 的经典力学表示为

$$T = p_x^2 / 2m \quad (3.32)$$

将 p_x 代之以对应的算符, 有

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (3.33)$$

式中利用了(3.29), 并将偏导数变为一维的寻常导数。经典力学的哈密顿量(3.21)是

$$H = T + V \quad (3.34)$$

对应的量子力学哈密顿(或能量)算符是

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (3.35)$$

与(3.22)一致。注意所有这些算符都是线性的。

量子力学算符与体系对应的性质有怎样的关系呢? 每个这样的算符有其自己的一套本征函数和本征值。若 φ_i 是 \hat{F} 的具有本征值 a_i 的本征函数, 则我们有[(3.16)式]

$$\hat{F}\varphi_i = a_i\varphi_i \quad (3.36)$$

(下标表示有一整套可能的本征函数和本征值: $i=1, 2, 3, \dots$)。算符 \hat{F} 通常是微分算符, (3.36)是一微分方程, 其解给出本征函数和本征值。假设本征值 a_i 是体系的性质 F 仅有的可能值, 亦即, 性质 F 的一次测量必将得到 a_i 值之一。例如, 体系能量仅有的可能值是能量(哈密顿)算符 \hat{H} 的本征值。用 ψ 表示 \hat{H} 的本征函数, 对本征值方程(3.36)有:

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad (3.37)$$

利用哈密顿算符(3.35), 对一维一粒子体系得:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_i = E_i \psi_i \quad (3.38)$$

此即不含时间的薛定谔方程(3.1)。于是关于算符的假设与我们以前的结果一致了。以后将对于选(3.24)为动量算符提供进一步的论证, 正应如此, 在极限下过渡到经典力学时这种选择得出 $p_x = m(dx/dt)$ 。(见习题7.19。)

在第一章里我们已假设，量子力学体系的态用包含我们可能了解的关于体系的全部知识的态函数 $\Psi(x, t)$ 来描述。 Ψ 怎样给出关于性质 F 的知识呢？我们假设，若 Ψ 是 \hat{F} 的具有本征值 a_i 的本征函数，那么 F 的一次测量肯定得到值 a_i 。例如，考虑能量。能量算符的本征函数是不含时间的薛定谔方程(3.38)的解 $\psi(x)$ 。假定体系处于定态具有态函数[(1.17)式]

$$\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(x) \quad (3.39)$$

$\Psi(x, t)$ 是能量算符 \hat{H} 的本征函数吗？我们有

$$\hat{H}\Psi(x, t) = \hat{H}e^{-iEt/\hbar} \psi(x) \quad (3.40)$$

\hat{H} 不含对时间的导数，所以不影响(3.40)的指数因子。于是有

$$\hat{H}\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \hat{H}\psi(x) = Ee^{-iEt/\hbar} \psi(x) = E\Psi(x, t)$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.41)$$

其中用到了(3.37)。于是，对于一定态， $\Psi(x, t)$ 是 \hat{H} 的本征函数，且当测量能量时，肯定得到值 E 。

作为另一个性质之例，考虑动量。 \hat{p}_x 的本征函数 φ 用解下式来求

$$\begin{aligned} \hat{p}_x \varphi &= k\varphi \\ \frac{\hbar}{i} \frac{d\varphi}{dx} &= k\varphi \end{aligned} \quad (3.42)$$

求得(习题 3.25)：

$$\varphi = Ae^{ikx/\hbar} \quad (3.43)$$

式中 A 是一任意常数。对大的 $|x|$ 要保持 φ 有限，本征值 k 必须是实的。这样， \hat{p}_x 的本征函数为所有的实数

$$-\infty < k < \infty \quad (3.44)$$

这是合理的。物理性质动量的算符包含虚数 i 似乎出人意外。实际上，在 \hat{p}_x 中出现 i 保证了本征值 k 是实的；回顾 d/dx 的本征值是虚数(3.2节)。

现在考虑箱中一粒子的动量。在一维箱中处于定态的一个粒子的态函数是[(3.39), (2.20)及(2.23)式]

$$\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (3.45)$$

$$E = n^2 \hbar^2 / 8ml^2 \quad (3.46)$$

p_x 有一定的值吗? 亦即, $\Psi(x, t)$ 是 \hat{p}_x 的本征函数吗? 观察 \hat{p}_x 的本征函数, 可见实常数 k 没有数值可使(3.43)中的指数函数变为象(3.45)中那样的正弦函数。所以 Ψ 不是 \hat{p}_x 的本征函数。我们可以直接验证之; 有

$$\begin{aligned} \hat{p}_x \Psi &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} e^{-iEt/\hbar} \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \\ &= \frac{n\pi \hbar}{il} e^{-iEt/\hbar} \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \end{aligned}$$

由于 $\hat{p}_x \Psi \neq \text{常数} \cdot \Psi$, 态函数 Ψ 不是 \hat{p}_x 的一个本征函数。关于 p_x^2 如何呢? 有[(3.29)式]:

$$\begin{aligned} \hat{p}_x^2 \Psi &= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{-iEt/\hbar} \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \\ &= \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{l^2} e^{-iEt/\hbar} \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \\ \hat{p}_x^2 \Psi &= \frac{n^2 \hbar^2}{4l^2} \Psi \end{aligned} \quad (3.47)$$

所以当粒子在量子数为 n 的定态时, p_x^2 的测量总是给出 $n^2 \hbar^2 / 4l^2$ 的结果。不奇怪会出现: 箱中势能为零, 那么哈密顿算符为

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T} = \hat{p}_x^2 / 2m \quad (3.48)$$

于是有[(3.41)式]:

$$\begin{aligned} \hat{H} \Psi &= E \Psi = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} \Psi \\ \hat{p}_x^2 \Psi &= 2mE \Psi = 2m \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2} \Psi = \frac{n^2 \hbar^2}{4l^2} \Psi \end{aligned} \quad (3.49)$$

与(3.47)一致。 p_x^2 的仅有可能值是

$$p_x^2 = n^2 h^2 / 4l^2 \quad (3.50)$$

(3.50)式提出 p_x 的测量必得到两个值 $\pm \frac{1}{2}nh/l$ 之一, 对应于粒子在箱中向右与向左的运动。这个似乎合理的提法是不准确的。用第七章的方法分析表明, 对箱中的粒子, 测量值靠近两个值 $\pm \frac{1}{2}nh/l$ 之一的几率是高的, 但是符合(3.44)的任何值都能从 p_x 的测量得到; 见习题 7.30。

比较自由粒子的波函数(2.30)与 \hat{p}_x 的本征函数(3.43), 注意如下的物理解释: (2.30)中的第一项相当于正动量, 并表示在 $+x$ 方向运动; (2.30)中的第二项相当于负动量, 并表示在 $-x$ 方向运动。

我们假设性质 F 的一次测量给出的结果只能是算符 \hat{F} 的本征值之一。若遇到态函数 Ψ 是 \hat{F} 的具有本征值 α 的本征函数, 我们肯定在测量 F 时得到 α 。然而, 假若 Ψ 不是 \hat{F} 的本征函数之一, 会怎样呢? 我们仍断言, 当测量 F 时, 得到 \hat{F} 的本征值之一, 但不能说一定得到哪个本征值。以后将看到(第七章), 得到 \hat{F} 的每个可能的本征值的几率是可以预言的。

3.4 三维多粒子的薛定谔方程

迄今我们限于一维一粒子体系。上节所阐述的算符形式能使我们将工作推广至三维多粒子体系。假设态函数随时间变化的含时间的薛定谔方程为[参照(1.10)式]:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (3.51)$$

而对能量本征函数及本征值的不含时间的薛定谔方程为

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (3.52)$$

对于三维一粒子体系, 经典力学的哈密顿函数是

$$H = T + V = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \quad (3.53)$$

引入量子力学算符[(3.29)式], 有哈密顿算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x, y, z) \quad (3.54)$$

在(3.54)的括号里的算符叫做拉普拉斯算符 ∇^2 (读做“del 平方”):

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3.55)$$

于是三维一粒子不含时间的薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \quad (3.56)$$

现在考虑三维 n 粒子体系。令粒子 i 具有质量 m_i 及坐标 (x_i, y_i, z_i) , $i = 1, 2, 3, \dots, n$ 。动能是每个粒子的动能之和:

$$T = \frac{1}{2m_1}(p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2) + \frac{1}{2m_2}(p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2) + \dots \\ + \frac{1}{2m_n}(p_{x_n}^2 + p_{y_n}^2 + p_{z_n}^2) \quad (3.57)$$

其中 p_{x_i} 是粒子 i 的线动量的 x 分量, 等等。动能算符是

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right) - \dots \\ - \frac{\hbar^2}{2m_n}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_n^2}\right) \quad (3.58)$$

$$\hat{T} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad (3.59)$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (3.60)$$

我们将限于势能只与 $3n$ 个坐标有关的情况:

$$V = V(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) \quad (3.61)$$

于是一个三维 n 粒子体系的哈密顿算符是

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(x_1, \dots, z_n) \quad (3.62)$$

以及不含时间的薛定谔方程是

$$\left[- \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(x_1, \dots, z_n) \right] \psi = E \psi \quad (3.63)$$

式中不含时间的波函数是 n 个粒子的 $3n$ 个坐标的函数:

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) \quad (3.64)$$

薛定谔方程(3.63)是一个线性偏微分方程。

作为一个例子,考虑相互作用着的两个粒子的体系,该两粒子的势能反比于两者之间的距离, c 是比例常数。薛定谔方程(3.63)变为:

$$\left[- \frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + \frac{c}{[(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{1/2}} \right] \psi = E \psi \quad (3.65)$$

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \quad (3.66)$$

尽管(3.65)看来令人生畏,我们将在第六章中求其解。

对于一维一粒子体系,玻恩假设[(1.12)式]指出 $|\Psi(x, t)|^2 dx$ 是在时刻 t 在 x 与 $x+dx$ 之间观察到粒子的几率。我们将此假设推广如下。对于三维一粒子体系,量

$$|\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz \quad (3.67)$$

是在 x 坐标位于 x 与 $x+dx$ 之间, y 坐标位于 y 与 $y+dy$ 之间和 z 坐标位于 z 与 $z+dz$ 之间的无限小区间找到粒子的几率。因为找到粒子的总几率为 1, 所以归一化条件是

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx dy dz = 1 \quad (3.68)$$

对于三维粒子体系, 假设

$$|\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n, t)|^2 dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \dots dx_n dy_n dz_n \quad (3.69)$$

是在时刻 t , 同时在 (x_1, y_1, z_1) 处以 dx_1, dy_1, dz_1 为边的无限小的矩形箱里找到粒子 1, 在 (x_2, y_2, z_2) 处以 dx_2, dy_2, dz_2 为边的无限小的矩形箱里找到粒子 2, 在 (x_n, y_n, z_n) 处以 dx_n, dy_n, dz_n 为边的无限小的矩形箱里找到粒子 n 的几率。找到所有粒子的总几率为 1, 归一化条件是

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_n dy_n dz_n = 1 \quad (3.70)$$

在量子力学中, 习惯上对一体系的所有坐标的全部范围的积分用 $\int dq$ 或 $\int d\tau$ 表之。(3.68) 或 (3.70) 的缩写是

$$\int |\Psi|^2 d\tau = 1 \quad (3.71)$$

虽然 (3.71) 可能看来像是一不定积分, 应懂得它是定积分。积分变量及其范围从积分出现处的上下文中便知。

因为对于定态 $|\Psi|^2 = |\psi|^2$, 所以对于定态有

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1 \quad (3.72)$$

3.5 三维箱中的粒子

现在限于一粒子问题。本节考虑 2.2 节(箱中的粒子)中所解的问题在三维时的情况。

三维箱有许多可能的形状。我们所考虑的箱是具有边长 a, b 和 c 的矩形平行六面体, 选坐标系使箱之一角位于原点, 以及箱位于空间的第一卦限内。在箱内, 势能为零; 箱外势能无穷大:

$$V(x, y, z) = 0 \quad \text{在区间} \begin{cases} 0 < x < a \\ 0 < y < b \\ 0 < z < c \end{cases} \quad (3.73)$$

$$V = \infty \quad \text{在别处}$$

立即可断定在箱外波函数为零。在箱内, 势能算符为零。薛定谔方程为[(3.56)式]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E \psi \quad (3.74)$$

为解(3.74), 开始先假设其解可写为只是 x 的函数, 只是 y 的函数和只是 z 的函数的乘积:

$$\psi(x, y, z) = f(x)g(y)h(z) \quad (3.75)$$

看来好象此假定丢掉了不属于(3.75)形式的解。然而, 数学上可证明, 若能找到满足边界条件的(3.75)形式的解, 则薛定谔方程将无满足此边界条件的其他解。求解(3.74)所用的方法, 由于明显的原因, 叫做分离变量法。

从(3.75)得

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= f''(x)g(y)h(z), \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = f(x)g''(y)h(z), \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} &= f(x)g(y)h''(z) \end{aligned} \quad (3.76)$$

于是将(3.75)与(3.76)代入(3.74), 得

$$f''gh + fg''h + fgh'' + 2m\hbar^{-2}E fgh = 0 \quad (3.77)$$

用 fgh 除(3.77), 有

$$\frac{f''}{f} + \frac{g''}{g} + \frac{h''}{h} + \frac{2m}{\hbar^2}E = 0 \quad (3.78)$$

$$\frac{f''(x)}{f(x)} = -\frac{g''(y)}{g(y)} - \frac{h''(z)}{h(z)} - \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (3.79)$$

令 $k_x = f''/f$ 。因为 k_x 等于 $f''(x)/f(x)$, 它必与 y 和 z 无关。(3.79)式表示 k_x 等于 $-g''(y)/g(y) - h''(z)/h(z) - 2mE/\hbar^2$, 因此 k_x

必与 x 无关。 k_x 既然与 x, y 和 z 无关, 则必为一常数, 我们有

$$f''(x)/f(x) = k_x \quad (3.80)$$

因为 x, y 和 z 对称地出现于(3.78)中, 可用同样的论证断定

$$g''(y)/g(y) = k_y, \quad h''(z)/h(z) = k_z \quad (3.81)$$

式中 k_x 和 k_z 是另外两个常数。关于这些 k , 我们知道些什么呢? 若将(3.80)和(3.81)代入(3.78), 求得

$$k_x + k_y + k_z = -2mE\hbar^{-2} \quad (3.82)$$

考察(3.82), 我们决定改变常数的形式, 定义三个新的常数如下:

$$k_x = -2mE_x\hbar^{-2}, \quad k_y = -2mE_y\hbar^{-2}, \quad k_z = -2mE_z\hbar^{-2} \quad (3.83)$$

式中 E_x, E_y 和 E_z 是具有能量量纲的常数。于是(3.82)式变为:

$$E_x + E_y + E_z = E \quad (3.84)$$

在(3.80)——(3.81)中利用(3.83), 有

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_x f(x) = 0 \quad (3.85)$$

$$\frac{d^2 g(y)}{dy^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_y g(y) = 0 \quad (3.86)$$

$$\frac{d^2 h(z)}{dz^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_z h(z) = 0 \quad (3.87)$$

我们已将三个变量的偏微分方程变换成三个常微分方程。(3.85)的边界条件是什么? 因为波函数在箱外为零, ψ 的连续性要求它在壁上为零。具体地说, 位于 $x=0$ 处的 yz 面的箱壁上的 ψ 必须为零, 以及在箱的 $x=a$ 处的平行箱壁上 ψ 必须为零。所以

$$f(0) = 0, \quad f(a) = 0 \quad (3.88)$$

现在比较(3.85)式与2.2节中处理一维箱中粒子的(2.10)式。方程式的形式一样, (3.85)中的 E_x 相当于(2.10)中的 E 。边界条件相同吗? 是的, 只是用了 $x=a$ 代替 $x=l$ 作为波函数*为零的第二点。于是可利用2.2节中的成果写出其解如[见(2.23)与

* 译者注: 此处“波函数”原书误为“独立变量”。

(2.20)式];

$$f(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \quad (3.89)$$

$$E_x = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2}, n_x = 1, 2, 3, \dots \quad (3.90)$$

同理用于含 y 和 z 的方程式给出

$$g(y) = \left(\frac{2}{b}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right), \quad h(z) = \left(\frac{2}{c}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) \quad (3.91)$$

$$E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2}, n_y = 1, 2, 3, \dots \quad (3.92)$$

$$E_z = \frac{n_z^2 h^2}{8mc^2}, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (3.93)$$

由(3.84), 对于能量, 有

$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (3.94)$$

由(3.75), 对于箱中的波函数, 有

$$\psi(x, y, z) = \left(\frac{8}{abc}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) \quad (3.95)$$

有三个量子数 n_x , n_y 和 n_z ; 我们可把此归结为问题的三维本性。三个量子数彼此独立地变化。

因为在波函数中的 x, y, z 因子是彼此独立地归一化, 所以波函数的归一化为:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx dy dz = \int_0^a |f(x)|^2 dx \int_0^b |g(y)|^2 dy \int_0^c |h(z)|^2 dz = 1$$

假设 $a=b=c$, 亦即为一立方体。于是能级为

$$E = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3.96)$$

列出限制在无限强壁的立方体内的粒子所允许的某些能级:

$n_x n_y n_z$	111	211	121	112	122	212	221	113	131	311	222
$E(8\pi^2\alpha^2/\hbar^2)$	3	6	6	6	9	9	9	11	11	11	12

(3.97)

可见具有不同量子数的态可能有相同的能量。具有量子数 $(2, 1, 1)$, $(1, 2, 1)$ 和 $(1, 1, 2)$ 的每个态有相同的能量。然而, 参照 (3.95) 式, 可见, 这三组量子数给出三个不同的独立的波函数, 因而确实表示体系的不同状态。当两个或更多个独立的波函数对应于有相同能量本征值的态时, 我们说有简并性。一个能级的简并度是具有该能量的状态数。于是立方体中的粒子的第二个最低能级是三重简并的。当令箱之各边相等时得到简并性; 简并性一般地与体系的对称性相关。通常在一维问题中不出现简并性。

3.6 简并性

让我们来证明一个关于 n 重简并能级的波函数的重要定理。

有 n 个独立的波函数 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 。令 W 是简并能级的能量:

$$\hat{H}\psi_1 = W\psi_1, \hat{H}\psi_2 = W\psi_2, \dots, \hat{H}\psi_n = W\psi_n \quad (3.98)$$

要证明简并能级的 n 个波函数的任意线性组合

$$\varphi \equiv c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n \quad (3.99)$$

是哈密顿算符的具有本征值 W 的本征函数, 亦即必须证明 $\hat{H}\varphi = W\varphi$ 或

$$\hat{H}[c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n] = W[c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n] \quad (3.100)$$

因为哈密顿算符是线性算符, 可对 (3.100) 的左端运用 (3.11) 式 $n-1$ 次, 得

$$\hat{H}[c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n] = \hat{H}c_1\psi_1 + \hat{H}c_2\psi_2 + \dots + \hat{H}c_n\psi_n \quad (3.101)$$

利用 (3.12) 及 (3.98) 式, 有:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}[c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n] &= c_1\hat{H}\psi_1 + c_2\hat{H}\psi_2 + \cdots + c_n\hat{H}\psi_n \\
 &= c_1W\psi_1 + c_2W\psi_2 + \cdots + c_nW\psi_n \\
 \hat{H}[c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n] &= W[c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n]
 \end{aligned}
 \tag{3.102}$$

证毕。

因为对应于简并能级的波函数的任意线性组合是 \hat{H} 的具有同样本征值的本征函数, 对于任何简并能级, 我们可组成无限多个不同的波函数。实际上, 我们关心的只是线性独立的本征函数。如果方程式 $c_1f_1 + \cdots + c_nf_n = 0$ 只在所有的常数 c_1, \cdots, c_n 都为零时才成立, 则 n 个函数 f_1, \cdots, f_n 才称为线性独立。这意味着, 这组函数中没有一个能够表为其他组元的线性组合。例如, 函数 $f_1 = 3x$, $f_2 = 5x^2 - x$, $f_3 = x^2$ 不是线性独立的, 因为 $f_2 = 5f_3 - \frac{1}{3}f_1$ 。函数 $g_1 = 1$, $g_2 = x$, $g_3 = x^2$ 是线性独立的, 因为它们没有一个能写为其他两个的线性组合。能级的简并度等于对应于该能量值的线性独立的波函数的数目。

3.7 平均值

考虑物理性质 F 。在3.3节指出, 当态函数 Ψ 不是算符 \hat{F} 的本征函数时, 对 F 的一次测量给出其一些可能值之一。现在考虑一个态为 Ψ 的体系其性质 F 的平均值。

从实验上测定 F 的平均值, 做法如下。(回顾1.3节中的讨论。)取大量独立的体系, 每个都处于同样的态 Ψ , 在每个体系中做 F 的测量。 F 的平均值定义为观测到的值的算术平均。令 f_1, f_2, \cdots, f_N 为 F 的观测值。平均值的符号是 $\langle F \rangle$ 或 \bar{F} , 有

$$\langle F \rangle = \bar{F} = \frac{\sum_{i=1}^N f_i}{N}
 \tag{3.103}$$

式中 N (体系的数目) 是很大的。

代替对 F 的观测值求和, 可对 F 的所有可能值求和, 而将每个可能值乘以被观测到的次数, 得到等价的表示式

$$\langle F \rangle = \frac{\sum_f n_f f}{N} \quad (3.104)$$

式中 n_f 是观测到值 f 的次数。举个例子就会清楚。假设九个学生的一个班, 进行一次有五道题的测验, 学生的分数是 0, 20, 20, 60, 60, 80, 80, 80, 100。按 (3.103) 计算平均分数, 有

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i = \frac{0 + 20 + 20 + 60 + 60 + 80 + 80 + 80 + 100}{9} = 56 \quad (3.105)$$

按 (3.104) 计算平均分数, 对所有可能分数即 0, 20, 40, 60, 80, 100 求和, 有

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_f n_f f &= \frac{1(0) + 2(20) + 0(40) + 2(60) + 3(80) + 1(100)}{9} \\ &= 56 \end{aligned} \quad (3.106)$$

(3.104) 式可写为

$$\langle F \rangle = \sum_f \left(\frac{n_f}{N} \right) f \quad (3.107)$$

因为 N 很大, n_f/N 是观测到值 f 的几率 (见 1.5 节); 将此几率表示为 p_f , 有

$$\langle F \rangle = \sum_f p_f f \quad (3.108)$$

现在考虑一维一粒子体系在态 $\Psi(x, t)$ 时坐标 x 的平均值。取一连续范围的值, 观测到粒子在 x 与 $x+dx$ 之间的几率是 $|\Psi|^2 dx$ 。对无限小几率的求和等价于一个积分, 所以 (3.108) 变为

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi(x, t)|^2 dx \quad (3.109)$$

对于一粒子三维的情形，在点 (x, y, z) 具有边 dx, dy, dz 的体积元内找到粒子的几率是

$$|\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz \quad (3.110)$$

如果要知道粒子在 x 与 $x+dx$ 之间的几率，必须对(3.110)遍及 y 和 z 的所有可能值积分，这是因为粒子在其 x 坐标处于 x 与 $x+dx$ 之间时，其 y 与 z 坐标可有任意值。因此，在三维的情形，(3.109)变为

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, y, z, t)|^2 dy dz \right] x dx \\ \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, y, z, t)|^2 x dx dy dz \end{aligned} \quad (3.111)$$

现在考虑作为粒子的坐标的函数的某一物理性质 $F(x, y, z)$ 的平均值。一个例子是势能 $V(x, y, z)$ 。循给出(3.111)的同样线索来推理， F 的平均值为：

$$\langle F(x, y, z) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, y, z, t)|^2 F(x, y, z) dx dy dz \quad (3.112)$$

$$\langle F(x, y, z) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* F \Psi dx dy dz \quad (3.113)$$

(3.113)的形式看来似乎有点古怪，而它与(3.112)并无不同。即将看到它的意义。

一般地说，物理性质 F 与坐标和动量两者有关。对于一粒子三维体系：

$$F = F(x, y, z, p_x, p_y, p_z) \quad (3.114)$$

如何求 F 的平均值？我们假设

$$\langle F \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* F \left(x, y, z, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \right) \Psi dx dy dz \quad (3.115)$$

$$\langle F \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{F} \Psi dx dy dz \quad (3.116)$$

式中 \hat{F} 是性质 F 的量子力学算符。[以后,我们将对此假设提供些论据,利用(3.116)证明在从量子力学过渡到经典力学时,含时间的薛定谔方程还原为牛顿第二定律;见习题 7.19。]对于 n 粒子情形,假设

$$\langle F \rangle = \int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau \quad (3.117)$$

这里 $\int d\tau$ 表明积分遍及 $3n$ 个坐标的全部区域。因为我们取 $\Psi^* \Psi$ 作为几率密度,所以(3.117)中的态函数必须是归一化的。将算符恰当地夹在 Ψ^* 与 Ψ 之间是很重要的;除非 \hat{F} 只是坐标的函数,量 $\hat{F} \Psi^* \Psi$ 和 $\Psi^* \Psi \hat{F}$ 是与 $\Psi^* \hat{F} \Psi$ 不一样的。

对于定态,由于 \hat{F} 不含时间导数,不会影响时间因子,所以有

$$\Psi^* \hat{F} \Psi = e^{iEt/\hbar} \psi^* \hat{F} e^{-iEt/\hbar} \psi = e^0 \psi^* \hat{F} \psi = \psi^* \hat{F} \psi \quad (3.118)$$

于是,对于定态:

$$\langle F \rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau \quad (3.119)$$

考虑 Ψ 是 \hat{F} 的一个本征函数的特殊情况: $\hat{F} \Psi = k \Psi$ 。(3.117)式变为:

$$\langle F \rangle = \int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau = \int \Psi^* k \Psi d\tau = k \int \Psi^* \Psi d\tau = k \quad (3.120)$$

因为 Ψ 是归一化的。(3.120)的结果是合理的,因为 k 是在做一测量时所能得到的 F 的唯一可能值。

由(3.117)式,很容易推出一个和的平均值是各平均值之和:

$$\langle F+G \rangle = \langle F \rangle + \langle G \rangle \quad (3.121)$$

式中 F 和 G 是两个任意物理性质。然而,一个积的平均值是平均值的积则不一定对:

$$\langle FG \rangle \neq \langle F \rangle \langle G \rangle \quad (3.122)$$

期望值这个名称常用来代替平均值。期望值不一定是能观测到的可能值之一；例如，美国的家庭平均有 2.2 个小孩。

考察三维箱中粒子的某些平均值。对于 x 坐标的平均值，(3.119) 及 (3.75) 式给出

$$\langle x \rangle = \iiint f^* g^* h^* x f g h dx dy dz \quad (3.123)$$

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_0^a x |f(x)|^2 dx \int_0^b |g(y)|^2 dy \int_0^c |h(z)|^2 dz \\ &= \int_0^a x |f(x)|^2 dx \end{aligned}$$

因为 $g(y)$ 与 $h(z)$ 已分别归一化。对最低能态，(3.89) 式给出

$$\langle x \rangle = \frac{2}{a} \int_0^a x \sin^2 \left(\frac{\pi x}{a} \right) dx = \frac{a}{2} \quad (3.124)$$

式中用到了 (2.22) 去计算积分。对图 2.3 一瞥便知 (3.124) 是合理的。对 p_x 的平均值有

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= \iiint f^* g^* h^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} [f(x) g(y) h(z)] dx dy dz \\ \langle p_x \rangle &= \frac{\hbar}{i} \int_0^a f^*(x) f'(x) dx \int_0^b |g(y)|^2 dy \int_0^c |h(z)|^2 dz \\ \langle p_x \rangle &= \frac{\hbar}{i} \int_0^a f(x) f'(x) dx = \frac{\hbar}{2i} f^2(x) \Big|_0^a = 0 \end{aligned} \quad (3.125)$$

式中用到了 (3.88)。结果是合理的，因为粒子朝向 $+x$ 方向运动正好与 $-x$ 方向有同样可能。

3.8 合理波函数的要求

在求解箱中粒子时，要求波函数是连续的。现在讨论波函数必须满足的其他要求。

因为 $\psi^* \psi dq$ 是几率，我们希望能通过选择适当的归一化常数作为波函数的乘子来使波函数归一化。然而，这仅当对整个空间

的积分 $\int \psi^* \psi dq$ 存在时才能这样做。若此积分存在, 则说 ψ 是平方可积的; 所以, 一般要求 ψ 是平方可积的。重要的例外是不受束缚的粒子。所以氢原子的非束缚态的波函数以及自由粒子的波函数不是平方可积的。

因为 $\psi^* \psi$ 是几率密度, 它必须是单值的; 如果我们的理论给出在某点发现一粒子的几率有两个不同的值, 那将令人困惑。若要求 ψ 是单值的, 则 $\psi^* \psi$ 必定是单值的。也可能有 ψ 是多值的[例如, $\psi(q) = -1, +1$, 而 $\psi^* \psi$ 仍为单值。然而, 我们将要求 ψ 的单值性。

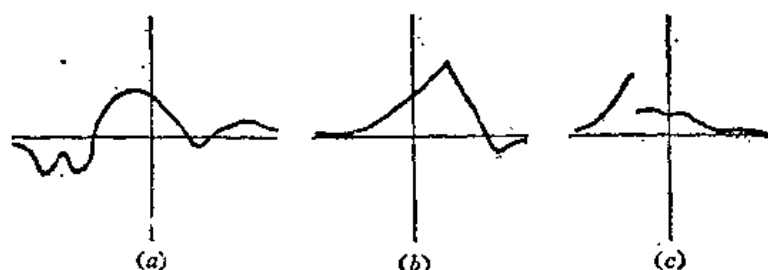


图 3.1 函数(a)是连续的以及它的一阶导数是连续的。
函数(b)是连续的, 但其一阶导数有一不连续性。
函数(c)是不连续的。

除了要求 ψ 是连续的以外, 一般还要求所有的偏导数 $\partial\psi/\partial x$, $\partial\psi/\partial y$, 等等是连续的。(见图 3.1。)然而, 回顾 2.2 节, 注意到箱中粒子在箱壁上波函数的导数是不连续的; ψ 与 $d\psi/dx$ 在箱外处处为零, 但从(2.23)式我们看到在箱壁上 $d\psi/dx$ 并不为零。 ψ' 的不连续性是由于在箱壁上势能的无限跳跃。对于壁有限高的箱, ψ' 在壁上连续的。

按照平方可积的要求, 有时说波函数需要在各处是有限的, 包括在无穷远处。然而, 这通常是一个比平方可积更强的要求, 事实上, 实际情况是氢原子的某些相对论波函数在原点是无限的, 但是是平方可积的; 偶然遇到计算在原点是无限的非相对论波函数。因

此,基本要求是平方可积性,而非有限性。

我们要求代表物理量的任一算符的本征函数满足上述要求。一个满足这些要求的函数称为是品优的。

习 题

3.1. 令 $\hat{D} = d/dx$, 证明

$$(\hat{D} + \hat{x})(\hat{D} - \hat{x}) = \hat{D}^2 - x^2 - 1$$

3.2 重复运用两个算符的积的定义, 证明

$$[(\hat{A}\hat{B})\hat{C}]f = \hat{A}[\hat{B}(\hat{C}f)]$$

$$[\hat{A}(\hat{B}\hat{C})]f = \hat{A}[\hat{B}(\hat{C}f)]$$

于是证明了结合律, (3.7)式。

3.3 (a) 对于任意两个算符(线性或非线性的), 证明 $(\hat{A} + \hat{B})^2 = (\hat{B} + \hat{A})^2$ 。(b) 在什么条件下

$$(\hat{A} + \hat{B})^2 = \hat{A}^2 + 2\hat{A}\hat{B} + \hat{B}^2$$

3.4 你认为我们所谓的算符的零次幂是什么意思?

3.5 区别下列算符是线性的还是非线性的: (a) $3x \cdot d^2/dx^2$; (b) $(\)^2$;

(c) $\int dx$; (d) \exp ; (e) $\sum_{n=1}^{\infty}$ 。

3.6 (a) 给出满足(3.11)式但不满足(3.12)式的算符一例。(b) 给出满足(3.12)式但不满足(3.11)式的算符一例。

3.7 证明两个线性算符之积是一线性算符。

3.8 验证对易子的恒等式: $[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$ 。

3.9 计算

$$\left[\frac{d^2}{dx^2}, ax^2 + bx + c \right]$$

3.10 (a) 若 \hat{A} 是线性的, 证明

$$\hat{A}(bf + cg) = b\hat{A}f + c\hat{A}g \quad (3.126)$$

式中 b 和 c 是常数, 而 f 和 g 是函数。(b) 若(3.126)是正确, 证明 \hat{A} 是线性的。

3.11 计算对易子: (a) $[\hat{x}, \hat{p}_x]$; (b) $[\hat{x}, \hat{p}_y]$; (c) $[\hat{p}_x, \hat{p}_y]$; (d) $[\hat{x}, V(x, y, z)]$; (e) $[\hat{x}, \hat{H}]$, 其中哈密顿算符在(3.54)式给出; (f) $[\hat{x}\hat{y}\hat{z}, \hat{p}_x^2]$ 。

3.12 拉普拉斯变换算符定义为

$$\hat{L}f(x) = \int_0^\infty e^{-xz} f(x) dx$$

(a) \hat{L} 是线性的吗? (b) 计算 $\hat{L}(1)$; (c) 计算 $\hat{L}e^{ax}$, 假定 $p > a$ 。

3.13 定义平移算符 \hat{T}_h 为

$$\hat{T}_h f(x) = f(x+h) \quad (3.127)$$

(a) \hat{T}_h 是线性的吗? (b) 计算 $(\hat{T}_h - 3\hat{T}_h + 2)x^2$ 。

3.14 用下式定义算符 $e^{\hat{A}}$

$$e^{\hat{A}} = \hat{1} + \hat{A} + \frac{\hat{A}^2}{2!} + \frac{\hat{A}^3}{3!} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{A}^k}{k!} \quad (3.128)$$

证明 $e^{\hat{D}} = \hat{T}_1$, 式中 $\hat{D} = d/dx$, 而 \hat{T}_1 由(3.127)定义。

3.15 下列哪些函数是 d^2/dx^2 的本征函数? (a) e^x ; (b) x^2 ; (c) $\sin x$; (d) $3\cos x$; (e) $\sin x + \cos x$ 。给出每个本征函数的本征值。

3.16 对于限制于边长为 a, b 和 c 的箱中的粒子, 求量子数为 n_x, n_y 和 n_z 的态的下列诸值。(a) $\langle x \rangle$; (b) $\langle y \rangle, \langle z \rangle$ 。运用对称性的考虑及 (a) 的答案, (c) $\langle p_x \rangle$; (d) $\langle x^2 \rangle$ 。 $\langle x^2 \rangle = \langle x \rangle^2$ 吗? $\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle$ 吗?

3.17 在一立方箱中的粒子, 共 $8ma^2E/\hbar^2$ 具有下列诸值的能级的简并度是几? (a) 12; (b) 14; (c) 27。

3.18 求

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

的本征函数。若本征函数在 $x \rightarrow \pm\infty$ 时应保持有限, 允许的本征值是什么?

3.19 若 ψ 是归一化的波函数, 对下列诸情况, 它的 cgs 单位是什么? (a) 一维一粒子情况; (b) 三维一粒子情况; (c) 三维 n 粒子情况。

3.20 下列哪些集是线性独立函数集? (a) x, x^2, x^3 ; (b) $8, x, x^2, 3x^2 - 1$; (c) $\sin x, \cos x$; (d) $\sin x, \cos x, \tan x$; (e) $\sin x, \cos x, e^{ix}$; (f) $\sin^2 x, \cos^2 x, 1$; (g) $\sin^2 x, \cos^2 y, 1$ 。

3.21 三维箱中一粒子的波函数是下列算符中哪些算符的本征函数?

(a) \hat{p}_x ; (b) \hat{p}_x^2 ; (c) \hat{p}_x^3 ; (d) \hat{x} 。

3.22 下列哪些函数, 当乘以归一化常数时, 是一束缚粒子的合理的一维波函数?

(a) e^{-x} ; (b) e^{-x^2} ; (c) xe^{-x^2} ; (d) ie^{-x^2} ; (e) $f(x)=e^{-x^2}$ 对于 $x<0$, $f(x)=2e^{-x^2}$ 对于 $x\geq 0$ 。

3.23 求解自由粒子的三维一粒子不含时间的薛定谔方程。

3.24 若 ψ 是一未归一化的波函数, 而 N 是使 $N\psi$ 归一化的常数, 用 ψ 来表出 $|N|$ 。

3.25 补充导出 \hat{p}_x 的本征函数和本征值的 (3.43) 和 (3.44) 式的详细情节。

3.26 给出下列物理量的量子力学算符。(a) p_y ; (b) $xp_y - yp_x$; (c) $(xp_y - yp_x)^2$ 。

3.27 对于一个处于态 Ψ 的三维 n 粒子体系, 在 x 坐标为 0 与 2 之间发现粒子 1 的几率是多大?

3.28 证明若 $\hat{A} + \hat{B} = \hat{C}$, 则 $\hat{A} = \hat{C} - \hat{B}$ 。

3.29 证明 (3.15) 式对于线性算符成立。

3.30 名称“态”与“能级”在量子力学中不是同义的。对于立方箱中的粒子, 考虑 $E < 15\hbar^2/8ma^2$ 的能量范围。(a) 在此范围内有多少个态? (b) 在此范围内有多少个能级?

宁世光译

第四章 谐 振 子

4.1 微分方程的幂级数解

迄今我们只考虑了势能 $V(x)$ 是常数的情况。这使得薛定谔方程为常系数二阶线性齐次微分方程，我们知道如何去解。然而我们要处理 V 随 x 变化的情况下的波动方程。在此情况下，试给微分方程一幂级数解是一有用的方法。

为说明此方法，考虑微分方程

$$y''(x) + c^2 y(x) = 0 \quad (4.1)$$

式中 c^2 是实正数。当然此微分方程有常系数，但是如果愿意的话也可用幂级数法解之。首先利用辅助方程 $s^2 + c^2 = 0$ 来得到解。求得 $s = \pm ic$ 。回顾 2.2 节的工作 [(2.10) 与 (4.1) 式是一样的]，当辅助方程的根是纯虚数时，得到三角函数形式的解：

$$y = A \cos(cx) + B \sin(cx) \quad (4.2)$$

式中 A 和 B 是积分常数。(4.2) 的一个不同的形式有时是有用的，即

$$y = D \sin(c\alpha + e) \quad (4.3)$$

式中 D 和 e 是任意常数。用两角之和的正弦的公式，可证明 (4.3) 与 (4.2) 是等价的。

现在用幂级数法求解 (4.1)。开始我们假设解可在 $x=0$ 附近用台劳级数展开 (见习题 4.8)，亦即，假设

$$y(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots \quad (4.4)$$

a 是要确定的满足 (4.1) 的系数。将 (4.4) 微分，有

$$y'(x) = a_1 + 2a_2x + 3a_3x^2 + \cdots = \sum_{n=1}^{\infty} n a_n x^{n-1} \quad (4.5)$$

其中我们假设了对于级数逐项微分是正确的。(这对无穷级数不总是对的。)对于 y'' , 有

$$y''(x) = 2a_2 + 3(2)a_3x + \cdots = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)a_n x^{n-2} \quad (4.6)$$

将(4.4)和(4.6)代入(4.1), 得到

$$\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)a_n x^{n-2} + \sum_{n=0}^{\infty} c^2 a_n x^n = 0 \quad (4.7)$$

我们想要合并(4.7)中的两个和。假若某些条件存在, 我们能够将两个无穷级数逐项相加以得到它们的和:

$$\sum_{j=0}^{\infty} b_j x^j + \sum_{j=0}^{\infty} c_j x^j = \sum_{j=0}^{\infty} (b_j + c_j) x^j \quad (4.8)$$

运用(4.8)于(4.7)中的两个和, 我们想要每个和中的求和极限相同以及 x 的幂次相同。所以将(4.7)中第一个和的求和指标做一变换, 令 $n = k+2$ 。

$$\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)a_n x^{n-2} = \sum_{k=0}^{\infty} (k+2)(k+1)a_{k+2} x^k \quad (4.9)$$

$$\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)a_n x^{n-2} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1)a_{n-2} x^n \quad (4.10)$$

有时学生迷惑了, (4.10)怎么随(4.9)而来的呢? 问题是求和指标是哑变量, 亦即, 用什么字母去表示此变量并无什么不同。举一例以明之。考虑两个和:

$$\sum_{i=1}^3 c_i x^i \quad \text{和} \quad \sum_{j=1}^3 c_j x^j \quad (4.11)$$

因为只是两个和的哑变量不同，所以两个和彼此相等。若把它们写出来，则易见：

$$\sum_{i=1}^3 c_i x^i = c_1 x^1 + c_2 x^2 + c_3 x^3 \quad \text{和} \quad \sum_{j=1}^3 c_j x^j = c_1 x^1 + c_2 x^2 + c_3 x^3$$

从(4.9)到(4.10)，只是单纯地把标志求和的指标符号从 k 换为 n 。

在一个定积分中的积分变量也是一个哑变量，因为一个定积分的值不受用什么字母来表示此变量的影响。所以

$$\int_a^b f(x) dx = \int_a^b f(t) dt \quad (4.12)$$

运用(4.10)于(4.7)中，在用了(4.8)后，得到

$$\sum_{n=0}^{\infty} [(n+2)(n+1)a_{n+2} + c^2 a_n] x^n = 0 \quad (4.13)$$

若(4.13)对所有的 x 值是正确的，那么每一幂次的 x 的系数必为零。为明瞭此点，考虑等式

$$\sum_{j=0}^{\infty} b_j x^j = 0 \quad (4.14)$$

在(4.14)中使 $x=0$ ，则表明 $b_0=0$ 。取(4.14)对 x 的一阶导数，然后使 $x=0$ ，则表明 $b_1=0$ 。取 n 阶导数，并使 $x=0$ ，给出 $b_n=0$ 。于是由(4.13)我们有

$$(n+2)(n+1)a_{n+2} + c^2 a_n = 0 \quad (4.15)$$

$$a_{n+2} = -\frac{c^2}{(n+1)(n+2)} a_n \quad (4.16)$$

象(4.16)这样的等式叫做递推关系式。运用(4.16)，若知 a_0 之值，可求 a_2, a_4, a_6, \dots 。若知 a_1 ，可求 a_3, a_5, a_7, \dots 。因为对于 a_0 和 a_1 之值无限制，它们是任意常数，可表示为 A 和 Bc ：

$$a_0 = A, \quad a_1 = Bc \quad (4.17)$$

运用(4.16),求得系数

$$a_0 = A, \quad a_2 = -\frac{c^2 A}{1 \cdot 2}, \quad a_4 = \frac{c^4 A}{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}, \quad a_6 = -\frac{c^6 A}{6!}, \dots$$

$$a_{2k} = (-1)^k \frac{c^{2k} A}{(2k)!}, \quad k=0, 1, 2, 3, \dots \quad (4.18)$$

$$a_1 = Bc, \quad a_3 = -\frac{c^3 B}{2 \cdot 3}, \quad a_5 = \frac{c^5 B}{5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2}, \quad a_7 = -\frac{c^7 B}{7!}, \dots$$

$$a_{2k+1} = (-1)^k \frac{c^{2k+1} B}{(2k+1)!}, \quad k=0, 1, 2, \dots \quad (4.19)$$

我们有

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n = \sum_{n=0,2,4,\dots}^{\infty} a_n x^n + \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} a_n x^n$$

$$y = A \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{c^{2k} x^{2k}}{(2k)!} + B \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{c^{2k+1} x^{2k+1}}{(2k+1)!} \quad (4.20)$$

(4.20)中两个级数对于 $\cos(cx)$ 与 $\sin(cx)$ 的台劳级数(习题4.9); 因而与(4.2)一致, 有

$$y = A \cos(cx) + B \sin(cx) \quad (4.21)$$

4.2 一维谐振子

本节中我们将用求解一维谐振子的薛定谔方程以增加我们的量子力学技能。这个体系作为分子振动的模型是重要的。

在考察谐振子的波动力学之前, 我们复习一下经典力学的处理。有一质点为 m 的粒子被一力引向原点, 此力正比于离开原点的位移:

$$F_x = -kx \quad (4.22)$$

F_x 是作用于粒子的力的 x 分量。这也是此一维问题中的总力。牛顿第二定律给出

$$-kx = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (4.23)$$

t 是时间。(4.23)式与(4.1)式一样, 有 $c^2 = k/m$; 于是其解为 [(4.3)式]

$$x = A \sin(2\pi\nu t + b) \quad (4.24)$$

式中 A 和 b 是积分常数, 以及振动频率 ν 是

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \quad (4.25)$$

k 是力常数。现在考虑能量。三维情况下, 势能 V 与力的分量有关

$$F_x = -\frac{\partial V}{\partial x}, \quad F_y = -\frac{\partial V}{\partial y}, \quad F_z = -\frac{\partial V}{\partial z} \quad (4.26)$$

(4.26)式是势能的定义。因为我们有一维问题, 有

$$F_x = -\frac{dV}{dx} = -kx \quad (4.27)$$

积分(4.27), 有

$$V = \frac{1}{2} kx^2 - C \quad (4.28)$$

式中 C 是积分常数。势能总是有一任意可加常数。选 $C=0$; 于是

$$V = \frac{1}{2} kx^2 = 2\pi^2 \nu^2 m x^2 \quad (4.29)$$

$V(x)$ 的图形是一抛物线——图 4.2。动能 T 是

$$T = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \quad (4.30)$$

可将(4.24)对 t 微分而求出。将 T 和 V 相加, 求得总能是:

$$E = T + V = \frac{1}{2} kA^2 = 2\pi^2 \nu^2 mA^2 \quad (4.31)$$

其中用了恒等式 $\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1$ 。

现在看量子力学处理。其哈密顿算符是

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 2\pi^2 \nu^2 m x^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} - \alpha^2 x^2 \right) \quad (4.32)$$

为了节省书写时间, 定义 α 为

$$\alpha \equiv 2\pi\nu m/\hbar \quad (4.33)$$

在乘以 $2m/\hbar^2$ 后, 薛定谔方程 $\hat{H}\psi = E\psi$ 为:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (2mE\hbar^{-2} - \alpha^2 x^2)\psi = 0 \quad (4.34)$$

我们现在用上节的方法试给(4.34)一幂级数解。如果我们现在去对 ψ 试以(4.4)形式的幂级数, 将发现会导致一个三项的递推关系式, 这比(4.15)式那样的两项的递推关系式要难处理得多。所以我们试图变更(4.34)的形式以使在试用级数解时得到一个两项的递推关系式。为达此目的, 一个代换是(见习题 4.17):

$$\psi = e^{-\alpha x^2/2} f(x) \quad (4.35)$$

这个式子只单纯地定义一个新函数 $f(x)$, 它代替要求解的未知函数 $\psi(x)$ 。将(4.35)微分两次, 有

$$\psi'' = e^{-\alpha x^2/2} (f'' - 2\alpha x f' - \alpha f - \alpha^2 x^2 f) \quad (4.36)$$

将(4.35)和(4.36)代入(4.34), 得

$$f''(x) - 2\alpha x f'(x) + (2mE\hbar^{-2} - \alpha)f(x) = 0 \quad (4.37)$$

现在对 $f(x)$ 试以级数解:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n \quad (4.38)$$

假定(4.38)的逐项微分是正确的, 得

$$f'(x) = \sum_{n=1}^{\infty} n c_n x^{n-1} = \sum_{n=0}^{\infty} n c_n x^{n-1} \quad (4.39)$$

[(4.39)中的第二个求和中的第一项是零。]以及

$$\begin{aligned}
 f''(x) &= \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)c_n x^{n-2} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+2)(j+1)c_{j+2}x^j \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1)c_{n+2}x^n
 \end{aligned} \quad (4.40)$$

其中用了代换 $j=n-2$, 而后将求和指标 j 改为 n 。[比较(4.9)与(4.10)式。]代入(4.37), 得

$$\begin{aligned}
 &\sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1)c_{n+2}x^n - 2\alpha \sum_{n=0}^{\infty} nc_n x^n \\
 &+ (2mE\hbar^{-2} - \alpha) \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n = 0 \\
 &\sum_{n=0}^{\infty} [(n+2)(n+1)c_{n+2} - 2\alpha nc_n + (2mE\hbar^{-2} - \alpha)c_n] x^n = 0
 \end{aligned} \quad (4.41)$$

使 x^n 的系数为零[如同在(4.13)式中同样的理由], 有

$$c_{n+2} = \frac{(\alpha + 2\alpha n - 2mE\hbar^{-2})}{(n+1)(n+2)} c_n \quad (4.42)$$

这是所要求的两项的递推关系式。(4.42)式与(4.16)的形式一样, 在此, 知 c_n 可计算 c_{n+2} ; 所以有两个任意常数: c_0 和 c_1 。若令 $c_1=0$, 则将有只含 x 的偶次幂的幂级数乘以指数因子的解:

$$\psi = e^{-\alpha x^2/2} f(x) = e^{-\alpha x^2/2} \sum_{n=0,2,4,\dots}^{\infty} c_n x^n = e^{-\alpha x^2/2} \sum_{i=0}^{\infty} c_{2i} x^{2i} \quad (4.43)$$

若令 $c_0=0$, 得另一独立的解:

$$\psi = e^{-\alpha x^2/2} \sum_{n=1,3,\dots}^{\infty} c_n x^n = e^{-\alpha x^2/2} \sum_{i=0}^{\infty} c_{2i+1} x^{2i+1} \quad (4.44)$$

薛定谔方程的通解[回顾(2.5)式]是:

$$\psi = Ae^{-\alpha x^{1/2}} \sum_{l=0}^{\infty} c_{2l+1} x^{2l+1} + Be^{-\alpha x^{1/2}} \sum_{l=0}^{\infty} c_{2l} x^{2l} \quad (4.45)$$

式中 A 和 B 是任意常数。

现在我们必须看是否有什么波函数的边界条件导致解的任何限制。为了看这两个无穷级数在 x 大时的表现，我们来检查每个级数的相继系数之比。在第二个级数中， x^{2l+2} 与 x^{2l} 的系数之比是 [令 (4.42) 式中的 $n=2l$]:

$$\frac{c_{2l+2}}{c_{2l}} = \frac{\alpha + 4\alpha l - 2mE\hbar^{-2}}{(2l+1)(2l+2)} \quad (4.46)$$

假定对于大的 x 值，级数中后面的那些项是占优势的，我们看到在 l 值大时 (4.46) 的比值:

$$\frac{c_{2l+2}}{c_{2l}} \sim \frac{4\alpha l}{(2l)(2l)} = \frac{\alpha}{l} \quad l \text{ 大时} \quad (4.47)$$

在 (4.42) 中，令 $n=2l+1$ ，我们求得对于大的 l ，在第一个级数中相继系数之比也是 α/l 。现在考虑对于函数 $e^{\alpha x}$ 的幂级数展开。运用 (习题 4.10)

$$e^z = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} = 1 + z + \frac{z^2}{2!} + \dots \quad (4.48)$$

得

$$e^{\alpha x} = 1 + \alpha x + \dots + \frac{\alpha^l x^{2l}}{l!} + \frac{\alpha^{l+1} x^{2l+2}}{(l+1)!} + \dots \quad (4.49)$$

在此级数中 x^{2l+2} 与 x^{2l} 的系数之比为

$$\frac{\alpha^{l+1}}{(l+1)!} \div \frac{\alpha^l}{l!} = \frac{\alpha}{l+1} \sim \frac{\alpha}{l} \quad l \text{ 大时} \quad (4.50)$$

所以在解 (4.45) 中，每个无穷级数的相继系数之比，与级数 $e^{\alpha x}$ 在 l 大时的情况是一样的。我们断定对大的 x ，每个级数趋于如同 $e^{\alpha x}$ 那样 (这不是一个严格的证明)。

若每个级数趋于象 $e^{\alpha x}$ 那样，于是 (4.45) 表明，对于大的 x ， ψ

的行为如同 $e^{\alpha x^{1/2}}$ 。当 x 趋于无穷大时, 波函数将变为无穷大, 而非平方可积。若能设法在一些有限项之后中断此级数, 那么因子 $e^{-\alpha x^{1/2}}$ 将保证 x 变为无穷大时 ψ 趋于零。(用洛必达规则, 容易证明

$$\lim_{x \rightarrow \infty} x^p e^{-\alpha x^{1/2}} = 0$$

式中 p 是任意有限次幂。) 为了得到这两个级数中的一个在有限项之后级数中断, 递推关系式(4.42)中 c_n 的系数对某一 n 值必须为零, 譬如说 $n=v$ 时。这使得 c_{v+2}, c_{v+4}, \dots 皆为零, 以及(4.45)中的一个级数将有有限数目的项。在递推关系式(4.42)中, 有一个量其值尚未确定, 但可调节之使 c_v 为零; 此量是能量 E 。在(4.42)中令 c_v 的系数为零, 得

$$\alpha + 2\alpha v - 2mE\hbar^{-2} = 0$$

$$2mE\hbar^{-2} = (2v+1)2\pi\nu m\hbar^{-1}$$

$$E = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\nu, \quad v=0, 1, 2, \dots \quad (4.51)$$

以及递推关系式(4.42)变为

$$c_{n+2} = \frac{2\alpha(n-v)}{(n+1)(n+2)} c_n \quad (4.52)$$

按(4.51)使能量量子化, 则使得一个级数在有限项后中断。为了去掉(4.45)中另一个无穷级数, 必须使任意常数乘之后等于零。这就剩下一波函数为 $e^{-\alpha x^{1/2}}$ 乘以只含 x 的偶次幂或奇次幂 (分别依赖于 v 是偶或奇) 的有限幂级数。

量子数 v 必须是非负整数, 以及有一系列相等间隔的能级。象在箱中粒子那样, 边界条件迫使能量量子化。对于不同于(4.51)中的 E 的任意 E 值, (4.34)中的一个解的图形会表明当 x 趋于无穷大时 ψ 变为无穷大。

能量最低的态叫做基态 (或正常态)。谐振子基态能量不是

零；此能量 $\frac{1}{2} h\nu$ 叫做零点能。(这是双原子分子在绝对零度的振动能。)零点能可以从测不准原理来理解。若最低态能量为零；其势能与动能(是非负的)两者均将为零。零动能意味着动量确切为零，所以 Δp_x 为零。零势能意味着粒子总是局限在原点，所以 Δx 为零。但是不能有 Δx 与 Δp_x 两者皆为零。所以要求非零的基态能。对于箱中的粒子运用同样的考虑。

在考虑波函数之前，我们定义偶函数与奇函数。若 $f(x)$ 满足

$$f(-x) = f(x) \quad (4.53)$$

则 f 是 x 的一个偶函数。 x^2 和 e^{-bx^2} 每个都是 x 的偶函数，因为 $(-x)^2 = x^2$ ，以及 $e^{-b(-x)^2} = e^{-bx^2}$ 。偶函数的图形是对称于 y 轴(例如，见图 4.1(a))；于是

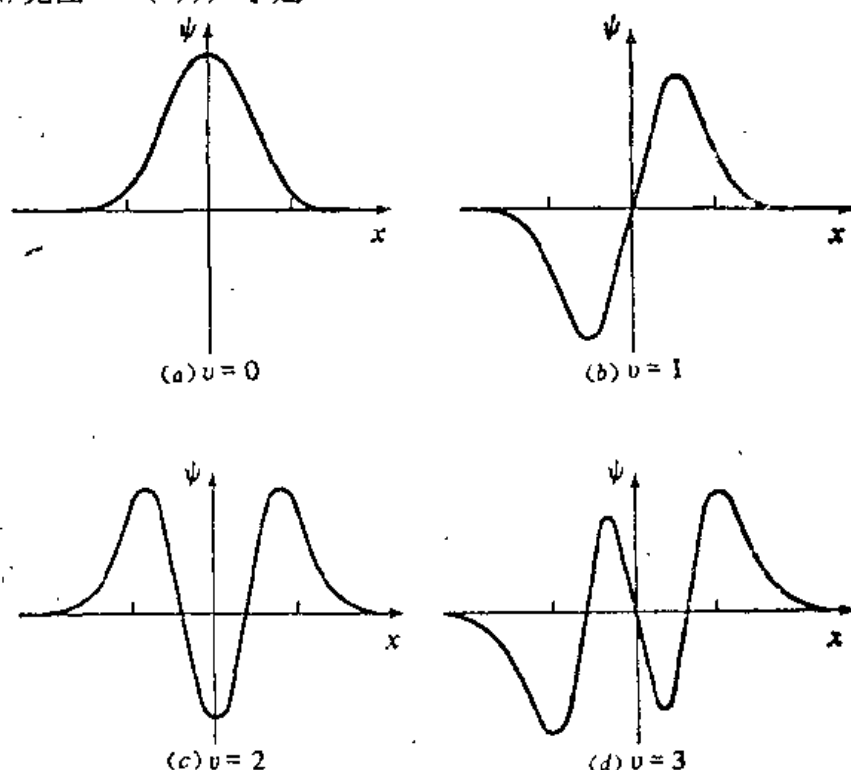


图 4.1 谐振子波函数。所有的图用同一尺寸；标在横坐标上的点是对应 $\alpha^{1/2}x \approx \pm 2$ 。

$$\int_{-a}^{+a} f(x) dx = 2 \int_0^a f(x) dx \quad \text{对于 } f(x) \text{ 是偶函数} \quad (4.54)$$

若 $g(x)$ 满足

$$g(-x) = -g(x) \quad (4.55)$$

则 g 是 x 的一个奇函数。例如 $x, 1/x, xe^{x^2}$ 。令 (4.55) 中 $x=0$, 可见, 如果 $g(0)$ 是定义了的和单值的话, 一奇函数在 $x=0$ 处必为零。一个奇函数的图形一般如图 4.1(b) 所示。因为在 y 轴一方的正贡献被另一方相应的负贡献所抵消, 有

$$\int_{-a}^{+a} g(x) dx = 0 \quad \text{对于 } g(x) \text{ 是奇函数} \quad (4.56)$$

容易证明, 两个偶函数的乘积, 或两个奇函数的乘积, 是偶函数; 而一个偶函数与一个奇函数的乘积是奇函数。

回到谐振子的本征函数来, 我们说任一本征函数不是偶函数就是奇函数。指数因子是 x 的偶函数。若 v 是偶, 则多项式因子只含 x 的偶次幂, 使 ψ 为偶函数。若 v 是奇, 则多项式因子只含 x 的奇次幂, 而 ψ 由于是一个偶函数与一个奇函数的乘积所以是奇函数。

让我们来寻求最低能级的波函数。对于基态, $v=0$, 在多项式中无 x 的奇次幂, 以及递推关系式 (4.52) 指明 $c_2=c_4=\dots=0$ 。于是, 用 v 的值做为 ψ 的下标, 有

$$\psi_0 = c_0 e^{-\alpha x^2/2} \quad (4.57)$$

用归一化确定 c_0 :

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} |c_0|^2 e^{-\alpha x^2} dx = 2 |c_0|^2 \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx$$

其中用了 (4.54) 式。利用附录中的积分 (A.5), 若选归一化常数的相为零, 求得

$$|c_0| = (\alpha/\pi)^{1/4} \quad (4.58)$$

$$\psi_0 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \quad (4.59)$$

波函数(4.59)是一个高斯函数(图 4.1(a))。

对 $v=1$, 在多项式中无 x 的偶次幂, 以及 c_3, c_5 等等皆为零; 于是

$$\psi_1 = c_1 x e^{-\alpha x^2/2} \quad (4.60)$$

归一化后[所需的积分是(A.6)式], 有

$$\psi_1 = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2} \quad (4.61)$$

此函数图示于图 4.1(b)。

对 $v=2$, 无 x 的奇次幂, 以及 c_2 后的偶系数皆为零; 于是

$$\psi_2 = (c_0 + c_2 x^2) e^{-\alpha x^2/2} \quad (4.62)$$

由(4.52), 对 $v=2$, 有

$$c_2 = \frac{2\alpha(-2)c_0}{1 \cdot 2} = -2\alpha c_0 \quad (4.63)$$

于是

$$\psi_2 = c_0(1 - 2\alpha x^2) e^{-\alpha x^2/2} \quad (4.64)$$

用归一化求值 c_0 , 得

$$\psi_2 = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^2 - 1) e^{-\alpha x^2/2} \quad (4.65)$$

波函数中的结点数等于量子数 v 。可以证明(见 *Pauling and Wilson*, p. 61), 在一维问题中, 对基态 ψ , 在边界点之内结点数为零, 并对相继的每一激发态增加一。谐振子的边界点是 $\pm\infty$ 。

谐振子波函数的多项式因子是在数学中著名的, 随一法国数学家之名而叫做厄米多项式。(见习题 4.14。)

一个态其波函数为偶函数者称为偶宇称; 若波函数为奇函数其态是奇宇称。可以证明(7.5节), 若势能 V 是偶函数, 那么任一波函数必定不是偶函数就是奇函数。

按照量子力学的解，在 x 轴上的任一点(除了结点)有找到粒子的某一几率。经典地说，粒子是限制于其势能不超过总能的区域；这就是图 4.2 中 $-a$ 到 a 的范围。如果说粒子能在经典所允许的范围以外找到，则看来似乎我们允许粒子有负的动能。实际上从量子力学观点这不是怪事。为验证粒子可出现在经典的禁区，我们必须测量其位置，这个测量改变了体系的态(1.2 和 1.3 节)；振子与测量仪器的相互作用转给振子为了处于经典禁区以足够的能量。 x 的准确测量，引入在动量上大的不确定性，因而在动能上亦是大的不确定性。

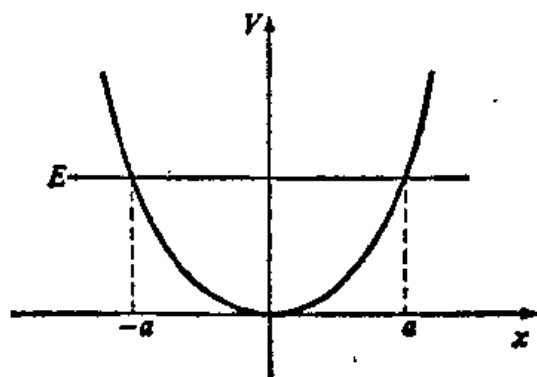


图 4.2 谐振子的经典允许区 ($|x| \leq a$) 与禁区 ($|x| > a$)。

隧道现象(2.2 节)也属于粒子穿入经典禁区。

双原子分子的振动可用谐振子来近似。振动频率在(4.25)中给出，只是 m 用折合质量 $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ 代替，其中 m_1 和 m_2 是两个原子的质量(见 6.2 节)。当分子处于红外辐射中最可几跃迁是量子数 v 改变 1。(其证明见 *Kauzmann*, p. 655。) (1.2) 和 (4.51) 式指明，双原子分子具有振动频率 $\nu_{\text{振}}$ 将最强烈地吸收如下频率 $\nu_{\text{光}}$ 的红外光

$$\nu_{\text{光}} = (E_2 - E_1) / h = \left[\left(v_2 + \frac{1}{2} \right) h \nu_{\text{振}} - \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) h \nu_{\text{振}} \right] / h = \nu_{\text{振}}$$

因为 $v_2 - v_1 = 1$ 。

习 题

4.1 对一维谐振子的基态, 求动能的和势能的平均值; 验证此情况下 $\langle T \rangle = \langle V \rangle$ 。

4.2 下列哪些是偶函数; 哪些是奇函数: (a) $\sin x$; (b) $\cos x$; (c) $\tan x$; (d) e^x ; (e) 13; (f) $x \cosh x$; (g) $2-2x$ 。

4.3 证明本章中关于偶函数与奇函数的乘积所做的说明。

4.4 画出一维谐振子 $v=5$ 的态的 ψ 和 ψ^2 的草图, 不用求出 ψ 的明显式子。

4.5 三维谐振子的势能函数:

$$V = \frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2 + \frac{1}{2}k_z z^2$$

这些 k 是三个力常数。解薛定谔方程求能量本征值。

4.6 已知 $f(x)$ 是一偶函数, 在原点可微, 求 $f'(0)$ 。

4.7 验证 $v=1$ 和 $v=2$ 的谐振子波函数的归一化因子。

4.8 假若某些条件满足, 可将函数 $f(x)$ 在 $x=a$ 点附近展开为一无穷级数:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (x-a)^n \quad (4.66)$$

对(4.66)微分 m 次, 然后使 $x=a$, 以证明

$c_n = f^{(n)}(a)/n!$, 于是给出熟知的台劳级数:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x-a)^n \quad (4.67)$$

4.9 (a) 用(4.67)推导函数 $\sin x$ 在 $x=0$ 附近按台劳级数展开的头几项, 并推断其通式。(b) 将(a)中的台劳级数微分, 以得 $\cos x$ 的台劳级数。

4.10 (a) 求 e^x 在 $x=0$ 附近的台劳级数展开。(b) 用 $\sin x$, $\cos x$ 及 e^x 的台劳级数(在 $x=0$ 附近)验证(1.22)式。

4.11 指出箱中粒子和谐振子的波函数及能级之异同。

4.12 对谐振子 $v=1$ 的态, 求粒子最可能的位置。

4.13 (a) H^1Cl^{35} 的红外吸收光谱在 8.65×10^{13} 周/秒处有最强的带。计算此分子的键的力常数。(b) 推测 H^1Cl^{35} 其他的红外带的大致频率。(c)

推测 $\text{H}^{17}\text{Cl}^{17}$ 的最强的红外带的频率。

4.14 厄米多项式定义为:

$$H_n(z) = (-1)^n e^{z^2} \frac{d^n e^{-z^2}}{dz^n} \quad (4.68)$$

(a) 验证

$$H_0 = 1, H_1 = 2z, H_2 = 4z^2 - 2, H_3 = 8z^3 - 12z$$

(b) 厄米多项式服从关系式 (Pauling and Wilson, pp. 77-79):

$$z H_n(z) = n H_{n-1}(z) + \frac{1}{2} H_{n+1}(z) \quad (4.69)$$

对 $n=0, 1$ 和 2 , 验证此恒等式。(c) 归一化的谐振子的波函数可写为(同上书, pp. 79-80):

$$\psi_v(x) = (2^v v!)^{-1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} H_v(\alpha^{1/2} x) \quad (4.70)$$

对三个最低态验证(4.70)。

4.15 什么单值函数既是偶的又是奇的?

4.16 求量子数为 v 的谐振子的态的 $\langle x \rangle$ 。

4.17 当一个二阶线性齐次微分方程写为(2.4)的形式时, 任何一个在那里 $P(x)$ 或 $Q(x)$ 变为无穷大的点叫做奇点 (或奇异性)。在用幂级数法求解微分方程中, 在奇点附近研究微分方程常常可以找到给出两项递推关系式的适当代换。对于谐振子的薛定谔方程(4.34), 奇点在 $x = \pm\infty$ 。(要核对 $x = \infty$ 是奇点, 可代之以 $z = \frac{1}{x}$, 并检验在 $z=0$ 处的系数。) 验证对于大的 $|x|$, $\exp(-\alpha x^2/2)$ 是(4.34)的一个近似解。

4.18 一个一维体系有:

$$V(x) = \infty \quad \text{对 } x < 0, \quad V(x) = \frac{1}{2} k x^2 \quad \text{对 } x \geq 0$$

求 \hat{H} 的本征值和本征函数。

4.19 (a) 某一体系在某一状态有 $\psi = N e^{-\alpha x^2}$ 。(N 是归一化常数。) 求体系的势能函数 $V(x)$ 和能量 E 。[提示: 能量的零点任意的, 所以选 $V(0) = 0$]。(b) 画出 $V(x)$ 。(c) 这是基态的 ψ 吗? 解释之。

4.20 证明在势能上加一常数 C 不使定态波函数改变, 只单纯地使能量本征值加上了 C 。

4.21 解释为什么氦在温度趋近绝对零度时保持为液态而不固化。

宁世光译

第五章 角 动 量

5.1 几种物理性质的同时测定

本章将讨论角动量，下一章将指出氢原子定态的电子角动量的大小是恒定的。首先，我们来考虑可用什么准则决定一个体系的哪些性质物理能同时给出确定值。

在 3.3 节中假设，若态函数 Ψ 是算符 \hat{A} 的本征值为 s 的一个本征函数，则测定物理性质 A 一定得到结果 s 。若 Ψ 同时是两个算符 \hat{A} 与 \hat{B} 的本征函数，

$$\hat{A}\Psi = s\Psi, \quad \hat{B}\Psi = t\Psi \quad (5.1)$$

对物理量 A 与 B 我们能同时指出确定值。什么时候 Ψ 可以同时是两个不同算符的一个本征函数呢？在第七章中将证明下面两个定理。首先，两个算符存在共同本征函数完备集的必要条件是算符要可对易。（此处“完备”二字有一定的专门意义，先不着急，到第七章再说。）反过来说，若 \hat{A} 与 \hat{B} 是对应着物理量的两个可对易的算符，则存在一完备函数集是 \hat{A} 与 \hat{B} 两者的本征函数。所以，如果 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ ，则 Ψ 可能是 \hat{A} 与 \hat{B} 共同的本征函数。

为便于计算对易子，列出一些恒等式；由详细地写出对易子，这些是容易证明的。

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}] \quad (5.2)$$

$$[\hat{A}, \hat{A}^n] = 0, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.3)$$

$$[k\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{A}, k\hat{B}] = k[\hat{A}, \hat{B}] \quad (5.4)$$

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \quad (5.5)$$

$$[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}] \quad (5.6)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] \quad (5.7)$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} + \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] \quad (5.8)$$

式中 k 是常数, 算符假定是线性的。

让我们用这些恒等式来做习题 3.11 中的某些对易子。我们从 (3.9) 式入手:

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}, x \right] = 1 \quad (5.9)$$

有

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}_x] &= \left[x, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right] = \frac{\hbar}{i} \left[x, \frac{\partial}{\partial x} \right] = -\frac{\hbar}{i} \left[\frac{\partial}{\partial x}, x \right] = -\frac{\hbar}{i} \\ [\hat{x}, \hat{p}_x] &= i\hbar \end{aligned} \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}_x^2] &= [\hat{x}, \hat{p}_x] \hat{p}_x + \hat{p}_x [\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \cdot \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \cdot i\hbar \\ [\hat{x}, \hat{p}_x^2] &= 2\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned} \quad (5.11)$$

对三维一粒子体系, 有

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{H}] &= [\hat{x}, \hat{T} + \hat{V}] = [\hat{x}, \hat{T}] + [\hat{x}, \hat{V}(x, y, z)] = [\hat{x}, \hat{T}] \\ &= \left[\hat{x}, \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) \right] \\ &= \frac{1}{2m} [\hat{x}, \hat{p}_x^2] + \frac{1}{2m} [\hat{x}, \hat{p}_y^2] + \frac{1}{2m} [\hat{x}, \hat{p}_z^2] \\ &= \frac{1}{2m} \cdot 2\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} + 0 + 0 \\ [\hat{x}, \hat{H}] &= \frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{i\hbar}{m} \hat{p}_x \end{aligned} \quad (5.12)$$

留给你们去证明

$$[\hat{p}_x, \hat{H}] = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial V(x, y, z)}{\partial x} \quad (5.13)$$

以上这些对易子有重要的物理上的推论。因为 $[\hat{x}, \hat{p}_x] \neq 0$, 不能期望态函数同时是 \hat{x} 与 \hat{p}_x 的本征函数; 于是, 我们不能同时指定 x 与 p_x 的确定值, 这与测不准原理一致。因为 \hat{x} 与 \hat{H} 不可对易, 我们不能期望同时指定能量与 x 坐标的确定值。一个定态(有一定的能量)表明有一个 x 可能值的展宽, 而不同 x 值的几率的观测由玻恩假设给出。

对于一个不是 \hat{A} 的本征函数的定态 Ψ , 当我们测量一些等同体系的 A 时, 我们得到各种可能的结果。我们想得展宽的或分散的一组观测值 A_i 中的某一测定。若 $\langle A \rangle$ 是这些值的平均值, 则每一测定与此平均值的偏差是 $A_i - \langle A \rangle$ 。若把所有的偏差平均, 将得到零, 因为正与负的偏差将相互抵消。于是, 要使所有偏差为正, 我们平方之。偏差的平方的平均值叫做 A 的方差, 在统计学中以 σ_A^2 表之, 在量子力学中以 $(\Delta A)^2$ 表之:

$$(\Delta A)^2 \equiv \sigma_A^2 \equiv \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \int \Psi^* (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 \Psi d\tau \quad (5.14)$$

式中用到(3.117)。方差的正的平方根叫做标准差, 以 σ_A 或 ΔA 表之。标准差最常用于衡量展宽的程度, 我们将取之做为 A 的“不确定度”的量度。(5.14)的定义相当于(习题 5.1):

$$(\Delta A)^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (5.15)$$

对两个性质的标准差的乘积, 可证明为(见习题 7.35):

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* [\hat{A}, \hat{B}] \Psi d\tau \right| \quad (5.16)$$

若 \hat{A} 与 \hat{B} 可对易, 则(5.16)中之积分为零, 因而有可能 ΔA 与 ΔB 两者均为零, 这与以前的讨论一致。作为(5.16)的一例, 利用(5.10), 求得

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* i\hbar \Psi d\tau \right| = \frac{1}{2} \hbar |i| \left| \int \Psi^* \Psi d\tau \right| \quad (5.17)$$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (5.18)$$

(5.18)式是海森堡测不准原理的定量陈述。例如，考虑三维箱中粒子的基态。利用习题 3.16 的结果以及 (3.124), (3.125), (3.120)和(3.47)式，有

$$\langle x \rangle = \frac{a}{2} \quad \langle x^2 \rangle = a^2 \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2\pi^2} \right) \quad (5.19)$$

$$\langle p_x \rangle = 0 \quad \langle p_x^2 \rangle = \hbar^2 / 4a^2 \quad (5.20)$$

由(5.15)，求得

$$\Delta x = \frac{a}{2\pi} \left(\frac{\pi^2 - 6}{3} \right)^{1/2} \quad \Delta p_x = \frac{\hbar}{2a} \quad (5.21)$$

$$\Delta x \Delta p_x = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{\pi^2 - 6}{3} \right)^{1/2} = 0.57\hbar > \frac{\hbar}{2}$$

也有一个包括能量与时间的测不准关系：

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (5.22)$$

有的教科书上说(5.22)是(5.16)中取 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ 作为能量算符及 t 作为时间算符相乘而推导出来的。然而，能量算符是哈密顿算符 \hat{H} 而不是 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ 。而且，时间在量子力学中不是一个可观测量而是一个参数，因而没有量子力学的时间算符。（在量子力学中名词“可观测量”意为体系的一个物理上可测的性质。）(5.22)式必须用一特殊处理来推导，我们略去。（见 *Blokhintsev*，第 99 节和 113 节。）(5.22)式的推导指出， Δt 可解释为能量的不确定值为 ΔE 的态的寿命。常说(5.22)中的 Δt 是能量测定的持续时间；然而，Aharonov 和 Bohm 曾指出“能量可在任意短的时间内被重现测定。”[见 Y. Aharonov and D. Bohm, *Phys. Rev.*, **122**, 1649(1961); **124**, B 1417(1964).]

现在考虑同时指定三个物理量 A , B 和 C 的确定值的可能性。假如

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad (5.23)$$

$$[\hat{A}, \hat{O}] = 0 \quad (5.24)$$

这是以保证三个算符存在共同的本征函数吗？(5.23)式保证能构成 \hat{A} 与 \hat{B} 的共同的本征函数集；(5.24)式保证能构成 \hat{A} 和 \hat{O} 的共同的本征函数集。如果这两个本征函数集是一样的，则有三个算符的共同的本征函数集。于是我们要问：线性算符 \hat{A} 的本征函数集是唯一确定的吗（撇开任意相乘的常数）？答案为，一般地说，否。若对应于 \hat{A} 的每一本征值有多于一个的独立函数（亦即简并），则简并本征值的本征函数的任意线性组合是 \hat{A} 的一个本征函数（见 3.6 节）。满有理由认为给出 \hat{B} 的本征函数所需的适当的线性组合将不同于给出 \hat{O} 的本征函数的线性组合。结果是如果要有所有三个算符的共同的本征函数完备集，要求除(5.23)与(5.24)之外，还要有

$$[\hat{B}, \hat{O}] = 0 \quad (5.25)$$

要有一完备函数集同时为几个算符的本征函数，每个算符必须与每另一个算符是可对易的。

5.2 矢量

在下一节我们将解角动量的本征值问题，而角动量是一个矢量性质。所以我们先复习一下矢量。

物理性质（如质量、长度、能量）完全由其大小所确定者叫做标量。物理性质（如力、速度、动量）需要由大小和方向两方面所确定者叫做矢量。一个矢量是用一带方向的线段表示，其长度与方向给出性质的大小与方向。我们用黑体形式表示矢量。

我们用下列步骤定义 **A** 和 **B** 两个矢量之和：划第一个矢量，其尾接第二个矢量的头，并保持第一个矢量的方向固定。于是从第

二个矢量的尾到第一个矢量的头划一新矢量。见图 5.1。矢量与标量的积 cA 定义为长度是 A 的 $|c|$ 倍的一个矢量, 而且如果 c 是正的, 其方向与 A 一致; 或者, 如果 c 是负的, 其方向与 A 相反。

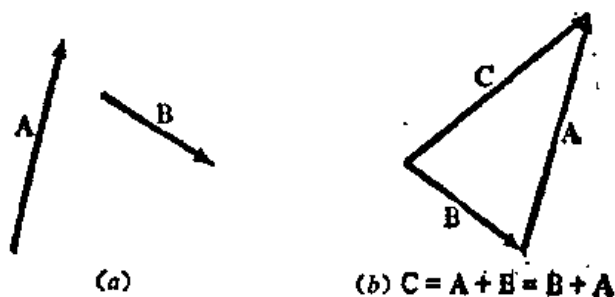


图 5.1 矢量的相加。

为了得出表示矢量的代数的(以及几何的)方法, 我们建立空间笛卡儿坐标。划一单位长度的矢量指向正 x 轴并叫它

i 。(勿与 $i = \sqrt{-1}$ 相联系。)正 y 方向和正 z 方向的单位矢量是 j 和 k (图 5.2)。为了用三个单位矢量表示任一矢量 A , 先在保持 A 的方向不变下滑动 A 以使其尾位于原点。然后找出 A 在 x, y 和 z 轴上的投影: A_x, A_y 和 A_z 。

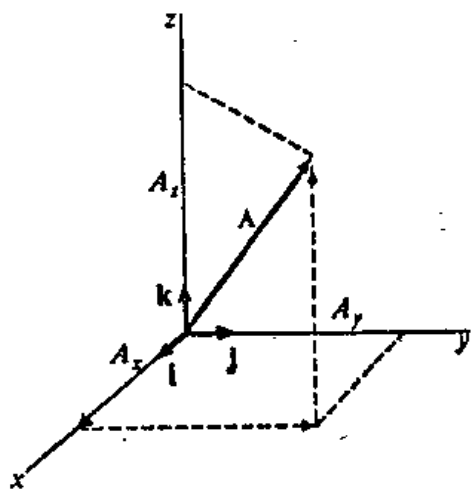


图 5.2 单位矢量与 A 的分量。

从矢量加法定义, 得出(图 5.2):

$$A = A_x i + A_y j + A_z k \quad (5.26)$$

要确定 A , 确定其三个分量(A_x, A_y, A_z)就足够了。所以可定义在三维空间中的一矢量为一组有序的三个数。此定义的好处是可推广到三维以上。于是, 在五维空间中一矢量为一组有序的五个数。这种抽象矢量空间(可以是无限维的)用于量子力学的高级表示。

两个矢量只有当所有对应的分量相等时才相等: $A_x = B_x, A_y = B_y, A_z = B_z$ 。所以一个矢量等式相当于三个标量等式。

用解析的形式将两矢量相加, 是将对应的分量相加:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} + \mathbf{B} &= A_x \mathbf{i} + A_y \mathbf{j} + A_z \mathbf{k} + B_x \mathbf{i} + B_y \mathbf{j} + B_z \mathbf{k} \\ \mathbf{A} + \mathbf{B} &= (A_x + B_x) \mathbf{i} + (A_y + B_y) \mathbf{j} + (A_z + B_z) \mathbf{k} \quad (5.27) \end{aligned}$$

以及, 若 c 为标量, 则

$$c\mathbf{A} = cA_x \mathbf{i} + cA_y \mathbf{j} + cA_z \mathbf{k} \quad (5.28)$$

矢量 \mathbf{A} 的大小 A 是它的长度, 所以 A 是一个标量。常用记号 $|\mathbf{A}|$ 表示 \mathbf{A} 的大小。

两个矢量的点积(或数量积) $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$ 的定义是

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = |\mathbf{A}| |\mathbf{B}| \cos \theta = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A} \quad (5.29)$$

θ 是矢量之间的夹角。点积是三个标量的乘积, 所以是个标量。注意, $|\mathbf{A}| \cos \theta$ 是 \mathbf{A} 在 \mathbf{B} 上的投影。由矢量加法的定义, 则矢量 $(\mathbf{A} + \mathbf{B})$ 投影于某矢量 \mathbf{C} 上时, 是 \mathbf{A} 投影于 \mathbf{C} 及 \mathbf{B} 投影于 \mathbf{C} 之和。于是

$$(\mathbf{A} + \mathbf{B}) \cdot \mathbf{C} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{C} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{C} \quad (5.30)$$

由于三个单位矢量 \mathbf{i}, \mathbf{j} 和 \mathbf{k} 都是单位长度且互相垂直, 所以有

$$\begin{aligned} \mathbf{i} \cdot \mathbf{i} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} &= \cos(0) = 1 \\ \mathbf{i} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{k} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{i} &= \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0 \end{aligned} \quad (5.31)$$

可用 (5.31) 及分配律 (5.30) 得到两个矢量的点积的一个重要公式:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = (A_x \mathbf{i} + A_y \mathbf{j} + A_z \mathbf{k}) \cdot (B_x \mathbf{i} + B_y \mathbf{j} + B_z \mathbf{k}) \quad (5.32)$$

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z \quad (5.33)$$

点积中的九项有六项为零。

考虑一矢量与其自身的点积。由 (5.29), 有

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{A} = |\mathbf{A}|^2 \quad (5.34)$$

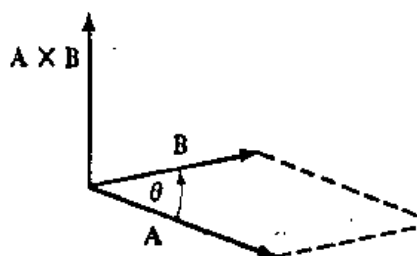
用(5.33), 于是有

$$|\mathbf{A}| = (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2)^{1/2} \quad (5.35)$$

对于三维矢量, 有另一种形式的积。矢量积或叉积 $\mathbf{A} \times \mathbf{B}$ 是一个矢量, 其大小为

$$|\mathbf{A} \times \mathbf{B}| = |\mathbf{A}| |\mathbf{B}| \sin \theta \quad (5.36)$$

其线段垂直于 \mathbf{A} 与 \mathbf{B} 所定义之平面, 其方向是使 \mathbf{A} , \mathbf{B} 和 $\mathbf{A} \times \mathbf{B}$ 成一右手系(如同 x , y 和 z 形成一右手系)。(见图 5.3。)由定义随之而有



$$\mathbf{B} \times \mathbf{A} = -\mathbf{A} \times \mathbf{B} \quad (5.37)$$

图 5.3 两个矢量的叉积。

亦可证明(Taylor and Mann, pp. 281—282):

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} + \mathbf{C}) = \mathbf{A} \times \mathbf{B} + \mathbf{A} \times \mathbf{C} \quad (5.38)$$

对于三个单位矢量, 有

$$\mathbf{i} \times \mathbf{i} = \mathbf{j} \times \mathbf{j} = \mathbf{k} \times \mathbf{k} = \sin(0) = 0 \quad (5.39)$$

$$\mathbf{i} \times \mathbf{j} = \mathbf{k}, \quad \mathbf{j} \times \mathbf{i} = -\mathbf{k}$$

$$\mathbf{j} \times \mathbf{k} = \mathbf{i}, \quad \mathbf{k} \times \mathbf{j} = -\mathbf{i} \quad (5.40)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{i} = \mathbf{j}, \quad \mathbf{i} \times \mathbf{k} = -\mathbf{j}$$

用这些等式及分配性质(5.38), 得

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = (A_x \mathbf{i} + A_y \mathbf{j} + A_z \mathbf{k}) \times (B_x \mathbf{i} + B_y \mathbf{j} + B_z \mathbf{k}) \quad (5.41)$$

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = (A_y B_z - A_z B_y) \mathbf{i} + (A_z B_x - A_x B_z) \mathbf{j} + (A_x B_y - A_y B_x) \mathbf{k}$$

作为一个助忆的方法, 可写为(见 8.3 节)

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \times \mathbf{B} = & \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix} = \mathbf{i} \begin{vmatrix} A_y & A_z \\ B_y & B_z \end{vmatrix} \\ & - \mathbf{j} \begin{vmatrix} A_x & A_z \\ B_x & B_z \end{vmatrix} + \mathbf{k} \begin{vmatrix} A_x & A_y \\ B_x & B_y \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (5.42)$$

定义矢量算符 del 为

$$\nabla \equiv \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad (5.43)$$

由(3.28)式, 线动量矢量的算符为

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla \quad (5.44)$$

定义函数 $g(x, y, z)$ 的梯度为 del 作用于函数的结果:

$$\text{grad } g(x, y, z) \equiv \nabla g(x, y, z) \equiv \mathbf{i} \frac{\partial g}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial g}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial g}{\partial z} \quad (5.45)$$

标量函数的梯度是一个矢量。物理上, 矢量 $\nabla g(x, y, z)$ 表示函数 g 的空间变化速率; ∇g 的 x 分量为 g 随 x 而变的速率, 等等。可以证明, 矢量 ∇g 指向 g 的变化的速率最大的那个方向。从(4.26)式, 有

$$\mathbf{F} = -\nabla V(x, y, z) = -\mathbf{i} \frac{\partial V}{\partial x} - \mathbf{j} \frac{\partial V}{\partial y} - \mathbf{k} \frac{\partial V}{\partial z} \quad (5.46)$$

例如, 一个点电荷的力场是径向指向的, 另一个电荷在此场中势能变化的速率在径向方向上最大。

矢量函数的散度是一个标量函数, 由取矢量算符 del 与矢量函数的点积而得:

$$\begin{aligned} \text{div } \mathbf{A} &\equiv \nabla \cdot \mathbf{A} = \left(\mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) \cdot (A_x \mathbf{i} + A_y \mathbf{j} + A_z \mathbf{k}) \\ \text{div } \mathbf{A} &\equiv \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \end{aligned} \quad (5.47)$$

对于一函数的梯度的散度, 有

$$\begin{aligned} \text{div}[\text{grad } g(x, y, z)] &= \left(\mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) \cdot \left(\mathbf{i} \frac{\partial g}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial g}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial g}{\partial z} \right) \\ \nabla \cdot \nabla g &= \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial z^2} = \nabla^2 g \end{aligned} \quad (5.48)$$

这给出了拉普拉斯算符[(3.55)式]。

最后, 假若矢量的分量每个都是某参数 t 的函数:

$$A_x = A_x(t), \quad A_y = A_y(t), \quad A_z = A_z(t) \quad (5.49)$$

定义矢量对 t 的导数为

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \mathbf{i} \frac{dA_x}{dt} + \mathbf{j} \frac{dA_y}{dt} + \mathbf{k} \frac{dA_z}{dt} \quad (5.50)$$

5.3 一粒子体系的角动量

在 3.3 节中我们求了线动量算符 \hat{p}_x 的本征函数和本征值。本节中我们考虑角动量的同样的问题。角动量在原子结构的量子力学中特别重要。我们先开始复习经典力学中的角动量。

考虑一质量为 m 的运动粒子。建立固定于空间的笛卡儿坐标系。令 \mathbf{r} 为粒子从原点到瞬时位置的矢量, 有

$$\mathbf{r} = ix + jy + kz \quad (5.51)$$

式中 x , y 和 z 是粒子在一给定瞬间的坐标。这些坐标是时间的函数, 并定义速度矢量 \mathbf{v} 为位置矢量的时间导数, 有 [方程式 (5.50)]:

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{i} \frac{dx}{dt} + \mathbf{j} \frac{dy}{dt} + \mathbf{k} \frac{dz}{dt} \quad (5.52)$$

$$v_x = \frac{dx}{dt}, \quad v_y = \frac{dy}{dt}, \quad v_z = \frac{dz}{dt} \quad (5.53)$$

定义线动量矢量 \mathbf{p} 为

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} \quad (5.54)$$

$$p_x = mv_x, \quad p_y = mv_y, \quad p_z = mv_z \quad (5.55)$$

粒子的角动量 \mathbf{L} 定义为

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (5.56)$$

$$\mathbf{L} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \quad (5.57)$$

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x \quad (5.58)$$

这些是单粒子的经典力学角动量的分量。

作用于一个粒子上的力矩 τ 定义为 \mathbf{r} 与作用于一粒子上的力的叉积:

$$\boldsymbol{\tau} = \mathbf{r} \times \mathbf{F} \quad (5.59)$$

容易证明 (Halliday and Resnick, 12-3 节):

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{d\mathbf{L}}{dt} \quad (5.60)$$

当无力矩作用于粒子时, 角动量的变化速率等于零; 亦即, 角动量是常数 (或是守恒的)。一行星绕太阳转, 引力是径向指向的; 由于两个平行的矢量的叉积为零, 行星没有受到力矩, 其角动量是守恒的。

现在看量子力学处理。在量子力学中有两种角动量: 轨道角动量, 来自一粒子通过空间的运动, 相似于经典力学量 \mathbf{L} ; 自旋角动量 (第十章), 是许多微观粒子的内在性质, 没有经典的类比。现在只考虑轨道角动量。把 (5.58) 中的量代之以相应的算符, 可得到一个粒子的轨道角动量的分量的算符 [(3.25) — (3.28) 式]。我们求得

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (5.61)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (5.62)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (5.63)$$

(因为 $\hat{y}\hat{p}_z = \hat{p}_z\hat{y}$, 等等, 所以在构成这些算符时, 我们不会陷入任何非对易性问题中。)用

$$\hat{L}^2 = |\hat{\mathbf{L}}|^2 = \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{L}} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (5.64)$$

可从 (5.61) — (5.63) 的算符构成角动量大小的平方的算符。

因为对易关系决定哪些可观测量能指出确定值, 我们来研究

角动量的这些关系。将 \hat{L}_y 作用于某函数 $f(x, y, z)$, 有

$$\hat{L}_y f = -i\hbar \left(z \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial z} \right) \quad (5.65)$$

用 \hat{L}_x 作用于这最后一式, 有

$$\hat{L}_x \hat{L}_y f = -\hbar^2 \left(y \frac{\partial f}{\partial x} + yz \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} - yx \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} + zx \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} \right) \quad (5.66)$$

同样地

$$\hat{L}_x f = -i\hbar \left(y \frac{\partial f}{\partial z} - z \frac{\partial f}{\partial y} \right) \quad (5.67)$$

$$\hat{L}_y \hat{L}_x f = -\hbar^2 \left(zy \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} - xy \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + x \frac{\partial f}{\partial y} + xz \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} \right) \quad (5.68)$$

从(5.66)减去(5.68), 有

$$\hat{L}_x \hat{L}_y f - \hat{L}_y \hat{L}_x f = -\hbar^2 \left(y \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial y} \right) \quad (5.69)$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z \quad (5.70)$$

其中用了这样一些关系, 如

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} \quad (5.71)$$

这对品质函数是正确的。可用同样步骤去求 $[\hat{L}_y, \hat{L}_z]$ 和 $[\hat{L}_z, \hat{L}_x]$, 但注意到(5.61)——(5.63)中的那种对称关系我们可以节省时间。循环置换 x, y 和 z 是指用 y 代替 x, z 代替 y , 以及 x 代替 z 。如果在 \hat{L}_x 中进行循环置换, 就得 \hat{L}_y ; 在 \hat{L}_y 中的循环置换给出 \hat{L}_z ; 以及 \hat{L}_z 用循环置换转变为 \hat{L}_x 。于是, 在(5.70)中进行两个连续循环置换, 有

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y \quad (5.72)$$

现在计算 \hat{L}^2 与其每个分量的对易子, 用 5.1 节的对易子恒等式。

$$\begin{aligned}
[\hat{L}^2, \hat{L}_x] &= [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_x] \\
&= [\hat{L}_x^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_x] \\
&= [\hat{L}_y^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_x] \\
&= [\hat{L}_y, \hat{L}_x] \hat{L}_y + \hat{L}_y [\hat{L}_y, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \hat{L}_z \\
&\quad + \hat{L}_z [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \\
&= -i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y - i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z + i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_z + i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y \\
[\hat{L}^2, \hat{L}_x] &= 0
\end{aligned} \tag{5.73}$$

因为 x, y, z 的循环置换使 $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ 不改变, 如果在(5.73)上进行两个这样的置换, 得

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_y] = 0, \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \tag{5.74}$$

量 L^2, L_x, L_y, L_z 中哪些可同时指定确定值? 因为 \hat{L}^2 可与其每个分量对易, 我们可确定 L^2 与任一个分量的确定值。然而, 没有两个 \hat{L} 分量是可对易的, 所以我们不能同时确定多于一个的分量。(这个说法有一例外, 稍后将讨论。) 习惯上取 L_z 做为与 L^2 同时确定的角动量分量。注意在确定 $L^2 = |\mathbf{L}|^2$ 中, 我们不是确定了向量 \mathbf{L} , 只是确定其大小。完全确定 \mathbf{L} 要求同时确定其三个分量, 这一般是做不到的。在经典力学中, 当角动量守恒时, 其三个分量的每一个有一定的值。在量子力学中, 当角动量守恒时, 只是其大小及分量之一是确定的。

现在我们可以尝试运用这些算符在笛卡儿坐标系中的形式去求 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的本征值和共同的本征函数。然而, 我们将发现所得的偏微分方程不能分离变量。为此, 我们变换成球极坐标 (图 5.4)。

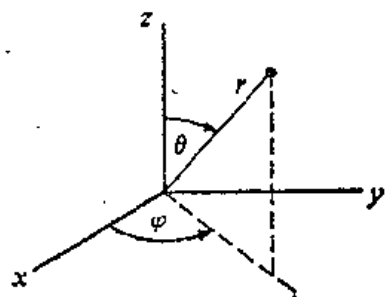


图 5.4 球极坐标。

坐标 r 是从原点到 (x, y, z) 的距离。角 θ 是矢量 \mathbf{r} 与正 z 轴的夹角。 \mathbf{r} 在 xy 平面上的投影与正 x 轴的夹角为 φ (数学书中常调

换 θ 与 φ)。三角学给出:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta \quad (5.75)$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (5.76)$$

$$\cos \theta = \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \quad (5.77)$$

$$\tan \varphi = y/x \quad (5.78)$$

为了将角动量算符变换为球极坐标的, 我们必须将 $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$ 和 $\frac{\partial}{\partial z}$ 变换为这种坐标[如果愿意的话, 这种变换可掠过去, 而从(5.93)式以后谈起]。

为完成这种变换, 运用链规则。假如有一个 r , θ 和 φ 的函数: $f(r, \theta, \varphi)$ 。若在 f 中用下列代换进行独立变量的改变

$$r = r(x, y, z), \quad \theta = \theta(x, y, z), \quad \varphi = \varphi(x, y, z) \quad (5.79)$$

则函数 f 变换为 x, y 和 z 的函数:

$$f[r(x, y, z), \theta(x, y, z), \varphi(x, y, z)] = g(x, y, z) \quad (5.80)$$

例如, 假若

$$f(r, \theta, \varphi) = 3r \cos \theta + 2 \tan^2 \varphi$$

用(5.76), (5.77)和(5.78), 有

$$g(x, y, z) = 3z + 2y^2 x^{-2}$$

链规则告诉我们 $g(x, y, z)$ 的偏导数如何与 $f(r, \theta, \varphi)$ 的偏导数相关 事实上

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x,y,z} = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\varphi} \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{x,y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\varphi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{x,y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \varphi}\right)_{r,\theta} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)_{x,y,z} \quad (5.81)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{x,y,z} = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\varphi} \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\varphi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)_{x,y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \varphi}\right)_{r,\theta} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)_{x,y,z} \quad (5.82)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)_{x,y,z} = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\varphi} \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{x,y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\varphi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)_{x,y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \varphi}\right)_{r,\theta} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)_{x,y,z} \quad (5.83)$$

为了将这些等式转变为算符等式, 删去 f 和 g 。然而, 例如, 对于相当于(5.81)的算符等式的右端第一项, 不要这样去写

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{x,y,z}$$

因为这样将隐示 $\frac{\partial}{\partial r}$ 作用于

$$\left[\left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)_{y,z} f \right]$$

而按(5.81), 它却只作用于 f 。所以, 对于相当于(5.81)的算符等式写做

$$\frac{\partial}{\partial x} = \left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)_{y,z} \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{y,z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{y,z} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5.84)$$

对 $\partial/\partial y$ 和 $\partial/\partial z$ 有类似的等式。现在的任务是计算象 $(\partial r/\partial x)_{y,z}$ 这样的偏导数。取(5.76)对 x 的偏导数, 固定 y 和 z , 有

$$\begin{aligned} 2r \left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)_{y,z} &= 2x = 2r \sin \theta \cos \varphi \\ \left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)_{y,z} &= \sin \theta \cos \varphi \end{aligned} \quad (5.85)$$

将(5.76)分别对 y 和 z 微分, 得

$$\left(\frac{\partial r}{\partial y} \right)_{x,z} = \sin \theta \sin \varphi, \quad \left(\frac{\partial r}{\partial z} \right)_{x,y} = \cos \theta \quad (5.86)$$

由(5.77), 求得

$$-\sin \theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{y,z} = -\frac{xz}{r^3} \quad (5.87)$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{y,z} = \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \quad (5.88)$$

以及

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_{x,z} = \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r}, \quad \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)_{x,y} = -\frac{\sin \theta}{r} \quad (5.89)$$

由(5.78)有

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{y,z} = -\frac{\sin \varphi}{r \sin \theta}, \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)_{x,z} = \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta}, \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_{x,y} = 0 \quad (5.90)$$

将(5.85), (5.88)和(5.90)代入(5.84), 得

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5.91)$$

类似地

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5.92)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (5.93)$$

最后, 我们容易在球极坐标中表示角动量的分量。将(5.75), (5.92)和(5.93)代入(5.61)中, 有

$$\begin{aligned}\hat{L}_x = & -i\hbar \left[r \sin\theta \sin\varphi \left(\cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r} \frac{\partial}{\partial\theta} \right) \right. \\ & \left. - r \cos\theta \left(\sin\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta \sin\varphi}{r} \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \right] \\ \hat{L}_z = & i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)\end{aligned}\quad (5.94)$$

以及

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \quad (5.95)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} \quad (5.96)$$

将各 \hat{L}_x , \hat{L}_y 和 \hat{L}_z 平方, 再将它们的平方相加, 可构成 \hat{L}^2 [(5.64)式], 结果是(习题 5.10):

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right) \quad (5.97)$$

虽然角动量算符依赖于所有三个笛卡儿坐标 x , y 和 z , 但它只含两个球极坐标 θ 和 φ 。

现在求 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 共同的本征函数, 以 Y 表示。由于这些算符只包含 θ 和 φ , Y 将是这两个坐标的函数: $Y = Y(\theta, \varphi)$ 。(当然, 因为这个算符是线性的, 可将 Y 乘以 r 的任意函数, 仍为 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的本征函数。)我们必须求解

$$\hat{L}_z Y(\theta, \varphi) = b Y(\theta, \varphi) \quad (5.98)$$

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = c Y(\theta, \varphi) \quad (5.99)$$

式中 b 和 c 分别是 \hat{L}_z 和 \hat{L}^2 的本征值。

利用 \hat{L}_z 算符, 有

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} Y(\theta, \varphi) = b Y(\theta, \varphi) \quad (5.100)$$

由于(5.100)中的算符不包含 θ , 我们尝试分离变量, 写做

$$Y(\theta, \varphi) = S(\theta)T(\varphi) \quad (5.101)$$

方程式(5.100)变为

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} [S(\theta)T(\varphi)] = bS(\theta)T(\varphi)$$

$$-i\hbar S(\theta) \frac{dT(\varphi)}{d\varphi} = bS(\theta)T(\varphi)$$

$$\frac{dT(\varphi)}{T(\varphi)} = \frac{ib}{\hbar} d\varphi$$

$$T(\varphi) = A e^{ib\varphi/\hbar} \quad (5.102)$$

式中 A 是一任意常数。 T 适合为一本征函数吗? 回答为否, 因为一般地说它不是一个单值函数。若加 2π 于 φ , 则仍在空间原来的点, 所以要求这样做时 T 不改变。为了 T 为单值, 我们有这样的限制

$$T(\varphi + 2\pi) = T(\varphi) \quad (5.103)$$

$$A e^{ib\varphi/\hbar} e^{ib2\pi/\hbar} = A e^{ib\varphi/\hbar}$$

$$e^{ib2\pi/\hbar} = 1 \quad (5.104)$$

为满足 $e^{i\alpha} = \cos\alpha + i\sin\alpha = 1$, 必须有 $\alpha = 2\pi m$, 其中

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \dots$$

所以(5.104)给出

$$2\pi b/\hbar = 2\pi m$$

$$b = m\hbar, \quad m = \dots -2, -1, 0, 1, 2, \dots \quad (5.105)$$

以及(5.102)变为

$$T(\varphi) = A e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.106)$$

角动量的 z 分量的本征值是量子化的。

将 T 归一化以确定 A 。先考虑某一 r, θ 和 φ 的函数 F 的归一化。独立变量的范围是(见图 5.4):

$$0 \leq r \leq \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

球极坐标中, 相当于笛卡儿坐标中无限小体积元 $dx dy dz$ 的是
(Taylor and Mann, p. 417);

$$r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \quad (5.107)$$

于是有

$$\int_0^\infty \left[\int_0^\pi \left[\int_0^{2\pi} |F^2(r, \theta, \varphi)| d\varphi \right] \sin \theta d\theta \right] r^2 dr = 1 \quad (5.108)$$

若遇到 F 有这样的形式

$$F(r, \theta, \varphi) = R(r)S(\theta)T(\varphi) \quad (5.109)$$

则(5.108)变为

$$\int_0^\infty |R^2(r)| r^2 dr \int_0^\pi |S^2(\theta)| \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} |T^2(\varphi)| d\varphi = 1 \quad (5.110)$$

分别将 F 的每个因子归一化是方便的:

$$\int_0^\infty |R^2| r^2 dr = 1, \int_0^\pi |S^2| \sin \theta d\theta = 1, \int_0^{2\pi} |T^2| d\varphi = 1 \quad (5.111)$$

(对三维箱中粒子的波函数, 我们同样地做过。)所以

$$\int_0^{2\pi} (Ae^{im\varphi})^* Ae^{im\varphi} d\varphi = 1 = |A|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \quad (5.112)$$

$$|A| = (2\pi)^{-1/2} \quad (5.113)$$

$$T(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.114)$$

现在解(5.99)求 \hat{L}^2 的本征值。用(5.97), (5.101)和(5.114),

有

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \left(S(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \right) \\ = c S(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \\ \frac{d^2 S}{d\theta^2} + \cot \theta \frac{dS}{d\theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} S = -\frac{c}{\hbar^2} S \end{aligned} \quad (5.115)$$

为了解 (5.115), 我们进行一些较不感兴趣的处理。初读时可掠过去。
首先, 为了方便, 使独立变量作如下代换

$$w = \cos \theta \quad (5.116)$$

这使 S 转换为 w 的新的函数:

$$S(\theta) = G(w) \quad (5.117)$$

链规则给出

$$\frac{dS}{d\theta} = \frac{dG}{dw} \frac{dw}{d\theta} = -\sin \theta \frac{dG}{dw} = -(1-w^2)^{1/2} \frac{dG}{dw} \quad (5.118)$$

为计算 $d^2S/d\theta^2$, 运用某些算符代数:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\theta} &= -(1-w^2)^{1/2} \frac{d}{dw} \\ \frac{d^2}{d\theta^2} &= (1-w^2)^{1/2} \frac{d}{dw} (1-w^2)^{1/2} \frac{d}{dw} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{d\theta^2} &= (1-w^2) \frac{d^2}{dw^2} + (1-w^2)^{1/2} \left(\frac{1}{2} \right) (1-w^2)^{-1/2} (-2w) \frac{d}{dw} \\ \frac{d^2S}{d\theta^2} &= (1-w^2) \frac{d^2G}{dw^2} - w \frac{dG}{dw} \end{aligned} \quad (5.119)$$

用 (5.119), (5.118) 和

$$\cot \theta = \frac{\cos \theta}{\sin \theta} = \frac{w}{(1-w^2)^{1/2}}$$

得出 (5.115) 成为

$$(1-w^2) \frac{d^2G}{dw^2} - 2w \frac{dG}{dw} - \left[\frac{c}{\hbar^2} - \frac{m^2}{(1-w^2)} \right] G(w) = 0 \quad (5.120)$$

w 的范围是 $-1 \leq w \leq 1$ 。

为得到一个两项递推关系式, 当试用一幂级数解时, 把应变变量作如下改变:

$$G(w) = (1-w^2)^{|m|/2} H(w) \quad (5.121)$$

将 (5.121) 微分, 计算 G' 和 G'' , 以及任用 $(1-w^2)^{|m|/2}$ 除后, (5.120) 变为

$$(1-w^2) H'' - 2(|m|+1)wH' + [c\hbar^{-2} - |m|(|m|+1)]H = 0 \quad (5.122)$$

现在对 H 试用一幂级数:

$$H(w) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j w^j \quad (5.123)$$

微分 [比较 (4.38) — (4.40) 式], 有

$$H'(w) = \sum_{j=0}^{\infty} j a_j w^{j-1}$$

$$H''(w) = \sum_{j=0}^{\infty} j(j-1) a_j w^{j-2} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+2)(j+1) a_{j+2} w^j$$

将这些级数代入(5.122), 得到(在合并求和后):

$$\sum_{j=0}^{\infty} \left[(j+2)(j+1) a_{j+2} + \left(-j^2 - j - 2|m|j + \frac{c}{\hbar^2} - |m|^2 - |m| \right) a_j \right] w^j = 0$$

令 w^j 的系数为零, 有递推关系式:

$$a_{j+2} = \frac{[(j+|m|)(j+|m|+1) - c/\hbar^2] a_j}{(j+1)(j+2)} \quad (5.124)$$

正如在谐振子中的情况, (5.122) 的通解是一个偶次幂级数 (其系数由 a_0 决定) 和一个奇次幂级数 (其系数由 a_1 决定) 的任意线性组合。可以证明¹, 用递推关系式(5.124)定义的无穷级数给不出品优本征函数。于是, 如同谐振子的情况, 必须使级数之一中断, 其最后一项为 $a_k w^k$ 。令 a_0 或 a_1 为零 (这决定于 k 是奇或偶) 以去掉另一级数。令(5.124)中的 a_k 为零, 有

$$c = \hbar^2 (k + |m|)(k + |m| + 1), \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (5.125)$$

由于 $|m|$ 取值 $0, 1, 2, \dots$, 量 $k + |m|$ 取值 $0, 1, 2, \dots$ 。于是定义量子数 l 为

$$l \equiv k + |m| \quad (5.126)$$

对于角动量大小的平方, 可允许的本征值为

$$c = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (5.127)$$

由(5.126)得到 $|m| \leq l$ 。于是, m 的可能值为

1 许多教科书上指出无穷级数在 $w = \pm 1$ 发散。然而, 这并不足以导致舍弃无穷级数, 因为即使在两点无穷大, 本征函数也是平方可积的。一个仔细的讨论见 M. Whippén, *Am. J. Phys.*, 34, 656(1966)。

$$m = -l, -l+1, -l+2, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-2, l-1, l \quad (5.128)$$

取(5.127)的正平方根,得角动量的大小为:

$$[l(l+1)]^{1/2}\hbar \quad (5.129)$$

由于 $l \geq |m|$, (5.129)式指出总角动量的大小是大于其 z 分量 $m\hbar$ 的大小(除了 $l=0$ 外)。若有可能总角动量等于其 z 分量,这意味着 x 和 y 分量为零,而我们就确定了 L 的所有三个分量了。然而,由于角动量分量彼此是不可对易的,所以不能这样做。一个例外是 l 为零的情况。在此情况下, $|L|^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ 的本征值是零,所有三个分量 L_x , L_y 和 L_z 的本征值为零也必须是真的。由(5.16)式,角动量分量的不确定度满足

$$\Delta L_x \Delta L_y \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* [\hat{L}_x, \hat{L}_y] \Psi dq \right| = \frac{\hbar}{2} \left| \int \Psi^* \hat{L}_z \Psi dq \right| \quad (5.130)$$

用循环置换可得两个相似的式子。当 \hat{L}_x , \hat{L}_y 和 \hat{L}_z 的本征值为零, $\hat{L}_x \Psi = 0$, $\hat{L}_y \Psi = 0$, $\hat{L}_z \Psi = 0$, (5.130)右端,以及两个相似的式子的右端为零,而允许 $\Delta L_x = \Delta L_y = \Delta L_z = 0$ 。但是,如5.1节中所说,两个算符要有共同的本征函数则必须是可对易的怎么说法呢?回答是此定理说的是本征函数的这种可能性,一算符有一本征函数完备集也是另一算符的。所以,即使 \hat{L}_x 与 \hat{L}_z 不可对易,有可能有 \hat{L}_z 的某些本征函数(那些有 $l=0=m$)是 \hat{L}_x 的本征函数。然而,不可能 \hat{L}_z 的所有本征函数也是 \hat{L}_x 的本征函数。

让我们求某些角动量的本征函数。从(5.116), (5.117), (5.121), (5.123), (5.125)和(5.126)式,本征函数中的 θ 因子是:

$$S_{l,m}(\theta) = \sin^{|m|}(\theta) \sum_{\substack{j=1,3,\dots \\ \alpha_j=0,2,\dots}}^{l-|m|} a_j \cos^j \theta \quad (5.131)$$

其中求和包括偶数或奇数的 j 值是取决于 $l-|m|$ 为偶或奇。

对 $l=0$, 有 $m=0$, θ 因子为

$$S_{0,0}(\theta) = a_0 \quad (5.132)$$

归一化[(5.111)式], 有

$$\int_0^\pi |a_0|^2 \sin\theta d\theta = 1 = 2|a_0|^2$$

$$|a_0| = 2^{-1/2} \quad (5.133)$$

本征函数为[(5.101)和(5.114)式]:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = S_{l,m}(\theta)T(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} S_{l,m}(\theta) e^{im\varphi} \quad (5.134)$$

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (5.135)$$

[显而易见, (5.135)是 $\hat{L}^2, \hat{L}_x, \hat{L}_y$ 和 \hat{L}_z 的一个本征函数, (5.94) — (5.97)式。]对 $l=0$, 本征函数不依赖于角度, 我们说对 $l=0$ 的本征函数是球对称的。

对 $l=1$, m 的可能值是 $-1, 0, 1$ 。对 $|m|=1$:

$$S_{1,\pm 1}(\theta) = a_0 \sin\theta \quad (5.136)$$

注意, (5.136)中的 a_0 不一定与(5.132)中的 a_0 一样。归一化给出

$$1 = |a_0|^2 \int_0^\pi \sin^2\theta \sin\theta d\theta = |a_0|^2 \int_{-1}^1 (1-w^2)dw$$

$$|a_0| = \sqrt{3/2} \quad (5.137)$$

其中用了代换 $w = \cos\theta$ 。对 $m=0$, 有

$$S_{1,0}(\theta) = (3/2)^{1/2} \cos\theta \quad (5.138)$$

要把函数进一步求下去, 需要用递推关系式(5.124), 它在利用(5.127)后变为

$$a_{j+2} = \frac{[(j+|m|)(j+|m|+1) - l(l+1)]}{(j+1)(j+2)} a_j \quad (5.139)$$

函数 $S_{l,m}(\theta)$ 在数学中是著名的, 是乘了归一化常数的连带勒让德函数 (associated Legendre functions)。连带勒让德函数 $P_l^m(w)$ 定义为

$$P_l^{[m]}(w) = \frac{1}{2^l l!} (1-w^2)^{[m]/2} \frac{d^{l+[m]}}{dw^{l+[m]}} (w^2-1)^l, \quad l=0, 1, 2, \dots \quad (5.140)$$

这些函数与勒让德多项式 (Legendre polynomials) $P_l(w)$ 有关, 后者定义为

$$P_l(w) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dw^l} (w^2-1)^l, \quad l=0, 1, 2, \dots \quad (5.141)$$

由定义, 有

$$P_l^{[m]}(w) = (1-w^2)^{[m]/2} \frac{d^{[m]}}{dw^{[m]}} P_l(w), \quad P_l^0(w) = P_l(w) \quad (5.142)$$

可以证明 (Pauling and Wilson, p. 129):

$$S_{l,m}(\theta) = \left[\frac{(2l+1)}{2} \frac{(l-[m])!}{(l+[m])!} \right]^{1/2} P_l^{[m]}(\cos \theta) \quad (5.143)$$

(5.143) 和 (5.140) 式给出在角动量本征函数中归一化了的 θ 因子的明显表示式。勒让德多项式的头几个是

$$\begin{aligned} P_0(w) &= 1 & P_2(w) &= \frac{1}{2}(3w^2-1) \\ P_1(w) &= w & P_3(w) &= \frac{1}{2}(5w^3-3w) \end{aligned} \quad (5.144)$$

几个连带勒让德函数是

$$\begin{aligned} P_0^0(w) &= 1 & P_2^0(w) &= \frac{1}{2}(3w^2-1) \\ P_1^0(w) &= w & P_2^1(w) &= 3w(1-w^2)^{1/2} \\ P_1^1(w) &= (1-w^2)^{1/2} & P_3^1(w) &= 3-3w^2 \end{aligned} \quad (5.145)$$

用 (5.143) 构成表 5.1, 它给出了角动量本征函数的 θ 因子。

表 5.1 $S_{l,m}(\theta)$

$l=0:$	$S_{0,0} = \frac{1}{2}\sqrt{2}$
$l=1:$	$S_{1,0} = \frac{1}{2}\sqrt{6}\cos\theta$
	$S_{1,\pm 1} = \frac{1}{2}\sqrt{3}\sin\theta$
$l=2:$	$S_{2,0} = \frac{1}{4}\sqrt{10}(3\cos^2\theta - 1)$
	$S_{2,\pm 1} = \frac{1}{2}\sqrt{15}\sin\theta\cos\theta$
	$S_{2,\pm 2} = \frac{1}{4}\sqrt{15}\sin^2\theta$
$l=3:$	$S_{3,0} = \frac{3}{4}\sqrt{14}\left(\frac{5}{3}\cos^3\theta - \cos\theta\right)$
	$S_{3,\pm 1} = \frac{1}{8}\sqrt{42}\sin\theta(5\cos^2\theta - 1)$
	$S_{3,\pm 2} = \frac{1}{4}\sqrt{105}\sin^2\theta\cos\theta$
	$S_{3,\pm 3} = \frac{1}{8}\sqrt{70}\sin^3\theta$

\hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的本征函数叫做球谐函数 (或面谐函数), 并用下式给出:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (5.146)$$

球谐函数的归一化常数的相是任意的 (见 1.6 节); 许多物理书上惯用的相与 (5.146) 不同。这样, Y_l^m 在各书上不同, 差一负号。

概括一下我们的结果, 一粒子轨道角动量的本征函数和本征值是:

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \varphi), \quad l=0, 1, 2, \dots \quad (5.147)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \varphi), \quad m=-l, -l+1, \dots, l-1, l \quad (5.148)$$

其中本征函数在 (5.146) 给出。(对于 L_z 的量子数, 常使用 m_l 代替 m 。)

由于不能确定 L_x 和 L_y , 矢量 L 可处于以 z 轴为轴的圆锥体的面上任何地方, 圆锥体的高是 $m\hbar$, 斜高是 $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ (图 5.5)。

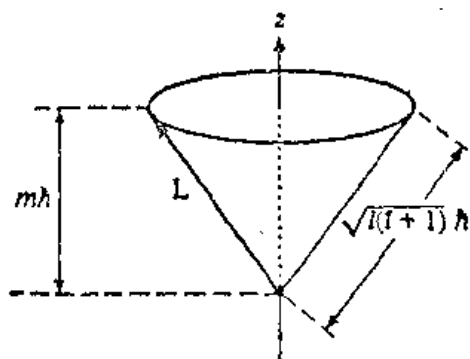


图 5.5 L 的取向。

对 $l=1$ 的情况, L 相对于 z 轴的可能取向表示于图 5.6。对 \hat{L}^2 的每一本征值, 有 $2l+1$ 个不同的本征函数 Y_l^m , 对应于 m 的 $2l+1$ 个值。我们说 \hat{L}^2 的本征值是 $(2l+1)$ 度简并。(名称简并适用于任何算符的本征值, 不仅对哈密顿算符如此。)

当然, 取 z 轴并无什么特别; 空间的所有方向是等价的。假若我们曾选定 \hat{L}^2 和 \hat{L}_x (而不是 \hat{L}_z), 我们对 L_x 会得到曾对 L_z 得到的相同的本征值。然而, 解 \hat{L}_x 的本征值方程是较容易的, 因为 \hat{L}_x 在球极坐标中有一简单的形式(它包括绕 z 轴的转动角 φ)。

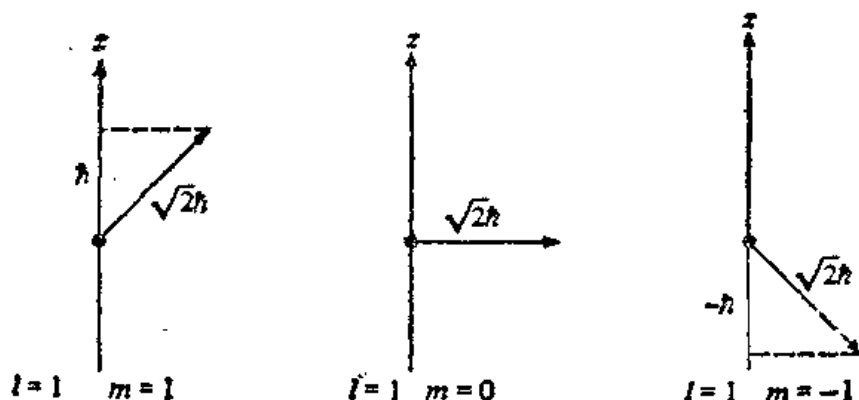


图 5.6 $l=1$ 的 L 的取向。

5.4 角动量的阶梯算符法

我们把 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 这些角动量算符表为微分算符, 并求解所得的微分方程, 得到了 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的本征值。现在我们说明, 只利用算符的对易关系就可能解出这些本征值。本节的做法适用于任何满足角动量对易关系的算符。特别是, 它适用于自旋角动量 (第十章), 如同适用于轨道角动量那样。下面的算符处理是抽象的, 初读时要完全领会可能是困难的。然而, 不用算符的显形式来求其本征值的步骤是坚持不懈的学生值得做的一件美事。

我们过去用字母 L 表示轨道角动量。这里将用字母 M 来表示我们处理的任一种角动量。有三个线性算符 \hat{M}_x , \hat{M}_y 和 \hat{M}_z , 我们对它们的全部了解是它们服从如下对易关系:

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = i\hbar \hat{M}_z, \quad [\hat{M}_y, \hat{M}_z] = i\hbar \hat{M}_x, \quad [\hat{M}_z, \hat{M}_x] = i\hbar \hat{M}_y, \quad (5.149)$$

我们定义算符 \hat{M}^2 为:

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 \quad (5.150)$$

我们的问题是求 \hat{M}^2 和 \hat{M}_z 的本征值。

从利用 (5.149) 和 (5.150) 求算 \hat{M}^2 及其分量的对易子开始。这工作与推导 (5.73) — (5.74) 式所做的工作相同, 而有

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0 \quad (5.151)$$

于是可以有 \hat{M}^2 和 \hat{M}_z 的共同的本征函数。

其次我们定义两个新的算符——递升算符 \hat{M}_+ 和 递降算符 \hat{M}_- :

$$\hat{M}_+ \equiv \hat{M}_x + i\hat{M}_y, \quad (5.152)$$

$$\hat{M}_- \equiv \hat{M}_x - i\hat{M}_y, \quad (5.153)$$

这些是阶梯算符的例子。命名的理由稍后就会清楚。让我们研究它们的性质。有

$$\begin{aligned}
\hat{M}_+ \hat{M}_- &= (\hat{M}_x + i \hat{M}_y)(\hat{M}_x - i \hat{M}_y) \\
&= \hat{M}_x(\hat{M}_x - i \hat{M}_y) + i \hat{M}_y(\hat{M}_x - i \hat{M}_y) \\
&= \hat{M}_x^2 - i \hat{M}_x \hat{M}_y + i \hat{M}_y \hat{M}_x + \hat{M}_y^2 = \hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 + i[\hat{M}_y, \hat{M}_x] \\
\hat{M}_+ \hat{M}_- &= \hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 - \hbar \hat{M}_z
\end{aligned} \tag{5.154}$$

同样求得

$$\hat{M}_- \hat{M}_+ = \hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 - \hbar \hat{M}_z \tag{5.155}$$

关于阶梯算符与 \hat{M}_z 的对易子, 有

$$\begin{aligned}
[\hat{M}_+, \hat{M}_z] &= [\hat{M}_x + i \hat{M}_y, \hat{M}_z] = [\hat{M}_x, \hat{M}_z] + i[\hat{M}_y, \hat{M}_z] \\
&= -i\hbar \hat{M}_y - \hbar \hat{M}_x
\end{aligned}$$

$$[\hat{M}_+, \hat{M}_z] = -\hbar \hat{M}_+ \tag{5.156}$$

$$\hat{M}_+ \hat{M}_z = \hat{M}_z \hat{M}_+ - \hbar \hat{M}_+ \tag{5.157}$$

同样求得

$$\hat{M}_- \hat{M}_z = \hat{M}_z \hat{M}_- + \hbar \hat{M}_- \tag{5.158}$$

用 Y 表示 \hat{M}^2 与 \hat{M}_z 的共同本征函数, 有

$$\hat{M}^2 Y = cY \tag{5.159}$$

$$\hat{M}_z Y = bY \tag{5.160}$$

式中 c 和 b 是本征值。用递升算符作用于(5.160)式, 得

$$\hat{M}_+ \hat{M}_z Y = \hat{M}_+ bY \tag{5.161}$$

利用(5.157)式以及 \hat{M}_+ 是线性算符的性质, 有

$$\begin{aligned}
(\hat{M}_z \hat{M}_+ - \hbar \hat{M}_+) Y &= b \hat{M}_+ Y \\
\hat{M}_z (\hat{M}_+ Y) &= (b + \hbar) (\hat{M}_+ Y)
\end{aligned} \tag{5.162}$$

最后这个方程式指出函数 $\hat{M}_+ Y$ 是 \hat{M}_z 的一个具有本征值 $b + \hbar$ 的本征函数。换句话说, 用递升算符作用于本征函数 Y , 使 Y 转变为 \hat{M}_z 的另一本征函数, 其本征值比 Y 的本征值高 \hbar 。如果现在用递升算符作用于(5.162)并再次利用(5.157), 同样求得

$$\hat{M}_z (\hat{M}_+^2 Y) = (b + 2\hbar) (\hat{M}_+^2 Y)$$

重复运用递升算符, 给出

$$\hat{M}_z(\hat{M}_\pm^k Y) = (b \pm k\hbar)(\hat{M}_\pm^k Y), \quad k=0, 1, 2, \dots \quad (5.163)$$

如果用递降算符作用于(5.160)并运用(5.158), 同样求得

$$\hat{M}_z(\hat{M}_- Y) = (b - \hbar)(\hat{M}_- Y) \quad (5.164)$$

$$\hat{M}_z(\hat{M}_-^k Y) = (b - k\hbar)(\hat{M}_-^k Y) \quad (5.165)$$

于是, 用递升算符和递降算符作用于具有本征值 b 的本征函数, 给出一个本征值的阶梯, 每步之差是 \hbar :

$$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{---} b + 2\hbar \\ \text{---} b + \hbar \\ \text{---} b \\ \text{---} b - \hbar \\ \text{---} b - 2\hbar \\ \vdots \end{array}$$

函数 $\hat{M}_\pm^k Y$ 是具有本征值 $b \pm k\hbar$ 的 \hat{M}_z 的本征函数。我们现在证明这些函数也是 \hat{M}^2 的本征函数, 都具有同一个本征值 c 。

$$\hat{M}_z \hat{M}_\pm^k Y = (b \pm k\hbar) \hat{M}_\pm^k Y \quad (5.166)$$

$$\hat{M}^2 \hat{M}_\pm^k Y = c \hat{M}_\pm^k Y, \quad k=0, 1, 2, \dots \quad (5.167)$$

为证明(5.167), 我们首先指出 \hat{M}^2 与 \hat{M}_+ 和 \hat{M}_- 可对易:

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_\pm] = [\hat{M}^2, \hat{M}_x \pm i\hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_x] \pm i[\hat{M}^2, \hat{M}_y] = 0 \pm 0 = 0$$

也有

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_\pm^2] = [\hat{M}^2, \hat{M}_\pm] \hat{M}_\pm + \hat{M}_\pm [\hat{M}^2, \hat{M}_\pm] = 0 + 0 = 0 \quad (5.168)$$

随之引出

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_\pm^k] = 0 \quad \text{或} \quad \hat{M}^2 \hat{M}_\pm^k = \hat{M}_\pm^k \hat{M}^2, \quad k=0, 1, 2, \dots \quad (5.169)$$

如果用 \hat{M}_\pm^k 作用于(5.159), 并用(5.169), 得

$$\hat{M}_\pm^k \hat{M}^2 Y = \hat{M}_\pm^k c Y$$

$$\hat{M}^2(\hat{M}_\pm^k Y) = c(\hat{M}_\pm^k Y) \quad (5.170)$$

这就是我们所要证明的。

下面我们证明用阶梯算符生成的 \hat{M}_z 的一套本征值必须是有限制的。对具有本征值 b 的特定本征函数 Y , 有

$$\hat{M}_z Y = bY \quad (5.171)$$

以及对由阶梯算符所生成的一组本征函数和本征值, 有

$$\hat{M}_z Y_k = b_k Y_k \quad (5.172)$$

式中²

$$Y_k = \hat{M}_\pm^k Y \quad (5.173)$$

$$b_k = b \pm k\hbar \quad (5.174)$$

用 \hat{M}_z 作用于(5.172), 有

$$\begin{aligned} \hat{M}_z^2 Y_k &= b_k \hat{M}_z Y_k \\ \hat{M}_z^2 Y_k &= b_k^2 Y_k \end{aligned} \quad (5.175)$$

现在从(5.167)减去(5.175), 并用(5.173)和(5.150):

$$\begin{aligned} \hat{M}_z^2 Y_k - \hat{M}_z^2 Y_k &= cY_k - b_k^2 Y_k \\ (\hat{M}_z^2 + \hat{M}_y^2) Y_k &= (c - b_k^2) Y_k \end{aligned} \quad (5.176)$$

算符 $\hat{M}_z^2 + \hat{M}_y^2$ 对应于一个非负的物理量, 因而有非负的本征值。所以(5.176)意味着

$$(c - b_k^2) \geq 0$$

$$\sqrt{c} \geq |b_k|$$

$$\sqrt{c} \geq b_k \geq -\sqrt{c}, \quad k=0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.177)$$

由于 k 变时 c 保持不变, (5.177)表明这组本征值是有上下限的。令 b_{\max} 和 b_{\min} 分别表示 b_k 的极大值和极小值, Y_{\max} 和 Y_{\min} 是对应的本征函数:

$$\hat{M}_z Y_{\max} = b_{\max} Y_{\max} \quad (5.178)$$

$$\hat{M}_z Y_{\min} = b_{\min} Y_{\min} \quad (5.179)$$

2 M_+ (或 M_-) 的运用破坏了 Y 的归一化, 所以 Y_k 不是归一化的。关于归一化常数, 见习题 10.13。

现在用递升算符作用于(5.178), 以及用(5.157):

$$\begin{aligned}\hat{M}_+ \hat{M}_z Y_{\max} &= b_{\max} \hat{M}_+ Y_{\max} \\ \hat{M}_z (\hat{M}_+ Y_{\max}) &= (b_{\max} + \hbar) (\hat{M}_+ Y_{\max})\end{aligned}\quad (5.180)$$

最后这个方程式似乎与所說的 b_{\max} 是 \hat{M}_z 的极大本征值相矛盾, 因为它表示 $\hat{M}_+ Y_{\max}$ 是 \hat{M}_z 的一个具有本征值 $b_{\max} + \hbar$ 的本征函数。排除此矛盾的唯一方法是使 $\hat{M}_+ Y_{\max}$ 为零。(在物理上, 我们总是弃去将零作为一个本征函数。)于是

$$\hat{M}_+ Y_{\max} = 0 \quad (5.181)$$

用递降算符作用于(5.181), 并用(5.155)和(5.178), 有

$$\begin{aligned}\hat{M}_- \hat{M}_+ Y_{\max} &= 0 \\ (\hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 - \hbar \hat{M}_z) Y_{\max} &= 0 \\ (c - b_{\max}^2 - \hbar b_{\max}) Y_{\max} &= 0 \\ c - b_{\max}^2 - \hbar b_{\max} &= 0 \\ c &= b_{\max}^2 + \hbar b_{\max}\end{aligned}\quad (5.182)$$

同样的论点证明

$$\hat{M}_- Y_{\min} = 0 \quad (5.183)$$

对此式运用递升算符, 并用(5.154), 求得

$$c = b_{\min}^2 - \hbar b_{\min} \quad (5.184)$$

从(5.182)减去上式, 得

$$b_{\max}^2 + \hbar b_{\max} + (\hbar b_{\min} - b_{\min}^2) = 0 \quad (5.185)$$

这是未知量 b_{\max} 的一个二次方程式, 用通常的公式(在量子力学中仍然用它), 求得

$$b_{\max} = -b_{\min}, \quad b_{\max} = b_{\min} - \hbar \quad (5.186)$$

舍去第二个根, 因为它表示 b_{\max} 小于 b_{\min} 。所以

$$b_{\min} = -b_{\max} \quad (5.187)$$

而且, 从(5.174)知, b_{\max} 与 b_{\min} 差 \hbar 的整数倍:

$$b_{\max} - b_{\min} = n\hbar, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.188)$$

将(5.187)代入(5.188),得

$$b_{\max} = \frac{1}{2}n\hbar \quad (5.189)$$

$$b_{\max} = j\hbar, \quad j=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (5.190)$$

$$b_{\min} = -j\hbar$$

$$b = -j\hbar, (-j+1)\hbar, (-j+2)\hbar, \dots, (j-2)\hbar, (j-1)\hbar, j\hbar \quad (5.191)$$

以及从(5.182)求得

$$c = j(j+1)\hbar^2, \quad j=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (5.192)$$

我们仅用了对易关系找到了 \hat{M}^2 与 \hat{M}_z 的本征值。而且, (5.191) — (5.192) 与 (5.147) 及 (5.148) 式的比较指出, 除了整数的角动量量子数 ($l=0, 1, 2, \dots$) 之外, 也可能有半整数的 ($j=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$)。这或许使人想到除轨道角动量外可能有另一种角动量。在第十章中我们将看到自旋角动量能有象整数量子数那样的半整数量子数。轨道角动量微分算符的特殊形式排除了半整数值。

阶梯算符法可用于解别的本征值问题; 见习题 5.17。

习 题

- 5.1 对于一个可观测量的标准差, 推导(5.15)式。
- 5.2 对于一维谐振子的基态, 计算标准差 Δx 和 Δp_x , 并核对共服从测不准原理。为节省时间, 利用习题 4.1 的结果。
- 5.3 证明当 Ψ 是 \hat{A} 的本征函数时标准差 ΔA 为零。
- 5.4 验证(5.2) — (5.8) 的对易子恒等式。
- 5.5 令 \mathbf{A} 有分量 (3, -2, 6); \mathbf{B} 有分量 (-1, 4, 4)。求 $|\mathbf{A}|$, $|\mathbf{B}|$, $\mathbf{A}+\mathbf{B}$, $\mathbf{A}-\mathbf{B}$, $\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}$, $\mathbf{A}\times\mathbf{B}$ 。求 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 之间的夹角。

5.6 用矢量点积求立方体的两个对角线所夹的钝角。这个角的化学意义是什么？

5.7 证明

$$\nabla^2[f(x, y, z)g(x, y, z)] = g\nabla^2f + 2\nabla f \cdot \nabla g + f\nabla^2g$$

5.8 令 $f = 2x^2 - 5xyz + z^2 - 1$ 。求 $\text{grad}f$ 。求 ∇^2f 。

5.9 求 $\nabla \cdot \mathbf{r}$, \mathbf{r} 由 (5.51) 给出。

5.10 从 (5.94) — (5.96) 式, 对 \hat{L}^2 推导 (5.97) 式。

5.11 用两种方法推导 $S_{2,0}$ 的式子 (表 5.1): (a) 用 (5.143); (b) 用递推关系式和归一化。

5.12 对 $l=2$, 计算 \mathbf{L} 与 z 轴之间可能的夹角。

5.13 令 w 为一变量, 它定义为当两枚硬币同时抛出时出现币面的数目。求 $\langle w \rangle$ 和 σ_w 。[提示: 用 (3.108) 和 (5.15)。]

5.14 证明球谐函数是算符 $(\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2)$ 的本征函数。(证明很简便。) 本征值是什么?

5.15 证明 (5.70) 和 (5.72) 的三个对易关系相当于一个关系式

$$\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = i\hbar \hat{\mathbf{L}}$$

5.16 对 $Y_l^m(\theta, \varphi)$ 相继运用三次递降算符, 并证明得到的函数正比于 Y_l^0 , Y_l^{-1} 和零。

5.17 一维谐振子的哈密顿算符是

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + 2\pi^2\nu^2 m \hat{x}^2$$

对这个问题的递升和递降算符定义为:

$$\hat{A}_+ \equiv \frac{1}{(2m)^{1/2}} [\hat{p}_x + 2\pi i\nu m \hat{x}], \quad \hat{A}_- \equiv \frac{1}{(2m)^{1/2}} [\hat{p}_x - 2\pi i\nu m \hat{x}]$$

证明

$$\hat{A}_+ \hat{A}_- = \hat{H} - \frac{1}{2} h\nu, \quad \hat{A}_- \hat{A}_+ = \hat{H} + \frac{1}{2} h\nu$$

$$[\hat{A}_-, \hat{A}_+] = -h\nu$$

$$[\hat{H}, \hat{A}_+] = h\nu \hat{A}_+, \quad [\hat{H}, \hat{A}_-] = -h\nu \hat{A}_-$$

证明 \hat{A}_+ 和 \hat{A}_- 确实是阶梯算符以及本征值的间隔是 $h\nu$ 。由于动能与势能皆非负, 我们预期能量本征值是非负。于是必有一最小能量的态。先用 \hat{A}_- 作

用于这个态的波函数上, 然后再用 \hat{A}_+ 作用, 证明最低能量本征值是 $\frac{1}{2}\hbar\nu$ 。

最后, 给出结论

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\nu, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

5.18 对于 5.4 节的结论, 考虑下面的异议。可以争辩, 虽然我们证明了量

$$-j\hbar, (-j+1)\hbar, \dots, j\hbar$$

是 \hat{M}_z 的本征值, 可能有其他本征值位于我们所求得的本征值之间。此异议如何答复?

5.19 一个矢量函数 \mathbf{A} 的旋度定义为 $\text{curl } \mathbf{A} \equiv \nabla \times \mathbf{A}$ 。证明对于所有的品质函数 g , $\text{curl grad } g(x, y, z) = 0$ 。

5.20 考虑下列不正确的推导。在 (5.75) 中 x 的微分给出 $\partial x / \partial r = \sin\theta \cos\varphi$ 。于是, 由于 $\partial r / \partial x = 1 / (\partial x / \partial r)$, 而有 $(\partial r / \partial x)_{\theta, \varphi} = 1 / (\sin\theta \cos\varphi)$ (?)。但此结果不符合 (5.85)。找出此推理中的错误。

宁世光译

第六章 氢原子

6.1 中心力问题

在着手处理氢原子前,我们将考虑单粒子在中心力中运动的较一般性问题。本节的结果将应用于任何中心力问题,例如,氢原子(6.4)节,各向同性的三维谐振子(习题6.23)。

中心力是由球对称的势能函数而来的力,亦即,它只是粒子与原点的距离的函数: $V=V(r)$ 。力与势能的关系由(5.46)式给出。(5.46)中的偏导数可以用链规则[(5.81)–(5.83)式]求算。由于在此情况下 V 只是 r 的函数,故有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_{r,\varphi} = \left(\frac{\partial V}{\partial \varphi}\right)_{r,\theta} = 0 \quad (6.1)$$

于是

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{dV}{dr} \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{x}{r} \frac{dV}{dr} \quad (6.2)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{y}{r} \frac{dV}{dr}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_{x,y} = \frac{z}{r} \frac{dV}{dr} \quad (6.3)$$

式中用了(5.85)和(5.86)式。(5.46)式变为

$$\mathbf{F} = -\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (xi + yj + zk) = -\frac{dV(r)}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (6.4)$$

中心力只有径向成分。

现在考虑单粒子受到中心力的量子力学。哈密顿算符是

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V(r) \quad (6.5)$$

式中 ∇^2 在(3.55)式给出。因为 V 是球对称的,我们将取球极坐标。于是,我们要把拉普拉斯算符变换成这种坐标的。我们已有

了算符 $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$ 和 $\partial/\partial z$ 在这种坐标中的形式[(5.91) — (5.93) 式], 将这些算符平方再相加, 得出拉普拉斯算符。这个运算留做练习。结果是(习题 6.12):

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2} \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (6.6)$$

回顾(5.97), 它给出单粒子轨道角动量大小的平方的算符 \hat{L}^2 , 我们看到

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2 \quad (6.7)$$

哈密顿算符(6.5)变为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2 + V(r) \quad (6.8)$$

在经典力学中, 受到中心力的粒子其角动量是守恒的(5.3 节)。在量子力学中, 我们可问, 是否能有具有一定能量并一定角动量的状态。要有既是 \hat{H} 的也是 \hat{L}^2 的本征函数集的话, 对易子 $[\hat{H}, \hat{L}^2]$ 必须为零。我们有

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{T}, \hat{L}^2] + [\hat{V}, \hat{L}^2] \quad (6.9)$$

$$[\hat{T}, \hat{L}^2] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2, \hat{L}^2 \right] \quad (6.10)$$

$$[\hat{T}, \hat{L}^2] = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}, \hat{L}^2 \right] + \frac{1}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \hat{L}^2, \hat{L}^2 \right] \quad (6.11)$$

回顾 \hat{L}^2 只含 θ 和 φ 不含 r [(5.97) 式]。于是, 它与任何只含 r 的算符可对易。[为达此结论, 我们必须用象(5.71)的关系式将 x 和 z 代以 r 和 θ 。]这样则(6.11)中第一个对易子为零。再者, 由于任何算符与其自身可对易, (6.11)中第二个对易子为零。于是

$$[\hat{T}, \hat{L}^2] = 0 \quad (6.12)$$

现在, 由于 \hat{L}^2 不含 r , 而 V 只含 r , 有

$$[\hat{V}(r), \hat{L}^2] = 0$$

所以

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0 \quad (6.13)$$

当势能函数不依赖于 θ 和 φ 时, 哈密顿算符与 \hat{L}^2 可对易。

现在考虑 \hat{L}_z 算符, (5.96) 式。因为 \hat{L}_z 不含 r , 以及它与 \hat{L}^2 可对易 [(5.74) 式], 我们看到 \hat{L}_z 与哈密顿算符 (6.8) 可对易:

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \quad (6.14)$$

所以, 对于中心力问题, 我们能有 \hat{H} , \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的共同的本征函数集。用 ψ 表示这些共同的本征函数, 有

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (6.15)$$

$$\hat{L}^2\psi = l(l+1)\hbar^2\psi, \quad l=0, 1, 2, \dots \quad (6.16)$$

$$\hat{L}_z\psi = m\hbar\psi, \quad m=-l, -l+1, \dots, l \quad (6.17)$$

这里用了 (5.147) 和 (5.148) 式。

用 (6.8) 和 (6.16), 薛定谔方程 (6.15) 为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2 + V(r) \right] \psi = E\psi \quad (6.18)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi = E\psi \quad (6.19)$$

\hat{L}^2 的本征函数是球谐函数 $Y_l^m(\theta, \varphi)$, 以及由于 \hat{L}^2 不含 r , 可用 r 的任一函数去乘 Y_l^m 而仍为 \hat{L}^2 的本征函数。所以

$$\psi = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (6.20)$$

将 (6.20) 用于 (6.19), 两边除以 Y_l^m , 得到一个对未知函数 $R(r)$ 的常微分方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(R'' + \frac{2}{r} R' \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} R + V(r)R = ER(r) \quad (6.21)$$

我们已证明了对于有球对称的势能函数 $V(r)$ 的任意单粒子问题的波函数 ψ 是径向因子和球谐函数的乘积。径向因子 $R(r)$ 满足 (6.21) 式。在 (6.21) 中用 $V(r)$ 的某一确定形式, 就可对某一特定问题求解。

6.2 两粒子问题约化为一粒子问题

氢原子包括两个粒子：质子与电子。迄今我们只考虑了一粒子问题。现在指出我们常怎样将两粒子问题约化为一粒子问题。

考虑质量为 m_1 和 m_2 的两粒子的经典处理。用从笛卡儿坐标的原点作出的矢径 \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 来指明它们的位置 (图 6.1)。粒子 1 和粒子 2 的坐标分别为 (x_1, y_1, z_1) 和 (x_2, y_2, z_2) 。由粒子 1 到粒子 2 作矢量 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ ，并把 \mathbf{r} 的分量表示为：

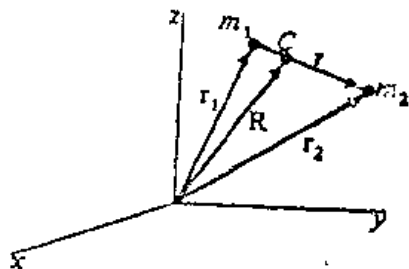


图 6.1 两粒子体系。

$$x = x_2 - x_1, \quad y = y_2 - y_1, \quad z = z_2 - z_1 \quad (6.22)$$

坐标 x, y 和 z 叫做相对(或内)坐标。现在作从原点到质心 C 点的矢量 \mathbf{R} ，并把 C 点的坐标表示为 X, Y 和 Z ：

$$\mathbf{R} = iX + jY + kZ \quad (6.23)$$

此两粒子体系的质心的定义给出

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}, \quad Y = \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2}, \quad Z = \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2} \quad (6.24)$$

这三个等式等同于矢量等式

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (6.25)$$

还有

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 \quad (6.26)$$

我们把(6.25)和(6.26)看作是未知量 \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 的联立线性方程组，解之，得

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{r}, \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{R} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{r} \quad (6.27)$$

(6.25)和(6.26)式表示从 $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ 到 X, Y, Z, x, y, z 的坐标变换。考虑在此变换下哈密顿函数有何变化。令顶上一撇表示对时间的导数；粒子1的速度是[(5.52)式]

$$\mathbf{v}_1 = \frac{d\mathbf{r}_1}{dt} = \dot{\mathbf{r}}_1 \quad (6.28)$$

动能是两个粒子的动能之和

$$T = \frac{1}{2} m_1 |\dot{\mathbf{r}}_1|^2 + \frac{1}{2} m_2 |\dot{\mathbf{r}}_2|^2 \quad (6.29)$$

将(6.27)式对时间的导数代入(6.29),有

$$T = \frac{1}{2} m_1 \left(\dot{\mathbf{R}} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right) \cdot \left(\dot{\mathbf{R}} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right) + \frac{1}{2} m_2 \left(\dot{\mathbf{R}} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right) \cdot \left(\dot{\mathbf{R}} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right)$$

式中利用了(5.34)。利用点积的分配律,在简化后求得

$$T = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) |\dot{\mathbf{R}}|^2 + \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} |\dot{\mathbf{r}}|^2 \quad (6.30)$$

令 M 为体系的总质量:

$$M \equiv m_1 + m_2 \quad (6.31)$$

定义两粒子体系的折合质量为

$$\mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (6.32)$$

则
$$T = \frac{1}{2} M |\dot{\mathbf{R}}|^2 + \frac{1}{2} \mu |\dot{\mathbf{r}}|^2 \quad (6.33)$$

(6.33)中第一项是由于质量为 M 的整个体系的移动运动而有的动能。第二项是两个粒子内部运动的动能。这内部运动有两种形式。两个粒子之间的距离 r 可以改变(振动), 矢量 \mathbf{r} 的方向可以改变(转动)。注意

$$|\dot{\mathbf{r}}| = \left| \frac{d}{dt} \mathbf{r} \right| \neq \frac{d}{dt} |\mathbf{r}| \quad (6.34)$$

对应于原来的坐标 $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$, 有六个线动量:

$$p_{x_1} = m_1 \dot{x}_1, \dots, p_{z_2} = m_2 \dot{z}_2 \quad (6.35)$$

与(6.29)及(6.33)式相比较, 定义对新坐标 X, Y, Z, x, y, z 的六个线动量为

$$p_X \equiv M \dot{X}, p_Y \equiv M \dot{Y}, p_Z \equiv M \dot{Z} \quad (6.36)$$

$$p_x \equiv \mu \dot{x}, p_y \equiv \mu \dot{y}, p_z \equiv \mu \dot{z} \quad (6.37)$$

定义两个新的动量矢量为:

$$\mathbf{p}_M \equiv iM\dot{X} + jM\dot{Y} + kM\dot{Z} \quad (6.38)$$

$$\mathbf{p}_\mu \equiv i\mu\dot{x} + j\mu\dot{y} + k\mu\dot{z} \quad (6.39)$$

将这些动量引入(6.33), 有

$$T = \frac{|\mathbf{p}_M|^2}{2M} + \frac{|\mathbf{p}_\mu|^2}{2\mu} \quad (6.40)$$

现在考虑势能。我们做出 V 只是两个粒子的相对坐标 x, y 和 z 的函数的限制:

$$V = V(x, y, z) \quad (6.41)$$

(6.41)的一个例子是两个带电荷的粒子按库仑定律相互作用 [见(3.65)式]。有了 V 的这种限制, 哈密顿函数是

$$H = \frac{p_M^2}{2M} + \left[\frac{p_\mu^2}{2\mu} + V(x, y, z) \right] \quad (6.42)$$

现在假定有一个体系, 它是由一个质量为 M 而不受到力的粒子以及一个质量为 μ 并服从势能函数 $V(x, y, z)$ 的粒子所组成, 并进一步假定这两个粒子之间无相互作用。若 (X, Y, Z) 是质量 M 的粒子的坐标, (x, y, z) 是质量 μ 的粒子的坐标, 这个假想体系的哈密顿函数是什么? 很清楚它等于(6.42)。因为我们的假想体系在两个粒子之间无相互作用, 可以分开处理每个粒子的运动。质量 M 的粒子未受到力, 将只做有恒定速度的移动运动, 它对体系总能量的贡献是某一常数值。于是我们能分开地处理质量 μ 的假想粒子的运动, 用(6.42)中方括号里的势能函数。

这样，我们把原来的二体问题约化为两个分开的一体问题：
(1)体系作为一个整体的移动运动，这只单纯地在总能量上加一常数值。(2)内部运动，可用考虑一质量 μ 的假想粒子服从势能函数 $V(x, y, z)$ 来处理。

本节到此，我们是用经典力学来做的。现在要指出，同样的分离在量子力学中也成立。为此目的，我们将证明一个重要定理。让我们假定体系是由两个不相互作用的粒子所组成。用 q_1 表示粒子 1 的坐标 (x_1, y_1, z_1) 和 q_2 表示粒子 2 的坐标 (x_2, y_2, z_2) 。令 \hat{H}_1 和 \hat{H}_2 分别为粒子 1 和粒子 2 的哈密顿算符。因为粒子间无相互作用，整个体系的哈密顿算符是

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

以及薛定谔方程写为

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\psi(q_1, q_2) = E\psi(q_1, q_2) \quad (6.43)$$

我们用分离变量尝试(6.43)之解，设

$$\psi(q_1, q_2) = G_1(q_1)G_2(q_2) \quad (6.44)$$

有

$$\hat{H}_1 G_1(q_1)G_2(q_2) + \hat{H}_2 G_1(q_1)G_2(q_2) = E G_1(q_1)G_2(q_2) \quad (6.45)$$

现在 \hat{H}_1 只含粒子 1 的坐标和动量算符。所以

$$\hat{H}_1 [G_1(q_1)G_2(q_2)] = G_2(q_2)\hat{H}_1 G_1(q_1) \quad (6.46)$$

就 \hat{H}_1 而论， G_2 是个常数。用(6.46)以及对 \hat{H}_2 的相似方程式，(6.45)变为

$$G_2(q_2)\hat{H}_1 G_1(q_1) + G_1(q_1)\hat{H}_2 G_2(q_2) = E G_1(q_1)G_2(q_2)$$

$$\frac{\hat{H}_1 G_1(q_1)}{G_1(q_1)} + \frac{\hat{H}_2 G_2(q_2)}{G_2(q_2)} = E \quad (6.47)$$

现在用关于(3.78)式用过的同样的论据，我们断定(6.47)中左端每一项必须是常数。用 E_1 和 E_2 表示这些常数，有

$$\frac{\hat{H}_1 G_1(q_1)}{G_1(q_1)} = E_1, \quad \frac{\hat{H}_2 G_2(q_2)}{G_2(q_2)} = E_2$$

$$E_1 + E_2 = E \quad (6.48)$$

换言之, 当体系是由两个不相互作用的粒子组成时, 我们可以用求解下式把两粒子问题约化为两个分开的单粒子问题

$$\hat{H}_1 G_1(q_1) = E_1 G_1(q_1), \quad \hat{H}_2 G_2(q_2) = E_2 G_2(q_2) \quad (6.49)$$

总能量是每个粒子单独的能量之和, 按照(6.48)。

这个结果容易推广到任何数目不相互作用的粒子。对于 n 个这样的粒子, 有

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \cdots + \hat{H}_n$$

$$\psi(q_1, q_2, \cdots, q_n) = G_1(q_1) G_2(q_2) \cdots G_n(q_n) \quad (6.50)$$

$$E = E_1 + E_2 + \cdots + E_n$$

$$\hat{H}_i G_i = E_i G_i, \quad i = 1, 2, \cdots, n$$

我们的结果也适用于单粒子其哈密顿算符是对每个坐标的分开项之和:

$$\hat{H} = \hat{H}_x(\hat{x}, \hat{p}_x) + \hat{H}_y(\hat{y}, \hat{p}_y) + \hat{H}_z(\hat{z}, \hat{p}_z)$$

在此情况下, 我们断定波函数的能量是

$$\psi(x, y, z) = F(x)G(y)K(z), \quad E = E_x + E_y + E_z$$

$$\hat{H}_x F(x) = E_x F(x), \quad \hat{H}_y G(y) = E_y G(y), \quad \hat{H}_z K(z) = E_z K(z)$$

例子包括三维箱子的粒子(3.5节), 三维自由粒子(习题3.23)以及三维谐振子(习题4.5)。

现在再考虑这样的两粒子量子力学问题, 质量 m_1 和 m_2 相互作用而势能只是它们的相对坐标的函数[(6.41)和(6.22)式]。做(6.25)和(6.26)的坐标变换, 可以把哈密顿算符写成象两个独立的假想粒子的哈密顿算符之和[(6.42)式]。所以体系的总能量将是这两个粒子的能量之和。一个粒子将有质量 M 并将象自由粒子的运动($V=0$)而有非负能量。第二个假想粒子将有质量 μ , 其哈

哈密顿算符 \hat{H}_μ 是由(6.42)中方括号里的两项所形成:

$$\hat{H}_\mu = \frac{\hat{p}_\mu^2}{2\mu} + \hat{V}(x, y, z) \quad (6.51)$$

6.3 两粒子刚性转子

虽然我们现在准备着解氢原子的薛定谔方程, 我们将首先解一个较简单的问题: 两粒子刚性转子。这里, 我们意指一个两粒子体系, 粒子之间借一长度为 d 的刚性无质量棒而保持固定距离。对于这个问题, 图 6.1 中的矢量 \mathbf{r} 有固定的大小 $|\mathbf{r}| = d$ 。所以(见 6.2 节)内部运动的动能全部是转动能。转子的能量全部是动能, 而有

$$V = 0 \quad (6.52)$$

(6.52)式是(6.41)式的一特殊情况, 所以我们可以用上节的结果, 把体系作为一个整体的移动运动分开, 而将只关心转动能。转动的哈密顿算符如(6.51)所给出的为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_\mu^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (6.53)$$

式中 m_1 和 m_2 是两个粒子的质量。这个虚拟的粒子的坐标是 m_1 和 m_2 的相对坐标, 如(6.22)式所给出的。

代替相对的笛卡儿坐标 x, y, z , 可以证明用相对的球极坐标 r, θ, φ 更有利。 r 坐标等于图 6.1 中矢量 \mathbf{r} 的大小, 由于 m_1 和 m_2 限于保持相隔一固定距离, 有 $r = d$ 。这样, 问题就相当于—质量 μ 的粒子限于在一个半径为 d 的球面上运动。因为径向坐标是常数, 波函数将是 θ 和 φ 的函数。于是(6.8)中的拉普拉斯算符的头两项当作用于波函数时将为零而可略去。(以稍微不同的途径来考虑问题, (6.8) 中的算符中关于 r 的导数对应于径向运动的动能, 而由于没有径向运动, 所以对 r 的导数从哈密顿算符中略去。)

由于 $V=0$ 是 $V=V(r)$ 的一特殊情况, 6.1 节的结果告诉我们略去 r 因子后本征函数由 (6.20) 给出:

$$\psi = Y_J^m(\theta, \varphi) \quad (6.54)$$

哈密顿算符是 [(6.8) 式]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{d^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{d^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (6.55)$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu d^2} \hat{L}^2 \quad (6.56)$$

我们有, 利用 (6.16):

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\frac{1}{2\mu d^2} \hat{L}^2 Y_J^m(\theta, \varphi) = E Y_J^m(\theta, \varphi) \quad (6.57)$$

$$\frac{1}{2\mu d^2} J(J+1) \hbar^2 Y_J^m(\theta, \varphi) = E Y_J^m(\theta, \varphi)$$

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu d^2}, \quad J=0, 1, 2, \dots \quad (6.58)$$

这里我们用 J 代替了 l 来作转动量子数。

绕空间某一特定轴的 n 粒子体系的转动惯量 I 定义为

$$I \equiv \sum_{i=1}^n m_i \rho_i^2 \quad (6.59)$$

式中 m_i 是第 i 个粒子的质量, ρ_i 是此粒子到轴的垂直距离。 I 的值依赖于轴的选择。对于两粒子刚性转子, 我们选择的轴为一经过质心并垂直于 m_1 和 m_2 的连线的一条线 (图 6.2)。如果我们这样来放置转子, 使其质心 C 点位于笛卡儿坐标的原点, 并使 m_1 和 m_2 的连线位于 x 轴, 则 C 的坐标为 $(0, 0, 0)$,

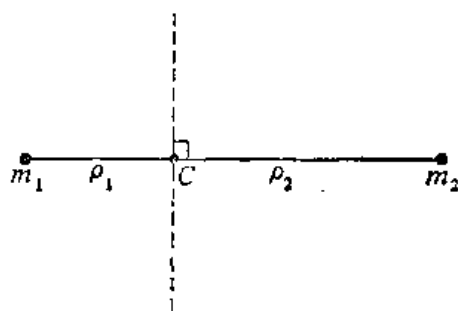


图 6.2 计算两粒子刚性转子的转动惯量的轴(虚线)。

m_1 的坐标为 $(-\rho_1, 0, 0)$, m_2 的坐标为 $(\rho_2, 0, 0)$ 。在 (6.24) 中用这些坐标, 求得

$$m_1 \rho_1 = m_2 \rho_2 \quad (6.60)$$

转子绕我们所选的轴的转动惯量是

$$I = m_1 \rho_1^2 + m_2 \rho_2^2 \quad (6.61)$$

用 (6.60), 把 (6.61) 式转变为

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (\rho_1 + \rho_2)^2 = \mu d^2 \quad (6.62)$$

式中 μ 是体系的折合质量, d 是 m_1 和 m_2 之间的距离。转子所允许的能级是

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}, \quad J=0, 1, 2, \dots \quad (6.63)$$

最低能量是 $E=0$, 所以没有零点转动能。转子可有零转动能, 因而有零角动量, 这并不违反测不准原理——回顾 (5.129) 式后的讨论。

刚性转子的能级是简并的吗? 能量只依赖于 J , 而波函数依赖于 J 和 m 。对 J 的每个值, 有 $2J+1$ 个 m 值, 取值从 $-J$ 到 $+J$; 于是, 能级是 $2J+1$ 重简并的。物理上, 这对应于绕一空间固定轴的转子的角动量矢量有不同的可能取向。

波函数中的角度 θ 和 ϕ 是两个质量点的相对坐标。如果建立一笛卡儿坐标系其原点在转子的质心, θ 和 ϕ 将如图 6.3 所示。这个坐标系进行着象转子的质心一样的移动运动, 但不在空间转动。

双原子分子的转动能级可用两粒子刚性转子能量 (6.63) 来近似。转动光谱落在微波 (或远红外) 区。已知 (Kauzmann, p. 658) 对于 J 改变 ± 1 的跃迁是允许的。所以, 双原子分子的微波谱的频率为 (大约)

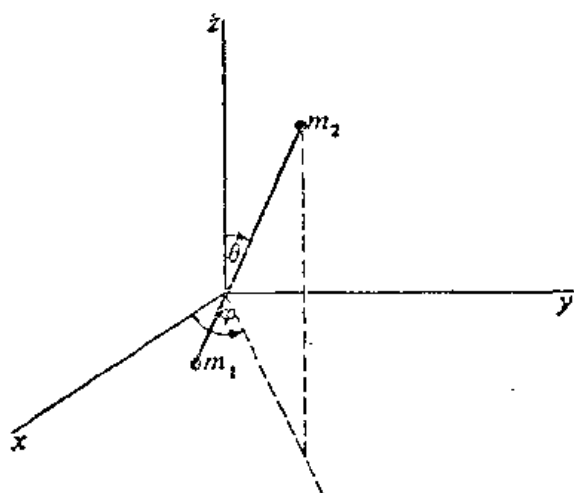


图 6.3 两粒子刚性转子的坐标系。

$$\nu = \frac{E(J+1) - E(J)}{h} = \frac{[(J+1)(J+2) - J(J+1)]\hbar}{8\pi^2 I}$$

$$= 2(J+1)B$$

式中转动常数 B 定义为 $h/8\pi^2 I$ 。

6.4 氢原子

氢原子由一个质子和一个电子组成。如果 e 代表质子的电荷 ($e = +4.8 \times 10^{-10}$ 静库), 则电子的电荷为 $-e$ 。(屡次地, 科学家们推究质子与电子的电荷大小可能不恰好相等。1959 年 Lyttleton 和 Bondi 指出, 如果这两种电荷的大小存在着 10^{-27} 静库的差别, 则宇宙的膨胀的观察到的速率可用带电的星系之间的静电排斥来解释。随后的实验工作¹指出若这种差别存在, 它比 Lyttleton 和 Bondi 假想所要求的量小得多。) 我们假定电子和质子是两个质量点, 它们的相互作用由库仑定律给出。在原子和分子的讨论中, 我们将考虑孤立体系, 不管原子间和分子间的相互作用。

1 J. G. King, *Phys. Rev. Letters*, 5, 562 (1960); H. F. Dylla and J. G. King, *Phys. Rev. A*, 7, 1224 (1973)。

孤立的氢原子是一个两粒子体系，我们将用6.2节的结果来处理。

代替只处理氢原子，我们考虑稍为更一般的问题：类氢原子；对此，我们意指一体系由一个电子和一个电荷为 $+Ze$ 的核所组成。 $Z=1$ ，就是氢原子； $Z=2$ ，是 He^+ 离子； $Z=3$ ，是 Li^{2+} 离子；等等。类氢原子在量子化学中是独特的而最重要的体系。多于一个电子的原子的薛定谔方程的准确解就不能得到，因为有电子间排斥。如果，作为第一个近似，不管这些排斥，则各电子可单独地处理。（见6.2节。）原子的波函数将用单电子函数的乘积来近似，这些单电子函数将是类氢波函数。我们称这样的单电子波函数为原子轨道；我们将用原子轨道去构成近似的分子波函数，如同讨论多电子原子那样。令 (x, y, z) 为电子相对于核的坐标，以及令 $\mathbf{r} = i\mathbf{x} + j\mathbf{y} + k\mathbf{z}$ 。在类氢原子中，作用于电子的库仑力是

$$\mathbf{F} = -\frac{Ze^2}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (6.64)$$

负号表明是吸引力。[曾经考虑库仑定律的小的偏差的可能性。如果库仑力写成正比于 r^{-2+s} ，则实验指出 $|s| < 10^{-15}$ 。有趣的是，可证明库仑定律的偏差会意味着光子有非零静质量。见 A. S. Goldhaber and M. M. Nieto, *Rev. Mod. Phys.*, **43**, 277 (1971)。]

我们有一中心力，以及(6.4)式给出

$$\begin{aligned} \frac{dV(r)}{dr} &= \frac{Ze^2}{r^2} \\ V &= Ze^2 \int \frac{dr}{r^2} = -\frac{Ze^2}{r} \end{aligned} \quad (6.65)$$

式中积分常数取为零以使电荷无限分离时 $V=0$ 。两个任意电荷 q_1 和 q_2 相距为 r_{12} ，(6.65)式变为

$$V = q_1 q_2 / r_{12} \quad (6.66)$$

由于此两粒子体系的势能只依赖于粒子的相对坐标，我们可

运用 6.2 节的结果将问题约化为两个一粒子问题。原子作为整体的移动运动只单纯地在总能上加上某一常数值，我们将不去涉及它。为处理体系的内部运动，我们引入质量 μ 的虚拟粒子，这里

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \quad (6.67)$$

式中 m_e 和 m_N 分别是电子和核的质量。折合质量为 μ 的粒子的运动服从于势能函数(6.65)，其坐标 (r, θ, φ) 是一粒子相对于另一粒子的球极坐标(图 6.4)。

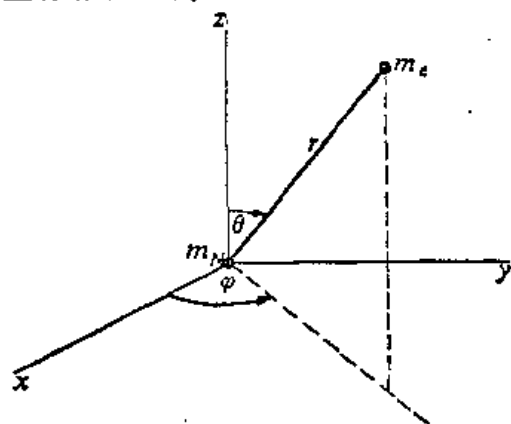


图 6.4 相对球极坐标。

内部运动的哈密顿算符是[(6.51)式]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad (6.68)$$

因为 V 只是 r 坐标的函数，我们有单粒子中心力问题，可运用 6.1 节的结果。用(6.20)和(6.21)，有波函数

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad l = 0, 1, 2, \dots, |m| \leq l \quad (6.69)$$

其中 Y_l^m 是球谐函数，而径向函数 $R(r)$ 满足

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(R'' + \frac{2}{r} R' \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R - \frac{Ze^2}{r} R = ER(r) \quad (6.70)$$

为书写省时间，定义常数 a 为

$$a \equiv \hbar^2 / \mu e^2 \quad (6.71)$$

(6.70)变为

$$R'' + \frac{2}{r}R' + \left[\frac{2E}{ae^2} + \frac{2Z}{ar} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (6.72)$$

我们现在可试给(6.72)以幂级数解, 但我们将得到一个三项的递推关系式而非两项的递推关系式。所以我们要寻求会产生两项递推关系式的代换。实际情况是由考察 r 值大时的解的行为可以找到适当的代换。 r 大时, (6.72)变为

$$R'' + \frac{2E}{ae^2} R = 0, \quad r \text{ 大时} \quad (6.73)$$

这可利用辅助方程来求解。其解是

$$\exp[\pm(-2E/ae^2)^{1/2}r] \quad (6.74)$$

假定 E 是正的。(6.74)中根号里的量是负的, 乘 r 的因子就是虚的:

$$R(r) \sim e^{\pm i\sqrt{2E}r/k}, \quad E \geq 0 \quad (6.75)$$

式中用了(6.71)。在(6.75)中符号 \sim 指我们是在给出 r 值大时 $R(r)$ 的行为, 这叫做函数的渐近状态。注意(6.75)与自由粒子的波函数(2.30)的相似性。(6.75)式并未给出有正能量的波函数的完全的径向因子。进一步研究²指出, 对于 $E \geq 0$ (不管 E 是什么值), 径向因子对任何 r 值保持有限。所以, 正如对自由粒子那样, 氢原子任何非负能量是允许的。物理上, 这些本征函数对应于电子不束缚于核的状态。(一个经典力学上的类比是慧星绕太阳作双曲线轨道运动。慧星是不受约束的, 只是来访问了一次太阳系。)由于对 $E \geq 0$ 得到连续的而非分立的允许值, 正能量的本征函数叫做连续谱本征函数。连续谱波函数的角度部分当然是球谐函数。如同自由粒子的波函数, 连续谱本征函数在通常意义上是不归一化的。

2 Bethe and Salpeter, pp. 21—24.

现在考虑氢原子的束缚态即 $E < 0$ 。此情况下 (6.74) 中根号里的量是正的。由于我们要波函数在 r 趋于无穷大时有限, 我们优先取 (6.74) 中取负号者, 以及为了得到一个两项递推关系式, 做代换

$$R(r) = e^{-cr} K(r) \quad (6.76)$$

$$c \equiv \left(-\frac{2E}{ae^2} \right)^{1/2} \quad (6.77)$$

[注意, (6.76) 和 (6.77) 中的 e 分别代表两种不同的意思: 自然对数底和质子电荷。] 用 (6.76) 代换式就对 r 值大时波函数的行为并未保证什么。由此代换所得的微分方程将仍有两个线性独立的解。我们可以随我们之意在微分方程里做任何代换; 事实上, 我们可以做 $R(r) = e^{+cr} J(r)$ 代换而仍能绕弯得出正确的本征函数和本征值。 J 与 K 之间的关系当然是 $J(r) = e^{-2cr} K(r)$ 。

从 (6.76) 开始, 我们计算 R' 和 R'' , 代入 (6.72), 用 $r^2 e^{cr}$ 通乘, 并用 (6.77) 以得到 $K(r)$ 的如下的微分方程:

$$r^2 K'' + (2r - 2cr^2) K' + [(2Za^{-1} - 2c)r - l(l+1)] K = 0 \quad (6.78)$$

我们现在可用下列形式的幂级数代替 K

$$K = \sum_{k=0}^{\infty} c_k r^k \quad (6.79)$$

如果这样做了, 我们会发现, 一般地说, (6.79) 中头几个系数为零。若 c_s 是第一个非零系数, (6.79) 可写为

$$K = \sum_{k=s}^{\infty} c_k r^k, \quad c_s \neq 0 \quad (6.80)$$

令 $j \equiv k - s$, 而后定义 b_j 为 $b_j \equiv c_{j+s}$, 有

$$K = \sum_{j=0}^{\infty} c_{j+s} r^{j+s} = r^s \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j, \quad b_0 \neq 0 \quad (6.81)$$

(虽然我们做的各种代换好像是任意的,但它们是用幂级数法解微分方程的标准步骤。)在(6.81)中, s 是一个整数其值由代入微分方程而确定。于是令

$$K(r) = r^s M(r) \quad (6.82)$$

$$M(r) = \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j, \quad b_0 \neq 0 \quad (6.83)$$

从(6.82)求算 K' 和 K'' 并代入(6.78), 得

$$r^2 M'' + [(2s+2)r - 2cr^2] M' + [s^2 + s + (2Za^{-1} - 2c - 2cs)r - l(l+1)] M = 0 \quad (6.84)$$

让我们对 $r=0$ 考察(6.84)以确定 s 。从(6.83)有

$$M(0) = b_0, \quad M'(0) = b_1, \quad M''(0) = 2b_2 \quad (6.85)$$

把(6.85)用于(6.84), 对 $r=0$ 求得:

$$b_0[s^2 + s - l^2 - l] = 0 \quad (6.86)$$

由于 b_0 非零, 方括号里的项必须为零:

$$s^2 + s - l^2 - l = 0 \quad (6.87)$$

这是未知数 s 的二次方程式, 根为

$$s = l, \quad s = -l-1 \quad (6.88)$$

这些根对应于微分方程的两个线性独立的解。让我们从波函数正常性质的观点来考查它们。由(6.76), (6.82)和(6.83)式, 有

$$R(r) = e^{-cr} r^s \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j \quad (6.89)$$

由于 $e^{-cr} = 1 - cr + \dots$, 在 r 值小时函数 $R(r)$ 表现为 $b_0 r^s$ 。对于根 $s = l$, $R(r)$ 在原点的表现是适宜的。然而对于 $s = -l-1$, 在 r 值小时 $R(r)$ 正比于

$$\frac{1}{r^{l+1}} \quad (6.90)$$

因为 $l = 0, 1, 2, \dots$, 根 $s = -l-1$ 使得波函数中的径向因子在原

点为无穷大。许多教科书上拿这个做为弃去此根的充分理由。然而,这不是一个好的论断,因为对于相对论的氢原子, $l=0$ 的本征函数在 $r=0$ 时为无穷大。于是让我们从平方可积性的观点来考察 (6.90), 因为我们一定要求束缚态本征函数是可归一化的。

归一化积分 [(5.111) 式] 对于象有 (6.90) 情况的径向函数者, 在 r 小时看来似为

$$\int_0 |R|^2 r^2 dr \approx \int_0 \frac{1}{r^{2l}} dr \quad (6.91)$$

在积分下限, 积分的表现是

$$\left. \frac{1}{r^{2l-1}} \right|_{r=0} \quad (6.92)$$

对 $l=1, 2, 3, \dots$, (6.92) 是无穷大, 归一化积分是无穷大。于是对 $l \geq 1$, 我们必须弃去根 $s = -l-1$ 。然而, 对 $l=0$, (6.92) 是有限的, 平方可积性没有困难。于是径向方程式有一个解在 r 小时表现如 r^{-1} 以及是平方可积的。

这个解的进一步研究指出, 它对应的能量值在氢原子光谱实验中证明是不存在的。这样, 解 r^{-1} 必须弃去, 但对这样做的理由有些争论。我们将说明最常给出的两个理由, 而略去详细的论据。一个观点³是解 $1/r$ 在空间各处满足薛定谔方程而在原点除外, 于是必须弃去。第二个观点⁴是解 $1/r$ 必须弃去, 因为对应于它的哈密顿算符不是厄米的。(在第七章, 我们将定义厄米算符, 并指出要求量子力学的算符是厄米的。)

取 (6.88) 中第一个根, 对径向因子 (6.89) 有

$$R(r) = e^{-r} r^l M(r) \quad (6.93)$$

³ Dirac, p. 106.

⁴ Merzbacher, 13.3 节; B. H. Armstrong and E. A. Power, *Am. J. Phys.*, 31, 262 (1963).

有 $s=l$, (6.84) 式变为

$$rM'' + [2l+2-2cr]M' + [2Za^{-1}-2c-2cl]M=0 \quad (6.94)$$

由(6.83)有

$$M(r) = \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j \quad (6.95)$$

$$\begin{aligned} M' &= \sum_{j=0}^{\infty} j b_j r^{j-1} = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j r^{j-1} = \sum_{k=0}^{\infty} (k+1) b_{k+1} r^k \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) b_{j+1} r^j \\ M'' &= \sum_{j=0}^{\infty} j(j-1) b_j r^{j-2} = \sum_{j=1}^{\infty} j(j-1) b_j r^{j-2} \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} (k+1)k b_{k+1} r^{k-1} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) j b_{j+1} r^{j-1} \end{aligned} \quad (6.96)$$

将这些表示式代入(6.94), 在合并求和后得:

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^{\infty} \left[j(j+1) b_{j+1} + 2(l+1)(j+1) b_{j+1} \right. \\ \left. + \left(\frac{2Z}{a} - 2c - 2cl - 2cj \right) b_j \right] r^j = 0 \end{aligned} \quad (6.97)$$

使 r^j 的系数等于零, 得递推关系式

$$b_{j+1} = \frac{(2c+2cl+2cj-2Za^{-1})}{j(j+1)+2(l+1)(j+1)} b_j \quad (6.98)$$

我们现在必须考查无穷级数(6.95)在 r 大时的行为。因为在 r 大时级数的行为由 j 大的项所决定, 所以考查 r 大时的比值 b_{j+1}/b_j :

$$\frac{b_{j+1}}{b_j} \sim \frac{2cj}{j^2} = \frac{2c}{j} \quad j \text{ 大时} \quad (6.99)$$

现在考虑幂级数 e^{2cr} :

$$e^{2cr} = 1 + 2cr + \dots + \frac{(2c)^j r^j}{j!} + \frac{(2c)^{j+1} r^{j+1}}{(j+1)!} + \dots \quad (6.100)$$

(6.100)中 r 的相继幂的比值是

$$\frac{(2c)^{j+1}}{(j+1)!} \cdot \frac{j!}{(2c)^j} = \frac{2c}{(j+1)} \sim \frac{2c}{j} \quad j \text{ 大时} \quad (6.101)$$

在 j 大时如同(6.99)一样。这指出在 r 大时无穷级数(6.95)的行为象 e^{2cr} 。 r 大时径向函数(6.93)表现如

$$R(r) \sim e^{-cr} r^l e^{2cr} = r^l e^{cr} \quad (6.102)$$

所以在 r 趋于无穷大时 $R(r)$ 将变为无穷大而非平方可积。避免此“无穷大灾难”(如同在谐振子的情况)的唯一方法是级数在有限数目的项以后中断,在此情况下, e^{-cr} 因子将保证当 r 趋于无穷大时波函数趋于零。令级数的最后一项为 $b_k r^k$, 而要 b_{k+1}, b_{k+2}, \dots 皆为零, 则递推关系式(6.98)中当 $j=k$ 时, 乘 b_j 的分式必须为零; 有

$$2c(k+l+1) = 2Za^{-1}, \quad k=0, 1, 2, \dots \quad (6.103)$$

k 和 l 是整数, 而我们现在定义一新的整数 n 为

$$n \equiv k+l+1, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (6.104)$$

由(6.104), 量子数 l 必须满足

$$l \leq n-1 \quad (6.105)$$

于是, l 的范围是从 0 到 $n-1$ 。(6.103)式写为

$$cn = Za^{-1} \quad (6.106)$$

用(6.77)和(6.71)于(6.106)中, 求得

$$E = -\frac{Z^2 \left(\frac{e^2}{2a} \right)}{n^2} = -\frac{Z^2 \mu e^4}{2n^2 \hbar^2} \quad (6.107)$$

这是类氢原子束缚态的能级, 它们是分立的。图 6.5 示出氢原子 ($Z=1$) 的势能曲线 [(6.65)式] 以及几个允许的能级, 交错线指所有的正值是允许的。

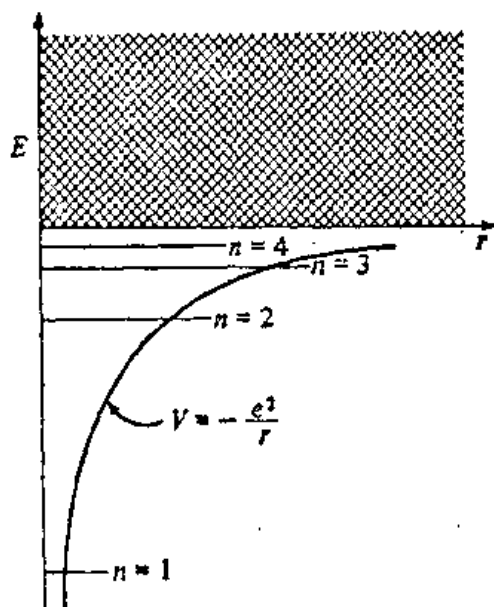


图 6.5 氢原子的能级。

已证实在光的吸收和发射上 n 的所有改变是允许的；于是氢原子光谱线的波长的倒数是：

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = \frac{e^2}{2ahc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \equiv R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

式中 $R_H = 109,677.6 \text{ 厘米}^{-1}$ 是氢的里德堡常数。

氢原子能量是简并的吗？对于束缚态，能量(6.107)只依赖于 n 。然而，波函数(6.69)依赖于所有三个量子数 n, l 和 m ，它们的许可值是[(6.104), (6.105), (5.147)和(5.148)式]：

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (6.108)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (6.109)$$

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \quad (6.110)$$

具有不同 l 或 m 值而同一 n 值的态有相同的能量；除 $n=1$ 外(这里 l 和 m 两者必定都是零)，有简并。对于给定的 n 值，有 n 个不同的 l 值。这些 l 值的每个又可有 $2l+1$ 个 m 值。则一给定束缚态的能级的简并度是

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = \sum_{l=0}^{n-1} (2l) + \sum_{l=0}^{n-1} 1 \quad (6.111)$$

(6.111)右端第二个求和有 n 项, 每项的值为 1。所以它等于 n 。第一个求和有

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l) = 2 \sum_{l=0}^{n-1} l = 2 \sum_{l=1}^{n-1} l \quad (6.112)$$

整数从 1 到 k 求和是(习题 6.25) $\frac{1}{2}k(k+1)$; 这样, 整数从 1 到 $n-1$ 求和是 $\frac{1}{2}(n-1)n$ 。我们有

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \cdot \frac{1}{2}(n-1)n + n = n^2 \quad (6.113)$$

类氢原子的分立的能级的简并度是 n^2 (忽略考虑自旋)。对于连续谱能级, 证明了对一给定能量没有对 l 的最大值的限制; 于是这些能量是无限重简并。

氢原子的径向方程式也可用阶梯算符解之 (亦所谓因式分解); 见 Z. W. Salsburg, *Am. J. Phys.*, 33, 36(1965)。

6.5 氢原子束缚态波函数

用(6.106), 对递推关系式(6.98)有

$$b_{j+1} = \frac{2Z}{na} \frac{(j+l+1-n)}{(j+1)(j+2l+2)} b_j \quad (6.114)$$

在(6.104)前面的讨论指出在多项式 $M(r)$ [(6.95)式] 中 r 的最高幂是 $k=n-l-1$; 于是, 用(6.106), 径向因子(6.93)是

$$R_{nl}(r) = r^l e^{-Zr/na} \sum_{j=0}^{n-l-1} b_j r^j \quad (6.115)$$

式中 a 由(6.71)给出。完全的波函数是[(6.69)式]

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) = R_{nl}(r)S_{lm}(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi} \quad (6.116)$$

其中头几个 θ 函数已在表 5.1 给出。

$R(r)$ 有几个结点？下列各情况下径向函数为零：在 $r=\infty$ 时；对 $l \neq 0$ 者在 $r=0$ 时；在使 $M(r)$ 为零的那些 r 值时。 $M(r)$ 是 $(n-l-1)$ 次的多项式，可以证明 $M(r)=0$ 时的根都是实正根。这样，除了在原点与无穷远， $R(r)$ 有 $n-l-1$ 个结点。球谐函数的结点在习题 6.21 讨论。

类氢原子基态， $n=1, l=0, m=0$ 。径向函数是

$$R_{10}(r) = b_0 e^{-Zr/a} \quad (6.117)$$

常数 b_0 用归一化 [(5.111) 式] 确定

$$\{b_0\}^2 \int_0^\infty e^{-2Zr/a} r^2 dr = 1 \quad (6.118)$$

用附录中的积分 (A.4)，求得

$$R_{10}(r) = 2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} \quad (6.119)$$

乘以 Y_0^0 ，得到基态波函数为

$$\psi_{100} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} \quad (6.120)$$

基态的能量在 (6.107) 给出，这里 $n=1$ 。电子的能量的一个方便的单位是电子伏特 (eV)，定义为一个电子通过 1 伏特电位差受到加速所获得的动能。电位差定义为每单位电荷的能量；由于 $e = 1.6022 \times 10^{-19}$ 库仑，1 伏特 库仑 = 1 焦耳 = 10^7 尔格，所以有

$$1\text{eV} = 1.6022 \times 10^{-12} \text{ 尔格} \quad (6.121)$$

将各物理常数的值代入 (6.107)，求得氢原子 ($Z=1$) 基态能量是

$$E = -13.598 \text{ 电子伏} \approx -13.6 \text{ eV} \quad (6.122)$$

此数最好记住。这是电离基态氢原子所需的最小能量。

氢原子的能量和波函数涉及折合质量 μ_H ，由 (6.67) 给出，其

中 $m_N = m_p$, m_p 是质子质量。由于 $m_p = 1836.1 m_e$, 有:

$$\mu_H = \frac{1836.1}{1837.1} m_e = 0.99946 m_e \quad (6.123)$$

折合质量十分接近于电子质量。实际上, 许多教科书不烦扰去用折合质量, 在氢原子的薛定谔方程中只单纯用电子质量。物理上, 这相当于假定质子质量与电子质量相比较是无穷大。而所有的内部运动是电子的运动——取 m_p 趋于无穷大时 (6.67) 的极限, 求得

$$\lim_{m_p \rightarrow \infty} \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} = \frac{m_p m_e}{m_p} = m_e \quad (6.124)$$

对氢原子用电子质量代替折合质量所引入的误差大约是两千万分之一。对较重原子, 假定一无限重的核所引入的误差比这还要小。并且, 对多电子原子, 核运动的校正形式是十分复杂的。由于这些原因, 我们今后就假定核是无限重, 而单纯地用电子质量来写原子的薛定谔方程。

如果我们把氢原子的折合质量换上电子质量, (6.71) 定义的 a_0 变为

$$a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.5292 \text{ \AA} \quad (6.125)$$

这里下标零是指出用电子质量代替折合质量。由于历史的原因, a_0 叫做玻尔半径; 它是玻尔理论中在氢原子基态运动的电子的圆周半径。当然, 由于基态波函数 (6.120) 在所有有限 r 值时非零, 离核任何距离有找到电子的某一几率。电子肯定不是限于在圆上。(在一本 1959 年的大学一年级化学教科书上, 有一开玩笑的说法讲电子是限制于一球面上。) 用电子质量代替折合质量去计算氢原子基态能量给出 -13.606 电子伏, 误差是 13000 分之 7。

让我们来看基态波函数 (6.120) 式的有趣的图象。在 x 轴上的点, $y=0$ 和 $z=0$, (5.76) 中的坐标 r 等于 $(x^2)^{1/2} = |x|$, 以及

$$\psi_{100}(x, 0, 0) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Z|x|/a} \quad (6.126)$$

图 6.6 示出(6.126)如何沿 x 轴变化。虽然波函数在原点是连续的, 曲线的斜率在原点左方是正的, 但在右方是负的。这样, $\partial\psi/\partial x$ 在原点不连续; 我们说, 波函数在原点有一尖点。尖点的存在是因为势能(6.65)在原点变为无穷大。(回顾箱中粒子的波函数在箱壁上斜率不连续。)

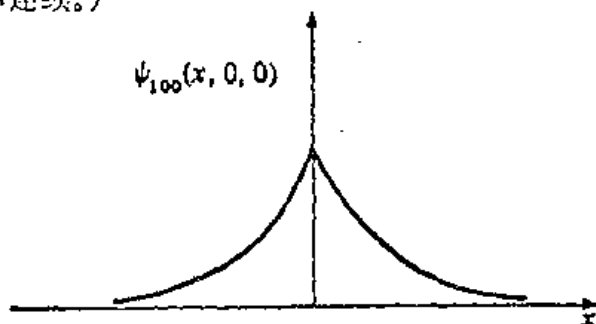


图 6.6 氢原子基态波函数中的尖点。

我们用三个下标给出 n , l 和 m 的值来标记氢原子束缚态波函数。现在引入一稍不同的记号, 这里 l 的值用字母指出:

字 母	s	p	d	f	g	h	i	k	...
l	0	1	2	3	4	5	6	7	...

(6.127)

字母 s , p , d , f 来源于光谱, 代表锐(sharp), 主(Principal), 漫(diffuse), 基(fundamental)。在这些之后, 按字母顺序进行下去, 只是不用 j 。在 l 的字码前面写上 n 的值。这样, 基态波函数 ψ_{100} 叫做 ψ_{1s} 。

对 $n=2$, 有下列状态: ψ_{200} , ψ_{21-1} , ψ_{210} , ψ_{211} 。我们把 ψ_{230} 标记为 ψ_{2s} 。为区别三个 $2p$ 函数, 我们用下标给出 m 的值: ψ_{2p-1} , ψ_{2p0} , ψ_{2p1} 。波函数中的径向因子依赖于 n 和 l , 而不依赖于 m , 如在(6.115)中可见。三个 $2p$ 波函数每个有相同的径向因子。 $2s$ 和 $2p$ 的径向因子可按通常的方法从(6.115)和(6.114)并继而

用归一化求得, 结果在表 6.1 给出。注意, 这些径向函数的指数因子与(6.119)式中 R_{1s} 函数的不一样。完全的波函数是由径向函数乘以适当的球谐函数求得的。用(6.116), 表 6.1 以及表 5.1, 有

$$\psi_{2s} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{2a} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a} \right) e^{-Zr/2a} \quad (6.128)$$

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{8\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin\theta e^{i\varphi} \quad (6.129)$$

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{2a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \cos\theta \quad (6.130)$$

$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{8\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin\theta e^{i\varphi} \quad (6.131)$$

表 6.1 列出一些类氢波函数中归一化的径向函数。图 6.7 给出某些径向函数的图。 r^l 因子使得径向函数在 $r=0$ 时为零, s 态例外。

表 6.1 类氢原子波函数的径向因子

$R_{1s} = 2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}$
$R_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a} \right) e^{-Zr/2a}$
$R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a}$
$R_{3s} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a} + \frac{2Z^2 r^2}{27a^2} \right) e^{-Zr/3a}$
$R_{3p} = \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} \left(\frac{Zr}{a} - \frac{Z^2 r^2}{6a^2} \right) e^{-Zr/3a}$
$R_{3d} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a}$

在空间区域 r 坐标为 r 与 $r+dr$ 之间, θ 坐标为 θ 与 $\theta+d\theta$ 之间, φ 坐标为 φ 与 $\varphi+d\varphi$ 之间, 找到电子的几率是[(5.107)式]:

$$|\psi|^2 d\tau = [R_{nl}(r)]^2 |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \quad (6.132)$$

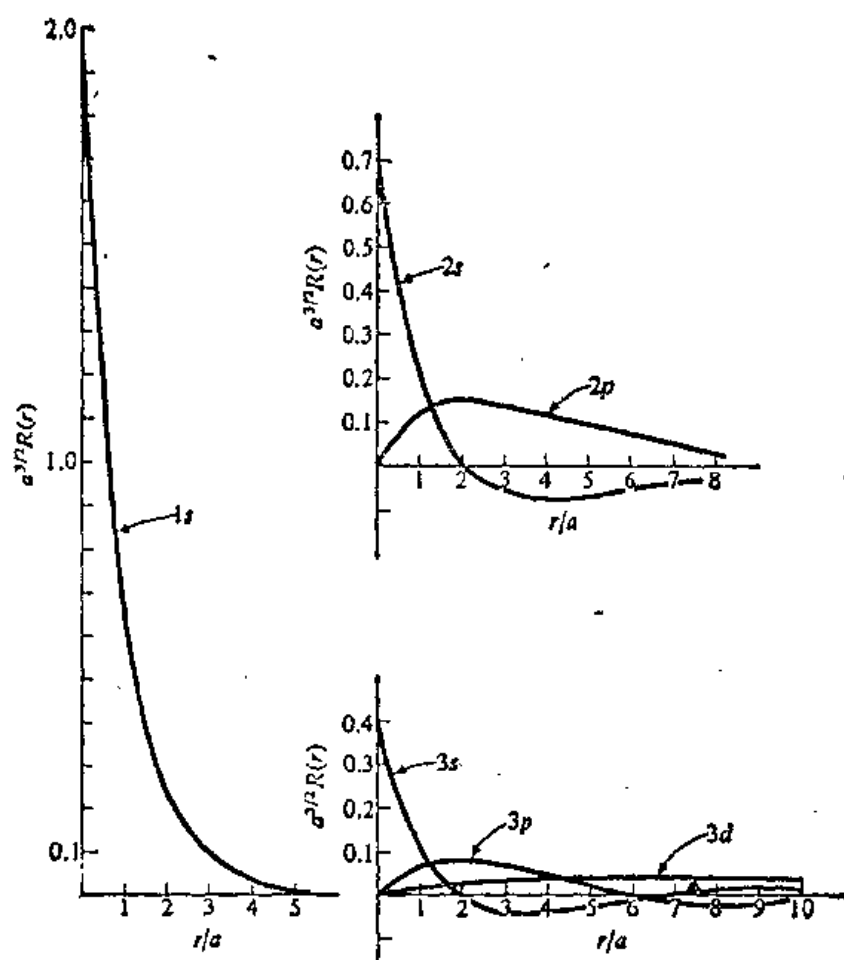


图 6.7 氢原子($Z=1$)波函数的径向因子 $R_{nl}(r)$

的图。所有的图用同一尺度。(在某些著名的教科书中, 这些函数没有恰当地按尺度画出。)

现在问, 电子在 r 坐标为 r 与 $r+dr$ 之间而 θ 和 φ 未加限制时, 找到它的几率是多大? 这是问, 在一中心为原点内径为 r 和外径为 $r+dr$ 的薄球壳中找到电子的几率。这样我们必须把(6.132)对 θ 和 φ 的所有可能值的几率加起来, 而保持 r 固定。这等于将(6.132)对 θ 和 φ 积分。于是, 在 r 与 $r+dr$ 之间找到电子的几率是

$$\begin{aligned}
 & [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \\
 & = [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr
 \end{aligned} \tag{6.133}$$

这由于球谐函数是归一化的:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = 1 \tag{6.134}$$

如从(5.112), (5.111)及(5.101)所可见的。函数 $R(r)^2 r^2$, 它决定在距核 r 时找到电子的几率, 叫做径向分布函数; 见图 6.8。虽然 $R_{1s}(r)$ 在原点非零, 但 $1s$ 径向分布函数由于有 r^2 因子所以在 $r=0$ 时为零; 薄球壳的体积在 r 趋于零时变为零。氢的 $1s$ 态的径向分布函数的最大值在 $r=a$ 处。

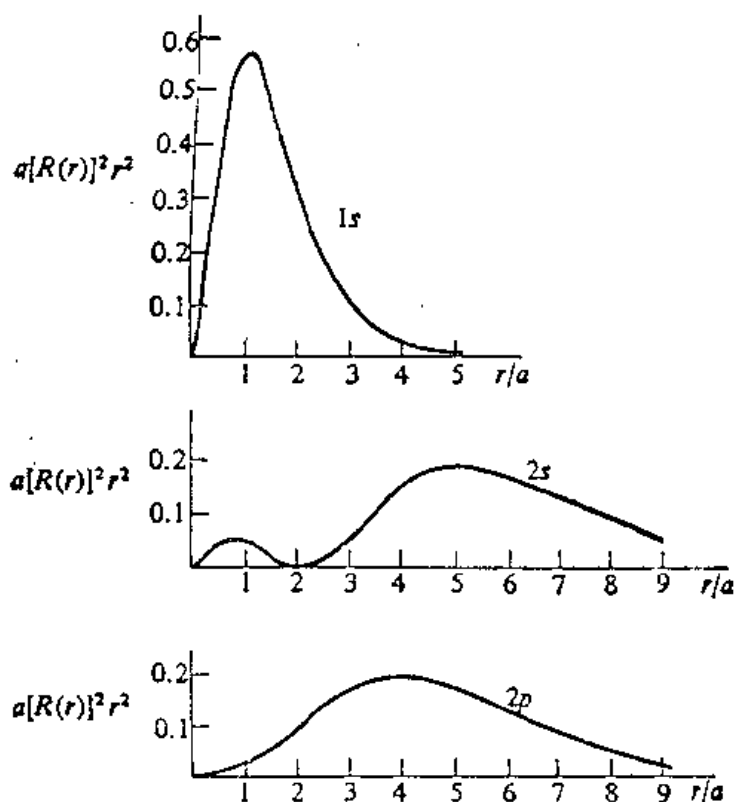


图 6.8 氢原子径向分布函数 $[R_{nl}(r)]^2 r^2$ 的图。

因子 $e^{im\varphi}$ 使得球谐函数为虚数, $m=0$ 时例外。代替处理虚波函数如(6.129)和(6.131), 化学家常用实波函数, 后者由取复函数的某些线性组合而来。这个步骤的论证在 3.6 节的定理中给出: 简并能级的本征函数的任意线性组合是哈密顿算符的一个本征函数并具有同样的本征值。由于氢原子能量不依赖于 m , $2p_1$ 与 $2p_{-1}$ 态属于简并能级; 它们的任意线性组合是哈密顿算符的一个本征函数, 并具有同样的能量本征值。

主要有两种不同的方式来组合这两个函数以得到实函数。一个方式是

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2p_{-1}} + \psi_{2p_1}) = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin\theta \cos\varphi \quad (6.135)$$

这里用了(6.129), (6.131)以及 $e^{\pm i\varphi} = \cos\varphi \pm i\sin\varphi$ 。 $1/\sqrt{2}$ 因子使 ψ_{2p_x} 归一化:

$$\begin{aligned} \int |\psi_{2p_x}|^2 d\tau &= \frac{1}{2} \left(\int |\psi_{2p_{-1}}|^2 d\tau + \int |\psi_{2p_1}|^2 d\tau \right. \\ &\quad \left. + \int \psi_{2p_{-1}}^* \psi_{2p_1} d\tau + \int \psi_{2p_1}^* \psi_{2p_{-1}} d\tau \right) \\ &= \frac{1}{2} (1 + 1 + 0 + 0) = 1 \end{aligned} \quad (6.136)$$

这里我们用了 ψ_{2p_x} 和 $\psi_{2p_{-1}}$ 是归一化了的事实, 并彼此正交, 因为

$$\int_0^{2\pi} (e^{-i\varphi})^* e^{i\varphi} d\varphi = \int_0^{2\pi} e^{2i\varphi} d\varphi = 0 \quad (6.137)$$

如果我们注意(5.75), 则(6.135)的符号 ψ_{2p_x} 变得更清楚, 它给出

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} x e^{-Zr/2a} \quad (6.138)$$

组合函数的第二个方式是

$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_{2p_1} - \psi_{2p_{-1}}) = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r \sin\theta \sin\varphi e^{-Zr/2a} \quad (6.139)$$

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} Z e^{-Zr/2a} \quad (6.140)$$

函数 ψ_{2p_z} 是实的, 常表示为

$$\psi_{2p_z} = \psi_{3p_z} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{2a}\right)^{5/2} z e^{-Zr/2a} \quad (6.141)$$

式中大写 Z 代表核中质子数, 小写 z 是电子的 z 坐标。留给你们去证明 ψ_{2p_x} , ψ_{2p_y} 和 ψ_{2p_z} 相互正交。注意 ψ_{2p_z} 在 xy 平面是零, 在此平面之上是正, 在此平面之下是负。

函数 ψ_{2p_x} 和 ψ_{2p_y} 是 \hat{L}^2 的具有同一本征值 $2\hbar^2$ 的本征函数。3.6 节中的理由指出, 线性组合 (6.135) 和 (6.139) 也是 \hat{L}^2 的具有本征值 $2\hbar^2$ 的本征函数。然而, ψ_{2p_x} 和 ψ_{2p_y} 是 \hat{L}_z 的具有不同本征值分别为 $-\hbar$ 和 $+\hbar$ 的本征函数。所以 ψ_{2p_x} 和 ψ_{2p_y} 不是 \hat{L}_z 的本征函数。

我们可推广此步骤去构成较高状态的实波函数。因为 m 从 $-l$ 到 $+l$, 对每一含 $e^{-im\varphi}$ 因子的虚函数, 还有一函数有同样的 n 和 l 但有 $e^{+im\varphi}$ 因子。因此, 将两个函数相加和相减, 给出两个实函数, 一个有 $\cos(|m|\varphi)$ 因子, 另一个有 $\sin(|m|\varphi)$ 因子。表 6.2 列出类氢原子的实波函数。这些函数的下标来自于象对 $2p_x$, $2p_y$ 和 $2p_z$ 函数相似的考虑。例如

$$\psi_{3d_{x^2-y^2}} = 2^{-1/2} (\psi_{3d_{x^2}} + \psi_{3d_{y^2}}) \quad (6.142)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} e^{-Zr/3a} r^2 \sin^2\theta (\cos^2\varphi - \sin^2\varphi) \\ &= \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} e^{-Zr/3a} (x^2 - y^2) \end{aligned} \quad (6.143)$$

式中用了表 6.1 的径向因子, 表 5.1 的 θ 因子, 以及 $e^{im\varphi}/\sqrt{2\pi}$ 为 φ 因子。

实类氢函数当 $m \neq 0$ 时是从复函数在其 $e^{im\varphi}/(2\pi)^{1/2}$ 用 $\pi^{-1/2} \sin|m|\varphi$ 或 $\pi^{-1/2} \cos|m|\varphi$ 代替后推出来的; 对 $m=0$, 实函数和

表 6.2 实的类氢波函数

$$\begin{aligned}
 \psi_{1s} &= \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a} \\
 \psi_{2s} &= \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a} \right) e^{-Zr/2a} \\
 \psi_{2p_x} &= \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \cos\theta \\
 \psi_{2p_y} &= \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin\theta \cos\varphi \\
 \psi_{2p_z} &= \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin\theta \sin\varphi \\
 \psi_{3s} &= \frac{1}{81(3\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a} + 2\frac{Z^2 r^2}{a^2} \right) e^{-Zr/3a} \\
 \psi_{3p_x} &= \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a} \right) r e^{-Zr/3a} \cos\theta \\
 \psi_{3p_y} &= \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a} \right) r e^{-Zr/3a} \sin\theta \cos\varphi \\
 \psi_{3p_z} &= \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a} \right) r e^{-Zr/3a} \sin\theta \sin\varphi \\
 \psi_{3d_{x^2-y^2}} &= \frac{1}{81(6\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} (3\cos^2\theta - 1) \\
 \psi_{3d_{xx}} &= \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin\theta \cos\theta \cos\varphi \\
 \psi_{3d_{yy}} &= \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin\theta \cos\theta \sin\varphi \\
 \psi_{3d_{x^2-y^2}} &= \frac{1}{81(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin^2\theta \cos 2\varphi \\
 \psi_{3d_{xy}} &= \frac{1}{81(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a} \sin^2\theta \sin 2\varphi
 \end{aligned}$$

复函数两者的 φ 因子都是 $1/(2\pi)^{1/2}$ 。

6.6 类氢轨道

我们将把类氢波函数当作类氢轨道来论。这些函数是对单电子原子推出来的，不能期望用它们给出多电子原子波函数的真正准确的表示。我们将在第十一章考虑用轨道概念来近似多电子原子的波函数。现在我们只限于单电子原子。

有两种基本不同的方法来描绘轨道：方法 I 是画函数的图形；

方法 II 是画一定的几率密度的等值面。两种方法之间有相当大的混淆；许多教科书画波函数的角度部分的图而就说这些是轨道等值面，这是错的。

首先考虑画图形(方法 I)。要作 ψ 为三个独立变量 r , θ 和 φ 的函数的变化的图形，则需要四维；我们世界的三维本性不允许我们去画这样的图形。代之，我们作 ψ 中的因子的图形。作 $R(r)$ 相对于 r 的图，得到图 6.7 的曲线。这样的图形不包括 ψ 对于角度变化的知识。

现在考虑 $S(\theta)$ 的图形。我们有(表 5.1)

$$S_{2,0} = 1/\sqrt{2}, \quad S_{1,0} = \frac{1}{2}\sqrt{6} \cos \theta$$

可用二维笛卡尔坐标作此函数的图形，以 S 为纵轴 θ 为横轴来作图。 $S_{0,0}$ 给出一横的直线，而 $S_{1,0}$ 给出一余弦曲线。更一般地， S 用平面极坐标作图形，变量 θ 是与正 z 轴的夹角， $S(\theta)$ 是从原点到图形上一点的距离。对 $S_{0,0}$ ，当然得到一个圆；对 $S_{1,0}$ ，得到两个相切的圆(图 6.9)。 $S_{1,0}$ 的下方的圆的负号表明，对 $\frac{1}{2}\pi < \theta \leq \pi$ ， $S_{1,0}$ 是负的。严格地讲，在画 $\cos \theta$ 时只得到上方的圆，它是描绘了两次而得出的；而要得到两个相切的圆，则我们必须画 $|\cos \theta|$ 。

代替分别作各角度因子的图形，我们可以画 $|S(\theta)T(\varphi)|$ 作为

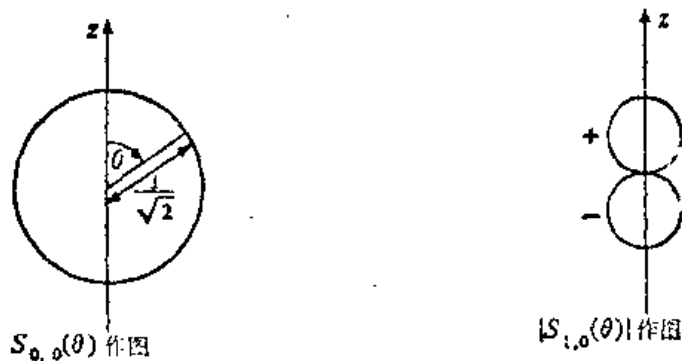


图 6.9 氢原子波函数中 θ 因子的极坐标图形。

θ 和 φ 的函数的图形；我们将用球极坐标，从原点到图形上一点的距离为 $|S(\theta)T(\varphi)|$ 。对 s 态， ST 不依赖于角度，得一半径为 $1/(4\pi)^{1/2}$ 的球。对 p_z 态， $ST = \frac{1}{2}\sqrt{3/\pi} \cos\theta$ ， $|ST|$ 图形由两个球组成，球中心在 z 轴，两球相切于原点（图 6.10）。无疑图 6.10 是熟知的。许多教科书说这给出一个 p_z 轨道的形状，这是错误的；图 6.10 只单纯是 p_z 波函数角度因子的图形。 p_x 和 p_y 角度因子的图形给出两个相切的圆分别置于 x 和 y 轴。如果我们在球极坐标中作 S^2T^2 图，得到熟知的 8 字形截面；再说一遍，这是图线而不是轨道形状。

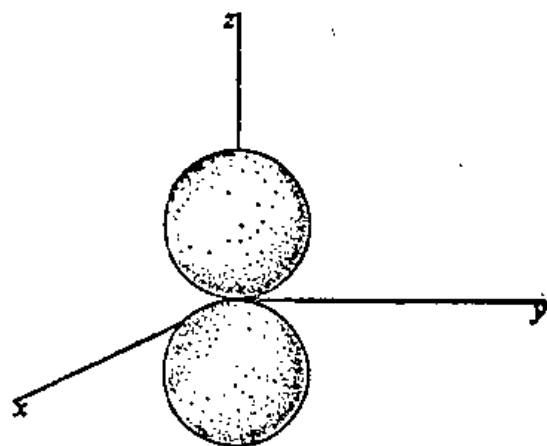


图 6.10 p_z 波函数的角度因子 $|Y^0_1(\theta, \varphi)|$ 的图形。

现在考虑方法 II。画等几率密度的等值面。无疑你们熟悉地理上的等值线地图，它示出等高线。我们将在空间画些面，在每个面上共几率密度 $|\psi|^2$ 是一定的。当然，如果 $|\psi|^2$ 在一给定面上是一定的， $|\psi|$ 在此面上也一定；对 $|\psi|^2$ 和对 $|\psi|$ 的等值面是相同的。

对 s 轨道，波函数是依赖于 r ，所以等值面是一定 r 的面；亦即中心在原点的球面。为约束住轨道的大小，我们取一等值面，在它里面，譬如说，找到电子有 90% 的可能性；这样我们要求

$$\int_V |\psi|^2 d\tau = 0.90 \quad (6.144)$$

式中 V 是轨道等值面所包围的体积。

让我们得到 $2p_y$ 类氢轨道在 yz 平面内的截面。在此平面, $\varphi = \pi/2$ (图 6.4) 而 $\sin \varphi = 1$; 于是表 6.2 对这个轨道给出在 yz 平面:

$$|\psi_{2p_y}| = k^{5/2} \pi^{-1/2} r e^{-kr} |\sin \theta| \quad (6.145)$$

式中 $k = Z/2a_0$ 。为求轨道截面, 对一固定的 ψ 值用平面极坐标去画(6.145); r 是到原点的距离, θ 是与 z 轴的夹角。一个代表性的等值线结果(习题 6.18)示于图 6.11 中。由于

$$y e^{-kr} = y \exp[-k(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}]$$

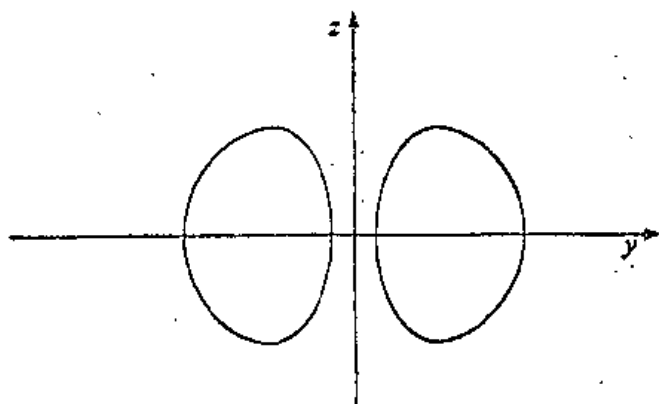


图 6.11 $2p_y$ 轨道的等值线。

我们看到 ψ_{2p_y} 是 y 和 $(x^2 + z^2)$ 的函数; 于是, 在中心位于 y 轴并平行 xz 平面的圆上, ψ_{2p_y} 是常数。这样, 一个三维等值面可由在图 6.11 中的截面绕 y 轴转动而显出为一对变形的椭面。实 $2p$ 轨道的形状是两个分开的变形的椭球, 而不是两个相切的球。两个相切的球是真的轨道形状的一个粗糙的, 简单的(想象的)近似, 而可能将继续被化学家所用。

现在考虑复轨道 $\psi_{2p_{\pm 1}}$ 的形状。有

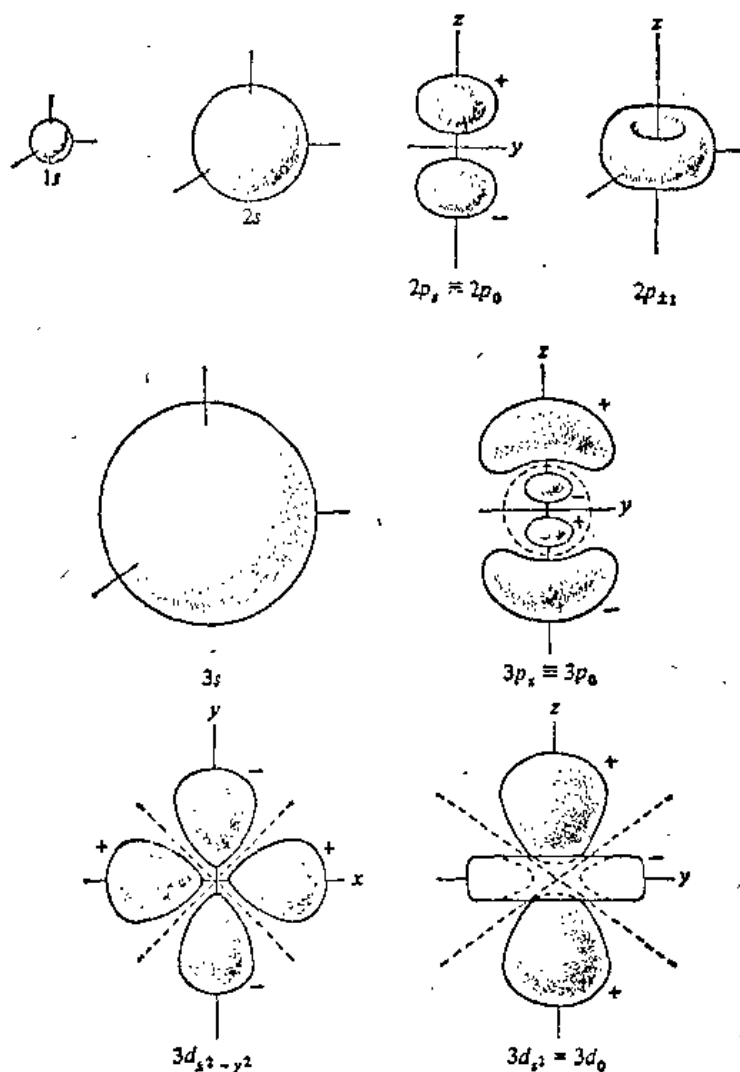


图 6.12 某些氢原子轨道的形状。 $2s$ 轨道有一球结面，此结面看不出来。 $3s$ 轨道有两个这样的结面。 $3p_z$ 轨道有一球结面(用虚线表示)和一个平面结面(xy 平面)。 $3d_{z^2}$ 轨道有两个锥结面； $3d_{x^2-y^2}$ 轨道有两个平面结面。注意，不同的轨道的视图是不一样的。图中指出了波函数的相对正负号。表 6.2 的其他三个实 d 轨道有如 $3d_{x^2-y^2}$ 一样的形状，但空间取向不同。[对一组正交归一的所有五个 d 轨道都是相同的形状者，见 R. E. Powell, *J. Chem. Educ.*, 45, 45(1968)。]

$$\psi_{1s} = k^{-1/2} \pi^{-1/2} r e^{-kr} \sin \theta e^{i\phi} \quad (6.146)$$

$$|\psi_{1s}| = k^{-1/2} \pi^{-1/2} e^{-kr} r |\sin \theta| \quad (6.147)$$

两个轨道有同样的形状。因为(6.147)与(6.145)的右端相等，我们断言图 6.11 也给出 $2p_z$ 轨道在 yz 平面的范围，因为[(5.75)式]

$$e^{-kr} r |\sin \theta| = \exp[-k(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}] (x^2 + y^2)^{1/2}$$

我们看到 $|\psi_{2p_z}|$ 是 z 和 $(x^2 + y^2)$ 的函数；所以把图 6.11 绕 z 轴转就得到三维的轨道形状。这给出环形的面。不同的类氢轨道的面示于图 6.12。

薛定谔对 $|\psi|^2$ 原来的解释是电子“弥散”成电荷云。如果我们考虑一个电子从一介质到另一介质，发现 $|\psi|^2$ 在两介质中都非零。按照电荷云的解释，这意味着电子部分被反射部分穿过。然而，实际上从未探测出一个电子的一部分；电子表现为一个不分的实体。这些困难被玻恩的解释所消除，按照玻恩的解释， $|\psi|^2$ 在两个介质中的值给出反射和穿过的几率。我们所画的轨道形状给出了在其内找到电子有 90% 可能的区域。

图 6.13 表示在 yz 平面各种轨道的几率密度；给定区域内的黑点数正比于该区域内的 $|\psi|^2$ 值。沿坚直的 z 轴转这些图给出三维的几率密度。 $2s$ 轨道角度因子是常数，于是没有角度结面；这个轨道其 $n-l-1=1$ ，说明有一个径向结面。其 $\psi_{2s}=0$ 的球在图 6.13 是显而易见的。



图 6.13 几种氢原子状态的几率密度。[准确的空间图见 D. T. Cromer, *J. Chem. Educ.*, 45, 626(1968).]

6.7 塞曼效应

1896年塞曼(Zeeman)观察到应用外磁场时使光谱线分裂。我们将对氢原子考虑比塞曼效应。开始我们先复习磁学。

运动的电荷产生磁场。一个具有速度 \mathbf{v} 的电荷 q 在空间 P 点产生一个磁场 \mathbf{B}

$$\mathbf{B} = \frac{q\mathbf{v} \times \mathbf{r}}{cr^3} \quad (6.148)$$

式中 \mathbf{r} 是 q 到 P 的矢量。[(6.148)式只对非加速电荷有一远比光速 c 小得多的速度运动时才是正确的。]矢量 \mathbf{B} 叫做磁感应。(从前以为矢量 \mathbf{H} 是基本的磁场矢量,所以 \mathbf{H} 叫做磁场强度。现在知道 \mathbf{B} 是基本的磁场矢量。在真空中, $\mathbf{B} = \mathbf{H}$; 许多量子化学教科书写 \mathbf{H} 代替 \mathbf{B} 。)(6.148)式是以高斯为单位,这是一个混合单位系统,其中电量是以 cgs 静电单位(esu)测量的,而磁量是以 cgs 电磁单位(emu)测量的。esu 与 emu 之间的换算因子是 c 。(6.148)中, q 是以静库表示, \mathbf{B} 是以高斯表示。

两个电荷 $\pm q$ 相隔一小距离 s 构成一个电偶极。电偶极矩定义为一矢量从 $-q$ 到 $+q$, 大小为 qs 。对一小的平面的电流环路,证明了流动电荷所产生的磁场有如电偶极产生的电场同样的数学形式,只是电偶极矩用磁偶极矩 μ 代替; μ 是一个矢量,大小为 IA/c , 这里 I 是流动在面积为 A 的环路中的电流,以 esu 为单位; μ 的方向是垂直于电流环路。[一个电荷 q 是一个电单极;可能有人想磁单极是否存在。所有寻找它的尝试都失败了。见 R. L. Fleischer *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **41**, 958(1970)。]

考虑与一电荷 q 在半径为 r 的圆上以速率 v 运动相联系的磁(偶极)矩。电流是每单位时间流动的电荷。圆的周长是 $2\pi r$, 转一圈的时间是 $2\pi r/v$ 。于是

$$I = \frac{qv r^2}{2\pi r} \quad (6.149)$$

μ 的大小是

$$|\mu| = \frac{IA}{c} = \frac{qv}{2\pi r} \cdot \frac{\pi r^2}{c} = \frac{qvr}{2c} = \frac{qrp}{2mc} \quad (6.150)$$

式中 m 是荷电粒子的质量, p 是其线动量。因为矢径 r 垂直于 p , 故有

$$\mu_L = \frac{qr \times p}{2mc} = \frac{q}{2mc} L \quad (6.151)$$

式中用了轨道角动量的定义, 以及 μ 的下标是指它产生于粒子的轨道运动。虽然我们推导 (6.151) 是对圆运动的特殊情况, 其正确性是普遍的。对一电子, $q = -e$, 由它的轨道运动而产生的磁矩是

$$\mu_L = -\frac{e}{2mc} L \quad (6.152)$$

L 的大小在 (5.129) 给出, 而一个电子有轨道角动量量子数 l , 其轨道磁矩的大小是

$$|\mu_L| = \frac{e\hbar}{2mc} [l(l+1)]^{1/2} = \beta_e [l(l+1)]^{1/2} \quad (6.153)$$

常数 $e\hbar/2mc$ 叫做玻尔磁子 β_e :

$$\beta_e = \frac{e\hbar}{2mc} = 9.27 \times 10^{-21} \text{ 尔格/高斯} \quad (6.154)$$

现在考虑加一外磁场于氢原子, 磁矩 μ 与外磁场 B 之间的相互作用能是 [Halliday and Resnick, (33-12) 式]:

$$E_B = -\mu \cdot B \quad (6.155)$$

用 (6.152) 式, 有

$$E_B = \frac{e}{2mc} L \cdot B \quad (6.156)$$

我们取 z 轴为所加场的方向: $B = Bk$, 式中 k 是 z 方向的单位矢

量。有

$$E_B = \frac{e}{2mc} B (L_x \mathbf{i} + L_y \mathbf{j} + L_z \mathbf{k}) \cdot \mathbf{k} = \frac{e}{2mc} B L_z = \frac{\beta_e}{\hbar} B L_z$$

式中 L_z 是轨道角动量的 z 分量。现在用算符 \hat{L}_z 代替 L_z 以给出在哈密顿算符中由于外加磁场而来的下列增加项

$$\hat{H}_B = \beta_e B \hbar^{-1} \hat{L}_z \quad (6.157)$$

氢原子在磁场中的薛定谔方程为

$$(\hat{H} + \hat{H}_B) \psi = E \psi \quad (6.158)$$

式中 \hat{H} 是没有外场的哈密顿算符。我们容易验证(6.158)式的解是复合的类氢波函数(6.69):

$$\begin{aligned} (\hat{H} + \hat{H}_B) R(r) Y_l^m(\theta, \varphi) &= \hat{H} R Y_l^m + \beta_e \hbar^{-1} B \hat{L}_z R Y_l^m \\ &= \left(-\frac{Z^2}{n^2} \frac{e^2}{2a} + \beta_e B m \right) R Y_l^m \end{aligned} \quad (6.159)$$

这里用了(6.107)和(5.148)式。这样, 能量中有一增加项 $\beta_e B m$, 外磁场消除了 m 简并。由于明显的理由, m 常叫做磁量子数。实际上观察到的能量位移没有与(6.159)中预期的相称, 这是由于存在着电子自旋磁矩(第10章及11.7节)。

在第五章中我们得出在量子力学中 \mathbf{L} 位于一锥面上。在一外加磁场中 \mathbf{L} 的运动经典力学处理 (Halliday and Resnick, 13-2 和 37-6 节) 指出, 场施加一力矩于 μ_L , 使 \mathbf{L} 以一定频率 $|\mu_L| B / 2\pi |\mathbf{L}|$ 绕 B 方向旋转, 而同时与 B 保持一定的角度。这个陀螺运动叫做回旋。在量子力学中完全说明 \mathbf{L} 是不可能的; 然而, 可得 $\langle \mathbf{L} \rangle$ 绕场的方向回旋 (Dicke and Wittke, 12-3 节; Blokhintsev, 62 节)。

习 题

6.1 观察到 $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$ 的最低微波吸收频率是 $115,271 \times 10^6$ 周/秒。(a) 计算 $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$ 的键长。(b) 推测 $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$ 的其次的两个最低微波吸收频率。(c)

推测 $\text{C}^{13}\text{O}^{16}$ 的最低微波频率。

6.2 (a) 对氢原子基态, 求离核在两倍玻尔半径之外的电子几率。(b) 对氢原子基态, 求经典禁区找到电子的几率。(c) 用 90% 的几率的规定, 求规定 $1s$ 氢轨道的球半径。

6.3 对于 l 轨道, 角动量量子数 l 是多大?

6.4 对于类氢原子基态, 求: (a) r 的平均值; (b) r 的最可几值。(c) 求 $2p$ 态的 $\langle r \rangle$ 。

6.5 氢原子基态的几率密度的极大值在何处?

6.6 一定态波函数是哈密顿算符 $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ 的一个本征函数。学生有时误以为 ψ 是 \hat{T} 的和 \hat{V} 的本征函数, 对氢原子基态, 直接验证 ψ 不是 \hat{T} 的或 \hat{V} 的本征函数, 而是 $(\hat{T} + \hat{V})$ 的一个本征函数。(你能想到一个我们所解过的问题其 ψ 是 \hat{T} 的也是 \hat{V} 的本征函数吗?)

6.7 证明对于定态, $\langle T \rangle + \langle V \rangle = E$ 。

6.8 计算氢原子基态的 $\langle V \rangle$, $\langle T \rangle$ 以及 $\langle T \rangle / \langle V \rangle$ 。(利用习题 6.7 的结果以缩短计算。)

6.9 计算 Positronium——一个正电子和一个电子组成的“原子”的基态能量, 以电子伏特表示。(正电子有电荷 $+e$, 质量等于电子的质量。)

6.10 在 x 轴上氢原子基态波函数由 (6.12c) 给出。计算 (a) 当 x 从 z 趋于零时; (b) 当 x 从右趋于零时, (6.12c) 的导数所趋近的极限。

6.11 氢原子两个能级之间的跃迁给出有下列各观察到的真空中波长: 6564.7 \AA , 4862.7 \AA , 4341.7 \AA , 4102.9 \AA (巴耳耳系)

推测此线系中下两条线的波长, 以及线系的波长极限。[巴耳耳 (Balmer) 是一位瑞士数学家, 他在 1885 年提出一个经验式适合于氢光谱线。]

6.12 验证 (6.6) 式为球极坐标之拉普拉斯算符。

6.13 验证 (6.62) 式。

6.14 计算一个质子与一个电子之间的电力与重力的比值。忽略重力正确吗?

6.15 导出 $2s$ 和 $2p$ 径向类氢函数。

6.16 对氢原子基态, 用从习题 6.8 得的 $\langle T \rangle$ 计算电子的平均根速率; 求 $\langle v^2 \rangle^{1/2} / c$ 的数值, 其中 c 是光速。

6.17 箱中粒子和谐振子没有连续本征函数, 而氢原子基态有连续函

效。从各个问题的势能函数的本性来解释之。你预期粒子在有限壁高的箱中有连续本征函数吗？

6.18 证明 ψ_{2p_z} [(6.145) 式] 的极大值是 $k^{3/2}\pi^{-1/2}e^{-k}$ 。用 (6.145) 去画 $\psi = 0.316\psi_{\max}$ 的 $2p_z$ 等值线。

6.19 哪些氢原子状态的 ψ 在核处非零？

6.20 如果我们不管氢中的电子间排斥，其基态能量和波函数是什么？（见 6.2 节较后的部分。）计算能量的百分误差；氢基态能量实验值是 -79.0 eV。（假定核无限重。）

6.21 对于实类氢函数：(a) 径向函数为零的 $n-l-1$ 个结面的形状如何？(b) φ 因子为零的结面的形式是 $\varphi = \text{常数}$ ；这样，它们是垂直于 xy 平面的平面。有多少这样的平面？（ φ 的值相差 π 时考虑为同一平面的一部分。）(c) 可以证明有 $l-m$ 个面其 θ 因子为零。这些面的形状如何？(d) 实类氢波函数有多少结面？

6.22 (a) 拉盖尔多项式定义为

$$L_l(z) \equiv e^z \frac{d^l}{dz^l} (e^{-z} z^l)$$

验证

$L_0=1$, $L_1=-z+1$, $L_2=z^2-4z+2$, $L_3=-z^3+9z^2-18z+6$ (b) 连带拉盖尔多项式通常定义为

$$L_l^i(z) = \frac{d^i}{dz^i} L_l(z)$$

验证

$$L_l^0(z) = L_l(z), \quad L_1^1(z) = -1, \quad L_2^1(z) = 2z-4, \quad L_2^2(z) = 2$$

$$L_3^1(z) = -3z^2+18z-18, \quad L_3^2(z) = -6z+18, \quad L_3^3(z) = -6$$

(c) 可以证明，类氢波函数的径向因子为⁵

$$R_{n,l}(r) = - \left[\frac{4Z^3}{n^4 a^3} \frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \left(\frac{2Zr}{na} \right)^l e^{-2r/na} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na} \right)$$

以 $1s$, $2s$ 和 $2p$ 态验证此式。

6.23 如果习题 4.5 中三个力常数每个的值相等，则有一个三维各向同性谐振子。(a) 说明为什么此情况下的波函数可写成如下的形式

$$F(r)G(\theta, \varphi) \quad (6.160)$$

⁵ Pauling and Wilson, p. 132.

(b) 函数 G 是什么? (c) 写出 $F(r)$ 的微分方程。(d) 用习题 4.5 的结果证明基态波函数有 (6.160) 的形式, 并验证基态 $F(r)$ 满足 (c) 中的微分方程。(e) 给出能量本征值的表示式。(f) 给出最低的三个能级的简并度。

6.24 在二维方箱中的粒子有下列各状态: $n_x n_y = 11; 12; 21; 22$ 。画出这些状态有恒定 $| \psi |^2$ 的等值线草图。这使你想起什么?

6.25 为求氢原子能级的简并度, 我们用

$$\sum_{k=1}^n k = \frac{n(n+1)}{2} \quad (6.161)$$

用把两个序列 $1, 2, 3, \dots, n$ 和 $n, n-1, n-2, \dots, 1$ 的对应项相加来证明此结果。[传说高斯在六岁时用 (6.161) 加起了他的数学教师给他的一个求和。]

6.26 类氢波函数 $2p_0$, $2p_1$ 和 $2p_{-1}$ 可以表征为这样的 $2p$ 函数, 即它们是 \hat{L}_z 的本征函数。我们可用什么算符来表征 $2p_x$, $2p_y$ 和 $2p_z$ 函数, 以及对应的本征值是什么?

6.27 给出 $\hat{A}f = af$ 和 $\hat{A}g = bg$, 这里 f 和 g 是函数以及 a 和 b 是常数, 在什么条件下线性组合 $c_1 f + c_2 g$ 是线性算符 \hat{A} 的本征函数?

6.28 说明下列各函数是 \hat{H} , \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 三个算符中哪个的本征函数: (a) $2p_x$; (b) $2p_y$; (c) $2p_z$ 。

6.29 习题 6.11 的每条氢原子线显示有一很弱的靠近的伴线。其中两条伴线发生在真空波长 6562.9 Å 和 4861.4 Å 处。(a) 解释其起源。(第一个回答这个问题的人得到了诺贝尔奖金。)(b) 计算另外两条伴线的波长。

宁世光译

第七章 量子力学的定理

7.1 引言

单电子原子(第六章)的薛定谔方程是可精确求解的;然而,因为在哈密顿算符中有电子间排斥项,多电子原子和分子的薛定谔方程在任何坐标系中不能分离,因而不能精确求解。于是,我们必须寻求近似解法。两个主要的近似方法,变分法和微扰法,将在第八章和第九章中阐明。要引伸出这些方法,我们必须进一步阐明量子力学理论。虽然这一工作的大部分有抽象的本质,也或许不易掌握,但所包含的定理对量子力学的理解则是基本的。

我们将用概括为量子力学公设来结束本章。

开始之前,我们对要涉及的积分引入某些记法。经常遇到一个算符夹在两个函数中间对全部空间的定积分,用各种的缩写法:

$$\int \varphi_m^* \hat{A} \varphi_n d\tau \equiv \langle \varphi_m | \hat{A} | \varphi_n \rangle \equiv (\varphi_m | \hat{A} | \varphi_n) \equiv \langle m | \hat{A} | n \rangle \quad (7.1)$$

式中 φ_m 和 φ_n 是两个函数。如果已明确所指的函数是什么,我们就可用象(7.1)中那样的指标。上面的记法,由狄拉克(Dirac)引入,叫做括号记法(bracket notation)。另一种记法是:

$$\int \varphi_m^* \hat{A} \varphi_n d\tau \equiv A_{mn} \quad (7.2)$$

记法 A_{mn} 和 $\langle m | \hat{A} | n \rangle$ 暗示着我们对第一个出现字母的函数用了复共轭。一个象 $\int \varphi_m^* \hat{A} \varphi_n d\tau$ 的积分叫做算符 \hat{A} 的矩阵元。矩阵是数的矩形排列,并服从某些组合规则。我们将不去明显地使用矩阵。

对于两个函数共同对全部空间积分,我们写为

$$\int \varphi_m^* \varphi_n d\tau = \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \langle m | n \rangle \quad (7.3)$$

积分(7.3)的另一记法是 (φ_m, φ_n) 。由于

$$\left[\int \varphi_m^* \varphi_n d\tau \right]^* = \int \varphi_n^* \varphi_m d\tau \quad (7.4)$$

我们有恒等式

$$\langle m | n \rangle^* = \langle n | m \rangle \quad (7.5)$$

特别是

$$\langle m | m \rangle^* = \langle m | m \rangle \quad (7.6)$$

7.2 厄米算符

在3.1节我们说过,表示物理量的算符是线性的。这样的算符还必须满足我们现在要讨论的另一个要求。

令 \hat{A} 是表示物理性质 A 的线性算符。对 A 的平均值,(3.117)式给出

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \quad (7.7)$$

式中 Ψ 是体系的态函数。物理量的平均值必须是实数;所以我们要求

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle^* \quad (7.8)$$

$$\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau = \int \Psi (\hat{A} \Psi)^* d\tau \quad (7.9)$$

(7.9)式对任何能代表体系可能态的函数 Ψ 都必须成立;亦即,它对所有的品优函数 Ψ 必须成立。对于所有的品优函数满足(7.9)的线性算符叫做厄米算符。

许多教科书将厄米算符定义为对所有的品优函数 f 和 g 满足下式的算符

$$\int f^* \hat{A} g d\tau = \int g (\hat{A} f)^* d\tau \quad (7.10)$$

[特别注意(7.10)左端算符 \hat{A} 作用于 g , 但式的右端算符 \hat{A} 作用于 f 。]对特殊情况 $f=g$, (7.10)还原为(7.9)。(7.10)式表面上是比(7.9)有更严格的要求, 但我们将证明(7.10)是(7.9)的推论, 所以厄米算符的两个定义是等价的。

令(7.9)中的 $\Psi=f+cg$ 来开始我们的证明, 这里 c 是一个任意参数; 这给出

$$\int (f+cg)^* \hat{A} (f+cg) d\tau = \int (f+cg) [\hat{A} (f+cg)]^* d\tau \quad (7.11)$$

$$\begin{aligned} & \int (f^* + c^* g^*) \hat{A} f d\tau + \int (f^* + c^* g^*) \hat{A} c g d\tau \\ &= \int (f+cg) (\hat{A} f)^* d\tau + \int (f+cg) (\hat{A} c g)^* d\tau \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \int f^* \hat{A} f d\tau + c^* \int g^* \hat{A} f d\tau + c \int f^* \hat{A} g d\tau + c c^* \int g^* \hat{A} g d\tau \\ &= \int f (\hat{A} f)^* d\tau + c \int g (\hat{A} f)^* d\tau + c^* \int f (\hat{A} g)^* d\tau + c^* c \int g (\hat{A} g)^* d\tau \end{aligned}$$

借助于(7.9), 最后的这个等式的两端的第一项彼此相等; 同样, 两端的末项也相等。于是

$$c^* \int g^* \hat{A} f d\tau + c \int f^* \hat{A} g d\tau = c \int g (\hat{A} f)^* d\tau + c^* \int f (\hat{A} g)^* d\tau \quad (7.12)$$

令(7.12)中 $c=1$, 有

$$\int g^* \hat{A} f d\tau + \int f^* \hat{A} g d\tau = \int g (\hat{A} f)^* d\tau + \int f (\hat{A} g)^* d\tau \quad (7.13)$$

令(7.12)中 $c=i$, 在除以 i 之后, 有

$$- \int g^* \hat{A} f d\tau + \int f^* \hat{A} g d\tau = \int g (\hat{A} f)^* d\tau - \int f (\hat{A} g)^* d\tau \quad (7.14)$$

现在把(7.13)和(7.14)加起来就得(7.10)。证毕。

所以, 一个厄米算符 \hat{A} 具有这样的性质

$$\int \varphi_i^* \hat{A} \varphi_j d\tau = \int \varphi_j (\hat{A} \varphi_i)^* d\tau \quad (7.15)$$

式中 φ_i 和 φ_j 是任意品优函数。运用括号和矩阵元记法, 写为

$$\langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle = \langle \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle^* \quad (7.16)$$

$$\langle i | \hat{A} | j \rangle = \langle j | \hat{A} | i \rangle^* \quad (7.17)$$

$$A_{ij} = (A_{ji})^* \quad (7.18)$$

现在来证明我们曾经用过的某些算符确实是厄米的。为简单起见, 我们只做一维的情况。要证明一算符是厄米的, 只要证实它对所有的品优函数满足(7.9)就足够了。然而, 我们将由证明满足(7.15)而自己去把事情做得稍许费力些。

首先考虑势能算符。(7.15)的右端是

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_j(x) [V(x) \varphi_i(x)]^* dx \quad (7.19)$$

因为势能是实函数, 故有 $V = V^*$ 。而且, (7.19)中的因子的次序是无关的。于是

$$\int \varphi_j [V \varphi_i]^* dx = \int \varphi_j V^* \varphi_i^* dx = \int \varphi_i^* V \varphi_j dx \quad (7.20)$$

这证明了 V 是厄米的。

线动量的 x 分量的算符由(3.28)式给出。对于此算符, (7.15)的左端是

$$-i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^*(x) \frac{d\varphi_j(x)}{dx} dx \quad (7.21)$$

现在用分部积分公式:

$$\int_a^b f(x) \frac{dg(x)}{dx} dx = f(x)g(x) \Big|_a^b - \int_a^b g(x) \frac{df(x)}{dx} dx \quad (7.22)$$

$$f(x) = -i\hbar \varphi_i^*(x), \quad g(x) = \varphi_j(x)$$

$$-i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^* \frac{d\varphi_j}{dx} dx = -i\hbar \varphi_i^* \varphi_j \Big|_{-\infty}^{\infty} + i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_j(x) \frac{d\varphi_i^*(x)}{dx} dx \quad (7.23)$$

既然 φ_i 和 φ_j 是品优函数, 则它们在 $x = \pm\infty$ 时为零。所以, (7.23)

变为

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^* \left(-i\hbar \frac{d\varphi_j}{dx} \right) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_j \left(-i\hbar \frac{d\varphi_i}{dx} \right)^* dx \quad (7.24)$$

这如(7.15)一样,而证明了 \hat{p}_x 是厄米的。留给读者去证明动能算符是厄米的。可以证明两个厄米算符之和是厄米的;于是哈密顿算符 $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ 是厄米的。

我们现在证明有关厄米算符的本征值和本征函数的几个定理。

因为对应于物理量 A 的算符 \hat{A} 的本征值是测量 A 的可能结果,所以这些本征值必须是实数。我们现在利用算符 \hat{A} 的厄米性证明此点。开始先令(7.15)中 $\varphi_j = \varphi_i$:

$$\int \varphi_i^* \hat{A} \varphi_i d\tau = \int \varphi_i (\hat{A} \varphi_i)^* d\tau \quad (7.25)$$

现在让我们假定 φ_i 是 \hat{A} 的具有本征值 b 的一个本征函数:

$$\hat{A} \varphi_i = b \varphi_i \quad (7.26)$$

(7.25)式变为

$$b \int \varphi_i^* \varphi_i d\tau = \int \varphi_i (b \varphi_i)^* d\tau = b^* \int \varphi_i \varphi_i^* d\tau \quad (7.27)$$

$$(b - b^*) \int |\varphi_i|^2 d\tau = 0 \quad (7.28)$$

由于被积函数 $|\varphi_i|^2$ 永远非负,(7.28)中的积分能为零的唯一情况是当 φ_i 对坐标的所有值都为零。然而,根据物理上的理由,我们总是剔除把零做为本征函数;于是,(7.28)中积分不能为零。所以, $(b - b^*) = 0$, 或 $b = b^*$, 这完成了证明。

为了培养熟习括号记法,我们用括号记法重复证明厄米算符的本征值是实数。开始先令(7.17)中 $i = j$:

$$\langle i | \hat{A} | i \rangle = \langle i | \hat{A} | i \rangle^* \quad (7.29)$$

用(7.26),有

$$\langle i|b|i\rangle = \langle i|b|i\rangle^* \quad (7.30)$$

$$b\langle i|i\rangle = b^*\langle i|i\rangle^* = b^*\langle i|i\rangle$$

$$(b-b^*)\langle i|i\rangle = 0$$

$$b = b^* \quad (7.31)$$

这里用了(7.6)。

我们已经证明了箱中粒子的波函数是相互正交的。现在证明一普遍定理：厄米算符的本征值是，或者可选作是，相互正交的。给出

$$\hat{B}F = sF, \quad \hat{B}G = tG \quad (7.32)$$

式中 F 和 G 是 \hat{B} 的两个独立的本征函数，我们要证明

$$\int F^* G d\tau = \langle F|G\rangle = 0 \quad (7.33)$$

从(7.17)式开始，此式表示 \hat{B} 的厄米性：

$$\langle F|\hat{B}|G\rangle = \langle G|\hat{B}|F\rangle^* \quad (7.34)$$

用(7.32)，有

$$\begin{aligned} \langle F|t|G\rangle &= \langle G|s|F\rangle^* \\ t\langle F|G\rangle &= s^*\langle G|F\rangle^* \end{aligned} \quad (7.35)$$

因为厄米算符的本征值是实的，我们有 $s^* = s$ 。用(7.5)，有

$$\begin{aligned} t\langle F|G\rangle &= s\langle F|G\rangle \\ (t-s)\langle F|G\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (7.36)$$

如果 $s \neq t$ ，则

$$\langle F|G\rangle = 0 \quad (7.37)$$

我们证明了厄米算符对应于不同本征值的两个本征函数是正交的。现在的问题是：能有具有相同本征值的两个独立的本征函数吗？回答是肯定的。在简并的情况，有多于一个的独立本征函数具有同一本征值。所以我们只能肯定厄米算符的两个独立本征函数只当它们不对应于简并本征值时才彼此正交。我们现在来证

明，在简并的情况下，可以构成彼此正交的本征函数。我们将用 3.6 节证明过的定理：对应于简并本征值的本征函数的任一线性组合也是同一本征值的本征函数。因此让我们假设， F 和 G 是具有同一本征值的独立的本征函数：

$$\hat{B}F = sF, \quad \hat{B}G = sG \quad (7.38)$$

取 F 和 G 的线性组合，以形成将会是彼此正交的新的本征函数 φ_1 和 φ_2 。我们选 φ_1 等于 F ，而将 φ_2 写为

$$\varphi_2 = G + cF, \quad \varphi_1 = F \quad (7.39)$$

将选定常数 c 以确保正交性。我们想要

$$\int \varphi_1^* \varphi_2 d\tau = 0 \quad (7.40)$$

$$\int F^* (G + cF) d\tau = \int F^* G d\tau + c \int F^* F d\tau = 0 \quad (7.41)$$

于是选

$$c = - \frac{\int F^* G d\tau}{\int F^* F d\tau} \quad (7.42)$$

就有了对应于简并本征值的两个正交本征函数 φ_1 和 φ_2 。这个步骤[叫做施米特(Schmidt)正交化]可推广到 n 重简并的情况，以给出对应于简并本征值的 n 个线性独立的正交本征函数。

这样，虽然不能保证简并的本征值的本征函数是正交的，但若需要时，我们总可用施米特(或别的)正交化方法选择它们是正交的。实际上，除非另有说明，我们总是假定我们已选定了正交的本征函数：

$$\int \varphi_i^* \varphi_j d\tau = 0, \quad i \neq j \quad (7.43)$$

式中 φ_i 和 φ_j 是厄米算符的独立本征函数。

我们通常能将本征函数乘以适当的常数使之归一化，并且我们将假定，除非另有说明，所有本征函数是归一化的：

$$\int \varphi_i^* \varphi_i d\tau = 1 \quad (7.41)$$

例外的情况是本征值形成连续谱而不是分立值；在此情况下，本征函数不是平方可积的。例子是线动量的本征函数，自由粒子能量的本征函数以及氢原子连续谱能量的本征函数。

用克罗内克 δ 符号可合并(7.43)和(7.44)为一式：

$$\int \varphi_i^* \varphi_j d\tau = \langle i | j \rangle = \delta_{ij} \quad (7.45)$$

作为一例，考虑球谐函数。我们将证明

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi [Y_l^m(\theta, \varphi)]^* Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad (7.46)$$

式中 $\sin \theta$ 因子是从球极坐标的体积元(5.107)而来。球谐函数是厄米算符 \hat{L}^2 的本征函数[(5.147)式]。因为厄米算符属于不同本征值的本征函数是正交的，我们断定(7.46)的积分为零，除非 $l=l'$ 。同理，(5.148)式使我们能断定这个积分为零，除非 $m=m'$ 。(5.146)中的相乘常数也已选定以使得球谐函数是归一化的[(6.134)式]。所以(7.46)成立。

7.3 按本征函数的展开

上一节我们证明了厄米算符的本征函数的正交性。现在讨论这些函数的另一重要性质；此性质使我们能将任一品质函数按这些本征函数展开。

我们曾常使用一个函数的台劳级数展开式[(4.67)式]，即为 $(x-a)$ 的非负整次幂的线性组合。我们能够将一函数展开为除了 1, $(x-a)$, $(x-a)^2$, ... 以外的另一组函数的线性组合吗？回答是肯定的，如付里叶 (Fourier) 于 1807 年首先所证明的。付里叶级数是无限个正弦和余弦函数的线性组合这样的函数展开式。我们将不涉及付里叶级数的细节，而将只考察一个例子。让我们考虑

将一函数用箱中粒子的波函数来展开,后者按(2.23)为

$$\psi_n = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right), \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (7.47)$$

式中 x 在 0 和 l 之间。我们有什么可能把一个在 $0 \leq x \leq l$ 区域内的任意函数 $f(x)$ 表为下列形式的级数

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_n = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right), \quad 0 \leq x \leq l \quad (7.48)$$

把 $x=0$ 和 $x=l$ 代入(7.48), 我们有 $f(0)=0=f(l)$ 的限制。换言之, $f(x)$ 必须满足象 ψ_n 同样的边界条件。我们还将假定 $f(x)$ 是有限, 单值和连续的, 但不必须可微。有了这些假定, 可以证明展开式(7.48)成立。我们将不证明(7.48), 但只将说明它用于表示一个函数。

在我们能将(7.48)应用于一指定的 $f(x)$ 之前, 我们必须导出展开系数 a_n 的表达式。开始先用 ψ_m^* 乘(7.48):

$$\psi_m^* f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_m^* \psi_n = \left(\frac{2}{l}\right) \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \sin\left(\frac{m\pi x}{l}\right) \quad (7.49)$$

现在将(7.49)从 0 到 l 积分。假定积分与无限求和的交换次序是正确的, 有

$$\int_0^l \psi_m^* f(x) dx = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \int_0^l \psi_m^* \psi_n dx \quad (7.50)$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} a_n \left(\frac{2}{l}\right) \int_0^l \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \sin\left(\frac{m\pi x}{l}\right) dx \quad (7.51)$$

回顾我们已证明箱中粒子波函数的正交归一性[(2.27)式]。所以(7.50)变为

$$\int_0^l \psi_m^* f(x) dx = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \delta_{mn} \quad (7.52)$$

(7.52)中的求和形式是经常遇到的。写得具体些,有

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} a_n \delta_{mn} &= a_1 \delta_{m,1} + a_2 \delta_{m,2} + \cdots + a_m \delta_{m,m} + a_{m+1} \delta_{m,m+1} + \cdots \\ &= 0 + 0 + \cdots + a_m + 0 + \cdots \\ \sum_{n=1}^{\infty} a_n \delta_{mn} &= a_m \end{aligned} \quad (7.53)$$

这样,因为除非当求和指标 n 等于 m 时, δ_{mn} 为零,所以除一项外所有项都为零,而(7.52)变为

$$a_m = \int_0^l \psi_m^* f(x) dx \quad (7.54)$$

这是欲求的表达式。将(7.54)用于(7.48),有

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\int_0^l \psi_n^* f(x) dx \right] \psi_n(x) \quad (7.55)$$

现在我们用(7.48)去表示一特指的函数,即图 7.1 的函数,它定义为

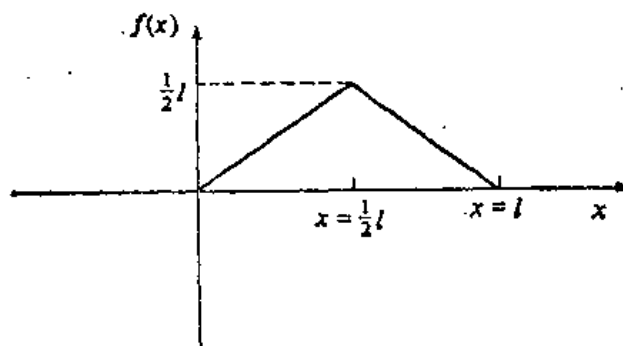


图 7.1 函数按箱中粒子的函数展开。

$$f(x) = x \quad \text{对于 } 0 \leq x \leq \frac{l}{2} \quad (7.56)$$

$$f(x) = l - x \quad \text{对于 } \frac{1}{2}l \leq x \leq l$$

为计算展开系数, 我们用(7.54), (7.47)和(7.56):

$$\begin{aligned} a_n &= \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \int_0^l \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) f(x) dx \\ &= \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \int_0^{l/2} x \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx + \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \int_{l/2}^l (l-x) \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx \end{aligned}$$

用附录中的积分(A.1), 求得

$$a_n = \frac{(2l)^{3/2}}{n^2 \pi^2} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (7.57)$$

在表达式(7.48)中应用(7.57), 有[注意 $\sin(n\pi/2)$ 在 n 为偶数时等于零而在 n 为奇数时等于 $+1$ 或 -1]:

$$f(x) = \frac{4l}{\pi^2} \left[\sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) - \frac{1}{3^2} \sin\left(\frac{3\pi x}{l}\right) + \frac{1}{5^2} \sin\left(\frac{5\pi x}{l}\right) - \dots \right] \quad (7.58)$$

$$f(x) = \frac{4l}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \sin\left[(2n-1) \frac{\pi x}{l}\right] \frac{1}{(2n-1)^2}$$

式中 $f(x)$ 由(7.56)给出。让我们核对在 $x = \frac{1}{2}l$ 时(7.58)的准确性。我们有

$$f\left(\frac{l}{2}\right) = \frac{4l}{\pi^2} \left(1 + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{5^2} + \frac{1}{7^2} + \dots\right) \quad (7.59)$$

我们把(7.59)右端的值作为从无穷级数中所取项的数目的函数来列表:

项的数目	1	2	3	4	5	6	20
(7.59)的右端	0.4051	0.4501	0.4671	0.4751	0.4801	0.4831	0.4951

如果取无限多项, 级数之和应为 $\frac{1}{2}l$, 这是 $f\left(\frac{1}{2}l\right)$ 的值。假定级数是正确的, 我们得一有趣的结果, 即(7.59)的括弧中的无限求和等于 $\pi^2/8$ 。

我们看到了用一函数集——箱中粒子的波函数来展开一函数的例子。有许多不同的函数集可用来展开一任意函数。考虑一函数集 $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i, \dots$, 如果 φ_i 能将任何与 φ_i 服从同样边界条件的品优函数 f 按下式展为 φ_i 的线性组合

$$f = \sum_i a_i \varphi_i \quad (7.60)$$

式中 a_i 是常数, 则我们说 φ_i 构成一完备集。借助于付里叶分析的定理(我们未证明), 能够证明箱中粒子能量的本征函数构成一完备集。现在让 φ_i 为代表任一物理量的线性厄米算符的本征函数集。我们假设 φ_i 构成完备集。(本征函数的完备性常能在一维情况下证明, 但它在多维体系中必须假设。)这样, 满足如 φ_i 同样边界条件的任一品优函数可用(7.60)展开。(7.48)式是(7.60)的一例。

回顾谐振子波函数由一厄米多项式乘一指数因子[(4.70)式]所给出。所以, 借助于展开的假设, 我们能将任一品优函数 $f(x)$, 其 $f(\pm\infty)=0$, 展开为

$$f(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{(2^n n!)^{1/2}} H_n(\alpha^{1/2}x) e^{-\alpha x^2/2},$$

对 $-\infty \leq x \leq \infty$ (7.61)

用氢原子束缚态波函数去展开一任意函数 $f(r, \theta, \varphi)$ 行吗? 回答是: 这些函数不构成完备集, 我们不能用它们来展开 f 。为得到一完备集, 我们必须用一特定厄米算符的全部本征函数。除了氢原子哈密顿算符的束缚态的本征函数以外, 还有对应于电离态的连

连续谱的本征函数。如果与束缚态的本征函数一起,把连续谱本征函数也包括进去,则有一完备集。(箱中粒子和谐振子没有连续谱函数。)(7.60)式隐含一个遍及连续谱本征函数的积分,如果是有的话。这样,如果 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 是氢原子束缚态的波函数,以及 $\psi_{Elm}(r, \theta, \varphi)$ 是连续谱的本征函数,则(7.60)变为

$$f(r, \theta, \varphi) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l a_{nlm} \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \\ + \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \int_0^{\infty} a_{lm}(E) \psi_{Elm}(r, \theta, \varphi) dE$$

作为另一个例子,考虑 \hat{p}_x 的本征函数[(3.43)式]

$$\varphi_k = e^{ikx/\hbar}, \quad -\infty < k < \infty \quad (7.62)$$

这里本征值都是连续的,以及任一函数 f 按本征函数的展开式(7.60)变为

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} a(k) e^{ikx/\hbar} dk \quad (7.63)$$

数学基础好的读者可以看出,(7.63)的积分非常近似于 $a(k)$ 的付里叶变换。

让我们计算(7.60)的展开系数。这一计算与推导(7.54)时的计算相同。用 φ_j^* 乘(7.60)并对整个空间积分,得

$$\int \varphi_j^* f d\tau = \sum_i a_i \int \varphi_j^* \varphi_i d\tau = \sum_i a_i \delta_{ij} \quad (7.64)$$

$$a_j = \int \varphi_j^* f d\tau \quad (7.65)$$

这里用了本征函数的正交归一性,(7.45)式。展开式(7.60)变为

$$f = \sum_i \left[\int \varphi_i^* f d\tau \right] \varphi_i = \sum_i \langle \varphi_i | f \rangle \varphi_i \quad (7.66)$$

一个有用的定理如下。令 φ_i 是厄米算符 \hat{A} 的本征函数的完

完备集。令 f 是 \hat{A} 的一个本征函数: $\hat{A}f = kf$ 。如果 f 按 (7.60) 表示为 φ_i 的线性组合, 则只有本征值为 k 的那些 φ_i 的展开系数 a_i 不为零。(由于简并, 可以有几个 φ_i 具有本征值 k 。) 这样, f 的展开式中只包括与 f 有同一本征值的那些本征函数。此定理的证明可从 (7.65) 立即得出; 如果 f 和 φ_j 在 (7.65) 中对应于厄米算符 \hat{A} 的不同本征值, 则它们将正交 [(7.37) 式] 而 a_j 将为零。

我们将有时用到一种记法 [叫做右矢 (ket) 记法], 其中函数 f 以符号 $|f\rangle$ 表示。这种记法看来似乎没有什么意义, 但它在量子力学的高级表述中具有特殊意义。在右矢记法中, (7.66) 式写为

$$|f\rangle = \sum_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | f \rangle = \sum_i |i\rangle \langle i | f \rangle \quad (7.67)$$

右矢记法便于表出其本征值来指明本征函数。例如, 具有量子数 n, l, m 的氢原子波函数以 $\psi_{nlm} = |nlm\rangle$ 来表示。

7.2 和 7.3 节的内容可用如下的表述来概括: 一个厄米算符的本征函数构成一正交归一完备集, 以及本征值是实的。

7.4 可对易算符的本征函数

在 5.1 节我们做了关于两个不同算符的共同的本征函数的某些说明。现在来证明这些说明。

首先我们来证明, 如果存在两个线性算符的一个共同本征函数完备集, 则这两个算符可对易。令 \hat{A} 和 \hat{B} 表示具有共同本征函数完备集 φ_i 的两个线性算符。我们有

$$\hat{A}\varphi_i = s_i\varphi_i, \quad \hat{B}\varphi_i = t_i\varphi_i \quad (7.68)$$

式中 s_i 和 t_i 是本征值。我们必须证明

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{0} \quad (7.69)$$

(7.69) 式是一个算符等式; 对于两个相等的算符, 用其中的任一作用于一任意函数的结果必定相同; 于是我们必须证明

$$(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A})f=\hat{0}f=0 \quad (7.70)$$

式中 f 是一任意函数。我们的证明开始于将 f (假定它满足适当的边界条件) 以本征函数的完备集 φ_i 展开:

$$f = \sum_i c_i \varphi_i \quad (7.71)$$

用 $\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}$ 作用于(7.71)两端, 有

$$(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A})f = (\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}) \sum_i c_i \varphi_i \quad (7.72)$$

由于 $\hat{A}\hat{B}$ 和 $\hat{B}\hat{A}$ 是线性算符(习题 3.7), 有

$$\begin{aligned} (\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A})f &= \sum_i c_i (\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A})\varphi_i \\ &= \sum_i c_i [\hat{A}(\hat{B}\varphi_i) - \hat{B}(\hat{A}\varphi_i)] \end{aligned}$$

在式中我们用了算符的和与积的定义。用(7.68)得

$$\begin{aligned} (\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A})f &= \sum_i c_i [\hat{A}t_i\varphi_i - \hat{B}s_i\varphi_i] \\ &= \sum_i c_i (s_i t_i \varphi_i - t_i s_i \varphi_i) = 0 \end{aligned}$$

这里完成了如果 \hat{A} 和 \hat{B} 有一共同本征函数完备集则它们可对易的证明。

有时错误地说, 如果存在 \hat{A} 与 \hat{B} 的一共同本征函数的话, 则它们可对易。我们已经见到一个例子指出这个说法是错误的; 在 5.3 节中我们看到球谐函数 Y_l^m 是 \hat{L}_z 和 \hat{L}^2 两者的本征函数, 虽则此两算符不可对易。检查常常给出这个错误说法的“证明”是有益的。令 φ 为这个共同的本征函数:

$$\begin{aligned} \hat{A}\varphi &= s\varphi, & \hat{B}\varphi &= t\varphi \\ \hat{A}\hat{B}\varphi &= \hat{A}t\varphi = st\varphi \\ \hat{B}\hat{A}\varphi &= \hat{B}s\varphi = ts\varphi = st\varphi \\ \hat{A}\hat{B}\varphi &= \hat{B}\hat{A}\varphi \end{aligned} \quad (7.73)$$

“证明”是由从(7.73)两端消去 φ 得到下式来完成的

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}(\varphi) \quad (7.74)$$

错误来自于从(7.73)到(7.74)。仅仅因为当两个算符 $\hat{A}\hat{B}$ 和 $\hat{B}\hat{A}$ 作用于单个函数 φ 上给出同样的结果,并无理由做出 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ 的结论。(例如, d/dx 和 d^2/dx^2 作用于 e^x 上给出同样的结果,但 d/dx 肯定不等于 d^2/dx^2 。)为了得出两个算符相等的结论,必须是当它们作用于每一个(品优)函数时都给出同样的结果。因此,尽管 \hat{A} 与 \hat{B} 不可对易,也可能存在 \hat{A} 和 \hat{B} 的一个或几个共同的本征函数。然而,两个不可对易的算符不可能有一共同本征函数完备集,如我们在本节初已证明的。

我们已证明:如果存在 \hat{A} 和 \hat{B} 的一共同的本征函数完备集,则 \hat{A} 和 \hat{B} 可对易。现在证明逆定理:如果 \hat{A} 和 \hat{B} 可对易,我们可为它们选取一共同的本征函数完备集。令 φ_i 和 t_i 分别是 \hat{B} 的本征函数和本征值:

$$\hat{B}\varphi_i = t_i\varphi_i \quad (7.75)$$

用 \hat{A} 作用于此方程式两端,有

$$\hat{A}\hat{B}\varphi_i = \hat{A}t_i\varphi_i \quad (7.76)$$

由于 \hat{A} 和 \hat{B} 可对易,并且 \hat{A} 是线性的,故有

$$\hat{B}(\hat{A}\varphi_i) = t_i(\hat{A}\varphi_i) \quad (7.77)$$

这个方程式说明,函数 $\hat{A}\varphi_i$ 也是算符 \hat{B} 的具有与本征函数 φ_i 相同的本征值 t_i 的一个本征函数。让我们暂且假定 \hat{B} 的本征值是非简并的,亦即,对任一给定本征值 t_i 对应于一个且仅一个线性独立的本征函数。如果这样的话,则对应于同一本征值 t_i 的两个本征函数 φ_i 与 $\hat{A}\varphi_i$ 必须是线性相关的,亦即,其一必定只是另一个的倍数:

$$\hat{A}\varphi_i = c_i\varphi_i \quad (7.78)$$

式中 c_i 是某一常数。这个方程式说明函数 φ_i 是 \hat{A} 的本征函数,这就是我们想要证明的。在7.3节里,我们曾假设代表物理量的

任一算符的本征函数构成一完备集; 于是 φ_i 构成一完备集。

我们刚对非简并情况证明了我们所要求的定理, 但对简并的情况如何呢? 令具有本征值 t_i 的能级是 n 度简并的。我们从 (7.77) 式得知 $\hat{A}\varphi_i$ 是 \hat{B} 的一个具有本征值 t_i 的本征函数。于是, 它必定是对应于本征值 t_i 的 n 个线性独立的本征函数的某一线性组合。从这个说法我们不能断言 φ_i 是 \hat{A} 的本征函数。然而, 取 n 个线性独立的本征函数合适的线性组合可以构成 \hat{B} 的另一个 n 个线性独立函数集, 这也将是 \hat{A} 的本征函数。要证明这是可以做到的, 见 Merzbacher, 8.5 节。

这样, 当 \hat{A} 与 \hat{B} 可对易时, 总能够选择它们的一共同本征函数集。作为一例, 考虑氢原子, 这里算符 \hat{L}_z 与 \hat{H} 已证明了是可对易的。如果我们愿意, 可取 \hat{H} 的本征函数中的 φ 因子为 $\sin m\varphi$ 和 $\cos m\varphi$, 在此情况下, 我们将没有 \hat{L}_z 的本征函数, 除了 $m=0$ 以外。然而线性组合

$$R(r)S(\theta)[\cos m\varphi + i \sin m\varphi] = RSe^{im\varphi}, \quad m = -l, \dots, +l$$

给出 \hat{L}_z 的本征函数, 借助于 3.6 节的定理, 它仍是 \hat{H} 的本征函数。

将以上的证明推广到多于两个算符的情况表明, 对一组厄米算符 $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$, 只有当每对算符可对易时, 存在着一共同的本征函数完备集。

让我们证明一个有用的关于矩阵元的定理。令 A 是一个具有本征函数 φ_i 的厄米算符:

$$\hat{A}\varphi_i = s_i\varphi_i \quad (7.79)$$

令 \hat{B} 为一与 \hat{A} 可对易的算符。我们断言

$$B_{ij} = \int \varphi_i^* \hat{B} \varphi_j d\tau = 0 \quad \text{对于 } s_i \neq s_j \quad (7.80)$$

我们有

$$\int \varphi_i^* \hat{B} \varphi_j d\tau = \frac{1}{s_j} \int \varphi_i^* \hat{B} s_j \varphi_j d\tau$$

$$B_{ij} = \frac{1}{s_j} \int \varphi_i^* \hat{B} \hat{A} \varphi_j d\tau = \frac{1}{s_j} \int \varphi_i^* \hat{A} \hat{B} \varphi_j d\tau$$

$$s_j B_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{A} | \hat{B} \varphi_j \rangle$$

用 \hat{A} 的厄米性质[(7.16)式], 有

$$s_j B_{ij} = \langle \hat{B} \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle^*$$

用(7.79)以及 \hat{A} 的本征值为实数的事实, 有

$$s_j B_{ij} = s_i^* \langle \hat{B} \varphi_j | \varphi_i \rangle^*$$

$$s_j B_{ij} = s_i \langle \varphi_i | \hat{B} \varphi_j \rangle = s_i B_{ji}$$

$$B_{ij}(s_j - s_i) = 0 \quad (7.81)$$

我们断定(7.80)成立。

测不准原理的一个证明概述于习题 7.35 中。

7.5 宇称

有些在经典中没有类似量的量子力学算符。其中之一是宇称算符。回顾谐振子波函数不是偶的就是奇的; 我们将指出这个性质与宇称算符有什么关系。

宇称算符 $\hat{\Pi}$ 由它对任意函数 f 有如下的作用来定义:

$$\hat{\Pi} f(x, y, z) = f(-x, -y, -z) \quad (7.82)$$

宇称算符把每个笛卡儿坐标换成其负值。例如,

$$\hat{\Pi}(x^2 - ze^{ay}) = x^2 + ze^{-ay}$$

如同对任何量子力学算符那样, 我们关心的是宇称算符的本征值 c_i 和本征函数 g_i :

$$\hat{\Pi} g_i = c_i g_i \quad (7.83)$$

问题的关键是计算 $\hat{\Pi}$ 的平方:

$$\hat{\Pi}^2 f(x, y, z) = \hat{\Pi} [\hat{\Pi} f(x, y, z)]$$

$$\hat{\Pi}^2 f(x, y, z) = \hat{\Pi} [f(-x, -y, -z)]$$

$$\hat{\Pi}^2 f(x, y, z) = f(x, y, z)$$

因为 f 是任意的, 我们断定 $\hat{\Pi}^2$ 是单位算符:

$$\hat{\Pi}^2 = \hat{I} \quad (7.84)$$

现在我们用 $\hat{\Pi}$ 作用于(7.83)以得到

$$\hat{\Pi} \hat{\Pi} g_i = \hat{\Pi} c_i g_i$$

因为 $\hat{\Pi}$ 是线性的(习题 7.15), 有

$$\hat{\Pi}^2 g_i = c_i \hat{\Pi} g_i$$

$$\hat{\Pi}^2 g_i = c_i^2 g_i \quad (7.85)$$

这里用了本征值方程(7.83)。由于 $\hat{\Pi}^2$ 是单位算符, (7.85) 的左端只是 g_i , 而有

$$g_i = c_i^2 g_i \quad (7.86)$$

函数 g_i 不能处处为零 (在物理中总是剔除把零作为波函数); 于是, 我们能用 g_i 除(7.86)以得到 $c_i^2 = 1$, 以及

$$c_i = \pm 1 \quad (7.87)$$

$\hat{\Pi}$ 的本征值是 $+1$ 和 -1 。(注意其推导适用于任何以平方为单位算符的算符。)

本征函数 g_i 是什么? 本征值方程(7.83)写为

$$\hat{\Pi} g_i(x, y, z) = \pm g_i(x, y, z)$$

$$g_i(-x, -y, -z) = \pm g_i(x, y, z) \quad (7.88)$$

若本征值为 $+1$, 则

$$g_i(-x, -y, -z) = g_i(x, y, z) \quad (7.89)$$

所以 g_i 是一个偶函数。若本征值是 -1 , 则 g_i 是奇函数:

$$g_i(-x, -y, -z) = -g_i(x, y, z) \quad (7.90)$$

所以, 所有可能的品优的偶或奇函数都是本征函数。

当宇称算符与哈密顿算符 \hat{H} 可对易时, 我们可选取这些算符的一个共同本征函数集, 如在 7.4 节中所证。 \hat{H} 的本征函数是定态波函数 ψ_i 。于是, 当

$$[\hat{\Pi}, \hat{H}] = 0 \quad (7.91)$$

时, 波函数 ψ_i 可被选作 $\hat{\Pi}$ 的本征函数。我们刚证了 $\hat{\Pi}$ 的本征函数不是偶的就是奇的; 于是, 当 (7.91) 成立时, 每一个波函数可被选作偶的或奇的。让我们找出何时宇称算符与哈密顿算符可对易。

对单粒子体系, 我们有:

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{\Pi}] &= [\hat{T}, \hat{\Pi}] + [\hat{V}, \hat{\Pi}] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \hat{\Pi} \right] - \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial y^2}, \hat{\Pi} \right] - \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial z^2}, \hat{\Pi} \right] + [\hat{V}, \hat{\Pi}] \end{aligned} \quad (7.92)$$

由于

$$\begin{aligned} \hat{\Pi} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x, y, z) \right] &= \frac{\partial}{\partial(-x)} \frac{\partial}{\partial(-x)} \varphi(-x, -y, -z) \\ &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(-x, -y, -z) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \hat{\Pi} \varphi(x, y, z) \end{aligned}$$

式中 φ 是任意函数, 我们断言

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \hat{\Pi} \right] = 0$$

对 y 和 z 坐标的类似等式也成立, 而 (7.92) 变为:

$$[\hat{H}, \hat{\Pi}] = [\hat{V}, \hat{\Pi}]$$

现在

$$\hat{\Pi} [V(x, y, z) \varphi(x, y, z)] = V(-x, -y, -z) \varphi(-x, -y, -z) \quad (7.93)$$

若势能函数是偶函数, 亦即, 若 $V(-x, -y, -z) = V(x, y, z)$, 则 (7.93) 变为

$$\begin{aligned}\hat{\Pi}[V(x, y, z)\varphi(x, y, z)] &= V(x, y, z)\varphi(-x, -y, -z) \\ &= V(x, y, z)\hat{\Pi}\varphi(x, y, z)\end{aligned}$$

所以 $[\hat{V}, \hat{\Pi}] = 0$ 。于是, 当势能函数是偶函数时, 宇称算符与哈密顿算符可对易:

$$[\hat{H}, \hat{\Pi}] = 0, \text{ 若 } V \text{ 是偶的} \quad (7.94)$$

这个结果不难推广到 n 粒子情况。对一个 n 粒子体系, 宇称算符定义为

$$\begin{aligned}\hat{\Pi}f(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) \\ = f(-x_1, -y_1, -z_1, \dots, -x_n, -y_n, -z_n)\end{aligned}$$

容易看出, 当

$$V(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) = V(-x_1, -y_1, -z_1, \dots, -x_n, -y_n, -z_n)$$

时 (7.91) 成立。若 V 满足此等式, 我们就说它是 $3n$ 个坐标的偶函数。概括说来, 当势能 V 是偶函数时, 我们能这样来选取波函数 ψ , 使得每个 ψ , 不是偶的就是奇的。一个函数不是偶的就是奇的就说它有一定的宇称。

如果能级没有简并性 (如在一维问题中这经常是正确的), 则对应于每一能级 E_i 只有一个独立的波函数 ψ_i , 在波函数中无选择余地 (除去任意常数乘子外)。这样, 对非简并情况, 当 V 是偶函数时, 定态波函数必须有一定的宇称。例如, 一维谐振子有 $V = \frac{1}{2}kx^2$, 这是一个偶函数, 我们发现波函数有一定的宇称。

对于简并情况, 我们有选择波函数的余地, 因为对应于简并能级的函数的任一线性组合是 \hat{H} 的一个本征函数。对简并能级, 用取适当的线性组合我们可选择具有一定宇称的波函数, 但线性组

合中每一函数并不需要都具有一定的宇称。

宇称有助于计算积分。在第四章中我们已指出, 当 $f(x)$ 是奇函数时

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 0 \quad (7.95)$$

让我们将此结果推广到 $3n$ 维情况。一个 $3n$ 个变量的奇函数满足

$$\begin{aligned} g(-x_1, -y_1, -z_1, \dots, -x_n, -y_n, -z_n) \\ = -g(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) \end{aligned}$$

若 g 是 $3n$ 个变量的奇函数, 则

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} g(x_1, \dots, z_n) dx_1 \dots dz_n = 0 \quad (7.96)$$

式中积分遍及 $3n$ 个坐标。此式成立, 因为来自 g 在 $(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)$ 的值对积分的贡献被来自 $(-x_1, -y_1, -z_1, \dots, -x_n, -y_n, -z_n)$ 的贡献所抵消。

更普遍的情况是被积函数为某几个(而不必须全部)变量的奇函数。令 f 是这样一函数

$$\begin{aligned} f(-q_1, -q_2, \dots, -q_k, q_{k+1}, q_{k+2}, \dots, q_m) \\ = -f(q_1, q_2, \dots, q_k, q_{k+1}, q_{k+2}, \dots, q_m) \end{aligned} \quad (7.97)$$

式中 $1 \leq k \leq m$ 。我们断言若 f 服从(7.97), 则

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} f(q_1, \dots, q_m) dq_1 \dots dq_m = 0 \quad (7.98)$$

(7.98)的证明是简单的。(7.98)中的积分可写如

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} f(q_1, \dots, q_k, q_{k+1}, \dots, q_m) dq_1 \dots dq_k \right] dq_{k+1} \dots dq_m \quad (7.99)$$

就方括号里的多重积分而言, 从 q_{k+1} 到 q_m 就都是常数。借助于(7.97), 来自

$$f(-q_1, \dots, -q_k, q_{k+1}, \dots, q_m) \text{ 和 } f(q_1, \dots, q_k, q_{k+1}, \dots, q_m)$$

的贡献相抵消, 所以 (7.99) 方括号里的积分为零, 随之 (7.98) 为零。

7.6 测量与态的叠加

可以把量子力学看作为计算一个测量的各种可能结果的几率的设计。例如, 如果我们知道态函数 $\Psi(x, t)$, 则在时刻 t 测量粒子的位置得到在 x 与 $x+dx$ 之间的值的几率是由 $|\Psi(x, t)|^2$ 给出。我们现在考虑一般性质 G 的测量; 我们的目的是找出如何用 Ψ 去计算 G 的测量的每一可能结果的几率。本节的结果是量子力学所深切关心的问题。

我们来处理一个 n 粒子体系, 并用符号 q 表示 $3n$ 个坐标。我们曾假设算符 \hat{G} 的本征值 g_i 是测量性质 G 的仅有的可能结果。用 φ_i 表示 \hat{G} 的本征函数, 有

$$\hat{G}\varphi_i(q) = g_i\varphi_i(q) \quad (7.100)$$

在 7.3 节我们已假设, 代表一物理可观测量的任一线性厄米算符的本征函数构成一完备集。由于 φ_i 构成一完备集, 我们可用它们将任一品质函数展开; 特别是, 我们可用 φ_i 展开态函数 Ψ :

$$\Psi(q, t) = \sum_i c_i(t)\varphi_i(q) \quad (7.101)$$

考虑到 Ψ 随时间的变化, 展开系数 c_i 随时间而变。

现在 $|\Psi|^2$ 是几率密度, 所以要求

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (7.102)$$

将 (7.101) 代入归一化条件中, 得

$$\begin{aligned} 1 &= \int \sum_i c_i^* \varphi_i^* \sum_j c_j \varphi_j d\tau = \int \sum_i c_i^* \varphi_i^* \sum_j c_j \varphi_j d\tau \\ 1 &= \int \sum_i \sum_j c_i^* c_j \varphi_i^* \varphi_j d\tau \end{aligned} \quad (7.103)$$

[在(7.103)中两个求和指标用不同的符号是很重要的。例如,考虑两个求和的下列乘积:

$$\sum_{i=1}^2 a_i \sum_{i=1}^2 b_i = (a_1 + a_2)(b_1 + b_2) = a_1 b_1 + a_1 b_2 + a_2 b_1 + a_2 b_2$$

如果不小心写成

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^2 a_i \sum_{i=1}^2 b_i &\stackrel{\text{(错的)}}{=} \sum_{i=1}^2 \sum_{i=1}^2 a_i b_i \\ &= \sum_{i=1}^2 (a_i b_1 + a_i b_2) = 2(a_1 b_1 + a_2 b_2) \end{aligned}$$

我们得出错误的答案。写出乘积的正确方法是

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^2 a_i \sum_{i=1}^2 b_i &= \sum_{i=1}^2 a_i \sum_{j=1}^2 b_j = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 a_i b_j \\ &= \sum_{i=1}^2 (a_i b_1 + a_i b_2) = a_1 b_1 + a_1 b_2 + a_2 b_1 + a_2 b_2 \end{aligned}$$

这给出正确的答案。]假定在(7.103)中交换无限求和与积分的次序是正确的,则有

$$\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau = 1$$

由于 \hat{G} 是厄米的, 本征函数 φ_i 是正交归一的[(7.45)式]; 于是

$$\begin{aligned} \sum_i \sum_j c_i^* c_j \delta_{i,j} &= 1 \\ \sum_i |c_i|^2 &= 1 \end{aligned} \quad (7.104)$$

稍后我们将指出(7.104)的意义。

回顾假设(7.3节): 若 Ψ 是体系的归一化的态函数, 则性质 \hat{G} 的平均值是

$$\langle G \rangle = \int \Psi^*(q, t) \hat{G} \Psi(q, t) d\tau$$

在平均值的表达式中用展开式(7.101), 则有

$$\langle G \rangle = \int \sum_i c_i^* \varphi_i^* \hat{G} \sum_j c_j \varphi_j d\tau = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \varphi_i^* \hat{G} \varphi_j d\tau \quad (7.105)$$

应用(7.100), 得

$$\begin{aligned} \langle G \rangle &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j g_j \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau = \sum_i \sum_j c_i^* c_j g_j \delta_{ij} \\ \langle G \rangle &= \sum_i |c_i|^2 g_i \end{aligned} \quad (7.106)$$

我们如何解释(7.106)? 我们假设(3.3节), 一算符的本征值是我们对算符所代表的性质进行测量时仅能得到的一些数。在 G 的任一测量中, 我们将得到 g_i 值之一。现在回顾(3.108)式:

$$\langle G \rangle = \sum_i P_i g_i \quad (7.107)$$

式中 P_i 是在 G 的测量中得到 g_i 的几率。比较(7.106)和(7.107), 我们断定 $|c_i|^2$ 是在测量性质 G 时得到 g_i 的几率; 量 c_i 是展开式(7.101)中本征函数 φ_i 的系数。 $|c_i|^2$ 求和为 1, 正如几率所应该的那样[(7.104)式]。

我们什么时候才能肯定地预示 G 的测量结果呢? 如果除了一个以外, 所有的系数 c_i 皆为零: $c_i = 0, i \neq k; c_k \neq 0$, 则可做到这一点。对这种情况, (7.104)式给出 $|c_k|^2 = 1$, 所以我们必定求得结果 g_k 。在这种情况下时, 态函数(7.101)还原为

$$\Psi = \varphi_k$$

这样, 我们把展开式(7.101)看成是把一般状态 Ψ 表示为 \hat{G} 的本征态 φ_i 的叠加; 每个本征态 φ_i 对应于性质 G 的值 g_i 。任一函数 φ_i 在 Ψ 的展开式中出现的程度由 $|c_i|^2$ 来量度, 决定着在 G 的测量中得到值 g_i 的几率。

我们如何计算展开系数 c_i , 从而能得到几率 $|c_i|^2$? 我们用 φ_i^*

1 然而, 如果 g_i 是简并本征值, 我们必须把本征值 g_i 的所有态的几率加起来。

乘(7.101)并对整个空间积分以得

$$\int \varphi_j^* \Psi d\tau = \sum_i c_i \int \varphi_j^* \varphi_i d\tau = \sum_i c_i \delta_{ij}$$

$$c_j = \int \varphi_j^* \Psi d\tau = \langle \varphi_j | \Psi \rangle \quad (7.108)$$

在 G 的一次测量中得到 g_i 值的几率是

$$|c_j|^2 = \left| \int \varphi_j^* \Psi d\tau \right|^2 = |\langle \varphi_j | \Psi \rangle|^2 \quad (7.109)$$

量 $\langle \varphi_j | \Psi \rangle$ 叫做几率振幅。

这样,如果我们知道体系的状态,象状态函数 Ψ 所决定的,则能用(7.109)去预示任一性质 G 的一次测量的各种可能结果的几率。(本征函数 φ_j 和本征值 g_j 的确定是一个数学问题。)

(为从实验上确定在测量时得到 g_i 的几率,我们取大量的,全同的,无相互作用的体系,每个体系处于同一状态 Ψ , 对每个体系进行 G 的测量。如果 n_j 次测量得到 g_j , 则

$$\frac{n_j}{n} = |\langle \varphi_j | \Psi \rangle|^2 \quad (7.110)$$

式中 n 是测量的总次数。)

用一个例子说明我们的结论。令性质 G 为线动量 p_x 。(7.100) 中的本征函数和本征值为[见(3.43)和(3.44)式]

$$\varphi_i = e^{ik_i x/\hbar}, \quad g_i = k_i \quad (7.111)$$

式中 k_i 是任一实数。现在考虑做一维运动具有能量 E 的一自由粒子;按照(2.30)和(3.39),其状态函数是

$$\Psi = a_1 e^{-iEt/\hbar} e^{i(2mE)^{1/2}x/\hbar} + a_2 e^{-iEt/\hbar} e^{-i(2mE)^{1/2}x/\hbar} \quad (7.112)$$

$$\Psi = c_1 e^{ik_1 x/\hbar} + c_2 e^{ik_2 x/\hbar} \quad (7.113)$$

式中

$$c_1 \equiv a_1 e^{-iEt/\hbar}, \quad c_2 \equiv a_2 e^{-iEt/\hbar}$$

$$k_1 \equiv (2mE)^{1/2}, \quad k_2 \equiv -(2mE)^{1/2}$$

将(7.113)式与(7.101)比较, 我们看到自由粒子的态函数是 p_x 的两个本征函数的叠加; 按照(7.107)后加重号处的叙述, p_x 的一次测量得到值 $k_1 = (2mE)^{1/2}$ 的几率是

$$|c_1|^2 = |a_1 e^{-iEt/\hbar}|^2 = |a_1|^2$$

而 p_x 的一次测量得到 $-(2mE)^{1/2}$ 的几率是

$$|c_2|^2 = |a_2|^2$$

p_x 的一次测量中得到任何其他值的几率是零, 因为对应于 k_1 和 k_2 以外的本征值的本征函数在展开式(7.113)中不存在。

如果 G 是一个具有连续范围的本征值的性质(例如, 位置), 则展开式(7.101)中之求和将被遍及 g 值的积分所代替:

$$\Psi = \int c_g \varphi_g(q) dg \quad (7.114)$$

而且量

$$|\langle \varphi_g(q) | \Psi \rangle|^2$$

被解释为几率密度; 亦即, 对处于状态 Ψ 的体系, 得到在 g 与 $g+dg$ 之间的一个 G 值的几率是

$$|\langle \varphi_g(q) | \Psi(q, t) \rangle|^2 dg \quad (7.115)$$

现在考虑能量本征态的叠加。当哈密顿算符不依赖于时间, 我们已指出, 含时间的薛定谔方程有下列形式的解

$$\Psi_n(q, t) = e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(q) \quad (7.116)$$

式中 $\psi_n(q)$ 是 \hat{H} 的本征函数:

$$\hat{H} \psi_n(q) = E_n \psi_n(q) \quad (7.117)$$

令函数 Ψ 为定态 Ψ_n 的叠加:

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n \quad (7.118)$$

当然线性组合(7.118)不是 \hat{H} 的本征函数(除非求和内的所有定态属于同一简并能级), 但它是含时间的薛定谔方程的解。含时间的薛定谔方程(3.51)是

$$\left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} + \hat{H} \right] \Psi = 0 \quad (7.119)$$

因为(7.119)的方括号里的算符是线性的,由此得知,(7.119)的解的线性组合[如同(7.118)]也是(7.119)的解。品优函数的线性组合仍是一个品优函数。于是,能量本征态的叠加(7.118)是体系的一个可能的(非定)态。由于 \hat{H} 的本征函数的完备性,任一态函数可写成(7.118)的形式。态函数(7.118)表示并无固定的能量的一状态;而按本节结果,在我们测量其能量时,得到 E_n 的几率是

$$|c_n e^{-iE_n t/\hbar}|^2 = |c_n|^2$$

是什么决定若一体系是处于象(7.116)那样的定态,还是象(7.118)那样的非定态呢?回答是:体系过去的历史决定它现在的状态。例如,如果我们取一处于定态的体系并将它置于辐射中,含时间的薛定谔方程指出,辐射使这个状态变为非定态;见Gatz,第17章。

7.7 位置的本征函数

我们曾导出线动量和角动量算符的本征函数。现在我们问:位置算符的本征函数是什么?

我们有

$$\hat{x} = x.$$

用 $\varphi_a(x)$ 表示位置的本征函数,我们写为

$$x\varphi_a(x) = a\varphi_a(x) \quad (7.120)$$

式中 a 代表可能的本征值。由此得

$$(x-a)\varphi_a(x) = 0 \quad (7.121)$$

我们由(7.121)断定

$$\varphi_a(x) = 0 \quad \text{对 } x \neq a \quad (7.122)$$

再者,由于处处为零的本征函数是不可取的,有

$$\varphi_a(x) \neq 0 \quad \text{对 } x = a \quad (7.123)$$

这些结论是有意义的。如果态函数是 \hat{x} 的具有本征值 a 的本征函数, $\Psi = \varphi_a(x)$, 则我们知道 (7.6 节), \hat{x} 的测量肯定给出值 a ; 这只有当几率密度 $|\Psi|^2$ 在 $x \neq a$ 处为零时才是正确的, 这与 (7.122) 一致。

在进一步考虑 $\varphi_a(x)$ 的性质以前, 我们定义亥维赛阶梯函数 (Heaviside step function) $H(x)$ 为 (见图 7.2):

$$\begin{aligned} H(x) &= 1 & \text{对 } x > 0 \\ H(x) &= 0 & \text{对 } x < 0 \\ H(x) &= \frac{1}{2} & \text{对 } x = 0 \end{aligned} \quad (7.124)$$

然后将狄拉克 δ 函数 (Dirac delta function) $\delta(x)$ 定义为亥维赛阶梯函数的导数

$$\delta(x) \equiv \frac{dH(x)}{dx} \quad (7.125)$$

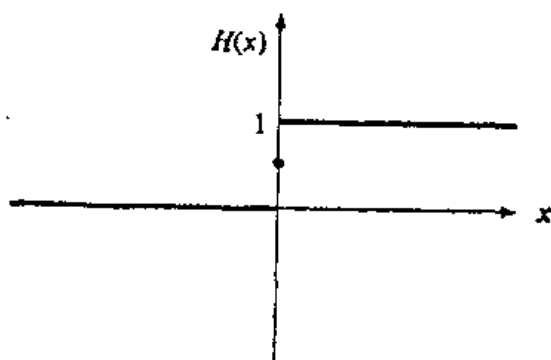


图 7.2 亥维赛阶梯函数。

由 (7.124) 和 (7.125) 立即有 (亦见图 7.2):

$$\delta(x) = 0 \quad \text{对 } x \neq 0 \quad (7.126)$$

因为 $H(x)$ 在 $x=0$ 处做突然跳跃, 它的导数在原点为无穷大:

$$\delta(x) = \infty \quad \text{对 } x = 0 \quad (7.127)$$

令 $x = t - a$, 然后把符号 t 改为 x , 我们可把这些等式稍微推广一些, 等式 (7.124) — (7.127) 变为

$$H(x-a) = 1, \quad x > a \quad (7.128)$$

$$H(x-a) = 0, \quad x < a \quad (7.129)$$

$$H(x-a) = \frac{1}{2}, \quad x = a \quad (7.130)$$

$$\delta(x-a) = \frac{d}{dx} H(x-a) \quad (7.131)$$

$$\delta(x-a) = 0, \quad x \neq a \quad (7.132)$$

$$\delta(x-a) = \infty, \quad x = a \quad (7.133)$$

现在考虑下列积分:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-a) dx$$

用分部积分法计算之:

$$\int u dv = uv - \int v du$$

$$u = f(x), \quad dv = \delta(x-a) dx$$

用(7.131), 有

$$du = f'(x) dx, \quad v = H(x-a)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-a) dx = f(x) H(x-a) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} H(x-a) f'(x) dx$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-a) dx = f(\infty) - \int_{-\infty}^{\infty} H(x-a) f'(x) dx \quad (7.134)$$

这里用了(7.128)和(7.129)。由于 x 小于 a 时 $H(x-a)$ 为零, (7.134) 式变为:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-a) dx = f(\infty) - \int_a^{\infty} H(x-a) f'(x) dx$$

$$= f(\infty) - \int_a^{\infty} f'(x) dx = f(\infty) - f(x) \Big|_a^{\infty}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-a) dx = f(a) \quad (7.135)$$

将(7.135)与下式比较

$$\sum_i C_i \delta_{ij} = C_j \quad (7.136)$$

我们看到, 狄拉克 δ 函数在积分中的作用与克罗内克 δ 符号在求和中的作用一样。当 $f(x) = 1$ 时, (7.135) 的特殊情况是:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a) dx = 1$$

狄拉克 δ 函数的性质(7.132)和(7.133)与位置的本征函数的性质(7.12)和(7.123)一致。所以, 让我们暂且令

$$\varphi_a(x) = \delta(x-a) \quad (7.137)$$

为验证(7.137), 我们现在证明它符合于玻恩假设: $|\Psi(a, t)|^2 da$ 是在 a 与 $a+da$ 之间观测到 x 的值的几率。按照(7.115), 这一几率由下式给出

$$|\langle \varphi_a(x) | \Psi(x, t) \rangle|^2 da = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_a^*(x) \Psi(x, t) dx \right|^2 da \quad (7.138)$$

用(7.137), 然后用(7.135), 关于(7.138)有

$$\left| \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a) \Psi(x, t) dx \right|^2 da = |\Psi(a, t)|^2 da \quad (7.139)$$

证毕。

由于在 $\delta(x-a)$ 中量 a 可具有任一实数值, \hat{x} 的本征值构成连续区: $-\infty < a < \infty$ 。象通常对连续区那样, $\delta(x-a)$ 不是平方可积的; 用(7.135), 我们有

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} |\delta(x-a)|^2 dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a) \delta(x-a) dx \\ &= \delta(a-a) = \delta(0) = \infty \end{aligned}$$

概言之, 位置的本征函数和本征值是

$$\hat{x} \delta(x-a) = a \delta(x-a) \quad (7.140)$$

式中 a 为任意实数。

(δ 函数的变化过程是相当差, 从而我们所做的各种处理是不严格的, 而会使数学家惧怕。然而, 把 δ 函数看作在原点逐渐变得更加陡峭的一个函数的极限情况, 则 δ 函数的运用可置于一严格的基础之上; 见图 7.3。)

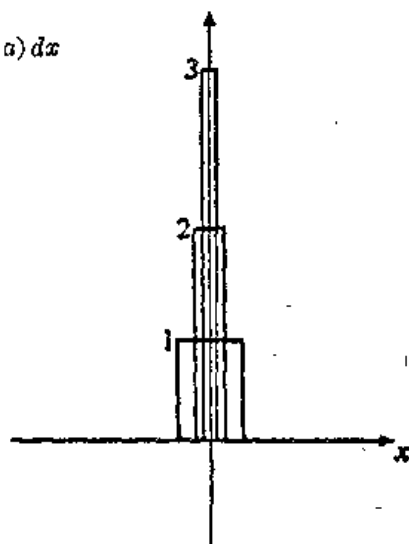


图 7.3 函数逐渐提高其近似于 $\delta(x)$ 的精确性。每条曲线下的面积都是1。

7.8 量子力学公设

我们已随进行随介绍了量子力学的公设。在本节中我们把它加以概括。没有唯一的一套公设; 我们将只用一套方便的。

公设 1. 体系的状态用坐标和时间的函数 Ψ 来描述。这个函

数叫做状态函数(或波函数), 包含关于体系的可确定的全部知识。我们进一步假设: Ψ 是单值的, 连续的和平方可积的。(对连续谱状态, 略去平方可积的要求。)

对 Ψ 命名为“波函数”也许不是最好的选择。在三维空间中运动的一个物理波是三个空间坐标和时间的函数; 然而, 对一 n 粒子体系, 函数 Ψ 是 $3n$ 个空间坐标和时间的函数。于是, 对一多粒子体系, 我们不能把 Ψ 解释为任一种物理波。状态函数最好是想象成这样一个函数, 我们可由它来计算体系的各种性质; Ψ 所包含的知识的本性是公设 5 及其结果的主题。

公设 2. 每一物理可观测量对应于一个线性厄米算符。为求此算符, 用笛卡儿坐标²和对应的线动量的分量写出可观测量的经典力学表达式, 然后把每个坐标 x 代以算符 \hat{x} , 而每个动量分量 p_x 代以算符 $-i\hbar\partial/\partial x$ 。

我们在 7.2 节看到, 厄米算符这个限制起因于物理量的平均值是实数的要求。线性的要求是与 7.6 节中讨论的态的叠加紧密相联系的。对于被展为 \hat{G} 的本征函数的叠加的一个状态, 在推导性质 G 的平均值的 (7.106) 时, \hat{G} 的线性居于关键地位。在 (7.105) 我们必须用线性条件

$$\hat{G}(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots) = c_1\hat{G}\varphi_1 + c_2\hat{G}\varphi_2 + \dots$$

当经典量含有笛卡儿坐标及其共轭动量的乘积时, 我们陷入在构成正确的量子力学算符中的不可对易性问题。曾提出几种不同的规则来处理这种情况。见 J. R. Shewell, *Am. J. phys.*, **27**, 16 (1959); E. H. Kerner and W. G. Sutcliffe, *J. Math. Phys.*, **11**, 391 (1970)。

公设 3. 从物理可观测量 G 的测量可得到的仅有可能值是下

2. 寻求笛卡儿坐标以外的坐标的量子力学的算符的手续很复杂。见 K. Simon, *Am. J. Phys.*, **33**, 60 (1965); G. R. Gruber, *Found. Phys.*, **1**, 227 (1971)。

列方程式的本征值 g_i

$$\hat{G}\varphi_i = g_i\varphi_i$$

式中 \hat{G} 是对应于性质 G 的算符。要求本征函数 φ_i 是品优的。

我们最关心的是关于原子和分子的能级。这些是由能量算符即哈密顿算符 \hat{H} 的本征值给出。 \hat{H} 的本征值方程 $\hat{H}\psi = E\psi$ 是不含时间的薛定谔方程。而求任何性质的可能值都涉及解本征值方程。

公设 4. 如果 \hat{G} 是表示一物理可观测量的任一线性厄米算符, 则本征值方程

$$\hat{G}\varphi_i = g_i\varphi_i$$

的本征函数构成一完备集。

这个公设与其说是物理公设, 倒不如说是数学公设。因为关于线性厄米算符的本征函数完备性的公设并无数学证明 (除了各种特殊情况以外), 因此, 我们必须假定其完备性。公设 4 允许我们将任何状态的波函数展开为任一量子力学算符的本征函数的叠加:

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i = \sum_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \Psi \rangle \quad (7.141)$$

公设 5. 如果 $\Psi(q, t)$ 是一体系在时刻 t 的归一化的态函数, 则在时刻 t 一物理可观测量 G 的平均值是

$$\langle G \rangle = \int \Psi^* \hat{G} \Psi d\tau \quad (7.142)$$

量子力学平均值的定义在 3.7 节中给出, 不要与经典力学中所用的对时间的平均混淆起来。

根据公设 4 和 5, 在 7.6 节我们曾证明在时刻 t 测量 G 得到值 g_i 的几率由下式给出

$$P_{g_i} = \left| \int \varphi_i^* \Psi d\tau \right|^2 = \left| \langle \varphi_i | \Psi \rangle \right|^2 \quad (7.143)$$

这里 $\hat{G}\varphi_i = g_i\varphi_i$ 。如果态函数 Ψ 恰巧是 \hat{G} 的本征函数之一, $\Psi = \varphi_k$, 则(7.143)变为

$$P_{i,k} = \left| \int \varphi_i^* \varphi_k d\tau \right|^2 = \left| \delta_{i,k} \right|^2 = \delta_{i,k} \quad (7.144)$$

这里我们用了厄米算符的本征函数的正交归一性。(7.144)式表明, 当 $\Psi = \varphi_k$ 时, 我们观测到的一定是值 g_k 。

公设 6. 一个未微扰体系的状态随时间的变化是由含时间的薛定谔方程给出

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (7.145)$$

式中 \hat{H} 是体系的哈密顿算符(亦即能量算符)。

含时间的薛定谔方程是对时间的一阶微分方程, 所以, 正如在经典力学中那样, 未微扰体系现在的状态决定若其未来的状态。然而, 与经典力学不同, 量子力学中关于状态的知识只包含测量的各种可能结果的几率的知识。因此, 例如我们有几个全同的不相互作用的体系, 每一体系在时刻 t_0 有相同的态函数 $\Psi(t_0)$ 。如果我们单独考察每一体系, 则每一体系的态函数按照(7.145)变化; 因为每一体系有相同的哈密顿算符, 所以每一体系在任一未来时刻 t_1 将均有同样的态函数 $\Psi(t_1)$ 。然而, 假设在时刻 t_2 我们在每一体系中对性质 G 进行测量: 虽然在测量开始的瞬间每一体系有相同的态函数 $\Psi(t_2)$, 但我们对每一体系将得不到相同的结果, 而是我们将得到 g_i 的可能值的分布, 这里 g_i 是 \hat{G} 的本征值。我们得到每一 g_i 的相对次数可从量 $|c_i|^2$ 计算, 这里

$$\Psi(t_2) = \sum_i c_i \varphi_i$$

而 φ_i 是 \hat{G} 的本征函数。

在量子力学中, 体系的态函数以两种方式变化³。第一种是由

3 讨论见 E. P. Wigner, *Am. J. Phys.*, 31, 6(1963)。

含时间的薛定谔方程给出的连续的, 与时间有因果关系的变化。第二种是当对体系进行测量时所发生的突然的, 非连续的, 几率性的变化; 因为不能肯定地预示测量结果, 所以这种变化不能肯定地预示。由测量引起的 Ψ 的突变叫做波函数的收缩。性质 \hat{G} 的得到结果 g_k 的测量使态函数改变为 φ_k , 即 \hat{G} 的具有本征值 g_k 的本征函数。让我们给出一个例子, 假定在时刻 t 我们进行粒子位置的测量。令 $\Psi(x, t_-)$ 为在进行测量前的瞬间粒子的态函数(图 7.4a)。我们进一步假定, 测量的结果是发现粒子处于空间一小的区域:

$$a < x < a + da \quad (7.146)$$

我们问: 在测量后的瞬间的态函数 $\Psi(x, t_+)$ 是什么? 为回答此问题, 设想我们在时刻 t_+ 做位置的第二次测量。因为 t_+ 与第一次测量的时刻 t 相差一无穷小量, 我们必定仍然发现粒子处于(7.146)的区域内。(如果粒子在无穷小的时间内移动了一有限距离, 它将具有无穷大的速度, 这是不能接受的。)因为 $|\Psi(x, t_+)|^2$ 是发现各种 x 值的几率, 我们断定, 在(7.146)的区域外 $\Psi(x, t_+)$ 必须为零, 而必定看来象图 7.4b。这样, 在时刻 t 的位置测量把 Ψ 从一个扩展到全部空间的函数收缩到局限于(7.146)的区域内一个函数。从 $\Psi(x, t_-)$ 变化到 $\Psi(x, t_+)$ 是一个几率性的变化。

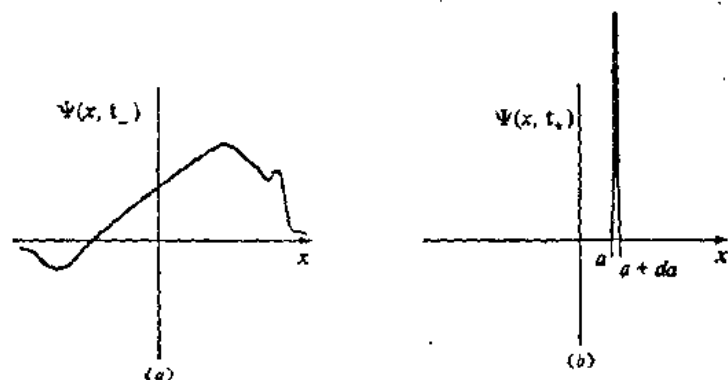


图 7.4 位置测量引起的波函数的收缩。

测量过程是量子力学中最易引起争论的一个领域。在测量过程中究竟如何以及在什么阶段引起收缩还不清楚。某些物理学家把收缩作为附加的一个量子力学公设，而另一些则主张它是可以从别的公设推导出来的定理。（物理学家 Margenau 抵制收缩的概念。）

量子力学的几率本性曾打扰了许多杰出的物理学家，象爱因斯坦、德布罗意和薛定谔。这些物理学家以及其他一些物理学家，曾提出量子力学不能提供物理真实性的完全描述；勿宁说，量子力学的几率性定律只能是作用于次量子力学水平的决定论法则的反映，而且包含着“隐变量”。物理学家 Bohm 给出一个类比是空气中尘粒的布朗运动。粒子进行着位置的无规则涨落，而其运动不完全由它的位置和速度决定。当然，布朗运动是与气体分子碰撞的结果，并由存在于分子运动水平的变量所决定。类似地，电子的运动可由存在于次量子力学水平的隐变量所决定。由海森伯和玻尔所发展的量子力学的正统解释[常叫做哥本哈根(Copenhagen)解释]否认隐变量的存在，并断言量子力学的定律提供物理真实性的完全描述。

事实上存在着某些实验上可实现的一些情况，这里任何可能有局部性隐变量的理论必做出与量子力学的预示所不同的预示。（在一个局部性理论中，两个体系相距很远就彼此独立地行动。）这样的实验结果与量子力学的预示一致。这就提供反对所有的局部性隐变量理论的强有力的证据。[S. J. Freedman and J. F. Clauser, *Phys. Rev. Letters*, 28, 938(1972).]似乎在自然界有个基本的随机性不能以任何决定论的方式来说明。

虽然量子力学的实验预测是无可争辩的，但它的概念上的解释仍是受到拥护的几种不同观点所热烈争论的主题。关于这一主题的评论的优秀的文献是 B. S. DeWitt and R. N. Graham,

Am. J. Phys., 59, 724 (1971)。

如果哈密顿算符与时间无关, 则有具有确定的能量 E 的状态的可能性。对这样的状态, 态函数必须满足

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (7.147)$$

而含时间的薛定谔方程变为

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi$$

对它积分给出 $\Psi = Be^{-iEt/\hbar}$, 这里积分“常数” B 是不依赖于时间的。函数 Ψ 依赖于坐标和时间, 所以 B 是坐标的某一函数, 我们把它表示为 $\psi(q)$ 。对于恒定能量的态, 有

$$\Psi(q, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(q) \quad (7.148)$$

函数 $\psi(q)$ 满足不含时间的薛定谔方程

$$\hat{H}\psi(q) = E\psi(q) \quad (7.149)$$

它由(7.147)和(7.148)而来。因子 $\exp(-iEt/\hbar)$ 只表明波函数 $\Psi(q, t)$ 的相随时间的变化, 而没有直接的物理意义; 于是, 我们一般地把 $\psi(q)$ 说成是“波函数”。哈密顿算符在量子力学中起独特的作用。它出现于基本的运动方程, 即含时间的薛定谔方程之中; \hat{H} 的本征态(所谓定态)具有几率密度 $|\Psi|^2$ 与时间无关的特殊性质。

你们可能感到惊讶, 在我们列举的公设中没有玻恩假设, 即 $|\Psi(x, t)|^2 dx$ 是在时刻 t 在 x 与 $x+dx$ 之间找到粒子的几率; 这个假设实际上是公设 5 的一个结果, 如同我们现在将验证的。由 3.7 节平均值的定义, 我们导出了(3.108)式:

$$\langle G \rangle = \sum_g P_g g$$

式中 P_g 是对性质 G 的测量中观测到值 g 的几率。这个等式是对取分立值的变量来说的; 对于连续变量, 对应的等式是

$$\langle G \rangle = \int P(g)g dg \quad (7.150)$$

式中 $P(g)$ 是 G 的各种观测值的几率密度。关于 x 坐标的平均值, (7.150) 改为

$$\langle x \rangle = \int P(x)x dx$$

按照公设 5, 有

$$\langle x \rangle = \int \Psi^* x \Psi dx = \int |\Psi|^2 x dx$$

比较此最后两个等程式, 我们断言 $|\Psi|^2$ 是一维体系的 x 坐标的几率密度。

在第 10 章中, 我们将引入论及自旋和泡利(Pauli)原理的两个另外的公设。

习 题

7.1 正确还是错误: (a) 一个态函数总是等于时间的函数乘以坐标的函数。(b) 在经典力学和量子力学中, 都能从孤立体系现在状态的知识去计算其未来的状态。(c) 态函数总是哈密顿算符的本征函数。(d) 哈密顿算符的本征函数的任一线性组合是哈密顿算符的本征函数。(e) 如果态函数不是算符 A 的本征函数, 则性质 A 的一次测量可给出一个不是 \hat{A} 的一个本征值的值。(f) 定态的几率密度与时间无关。(g) 如果两个算符不可对易, 则它们不能具有任何共同的本征函数。(h) 如果两个算符可对易, 则每一算符的每个本征函数必定也是另一算符的本征函数。

7.2 令 \hat{A} 和 \hat{B} 是厄米算符, 并令 c 为一实常数。证明 $c\hat{A}$ 和 $\hat{A} + \hat{B}$ 是厄米的。

7.3 证明 (a) d^2/dx^2 是厄米的; (b) $\langle T_x \rangle = (\hbar^2/2m) \int |\partial\Psi/\partial x|^2 dx$ 。

7.4 下列算符哪些是厄米的: d/dx , $i(d/dx)$, d^2/dx^2 , $i(d^2/dx^2)$?

7.5 令 \hat{A} 为一厄米算符。证明 $\langle A^2 \rangle = \int |\hat{A}\psi|^2 d\tau$, 从而 $\langle A^2 \rangle \geq 0$ 。[这个结果可用于比课文更严格地去推导 (5.177) 式。于是, 由于 $\hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2$, 我们有 $\langle M^2 \rangle - \langle M_z^2 \rangle = \langle M_x^2 \rangle + \langle M_y^2 \rangle$ 。现在 $\langle M^2 \rangle = c$, $\langle M_z^2 \rangle = b_z^2$ 以及由本习题的定理知 $\langle M_x^2 \rangle \geq 0$, $\langle M_y^2 \rangle \geq 0$ 。于是 $c - b_z^2 \geq 0$ 。]

7.6 验证 \hat{L}_z 是厄米的, 用: (a) 球极坐标; (b) 笛卡儿坐标。

7.7 将施米特正交化步骤推广到三重简并的情况。

7.8 对抛物线函数 $f(x) = x(l-x)$, 计算其正弦级数展开式 (7.48) 中的系数。在 $x = \frac{1}{2}l$ 处的结果是什么? 取结果的最初的五项做为 π^2 的近似值。

7.9 由 $\langle m|n \rangle = \langle n|m \rangle^*$ 表明了什麼算符是厄米的?

7.10 对类氢原子, 有 $V = -Ze^2(x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2}$, 所以势能是坐标的偶函数。(a) ψ_{1s} 的宇称是什麼? (b) $\psi_{2,0}$ 的宇称是什麼? (c) 考虑 $\psi_{2,0} + \psi_{2,2,0}$ 。它是 H 的本征函数吗? 它有一定的宇称吗?

7.11 令 $\hat{\Pi}$ 为宇称算符以及 m 为正整数。如果 m 是偶数, $\hat{\Pi}^m$ 是什麼? 如果 m 是奇数呢?

7.12 令 $\hat{\Pi}$ 为宇称算符并令 $\psi_i(x)$ 为一归一化的谐振子波函数。我们定义矩阵元 Π_{ij} 为

$$\Pi_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \hat{\Pi} \psi_j dx$$

证明对 $i \neq j$, $\Pi_{ij} = 0$, 以及 $\Pi_{ii} = \pm 1$ 。

7.13 令 \hat{T} 为一这样的线性算符, 对它有 $\hat{T}^n = \hat{1}$, 这里 n 是一正整数, 并且没有较低次幂的 \hat{T} 等于 $\hat{1}$ 。求 \hat{T} 的本征值。

7.14 基于宇称的考虑, 下列积分哪些必定是零:

$$(a) \int \psi_{1s}^* x \psi_{2,0} d\tau \quad (b) \int \psi_{1s}^* x^2 \psi_{2,0} d\tau \quad (c) \int \psi_{1s}^* x \psi_{2,2,0} d\tau$$

式中的波函数是类氢轨道。

7.15 (a) 证明宇称算符是线性的。(b) 证明宇称算符是厄米的, 用一维证明就足够了。

7.16 (a) 在笛卡儿坐标中宇称算符 $\hat{\Pi}$ 对应于变量的变换: $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$, $z \rightarrow -z$ 。证明在球极坐标中宇称算符对应于变换: $r \rightarrow r$, $\theta \rightarrow \pi - \theta$,

$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{l,-m}^*(\theta, \varphi)$ 。(b) 证明 $\hat{L}_z Y_{l,m} = \hbar m Y_{l,m}$ 。(c) 用 (5.131) 式证明

$$\hat{L}_z Y_{l,m}(\theta) = (-1)^{l-m} \hat{L}_z Y_{l,-m}(\theta) = (-1)^{l-m} \hbar m Y_{l,-m}(\theta)$$

(d) 合并 (b) 和 (c) 的结果以断定: 如果 l 是偶数, 则球谐函数 $Y_l^m(\theta, \varphi)$ 是偶函数, 以及如果 l 是奇数, 则 $Y_l^m(\theta, \varphi)$ 是奇函数。

7.17 下列算符哪些满足代表一物理量的量子力学算符的要求: (a) $(\quad)^{1/2}$; (b) d/dx ; (c) d^2/dx^2 ; (d) $i(d/dx)$?

7.18 考虑包含时间做为参数的算符 \hat{A} 。我们关心的是: 性质 A 的平均值随时间如何变化, 而我们有

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau$$

此等式右端的定积分是参数 t 的函数, 且通过求被积函数对 t 的微分来计算它对 t 的导数数学上通常是成立的:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle A \rangle}{dt} &= \int \frac{\partial}{\partial t} [\Psi^* \hat{A} \Psi] d\tau = \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{A} \Psi d\tau + \int \Psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \Psi d\tau \\ &\quad + \int \Psi^* \hat{A} \frac{\partial \Psi}{\partial t} d\tau \end{aligned}$$

用含时间的薛定谔方程和其复共轭方程, 以及 \hat{H} 的厄米性, 证明

$$\begin{aligned} \frac{d\langle A \rangle}{dt} &= \int \Psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \Psi d\tau + \frac{i}{\hbar} \int \Psi^* (\hat{H} \hat{A} - \hat{A} \hat{H}) \Psi d\tau \\ \frac{d\langle A \rangle}{dt} &= \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle + \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle \end{aligned} \quad (7.151)$$

7.19 用 (7.151) 和 (5.12) 证明

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{\langle p_x \rangle}{m} = \frac{1}{m} \int \Psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial x} d\tau \quad (7.152)$$

由 (7.152) 而得

$$\frac{d^2 \langle x \rangle}{dt^2} = \frac{1}{m} \frac{d}{dt} \langle p_x \rangle$$

用 (7.151), (5.13) 和 (4.26), 证明

$$\langle F_x \rangle = m \frac{d^2 \langle x \rangle}{dt^2} \quad (7.153)$$

如果考虑一经典力学粒子, 它的波函数只在对应于它的位置的很小区域内才大, 则我们可去掉在 (7.153) 中取平均而得到牛顿第二定律。这样, 经典力学是量子力学的一种特殊情况。按照在 1927 年导出这一结果的物理学家而把

(7.153)式称为爱伦费斯特定理(Ehrenfest's theorem)。

7.20 按照 $\Psi^*\Psi$ 的几率解释,我们把波函数归一化: $\int \Psi^*\Psi d\tau = 1$ 。假定粒子既不生也不灭,我们预期此归一化对所有时间都成立,亦即

$$\frac{d}{dt} \int \Psi^*\Psi d\tau = 0 \quad (7.154)$$

证明(7.154)为(7.151)的一种特殊情况。

7.21 对一在 p 态的氢原子,测量 L_z 的可能结果是 $-\hbar$, 0 和 \hbar 。对下列每个波函数,给出这三个结果的每一个的几率。(a) ψ_{2p_z} ; (b) ψ_{2p_x} ; (c) ψ_{2p_y} ; (d) ψ_{2p_z} 。

7.22 验证下列克罗内克 δ 符号的恒等式:

$$\begin{aligned} \delta_{ij} &= \delta_{ji} & [\delta_{ij}]^2 &= \delta_{ij} \\ \delta_{ij}\delta_{jk} &= \delta_{ik} & \delta_{i+n,j} &= \delta_{i,j-n} \end{aligned}$$

7.23 给出下列各积分的值:

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx & \quad \text{(b)} \quad \int_{-\infty}^{-1} \delta(x) dx \\ \text{(c)} \quad \int_{-1}^1 \delta(x) dx & \quad \text{(d)} \quad \int_1^2 f(x) \delta(x-3) dx \end{aligned}$$

7.24 $\int_0^{\infty} f(x) \delta(x) dx$ 的值是什么?

7.25 (a) 如果 \hat{A} 和 \hat{B} 是厄米算符,证明只有当 \hat{A} 与 \hat{B} 可对易时乘积 $\hat{A}\hat{B}$ 是厄米的。(b) 如果 \hat{A} 和 \hat{B} 是厄米的,证明 $\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})$ 是厄米的。(c) $\hat{x}\hat{p}_x$ 是厄米的吗? (d) $\frac{1}{2}(\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x})$ 是厄米的吗?

7.26 因为宇称算符是厄米的(习题 7.15), $\hat{\Pi}$ 的对应于不同本征值的两个本征函数必定是正交的。直接证明确是如此。

7.27 考虑积分 $\langle v_2 | x | v_1 \rangle$, 其中的函数是具有量子数 v_1 和 v_2 的一维谐振子的波函数。在什么条件下宇称的考虑能使我们断定此积分必为零? 在别的情况下积分也会为零吗? (这个积分在讨论辐射跃迁时是重要的。)

7.28 考虑在长度为 l 的一维箱中处于非定态的粒子。假定在时刻 t_0 它的态函数是抛物线函数

$$\Psi(t_0) = Nx(l-x), \quad 0 \leq x \leq l$$

式中 N 是归一化常数。如果在时刻 t_0 我们做粒子的能量的测量, 此测量的

可能结果是什么, 以及每个结果的概率是多少?

7.29 用习题 7.23 的结果计算

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2}$$

7.30 (a) 对在长度为 l 的一维箱中的一粒子, 证明在 p 与 $p+dp$ 之间观测到 p_x 值的几率是

$$\frac{4|N|^2 s^2}{l(s^2 - b^2)^2} [1 - (-1)^n \cos bl] dp \quad (7.155)$$

式中 $s \equiv n\pi l^{-1}$ 和 $b \equiv p\hbar^{-1}$ 。常数 N 是这样选择的, 使得对 (7.155) 从负无穷大到正无穷大的积分为 1。(b) 对 $p = \pm n\hbar/2l$ 计算 (7.155)。[在这些 p_x 值时, (7.155) 的分母为零, 而且几率达到一大而有限的值。]

7.31 一次测量得到粒子轨道角动量的大小为 $2^{1/2}\hbar$ 。如果现在测量 L_x , 其可能结果是什么?

7.32 图 7.3 中的函数近似于狄拉克 δ 函数。画出逐步精确地近似于亥维赛阶梯函数的对应函数的图象。

7.33 大多数恒星的能量来源于氢核聚变为氦核⁴。太阳(一个典型的恒星)内部是 15×10^6 C。在此温度下, 实际上没有核具有足够的动能能使它们克服核之间的静电斥力而使核得以彼此紧密接近到足以进行聚变反应。所以, 当 Eddington 在 1920 年提出核聚变是星球的能量来源时, 他的意见被拒绝了。尽管有上述表现困难, 说明为什么地球上确实发生聚变。

7.34 量子力学假设一个未微扰体系现在的状态决定着它的未来状态。考虑具有与时间无关的哈密顿算符 \hat{H} 的体系的特殊情况。假定已知, 在时刻 t_0 态函数是 $\Psi(x, t_0)$ 。用 (7.145) 和 (7.101) 式证明

$$\Psi(x, t) = \sum_j \langle \psi_j(x) | \Psi(x, t_0) \rangle \exp[-iE_j(t-t_0)/\hbar] \psi_j(x)$$

这里 $\hat{H}\psi_j = E_j\psi_j$ 。

7.35 对任意两个厄米算符 \hat{A} 和 \hat{B} , 证明测不准原理 (5.16) 如下。(a) 定义函数 f 和 g 为 $f = (\hat{A} - \langle A \rangle)\Psi$ 和 $g = i(\hat{B} - \langle B \rangle)\Psi$ 。证明 $\langle f | f \rangle = \langle g | g \rangle$

4 在某一大部分氢用尽后, 恒星将把氢核聚变成较重的核, 最终形成 Fe^{56} 这个最稳定的核素。 Fe^{56} 俘获中子随后进行 β 衰变而形成更重的核。相信所有比氢重的元素主要是由恒星形成的; 除了氢以外, 我们身体里绝大部分的原子核起源于恒星内部。

$f^* = (A)^2$ 以及 $\langle g|g \rangle = (B)^2$ 。(b) 现在令 $I \equiv \langle f+sg|f+sg \rangle$, 这里 s 定义为任意实参数。 I 的被积函数 $|f+sg|^2$ 处处非负, 所以 I 必为正, 除非恰巧 $f = -sg$ 。有两个可能情况: 或是(1) $f = -sg$, 或是(2) $f \neq -sg$ 。直接证明: 对情况(1), 有 $4\langle f|f \rangle \langle g|g \rangle = [\langle f|g \rangle + \langle g|f \rangle]^2$ 。对情况(2), 有 $I = as^2 + bs + c > 0$, 这里 a, b 和 c 是一些积分。此不等式意味着方程式 $as^2 + bs + c = 0$ 不能有 s 的实根, 这(用二次方程式公式)意味着 $4ac > b^2$ 。证明此不等式导致 $4\langle f|f \rangle \langle g|g \rangle > [\langle f|g \rangle + \langle g|f \rangle]^2$ 。(c) 合并情况(1)和(2), 我们证明了 $4\langle f|f \rangle \langle g|g \rangle \geq [\langle g|f \rangle^* + \langle f|g \rangle^*]^2$ 。证明这可导出测不准原理(5.16)。

宁世光译

第八章 变 分 法

8.1 变分原理

我们现在开始研究处理有相互作用的多粒子体系不含时间的薛定谔方程所需要的近似方法。本章讨论变分法，它能使我们不用解薛定谔方程就得到体系基态能量的近似。

变分法是基于如下的定理：给定一个体系的哈密顿算符 \hat{H} ，如果 φ 是任何一个满足此问题边界条件的归一化品优函数，则确实有

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_0 \quad (8.1)$$

式中 E_0 是 \hat{H} 的最低能量本征值的真实数值。这个定理的意义就是它能使我们计算基态能量的上限。

我们开始证明(8.1)，定义积分 I 为

$$I = \int \varphi^* (\hat{H} - E_0) \varphi d\tau \quad (8.2)$$

$$I = \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau - E_0 \int \varphi^* \varphi d\tau = \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau - E_0 \quad (8.3)$$

因为 φ 是归一化的。如果能证明 $I \geq 0$ ，那么(8.1)式也就证明了。现在令 ψ_i 和 E_i 是 \hat{H} 的真实本征函数和本征值：

$$\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i \quad (8.4)$$

由于本征函数 ψ_i 组成一个完备集，可以用 ψ_i 将 φ 展开。（注意 φ 必须和 ψ_i 一样满足同样的边界条件。）

$$\varphi = \sum_k a_k \psi_k \quad (8.5)$$

将上式代入(8.2)得

$$\begin{aligned} I &= \int \sum_k a_k^* \psi_k^* (\hat{H} - E_0) \sum_j a_j \psi_j d\tau \\ &= \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j (\hat{H} - E_0) a_j \psi_j d\tau \end{aligned} \quad (8.6)$$

用(8.4)并假定积分与无穷求和可以交换顺序,得

$$\begin{aligned} I &= \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j (E_j - E_0) \psi_j d\tau \\ &= \sum_k \sum_j a_k^* a_j (E_j - E_0) \int \psi_k^* \psi_j d\tau \end{aligned} \quad (8.7)$$

用本征函数的正交归一性给出

$$I = \sum_k \sum_j a_k^* a_j (E_j - E_0) \delta_{kj} \quad (8.8)$$

对 j 求和, 照例, 克罗内克 δ 因子使除了 $j=k$ 一项外所有的项都为零, 给出

$$I = \sum_k a_k^* a_k (E_k - E_0) = \sum_k |a_k|^2 (E_k - E_0) \quad (8.9)$$

按假设, E_0 是最低的本征值; 于是, $E_k - E_0 \geq 0$ 。此外, $|a_k|^2 \geq 0$ 。这样, (8.9)式右端求和中的所有项都是非负的, 于是我们得到了期望的结果 $I \geq 0$ 。

假如 φ 未归一化, 应用变分定理时, φ 要乘以归一化常数 N , 因此 $N\varphi$ 就是归一化的。将(8.1)式中的 φ 代以 $N\varphi$, 有

$$|N|^2 \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_0 \quad (8.10)$$

常数 N 决定于

$$\int (N\varphi)^* N\varphi d\tau = |N|^2 \int \varphi^* \varphi d\tau = 1 \quad (8.11)$$

$$|N|^2 = 1 / \int \varphi^* \varphi d\tau \quad (8.12)$$

于是

$$\frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} \geq E_0 \quad (8.13)$$

式中 φ 是满足问题边界条件的任一品质函数 (并不必要是归一化的)。

函数 φ 叫做尝试变分函数, (8.1) 式中的积分叫做变分积分。为得到基态能量一个好的近似, 我们用许多尝试变分函数来试验以寻求给出变分积分最低值的那一个。从 (8.1) 可见, 变分积分数值越低, 得到 E_0 的近似越好。(要反驳量子力学的一个方法乃是去找一个尝试变分函数, 它能使某体系的变分积分小于 E_0 , E_0 或者是从实验上得知的, 或者是来自薛定谔方程的准确解。)

令 ψ_0 是真实的基态波函数:

$$\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0 \quad (8.14)$$

如果有幸遇到选择的尝试变分函数就是 ψ_0 , 那么将 (8.14) 式用于 (8.1) 式, 可见变分积分将等于 E_0 。于是, 基态波函数给出变分积分的极小值。所以我们预期变分积分的数值越低, 尝试变分函数就越接近于真实的基态波函数。不过, 实际情况是变分积分趋近 E_0 比尝试变分函数趋近 ψ_0 要快得多, 因而就有可能用一个较差的 φ 得到一个较好的 E_0 近似。

实际上, 通常的做法是在尝试函数 φ 中引入几个参数, 然后改变这些参数使变分积分为极小。变分法成功的应用取决于对尝试函数做精明选择 (或猜想) 的能力。

让我们看几个变分法的例子。虽然此方法实际有用于不知其真实解的问题, 但此处仍将讨论能准确求解的问题, 为的是我们可以判断结果的准确性。

对在长度为 l 的一维箱中粒子 (2.2 节), 我们将用变分法去

得到它的基态能量的上限。波函数在箱外为零，以及边界条件要求在 $x=0$ 和 $x=l$ 处 $\psi=0$ 。尝试变分函数必须满足这些边界条件。满足这些条件的一个简单的函数就是抛物线函数

$$\varphi = x(l-x) \quad (8.15)$$

其中 $0 \leq x \leq l$ ，而在箱外 $\varphi=0$ 。由于 φ 未归一化，所以要用(8.13)式。在箱内，哈密顿算符是 $-(\hbar^2/2m)d^2/dx^2$ 。对(8.13)的分子和分母，有

$$\begin{aligned} \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^l (lx-x^2) \frac{d^2}{dx^2} (lx-x^2) dx \\ &= -\frac{\hbar^2}{m} \int_0^l (x^2-lx) dx \\ \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau &= \frac{\hbar^2 l^3}{6m} \\ \int \varphi^* \varphi d\tau &= \int_0^l x^2(l-x)^2 dx = \frac{l^5}{30} \end{aligned}$$

代入(8.13)，得

$$\frac{5\hbar^2}{4\pi^2 l^2 m} \geq E_0 \quad (8.16)$$

由(2.20)式， E_0 为 $\hbar^2/8ml^2$ ，百分误差是

$$\frac{(5/4\pi^2) - (1/8)}{1/8} \times 100\% = 1.3\%$$

上面的例子在尝试函数中不含有参数。现在举一个一维谐振子的例子以说明此法。期望当 x 趋于 $\pm\infty$ 时波函数趋于零。函数 e^{-x} 在 $+\infty$ 有适合的行为，但在 $-\infty$ 变成了无穷大。函数 e^{-x^2} 在 $\pm\infty$ 都有适合的行为。然而，从量纲的观点来看它是不能令人满意的，因为 e 的幂必须是无量纲的。这可以从(4.48)的台劳级数展开看出。所有(4.48)右端的项必须具有相同的量纲。所以 z 必须与 1 有相同的量纲，即 z 是无量纲的。由(4.33)式定义的量 α 具有 $1/(\text{长度})^2$ 的量纲；因此 αx^2 是无量纲的。这使人想起 $e^{-\alpha x^2}$ 形

式的尝试函数。注意 α 是一常数，不是一个可变参数。现在利用一参数将尝试函数引进一定的灵活性。或许可以将指数函数乘以含有 x 的幂的项。可以试以 $(1+bx)e^{-\alpha x^2}$ ， b 是一个参数。然而这个函数既不是偶的也不是奇的，而我们知道当 $V(x)$ 是偶函数时，波函数必须是偶的或奇的。所以我们试以

$$\varphi = (1 + c\alpha x^2)e^{-\alpha x^2} \quad (8.17)$$

式中 c 是个参数。把因子 α 放进去乘 $c\alpha x^2$ 使 c 为无量纲而问题简单了。(4.32)式给出了哈密顿算符。用(4.54)，有：

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi dx = 2 \int_0^\infty (1 + 2c\alpha x^2 + c^2 \alpha^2 x^4) e^{-2\alpha x^2} dx \quad (8.18)$$

用附录中的积分(A·5)和(A·6)，求得

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi dx = \left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{c}{2} + \frac{3}{16}c^2\right) \quad (8.19)$$

$$\begin{aligned} \int \varphi^* \hat{H} \varphi dx &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} (1 + c\alpha x^2) e^{-\alpha x^2} \\ &\times \left(-\frac{d^2}{dx^2} + \alpha^2 x^2\right) (e^{-\alpha x^2} + x^2 c \alpha e^{-\alpha x^2}) dx \end{aligned} \quad (8.20)$$

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi dx = \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)^{1/2} \left(\frac{43}{128}c^2 - \frac{1}{16}c + \frac{5}{8}\right) \quad (8.21)$$

$$\frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi dx}{\int \varphi^* \varphi dx} = \hbar\nu \frac{(43c^2 - 8c + 80)}{(24c^2 + 64c + 128)} \quad (8.22)$$

现在变化 c 使(8.22)极小。(8.22)极小的必要条件是

$$\frac{\partial}{\partial c} \left[\frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi dx}{\int \varphi^* \varphi dx} \right] = 0 \quad (8.23)$$

(8.22)对 c 微分得出

$$\frac{(24c^2 + 64c + 128)(86c - 8) - (13c^2 - 8c + 80)(48c + 64)}{(24c^2 + 64c + 128)^2} = 0$$

$$23c^2 + 56c - 48 = 0 \quad (8.24)$$

$$c = -3.107, +0.6718 \quad (8.25)$$

将这些根代入(8.22), 求得 0.6718 给出较小值。用此值我们有

$$E_0 \leq 0.517h\nu \quad (8.26)$$

(真实的) E_0 值是 $\frac{1}{2}h\nu$, 误差是 3.4%。

代替象(8.17)式那样用含有一个参数的多项式去乘 e^{-ax^2} , 我们可以把参数放在指数项上, 取

$$\varphi = e^{-bx^2} \quad (8.27)$$

若用(8.27)作为一个尝试函数, 我们会发现(习题 8.1) 变分积分求极小值时得 $b = \frac{1}{2}$ 以及能量

$$E_0 \leq \frac{1}{2}h\nu \quad (8.28)$$

回顾[(4.59)式], 当 $b = \frac{1}{2}$ 时, (8.27)就是真实的基态波函数。

8.2 变分法的推广

上节介绍的变分法有两个主要的限制。第一, 它只提供有关基态能量和波函数的知识。第二, 它只提供了基态能量的上限。现在我们讨论变分法的一些推广。(亦见 8.5 节。)

考虑我们可以怎样推广变分法以得到第一激发态能量的近似值。将体系的定态按能量递增的次序来编号 0, 1, 2, ..., 因此

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \quad (8.29)$$

定义 I_1 为[参见(8.2)式]:

$$I_1 = \int \varphi^* (\hat{H} - E_1) \varphi d\tau \quad (8.30)$$

式中 φ 是一个归一化函数, 满足问题的边界条件。将 φ 展成

$$\varphi = \sum_k a_k \psi_k \quad (8.31)$$

式中 ψ_1 是真实的波函数。用在(8.5)式后所进行的同样的步骤, 我们得到象(8.9)一样的一个等式, 只是 E_0 代之以 E_1 , 因此

$$I_1 = \sum_k |\alpha_k|^2 (E_k - E_1) = |\alpha_0|^2 (E_0 - E_1) + |\alpha_2|^2 (E_2 - E_1) + |\alpha_3|^2 (E_3 - E_1) + \dots \quad (8.32)$$

(8.32)中所有的项除了第一项都是非负的。由(7.65)式, (8.31)展开式中的系数是

$$\alpha_k = \int \psi_k^* \varphi d\tau \quad (8.33)$$

如果变分函数 φ 限于那些与真实基态波函数 ψ_0 成正交的, 则(8.33)式给出

$$\alpha_0 = \int \psi_0^* \varphi d\tau = 0 \quad (8.34)$$

对于归一化的与 ψ_0 成正交的尝试函数, (8.32)求和的第一项为零, 由此我们断定 $I_1 \geq 0$, 或

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_1 \text{ 若 } \int \psi_0^* \varphi d\tau = 0 \quad (8.35)$$

于是(8.35)提供了得到第一激发态能量 E_1 上限的一个方法。然而(8.34)这个限制使得此方法应用起来是困难的。

对于某些问题, 即使不知道真实的基态波函数, 但严格地保证(8.34)成立是可能的。一维问题, 其中 V 是 x 的偶函数, 即为一例。在此情况下, 基态波函数永远是偶函数, 而第一激发态的波函数是奇的。(所有的波函数必须有一定的宇称。基态波函数无结点。由于奇函数在原点为零, 所以基态波函数一定是偶的。第一激发态波函数有一个结点, 所以一定是奇的。)所以, 对于奇的尝试函数, 下式一定是正确的

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^* \varphi dx = 0 \quad (8.36)$$

(函数 ψ_0^* 乘奇函数 φ 给出一个奇被积函数, 而一个奇函数从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的积分是零。)

另外一例就是在中心场运动的粒子(6.1节)。势能函数的形式可能是这样的, 以致我们不能解出本征函数中的径向因子 $R(r)$ 。然而, 我们知道角度因子是一球谐函数[(6.20)式], 而且不同 l 值的球谐函数是正交的。这样, 在尝试函数中用了 $Y_l^m(\theta, \varphi)$ 因子, 我们能得到具有任何给定角量子数 l 的最低态的能量上限, 此结果取决于(8.35)向高激发态的推广, 即

$$\frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} \geq E_{l+1} \text{ 若 } \int \psi_0^* \varphi d\tau = \int \psi_1^* \varphi d\tau = \dots = \int \psi_l^* \varphi d\tau = 0 \quad (8.37)$$

已设计出几种计算能级下限的步骤, 但是这些步骤应用起来并不容易, 因而未曾很经常地使用。(总结性文章见 F. Weinhold in *Advances in Quantum Chemistry*, Vol. 6, P. -O. Löwdin, ed., Academic Press, 1972, p. 299.)

8.3 行列式

我们将简短地讨论一种变分函数, 它导致一个包含行列式的方程。为此, 现在复习一下行列式的性质。

行列式是 n^2 个量(叫做元素)的方形排列; 行列式的数值由它的元素用即将给出的方法来计算。数 n 是行列式的阶。用 a_{ij} 表示一个典型的元素, 把 n 阶行列式写成

$$\det(a_{ij}) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \quad (8.38)$$

(8.38)中的垂直线与绝对值毫无关系。在讨论 n 阶行列式的数值是如何定义的之前,我们先讨论一阶,二阶和三阶行列式。

一阶行列式有一个元素,它的数值就是该元素的数值。于是

$$|a_{11}| = a_{11} \quad (8.39)$$

式中的垂直线表示一个行列式,不是绝对值。

二阶行列式有四个元素,它的数值定义为

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} \quad (8.40)$$

三阶行列式的数值定义为

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{12} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{13} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix} \quad (8.41)$$

$$\begin{aligned} &= a_{11}a_{22}a_{33} - a_{11}a_{32}a_{23} - a_{12}a_{21}a_{33} \\ &\quad + a_{12}a_{31}a_{23} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{13}a_{31}a_{22} \end{aligned} \quad (8.42)$$

三阶行列式的求值是写出带有交替正、负号的第一行元素,并将每个元素乘以一定的二阶行列式;乘给定元素的二阶行列式是删去该元素出现的行和列(三阶行列式的)而得到的。划掉第 i 行和第 j 列(n 阶行列式的)得到的($n-1$)阶行列式叫做元素 a_{ij} 的余子式。定义 a_{ij} 的余子式乘 $(-1)^{i+j}$ 为 a_{ij} 的代数余子式。因此,(8.41)说明用第一行的每个元素乘以它的代数余子式,再把这三个乘积加起来即求出三阶行列式的值。[注意(8.40)与用代数余子式法求值是一致的,因为(8.40)中 a_{11} 的代数余子式是 a_{22} , a_{12} 的代数余子式是 $-a_{21}$ 。]一数字的例子是

$$\begin{vmatrix} 5 & 10 & 2 \\ 0.1 & 3 & 1 \\ 0 & 4 & 4 \end{vmatrix} = 5 \begin{vmatrix} 3 & 1 \\ 4 & 4 \end{vmatrix} - 10 \begin{vmatrix} 0.1 & 1 \\ 0 & 4 \end{vmatrix} + 2 \begin{vmatrix} 0.1 & 3 \\ 0 & 4 \end{vmatrix} \\ = 5(8) - 10(0.4) + 2(0.4) = 36.8$$

a_{ij} 的余子式用 M_{ij} 来表示, a_{ij} 的代数余子式用 C_{ij} 来表示。
我们有

$$C_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij} \quad (8.43)$$

三阶行列式的展开式(8.41)可以写成

$$\det(a_{ij}) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11}C_{11} + a_{12}C_{12} + a_{13}C_{13} \quad (8.44)$$

注意我们可以用任何一行的元素和它的代数余子式来展开三阶行列式。例如,用第二行来展开三阶行列式,有

$$\det(a_{ij}) = a_{21}C_{21} + a_{22}C_{22} + a_{23}C_{23} \quad (8.45)$$

$$\det(a_{ij}) = -a_{21} \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{22} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{23} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix} \quad (8.46)$$

展开二阶行列式证明(8.46)等于(8.42)。我们也可以用任何一列的元素和它的代数余子式来展开一个行列式,这是很容易证明的。
于是,对一个三阶行列式,可以写成

$$\det(a_{ij}) = a_{k1}C_{k1} + a_{k2}C_{k2} + a_{k3}C_{k3} = \sum_{i=1}^3 a_{ki}C_{ki},$$

$$k=1 \text{ 或 } 2 \text{ 或 } 3$$

$$\det(a_{ij}) = a_{1k}C_{1k} + a_{2k}C_{2k} + a_{3k}C_{3k} = \sum_{i=1}^3 a_{ik}C_{ik},$$

$$k=1 \text{ 或 } 2 \text{ 或 } 3$$

第一个展开式用的是某一行,第二个用的是某一行。

用类似的行(或列)的展开式来定义一个高阶行列式。于是四阶行列式定义为

$$\det(a_{ij}) = \sum_{k=1}^4 a_{ik} C_{ik}, \quad k=1 \text{ 或 } 2 \text{ 或 } 3 \text{ 或 } 4 \quad (8.47)$$

$$\det(a_{ij}) = \sum_{k=1}^4 a_{ik} C_{ik}, \quad k=1 \text{ 或 } 2 \text{ 或 } 3 \text{ 或 } 4 \quad (8.48)$$

将定义扩展至 n 阶行列式, 则有

$$\det(a_{ij}) = \sum_{k=1}^n a_{ik} C_{ik} = \sum_{k=1}^n a_{ik} C_{ik}, \quad k=1 \text{ 或 } 2 \text{ 或 } \dots \text{或 } n \quad (8.49)$$

我们现在叙述一些定理¹。

I. 如果行列式的一行(或一列)中每个元素都是零, 则行列式的数值是零。

II. 交换任何两行(或两列), 行列式的数值乘以 -1 。

III. 如果行列式的任何两行(或列)相同, 则行列式的数值为零。

IV. 用某一常数 k 乘任何一行(或列)的每个元素, 则行列式的数值乘以 k 。

V. 将某一行的每个元素加上另一行对应元素的同一常数倍, 行列式的数值不变。(这个定理同样也应用于把某一列的倍数加到另一列上。)

VI. 交换所有对应的行和列, 行列式的数值不变。

这些定理在求高阶行列式值时是有用的。下例是求

$$B = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 4 & 1 & 2 & 3 \\ 3 & 4 & 1 & 2 \\ 2 & 3 & 4 & 1 \end{vmatrix} \quad (8.50)$$

¹ 证明见 Sokolnikoff and Redheffer, pp. 792—797.

之值, 以 -2 乘第一行加到第四行对应的元素上, 将第四行变成了 $0, -1, -2, -7$ 。然后, 以 -3 乘第一行加到第三行上, 以及 -4 乘第一行加到第二行上, 给出

$$B = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 0 & -7 & -10 & -13 \\ 0 & -2 & -8 & -10 \\ 0 & -1 & -2 & -7 \end{vmatrix} = 1 \begin{vmatrix} -7 & -10 & -13 \\ -2 & -8 & -10 \\ -1 & -2 & -7 \end{vmatrix}$$

式中我们用第一列元素展开了 B 。从第二行减去第三行的两倍以及从第一行减去第三行的七倍, 有

$$B = \begin{vmatrix} 0 & 4 & 36 \\ 0 & -4 & 4 \\ -1 & -2 & -7 \end{vmatrix} = (-1) \begin{vmatrix} 4 & 36 \\ -4 & 4 \end{vmatrix} = -(16 + 144) = -160 \quad (8.51)$$

行列式(8.50)是一种特殊类型, 称为循环行列式。一个循环行列式(或循环的行列式)只有 n 个独立的元素——它们在第一行出现, 随后的行是由依次循环置换这些元素而形成。 n 阶循环行列式 $C(a_1, a_2, \dots, a_n)$ 是

$$C(a_1, a_2, a_3, \dots, a_n) = \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 & \cdots & a_n \\ a_n & a_1 & a_2 & \cdots & a_{n-1} \\ a_{n-1} & a_n & a_1 & \cdots & a_{n-2} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ a_2 & a_3 & a_4 & \cdots & a_1 \end{vmatrix} \quad (8.52)$$

可以证明²

$$C(a_1, a_2, a_3, \dots, a_n) = \prod_{k=1}^n (a_1 + \omega_k a_2 + \omega_k^2 a_3 + \cdots + \omega_k^{n-1} a_n) \quad (8.53)$$

2 T. Muir, *A Treatise on the Theory of Determinants*, Dover, New York, 1960, pp. 442—445.

式中 $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$ 是 1 的 n 个不同的 n 次根[(1.32)式]:

$$\omega_k = e^{2\pi i k/n}, \quad k=1, 2, \dots, n, \quad i=\sqrt{-1} \quad (8.54)$$

(8.53) 用的求积符号的定义是

$$\prod_{k=1}^n b_k = b_1 b_2 b_3 \cdots b_n$$

作为(8.53)的说明, 用它来求(8.50)的值。这是一个四阶行列式, 1 的四个四次根是 $1, -1, i, -i$ 。我们有

$$\begin{aligned} C(1, 2, 3, 4) &= (1+1\cdot 2+1\cdot 3+1\cdot 4)(1-1\cdot 2+1\cdot 3-1\cdot 4) \\ &\quad \times (1+i\cdot 2-1\cdot 3-i\cdot 4)(1-i\cdot 2-1\cdot 3+i\cdot 4) \\ &= -160 \end{aligned}$$

与(8.51)一致。象苯这样分子的量子化学中出现有循环行列式。

从行列式的左上方到右下方的对角线是主对角线。在一个行列式除了主对角线上的元素外所有的元素均为零时, 我们有

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} & \cdots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} &= a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & a_{33} & \cdots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ 0 & 0 & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \\ &= a_{11} a_{22} \begin{vmatrix} a_{33} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & a_{44} & \cdots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ 0 & 0 & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \\ &= \cdots = a_{11} a_{22} a_{33} \cdots a_{nn} \end{aligned} \quad (8.55)$$

这个行列式等于对角元素的乘积。

一个行列式除了对角元素以及紧靠着对角线的上面和下面的元素外, 所有的元素均为零者叫做连行列式(Continuant)。[名称来自于这种类型的行列式与连分式(Continued fractions)有关。]

有一种特殊类型的连行列式,其数值是我们所需要的,其中主对角线上的元素都相等,紧靠主对角线上面的元素都相等,紧靠主对角线下面的元素也都相等。可以证明³这种形式的 n 阶连行列式有数值

$$\begin{vmatrix} a & b & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ c & a & b & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & c & a & b & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & c & a & b \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 & c & a \end{vmatrix}_n = \prod_{j=1}^n \left[a - 2(bc)^{1/2} \cos\left(\frac{j\pi}{n+1}\right) \right] \quad (8.56)$$

行列式的下标 n 表示它的阶。

当仅在主对角线上有非零元素时,我们说此行列式是对角形的。我们已证明一对角形行列式等于其对角元素的乘积。现在考虑一个行列式,其仅有的非零元素集中于主对角线的方块中。这样的行列式是分块对角形式的。我们断言,如果把每一块看成一个行列式,则一个分块对角形的行列式等于所有块的乘积。例如

$$\begin{vmatrix} a & b & 0 & 0 & 0 & 0 \\ c & d & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & f & g & h \\ 0 & 0 & 0 & i & j & k \\ 0 & 0 & 0 & l & m & n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} (e) \begin{vmatrix} f & g & h \\ i & j & k \\ l & m & n \end{vmatrix} \quad (8.57)$$

(虚线画出了分块。) (8.57) 的证明是简单的。按第一行的元素展开,有

3 T. Muir, *The Theory of Determinants in the Historical Order of Development*, Dover, New York, 1960, vol. 4, p. 401.

$$\begin{vmatrix} a & b & 0 & \cdots & 0 \\ c & d & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & e & \cdots & \cdot \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdot & \cdots & \cdot \end{vmatrix} = a \begin{vmatrix} d & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & e & \cdots & \cdot \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdot & \cdots & \cdot \end{vmatrix} - b \begin{vmatrix} c & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & e & \cdots & \cdot \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdot & \cdots & \cdot \end{vmatrix}$$

按第一行元素将此式右端的两个行列式展开, 得到

$$\begin{aligned} & ad \begin{vmatrix} e & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} - bc \begin{vmatrix} e & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} e & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (8.58)$$

同样展开(8.58)右端的第二个行列式, 就可完成此证明。

8.4 联立线性方程组

行列式用于求解线性方程组。考虑一有 n 个未知数的 n 个线性方程:

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n &= b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \cdots + a_{2n}x_n &= b_2 \\ &\vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \cdots + a_{nn}x_n &= b_n \end{aligned} \quad (8.59)$$

式中 a 和 b 是已知的常数, x_1, x_2, \cdots, x_n 是未知数。

如果(8.59)中至少有一个 b 不为零, 则我们有一个非齐次线性方程组。这样一个方程组可以用克莱姆(Cramer)规则⁴求解。令(8.59)中未知数的系数的行列式为 $\det(a_{ij})$ 。克莱姆规则说 $x_k (k=1, 2, \dots, n)$ 等于用元素 b_1, b_2, \dots, b_n 代替 $\det(a_{ij})$ 的第 k 列而得的行列式除以 $\det(a_{ij})$

$$x_k = \frac{\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1, k-1} & b_1 & a_{1, k+1} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2, k-1} & b_2 & a_{2, k+1} & \cdots & a_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{n, k-1} & b_k & a_{n, k+1} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}} \quad k=1, 2, \dots, n \quad (8.60)$$

例如, 应用克莱姆规则于方程组

$$\begin{aligned} 2x + 10y &= 9 \\ 1.5x - 6y &= 0 \end{aligned}$$

给出

$$x = \frac{\begin{vmatrix} 9 & 10 \\ 0 & -6 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 2 & 10 \\ 1.5 & -6 \end{vmatrix}} = 2, \quad y = \frac{\begin{vmatrix} 2 & 9 \\ 1.5 & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 2 & 10 \\ 1.5 & -6 \end{vmatrix}} = 0.5$$

克莱姆规则有很大的理论上的意义, 但对实际求解一给定的联立方程组来说, 依次地消去未知数更为有效。一个系统的步骤(高斯消元法)是: 将(8.59)中的每个方程式用该方程式 x_1 的系数除之; 然后从每个(除去第一个)方程式减去第一个方程式; 这样除去第一个方程式外其余每个方程式都消去了 x_1 。现在, 方程式 2, ...,

4 证明见 Sokolnikoff and Redheffer, p. 708.

从 n 中每一个除以该方程式中 x_1 的系数，再从每一个 $3, \dots, n$ 方程式中减去方程式 2，由此除了第一和第二个方程式外都消去了 x_1 。如此继续下去。最后方程式 n 将只含有 x_n ， $n-1$ 方程式只含有 x_{n-1} 和 x_n ，等等。将从方程式 n 得的 x_n 值代入方程式 $n-1$ ，以得 x_{n-1} ，等等。

[illegible]

设 $\det(a_{ij})=0$, 因此 (8.61) 有一个非平凡解。我们怎样去求它? $\det(a_{ij})=0$, 由克莱姆规则 (8.60) 给出 $x_k = \frac{0}{0}, k=1, \dots, n$, 这是个不定式。所以克莱姆规则没有直接的用处。我们也观察到, 如果 $x_1=d_1, x_2=d_2, \dots, x_n=d_n$ 是 (8.61) 的一个解, 则 $x_1=cd_1,$

个困难,也可以试以弃去(8.62)的另外某一个方程,而不是最后一个。我们所真正寻求的是由(8.61)系数的行列式中划去一行一列后剩下的不等于零的 $n-1$ 阶行列式。如果这样一个行列式存在,则用给定的步骤,正确地选择弃去的方程式和正确地选择被指定为任意数值的未知数,我们就能解出这组方程并得到(8.63)形式的解。如果不存在这样的行列式,我们就必须对两个未知数指定任意数值,再从这里试做下去。所以可能有(8.61)的解含有两个(或更多个)任意常数。

8.5 线性变分函数

一类特殊的广泛用于研究分子的变分函数是线性变分函数。一个线性变分函数是 n 个线性无关函数 f_1, f_2, \dots, f_n 的线性组合:

$$\varphi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n = \sum_{j=1}^n c_j f_j \quad (8.64)$$

式中 φ 是尝试变分函数,系数 c_j 是由变分积分取极小而确定的参数。函数 f_j 必须满足问题的边界条件。我们仅限于 φ 是实的,因此,所有的 c_j 和 f_j 也都是实的。

现在应用变分定理(8.13)。对实的线性变分函数,有

$$\int \varphi^* \varphi d\tau = \int \sum_{j=1}^n c_j f_j \sum_{k=1}^n c_k f_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int f_j f_k d\tau \quad (8.65)$$

定义重叠积分 S_{jk} 为

$$S_{jk} \equiv \int f_j^* f_k d\tau \quad (8.66)$$

我们有

$$\int \varphi^* \varphi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} \quad (8.67)$$

注意 S_{jk} 并不必须等于 δ_{jk} , 因为没有理由假定这些 f_j 函数是互

相正交的。它们并不必须是任一算符的本征函数。对(8.13)的分子,有

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau = \int \sum_{j=1}^n c_j f_j \hat{H} \sum_{k=1}^n c_k f_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int f_j \hat{H} f_k d\tau \quad (8.68)$$

用缩写

$$H_{jk} \equiv \int f_j^* \hat{H} f_k d\tau \quad (8.69)$$

我们写

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} \quad (8.70)$$

变分积分 W 是

$$W \equiv \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk}}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk}} \quad (8.71)$$

$$W \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} \quad (8.72)$$

现在取 W 的极小值,为的是使它尽可能地接近 $E_0 (W \geq E_0)$ 。变分积分 W 是 n 个独立变量 c_1, c_2, \dots, c_n 的函数:

$$W = W(c_1, c_2, \dots, c_n) \quad (8.73)$$

W 取极小值的必要条件是它对每个变量的偏导数必须为零。

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (8.74)$$

对(8.72)每个 c_i 求偏微分得到 n 个方程式:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} + W \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} &= \\ = \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk}, \quad i = 1, 2, \dots, n \end{aligned} \quad (8.75)$$

现在

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left[\frac{\partial}{\partial c_i} (c_j c_k) \right] S_{jk} \\ &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left(c_k \frac{\partial c_j}{\partial c_i} + c_j \frac{\partial c_k}{\partial c_i} \right) S_{jk} \quad (8.76)\end{aligned}$$

这些 c_j 是独立变量, 所以

$$\frac{\partial c_j}{\partial c_i} = 0 \text{ 若 } j \neq i, \quad \frac{\partial c_j}{\partial c_i} = 1 \text{ 若 } j = i \quad (8.77)$$

$$\frac{\partial c_j}{\partial c_i} = \delta_{ij} \quad (8.78)$$

于是有

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} &= \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n c_k \delta_{ij} S_{jk} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j \delta_{ik} S_{jk} \\ &= \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} + \sum_{j=1}^n c_j S_{ji} \quad (8.79)\end{aligned}$$

式中用了(7.53)式求出每个双重求和中的一个求和。现在按照(7.5)式, 有

$$S_{ji} = S_{ij}^* = S_{ij} \quad (8.80)$$

式中最后等式的成立是由于我们处理的是实函数。于是

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} &= \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} + \sum_{j=1}^n c_j S_{ij} \\ &= \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} + \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} \\ \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} &= 2 \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} \quad (8.81)\end{aligned}$$

把每个处理中的 S_{jk} 代之以 H_{jk} , 得

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} = 2 \sum_{k=1}^n c_k H_{ik} \quad (8.82)$$

这个结果基于这样的事实

$$H_{ji} = H_{ij}^* = H_{ij} \quad (8.83)$$

这是正确的, 因为 \hat{H} 是厄米算符, 以及我们处理的是实函数和实哈密顿算符。

将(8.74), (8.81)和(8.82)式代入(8.75), 则有

$$2W \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} = 2 \sum_{k=1}^n c_k H_{ik}, \quad i=1, 2, \dots, n \quad (8.84)$$

$$\sum_{k=1}^n [(H_{ik} - S_{ik}W) c_k] = 0, \quad i=1, 2, \dots, n \quad (8.85)$$

我们有 n 个未知数 c_1, c_2, \dots, c_n 的 n 个联立线性齐次方程组。于是, 对于 $n=2$:

$$\begin{aligned} (H_{11} - S_{11}W) c_1 + (H_{12} - S_{12}W) c_2 &= 0 \\ (H_{21} - S_{21}W) c_1 + (H_{22} - S_{22}W) c_2 &= 0 \end{aligned} \quad (8.86)$$

从上一节的定理来看, 线性齐次方程组要有除 $0 = c_1 = c_2 = \dots = c_n$ (它们会使变分函数 φ 为零) 之外的解, 系数的行列式必须为零。对 $n=2$ 有

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W \end{vmatrix} = 0 \quad (8.87)$$

以及对一般的情况 $\det(H_{ij} - S_{ij}W) = 0$, 或者

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W & \dots & H_{1n} - S_{1n}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W & \dots & H_{2n} - S_{2n}W \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - S_{n1}W & H_{n2} - S_{n2}W & \dots & H_{nn} - S_{nn}W \end{vmatrix} = 0 \quad (8.88)$$

展开(8.88)中的行列式, 给出未知数 W 的一个 n 次代数方程式, 有 n 个根(可以证明为实数)。按数值的增加排列这些根, 把它

们表示成

$$W_0 \leq W_1 \leq W_2 \leq \dots \leq W_{n-1} \quad (8.89)$$

如果将体系的状态按能量增加的次序来编号,有

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_{n-1} \leq E_n \leq E_{n+1} \leq \dots$$

式中这些 E 表示各种状态的真实能量。由变分定理知

$$E_0 \leq W_0 \quad (8.90)$$

而且还能证明⁶

$$E_1 \leq W_1, E_2 \leq W_2, \dots, E_{n-1} \leq W_{n-1} \quad (8.91)$$

换言之,线性变分法提供了体系的头 n 个状态能量的上限;我们用 W_0, W_1, \dots, W_{n-1} 作为 n 个最低状态能量的近似值。如果希望得到更多状态的近似值,我们就增加尝试函数 φ 中 f_k 函数的个数。也可以证明增加 f_k 函数的个数将增加(或不引起改变)前所得到的能量的准确度。此方法的主要困难就是解(8.88)式求 W 。例如,我们可能要在变分函数中包括 100 项之多。靠手算来解 100 次方程式是不可能的。第二次世界大战后出现的电子计算机对量子化学家来说是件好事。

如果我们要得波函数的近似,譬如说,基态的,把已得出的 W_0 数值代入(8.85)方程组,然后求解系数 c_1, c_2, \dots, c_n 。如前节所述,所有能确定的是系数的比值。求解 c_2, \dots, c_n 用 c_1 表示出来,然后用归一化条件确定 c_1 。将(8.88)中的高值根用于(8.85),给出激发态波函数的近似。可以证明(习题8.15)得到的近似波函数形成一个正交集。

(8.88)(称久期方程)中等于零的元素尽可能地多则有利于求解。若函数 f_i 是正交的,则非对角的 S_{ij} 为零。选择函数 f_i 为某个与 \hat{H} 可对易的算符 \hat{A} 的本征函数,常能使一些非对角的 H_{ij} 为零;

6 J. K. L. MacDonald, *Phys. Rev.*, 43, 830(1933); R. H. Young, *Int. J. Quantum Chem.*, 6, 596(1972)。

若 f_1 和 f_2 对应于 \hat{A} 的不同的本征值, 则 M_{12} 为零(7.4节)。在第十五章中我们将用此法简化分子的变分计算(亦见 9.6 节)。

方程式(8.85)和(8.88)当取消变分函数是实的限制时亦是正确的(习题 8.12)。

习 题

8.1 对谐振子的基态, 用尝试变分函数(8.27), 证明变分函数取极小值时, 给出 $b = \frac{1}{2}$, 以及(8.28)式成立。

8.2 考虑一积分, 其被积函数是参数 p 的函数。此积分本身是这个参数的函数, 而且有

$$\int_a^b f(x, p) dx = G(p)$$

只要被积函数是合理地品优的, 我们可以在积分号下微分求出 $G'(p)$, 于是 (Taylor and Mann, p. 582):

$$G'(p) = \int_a^b \frac{\partial f(x, p)}{\partial p} dx$$

式中 a 和 b 是常数。用这个定理, 从(A.5)式推导(A.6)式。

8.3 用(7.56)式的函数作为箱中粒子基态的尝试变分函数。注意 $f^*(x)$ 在 $x = \frac{1}{2}l$ 处是无穷大, 因为 $f'(x)$ 在此点是不连续的。所以在求 $\int f^* \hat{H} f dx$ 时遇到了求 ff^* 积分的困难。完成此问题的一个方法是首先要证明对任何满足边界条件的函数

$$\int_0^l ff^* dx = - \int_0^l (f')^2 dx = - \int_0^{l/2} (f')^2 dx - \int_{l/2}^l (f')^2 dx \quad (8.92)$$

然后用(8.92)右端的表示式可以计算变分积分。证明(8.92), 然后用三角函数计算基态能量的百分误差。注意尝试函数中没有参数。[如果你有雄心的话, 可以用另外的步骤试之: 注意 $f'(x)$ 包含亥维赛阶梯函数(7.7节), 所以 $f^*(x)$ 包含狄拉克 δ 函数。用 δ 函数的性质求 $\int_0^l ff^* dx$, 并用三角函数求出百分误差。]

在原子和分子的量子力学中, 一级导数有不连续性的函数已被用作作为尝试变分函数⁷。

8.4 如果对一维箱中粒子用归一化的尝试变分函数

$$\psi = \left(\frac{\gamma}{l^3}\right)^{1/2} x, \quad 0 \leq x \leq l$$

我们发现变分积分为零, 这比真实的基态能量低。是哪里错了?

8.5 (a) 对氢原子基态, 用高斯尝试函数

$$\varphi = e^{-cr^2/a_0^2} \quad (8.93)$$

求 c 的最佳值和能量的百分误差。(高斯变分函数经常用于分子的量子力学; 见 15.3 节。)(b) 将 (8.93) 函数乘以球谐函数 Y_l^m , 再使变分积分取极小。这样得到氢原子的哪个状态的能量上限?

8.6 证明所有在主对角线以下的元素均为零的行列式的数值等于对角元素的乘积。

8.7 求值

$$\begin{vmatrix} 2 & 5 & 1 & 3 \\ 8 & 0 & 4 & -1 \\ 6 & 6 & 6 & 1 \\ 5 & -2 & -2 & 2 \end{vmatrix}$$

8.8 (a) 考虑整数 $1, 2, 3, \dots, n$ 的某一置换。如果整数成对地交换偶数次, 使置换回复到自然顺序 $1, 2, 3, \dots, n$, 则此置换是偶置换。奇置换需要奇数次成对的交换达到自然顺序。例如, 置换 3124 是偶置换, 因为经过两次交换就回复到自然顺序: $3124 \rightarrow 1324 \rightarrow 1234$ 。写出 123 的所有置换并分类(偶或奇)。(b) 验证三阶行列式的定义 (8.42) 等同于

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \sum (\pm 1) a_{1i} a_{2j} a_{3k}$$

式中 ijk 是整数 123 的一个置换, 对这些整数的 $3!$ 个不同的置换求和, 每项是正或负决定于置换是偶还是奇。(c) 用这种形式的定义, 如何定义 n 阶行列式?

8.9 解各个联立方程组:

$$\begin{array}{ll} x+2y+3z=0 & x+2y+3z=0 \\ \text{(a) } 3x+y+2z=0 & \text{(b) } x-y+z=0 \\ 2x+3y+z=0 & 7x-y+11z=0 \end{array}$$

7 H. M. James and A. S. Coolidge, *Phys. Rev.*, **49**, 688(1936); M. J. S. Dewar and C. Wulfsberg, *J. Chem. Phys.*, **29**, 158(1958); L. C. Snyder and R. G. Parr, *ibid.*, **34**, 1661(1961); C. A. Coulson and C. S. Sharma, *Proc. Roy. Soc.*, **272A**, 1(1963).

8.10 一个 n 阶行列式的展开式中有多少项?

8.11 解二阶行列式(8.87)的一个特殊情况, 其中 $H_{11}=H_{22}$ 和 $S_{11}=S_{22}$, 然后对每个根解出 c_1/c_2 .

8.12 令(8.64)变分函数是复的。于是 $c_j = a_j + ib_j$, 其中 a_j 和 b_j 是实数。有 $2n$ 个要变更的参数, 即所有的 a_j 和 b_j 。(a)用链规则, 证明极小值条件 $\partial W/\partial a_j = 0, \partial W/\partial b_j = 0$ 是与 $\partial W/\partial c_j = 0, \partial W/\partial c_j^* = 0$ 等价的。(b)证明求 W 极小值导致(8.85)式以及它的复共轭, 后者可以弃去。所以(8.85)和(8.88)式对复变分函数也是正确的。

8.13 对一维箱中粒子应用线性变分函数

$$\varphi = c_1 x^2(l-x) + c_2 x(l-x)^2, 0 \leq x \leq l$$

计算 $n=1$ 和 $n=2$ 态能量的百分误差。画出 $x^2(l-x)$, $x(l-x)^2$ 以及你求得两个近似波函数的草图。

8.14 1971年, 发表了一篇论文, 该论文对氢原子应用了归一化的变分函数 $N \exp(-br^2/a_0^2 - cr/a_0)$, 并说将变分积分对参数 b 和 c 求极小值时, 得到高于其实基态能量(原子核质量为无穷大)0.7%的能量。不做任何计算, 说明为什么这个结果一定是错误的。

8.15 我们希望证明由线性变分法得到的近似波函数是正交的。设近似函数 φ_α 的变分积分数值为 W_α , 以及在(8.64)中的系数为 $c_j^{(\alpha)}$ 。[加 α 以区别 n 个不同的 φ 。]把(8.85)重新写成

$$\sum_i [\langle f_i | \hat{H} | f_i \rangle - \langle f_i | f_i \rangle W_\alpha] c_i^{(\alpha)} = 0, \quad i=1, \dots, n \quad (8.94)$$

(a)证明积分 $\langle f_i | \hat{H} - W_\alpha | \varphi_\alpha \rangle$ 等于(8.94)的左端, 并以此证明 $\langle f_i | \hat{H} - W_\alpha | \varphi_\alpha \rangle = 0$ 。(b)用(a)的结果证明对所有的 α 和 β

$$\langle \varphi_\beta | \hat{H} - W_\alpha | \varphi_\alpha \rangle = 0 \quad \text{和} \quad \langle \varphi_\alpha | \hat{H} - W_\beta | \varphi_\beta \rangle^* = 0$$

(c)把(b)中的两个积分等起来, 用 \hat{H} 的厄米性质证明

$$\langle \varphi_\beta | \varphi_\alpha \rangle (W_\beta - W_\alpha) = 0$$

我们断定当 $W_\alpha \neq W_\beta$ 时, φ_α 和 φ_β 是正交的。(当 $W_\alpha = W_\beta$ 时, 可以做 φ_α 和 φ_β 的正交线性组合, 它们将有相同的变分积分数值。)

余敬曾译

第九章 微扰理论

9.1 引言

我们现在讨论第二个重要的量子力学近似方法——微扰理论。

假定有一个具有不含时间的哈密顿算符 \hat{H} 的体系, 不能求解其薛定谔方程

$$\hat{H}\psi_n = E\psi_n \quad (9.1)$$

以得束缚定态的本征函数和本征值。也假定哈密顿算符 \hat{H} 与哈密顿算符 \hat{H}^0 只有微小差别, 而 \hat{H}^0 是一体系的哈密顿算符, 其薛定谔方程

$$\hat{H}^0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (9.2)$$

是能求解的。一个例子是一维非谐振子具有哈密顿算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 + cx^3 + dx^4 \quad (9.3)$$

哈密顿算符(9.3)与谐振子哈密顿算符密切相关, 后者为

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (9.4)$$

如果(9.3)中的常数 c 和 d 比较小, 自然就可设想非谐振子的本征函数和本征值同谐振子的本征函数和本征值密切相关。

我们把具有哈密顿算符 \hat{H}^0 的体系叫做未微扰体系; 把具有哈密顿算符 \hat{H} 的体系叫做微扰体系。两者哈密顿算符之间的差别为微扰 \hat{H}' :

$$\begin{aligned} \hat{H}' &\equiv \hat{H} - \hat{H}^0 \\ \hat{H} &= \hat{H}^0 + \hat{H}' \end{aligned} \quad (9.5)$$

(当然一般不是指求导。)对于哈密顿算符为(9.3)的非谐振子来说,相关的谐振子的微扰为

$$\hat{H}' = cx^3 + dx^4 \quad (9.6)$$

我们的任务是把微扰体系的未知的本征值和本征函数与未微扰体系的已知的本征值和本征函数联系起来。为有助于此,可以设想微扰是小步小步地加上去,使未微扰体系连续地变到微扰体系。数学上这就相当于哈密顿算符中引进一个参数 λ ,于是

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad (9.7)$$

当 λ 为零时为未微扰体系。 λ 愈向1增大时,微扰作用愈大,而当 $\lambda=1$ 时,微扰就完全“决定”。在微扰和未微扰本征函数的关系中,为了方便起见,引入了 λ ,而最后令 $\lambda=1$ 又消去它。

本章通篇只考虑不含时间的哈密顿算符和定态。

9.2 非简并微扰理论

简并和非简并能级的微扰处理不同。本节我们考察微扰对非简并能级的影响。如果未微扰体系的某些能级是简并的,而其他的能级为非简并的,则本节处理的只使用于非简并能级。

令 $\psi_n^{(0)}$ 为具有能量 $E_n^{(0)}$ 的某个特殊的未微扰非简并能级的波函数。令 ψ_n 为这样的微扰波函数,即当微扰作用于 $\psi_n^{(0)}$ 时所转变成的波函数。由(9.1)和(9.7)得微扰态的薛定谔方程为

$$(\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}') \psi_n = E_n \psi_n \quad (9.8)$$

因为(9.8)中哈密顿算符依赖于参数 λ ,所以本征函数 ψ_n 和本征值 E_n 亦皆依赖于 λ :

$$\psi_n = \psi_n(\lambda, q) \quad (9.9)$$

$$E_n = E_n(\lambda) \quad (9.10)$$

式中 q 表示体系的空间坐标。现在把 ψ_n 和 E_n 按 λ 的幂次的台劳级数展开:

$$\psi_n = \psi_n \Big|_{\lambda=0} + \lambda \left. \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} + \frac{\lambda^2}{2!} \left. \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda=0} + \dots \quad (9.11)$$

$$E_n = E_n \Big|_{\lambda=0} + \lambda \left. \frac{dE_n}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} + \frac{\lambda^2}{2!} \left. \frac{d^2 E_n}{d\lambda^2} \right|_{\lambda=0} + \dots \quad (9.12)$$

据假设, 当 λ 趋于零时, ψ_n 和 E_n 趋于 $\psi_n^{(0)}$ 和 $E_n^{(0)}$:

$$\psi_n \Big|_{\lambda=0} = \psi_n^{(0)} \quad (9.13)$$

$$E_n \Big|_{\lambda=0} = E_n^{(0)} \quad (9.14)$$

我们引出下面的简略式:

$$\psi_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k} \right|_{\lambda=0}, \quad k=1, 2, \dots \quad (9.15)$$

$$E_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \left. \frac{d^k E_n}{d\lambda^k} \right|_{\lambda=0}, \quad k=1, 2, \dots \quad (9.16)$$

(9.11) 和 (9.12) 式变为

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k \psi_n^{(k)} + \dots \quad (9.17)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots \quad (9.18)$$

我们把 $\psi_n^{(k)}$ 和 $E_n^{(k)}$ 分别叫做波函数和能量的第 k 级校正。

假定级数 (9.17) 和 (9.18) 于 $\lambda=1$ 时收敛, 并希望对于一个小的微扰, 仅取级数前面几项就可提供真实能量和波函数的良好近似。

把 (9.17) 和 (9.18) 代入 (9.8), 可得

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}') (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots) \\ &= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (9.19)$$

把 λ 同次幂集中起来得:

$$\begin{aligned} & \hat{H}^0 \psi_n^{(0)} + \lambda (\hat{H}^0 \psi_n^{(1)} + \hat{H}' \psi_n^{(0)}) + \lambda^2 (\hat{H}^0 \psi_n^{(2)} + \hat{H}' \psi_n^{(1)}) + \dots \\ &= E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} + \lambda (E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(1)}) \\ & \quad + \lambda^2 (E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(2)}) + \dots \end{aligned} \quad (9.20)$$

这时(假定有适宜的收敛性) (9.20) 每边的两个级数对所有的 λ 值均可项项相等。于是可令级数两边的同次幂项相等。可见 (4.13) 式以后的论证。]

λ^0 项的系数相等时可有

$$\hat{H}^0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (9.21)$$

这是未微扰问题的薛定谔方程, 即(9.2)式, 而未给出新的内容。

λ^1 项的系数相等时可有

$$\hat{H}' \psi_n^{(0)} + \hat{H}^0 \psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} \quad (9.22)$$

$$(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}') \psi_n^{(0)} \quad (9.23)$$

本方程内含的 $\psi_n^{(1)}$ 是什么我们尚不知道, 因为 \hat{H}^0 是厄米算符, 未微扰体系的本征函数集是完备函数集。因此, 我们利用未微扰波函数把 $\psi_n^{(1)}$ 展开:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_j a_j \psi_j^{(0)} \quad (9.24)$$

方程(9.23)变为

$$\sum_j a_j (\hat{H}^0 \psi_j^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_j^{(0)}) = (E_n^{(1)} - \hat{H}') \psi_n^{(0)} \quad (9.25)$$

$$\sum_j a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_j^{(0)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}') \psi_n^{(0)} \quad (9.26)$$

这里我们利用了(9.2)。现在用 $\psi_m^{(0)*}$ 乘(9.26), 并继续对整个空间积分, 得:

$$\begin{aligned} \int \psi_m^{(0)*} \sum_j a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_j^{(0)} d\tau &= \int \psi_m^{(0)*} (E_n^{(1)} - \hat{H}') \psi_n^{(0)} d\tau \\ \sum_j a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \int \psi_m^{(0)*} \psi_j^{(0)} d\tau &= E_n^{(1)} \int \psi_m^{(0)*} \psi_n^{(0)} d\tau \\ &\quad - \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \\ \sum_j a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \delta_{mj} &= E_n^{(1)} \delta_{mn} - \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \end{aligned} \quad (9.27)$$

因为未微扰的本征函数是正交归一的:

$$\langle \psi_m^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle = \delta_{mj} \quad (9.28)$$

实行求和, 只剩下 $j=m$ 项, 故有

$$a_m(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(1)} \delta_{mn} - \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (9.29)$$

我们要考虑两种情况：即或 $m=n$ 或 $m \neq n$ 。对于 $m=n$ ，(9.29)左端为零，可有

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle = H'_{nn} \quad (9.30)$$

因此，我们可得不是没有道理的结果，即由微扰 \hat{H}' 作用于适宜的未微扰波函数的平均值求得能量的一级校正值。(9.30)式是极为重要的。

令(9.18)中的 $\lambda=1$ ，可得

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (9.31)$$

让我们求波函数的一级校正。对于 $m \neq n$ ，(9.29)式变为

$$a_m(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = - \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \quad m \neq n \quad (9.32)$$

据假设，能级 $E_n^{(0)}$ 是非简并的，则 $m \neq n$ 时 $E_m^{(0)} \neq E_n^{(0)}$ ，可除以 $(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})$ 得到

$$a_m = \frac{\int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad m \neq n \quad (9.33)$$

根据(9.24)，波函数的一级校正为：

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m a_m \psi_m^{(0)} \quad (9.34)$$

式中我们换了哑求和指标， $\psi_m^{(0)}$ 是已知的未微扰波函数。除了 $\psi_n^{(0)}$ 的系数 a_n 外，系数 a_m 可由(9.33)给出。 a_n 可由归一化的微扰波函数 $\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}$ 定出，但是这不是完全确定的 a_n ，因为我们总可以用个任意相因子 $e^{i\alpha}$ 乘上波函数。详细研究(这里省略)表明， a_n 的选择将不影响任何能量校正值的表达式。惯用的方法是令 a_n (以及在计算波函数高级校正中出现的类似的常数)等于零。当需

要时可在计算后将微扰波函数归一化。用 $a_n = 0$ 时, (9.33) 和 (9.34) 式给出波函数的一级校正为

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (9.35)$$

令 (9.17) 中的 $\lambda = 1$, 并只用一级校正值, 可得我们所做的近似的微扰波函数

$$\psi_n \approx \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (9.36)$$

(9.36) 中的符号 $\sum_{m \neq n}$ 意指对于除 n 态外的所有未微扰态求和。

我们现在考虑能量的二级校正值。(9.20) 式 λ^2 项相等时系数可有

$$(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - \hat{H}') \psi_n^{(1)} \quad (9.37)$$

展开波函数的二级校正如

$$\psi_n^{(2)} = \sum_j b_j \psi_j^{(0)} \quad (9.38)$$

(9.37) 变为[在利用 (9.2) 后]:

$$\sum_j b_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_j^{(0)} = E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - \hat{H}') \psi_n^{(1)} \quad (9.39)$$

乘以 $\psi_m^{(0)*}$ 并积分, 得

$$\begin{aligned} \sum_j b_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \delta_{mj} &= E_n^{(2)} \delta_{mn} + E_n^{(1)} \int \psi_m^{(0)*} \psi_n^{(1)} d\tau \\ &\quad - \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(1)} d\tau \end{aligned}$$

该式用了 (9.28) 式。实行求和, 得

$$b_m (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(2)} \delta_{mn} + E_n^{(1)} \int \psi_m^{(0)*} \psi_n^{(1)} d\tau - \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(1)} d\tau \quad (9.40)$$

为了确定 $\psi_n^{(2)}$, 要考虑 $m \neq n$ 的情况。我们略去这样做, 只考虑 $m = n$ 。当 $m = n$ 时, (9.40) 式变为

$$0 = E_n^{(2)} + E_n^{(1)} \int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} d\tau - \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(1)} d\tau \quad (9.41)$$

注意只需知道波函数的一级校正就可由此最后一式确定能量的二级校正值。实际上可以证明, 由知道 $\psi_n^{(1)}$ 也足够确定 $E_n^{(3)}$ 。一般说来, 可以证明, 如果我们知道波函数校正到第 k 级, 那么就能够计算到能量的第 $2k+1$ 级校正值。(见 *Bates*, Vol. I, p. 184)。

再继续考察 (9.41), 有两种积分运算。由 (9.35) 得

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} \quad (9.42)$$

于是 (9.41) 中的第一个积分变为

$$\int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} d\tau = \sum_{k \neq n} \int \psi_n^{(0)*} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} d\tau \quad (9.43)$$

量 H'_{kn} 是常数, 因为它们是某些定积分的值:

$$H'_{kn} \equiv \int \psi_k^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau$$

可得

$$\begin{aligned} \int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} d\tau &= \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \int \psi_n^{(0)*} \psi_k^{(0)} d\tau \\ &= \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \delta_{nk} \end{aligned}$$

因为求和不含 $k = n$ 项, 这时克罗内克 δ 使所有项为零, 于是

$$\int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} d\tau = 0 \quad (9.44)$$

(9.44) 式是选取 $a_n = 0$ 的结果。

(9.41) 式变为

$$E_n^{(2)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(1)} d\tau \quad (9.45)$$

把(9.42)用于(9.45),得

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_k^{(0)} d\tau = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn} H'_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

因为 \hat{H}' 是厄米算符, 所以 $H'_{nk} = (H'_{kn})^*$, 而

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (9.46)$$

可能想到结果(9.46)是依赖于选定 $a_n = 0$, 因为 $a_n \neq 0$ 时(9.44)式就不再是真实。然而, 如果取代(9.42)而写成

$$\psi_n^{(1)} = a_n \psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} \quad (9.47)$$

式中 a_n 是完全未确定的, 把(9.47)用于(9.41), 依然得到 $E_n^{(2)}$ 的等式(9.46)。(见习题 9.1。)

利用(9.46), 微扰态的能量近似成为[当(9.18)式 $\lambda=1$ 时]:

$$E_n \approx E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{|H'_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (9.48)$$

关于能量的更高级校正的公式, 见 Bates, Vol. I, pp. 181-185. [本节中所阐述的微扰理论的形式通常称为瑞利-薛定谔(Rayleigh-Schroedinger)微扰理论; 也还有其他方法。]

让我们讨论(9.48)和(9.36)式的结果。由(9.36)看出, 微扰对波函数 $\psi_n^{(0)}$ 的影响是“掺入”了其它的 $m \neq n$ 的 $\psi_m^{(0)}$ 的贡献。由于有因子 $1/(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})$, 所以对微扰波函数最重要的贡献(除了 $\psi_n^{(0)}$ 之外)来自能量最接近状态 n 的诸状态。

为了求算一级能量校正, 我们只要求算单个积分 H'_{nn} , 而要求二级能量校正, 那就必须求算第 n 态和全部其它 k 态间的 \hat{H}' 的矩阵元, 然后再求(9.46)式中的无穷和。在许多情况下, 不可能精确地求算二级能量校正。三级和更高级能量校正甚至更难处理。

(9.36)和(9.48)中的求和, 是对不同状态的求和, 而不是对不

同能值的求和。如果一些能级(除第 n 外)是简并的, 那么相应于简并能级的每个线性独立波函数在求和中必须包括进去。

(9.36)和(9.48)中对状态的求和的理由, 在于展开式(9.38)需要一个完备函数集, 因此求和中必须包括所有线性独立的波函数。如果未微扰问题具有连续谱波函数(例如, 氢原子)而我们需要一个完备集, 则必须也包括对连续谱函数的积分。如果 $\psi_E^{(0)}$ 表示能量为 $E^{(0)}$ 的未微扰连续谱波函数, 那么(9.42)和(9.46)变为

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} + \int \frac{H'_{E,n}}{E_n^{(0)} - E^{(0)}} \psi_E^{(0)} dE^{(0)} \quad (9.42a)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \int \frac{|H'_{E,n}|^2}{E_n^{(0)} - E^{(0)}} dE^{(0)} \quad (9.46a)$$

$$H'_{E,n} = \int \psi_E^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau$$

(有时符号 S 用以表示对分立态的求和与对连续谱态的积分。) (9.42a)和(9.46a)中的积分, 是取连续谱态能量全程, 如对氢原子是从零到无穷大。未微扰问题具有连续谱态时使求算二级能量校正更为困难。

注意未微扰波函数是归一化的[(9.28)式]。所以应用(9.30)和(9.46)式时必须用归一化的未微扰波函数。

9.3 氢原子基态的微扰处理

氢原子含有两个电子和 $+2e$ 核电荷。考虑核是静止的 (6.5 节), 并把坐标系原点放置在核处。电子 1 和 2 的座标分别为 (x_1, y_1, z_1) 和 (x_2, y_2, z_2) ; 见图 9.1。

如果核电荷用 $+Ze$ 代替 $+2e$, 就可以处理 H^- , Li^+ , Be^{2+} 等类氢离子。其哈密顿算符为

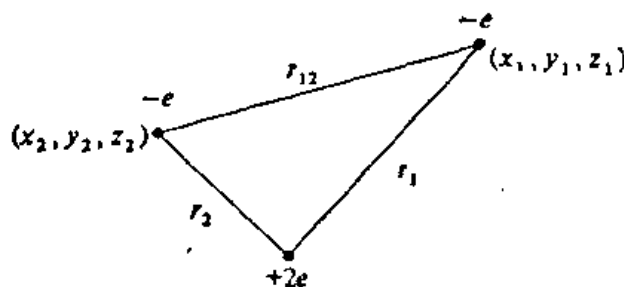


图 9.1 氦原子。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (9.49)$$

式中 m 是电子的质量, r_1 和 r_2 是电子 1 和 2 与核的距离, r_{12} 是电子 1 到 2 的距离。前两项是电子的动能算符; 第三和第四项是电子和核之间的吸引势能; 最后一项是电子间排斥的势能 [(6.66) 式]。(注意相互作用粒子体系的势能不能写为单个粒子势能的总和, 势能是整个体系的性质。)

薛定谔方程包含六个独立变量, 每个电子三个座标。在球极坐标中

$$\psi = \psi(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2) \quad (9.50)$$

(6.6) 式的 r, θ, φ 由 r_1, θ_1, φ_1 代替给出算符 ∇_1^2 。变量 r_{12} 在笛卡儿坐标中为 $r_{12} = [(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{\frac{1}{2}}$, 利用笛卡儿坐标和球极坐标间的关系, r_{12} 可用 (9.50) 座标表示。

由于有 $1/r_{12}$ 项, 氦的薛定谔方程在任何坐标系中不能予以分离, 因而必须应用近似方法。利用微扰法, 必须将 (9.49) 的哈密顿算符分成 \hat{H}^0 和 \hat{H}' 两部分, 其中 \hat{H}^0 为一个可准确求解问题的哈密顿算符。如果我们选定

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \quad (9.51)$$

$$\hat{H}' = \frac{e^2}{r_{12}} \quad (9.52)$$

则未微扰的哈密顿算符是两个类氢哈密顿算符之和, 每个电子一个:

$$\hat{H}^0 = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 \quad (9.53)$$

$$\hat{H}_1^0 \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1}, \quad \hat{H}_2^0 \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \quad (9.54)$$

未微扰体系是两个电子无相互作用力的氢原子。尽管这样的体系没有物理真实性, 但并不妨碍我们把微扰理论的数学处理应用于该体系而得到真实氢原子的一个近似。

因为未微扰哈密顿算符(9.53)是两个独立粒子哈密顿算符之和, 我们可以利用(6.43)–(6.49)式的结果断定未微扰波函数的形式为

$$\psi^{(0)}(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2) = F_1(r_1, \theta_1, \varphi_1)F_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \quad (9.55)$$

未微扰能为

$$E^{(0)} = E_1 + E_2 \quad (9.56)$$

$$\hat{H}_1^0 F_1 = E_1 F_1, \quad \hat{H}_2^0 F_2 = E_2 F_2 \quad (9.57)$$

因为哈密顿算符 \hat{H}_1^0 和 \hat{H}_2^0 是类氢哈密顿算符, 所以(9.57)的解是类氢的本征函数和本征值。由(6.107)式可得

$$E_1 = -\frac{Z^2}{n_1^2} \frac{e^2}{2a_0}, \quad E_2 = -\frac{Z^2}{n_2^2} \frac{e^2}{2a_0} \quad (9.58)$$

$$E^{(0)} = -Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \frac{e^2}{2a_0}, \quad n_1 = 1, 2, 3, \dots$$

$$n_2 = 1, 2, 3, \dots \quad (9.59)$$

式中 a_0 为玻尔半径。(9.59)式给出两个电子都束缚于核的态的零级能; 还有连续谱态。

最低能级为 $n_1 = 1, n_2 = 1$, 其零级波函数为[(6.120)式]

$$\psi_{1s1s}^{(0)} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr_1/a_0} \cdot \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr_2/a_0} \quad (9.60)$$

式中下标表示两个电子都在类氢 $1s$ 轨道中。(注意, 给电子指定

轨道并把原子波函数写作单电子轨道函数的乘积的方法是一种近似法。)未微扰基态能为

$$E_{1s}^{(0)} = -Z^2(2) \frac{e^2}{2a_0} \quad (9.61)$$

量 $-\frac{1}{2}e^2/a_0$ 是氢原子的基态能(假定核为无限重),且等于 -13.606 eV(6.5 节)。对于氦, $Z=2$, 而

$$E_{1s}^{(0)} = -108.8 \text{ eV} \quad (9.62)$$

这个零级能和氦的真实基态能比较怎样呢? He 的第一电离势的实验值为 24.6 伏特。He 的第二电离势理论上容易计算, 因为它是类氢离子 He^+ 的电离势, 并等于 $2^2(13.606 \text{ 伏特}) = 54.4$ 伏特。如果选定完全电离原子为能量的零点[该选择隐含于(9.49)中], 那么氦原子的基态能为 $-(24.6+54.4)$ 电子伏特 $= -79.0$ eV。所以零级能误差为 38%。这样大的误差是所预料的, 因为微扰项 e^2/r_{12} 不是特别小。

下一步是求解能量的一级微扰校正值。未微扰基态是非简并的, 可得

$$E^{(1)} = \int \psi^{(0)*} \hat{H} \psi^{(0)} d\tau$$

$$E^{(1)} = \frac{Z^6 e^2}{\pi^2 a_0^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Zr_1/a_0} e^{-2Zr_2/a_0} \frac{1}{r_{12}} r_1^2 \sin\theta_1$$

$$\times r_2^2 \sin\theta_2 dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2 \quad (9.63)$$

这种双电子问题, 包含双电子坐标的体积元为 $d\tau = d\tau_1 d\tau_2$ 。[如果愿意的话, 积分的求算就可以跳过去, 接着从(9.67)式开始读。]

现在我们必须用两电子球极坐标来表示 $1/r_{12}$ 。如果试用

$$1/r_{12} = [(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{-1/2}$$

以及笛卡尔坐标和球极坐标之间的关系, 将发现还不能进行积分。代之而用球谐函数将 $1/r_{12}$ 展开。在这里对此展开式不作推导¹, 只把它写出来, 并利

1. Eyring, Walter, and Kimball, p. 369.

用它:

$$\frac{1}{r_{12}} = \begin{cases} \frac{1}{r_1} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l [Y_l^m(\theta_1, \varphi_1)]^* Y_l^m(\theta_2, \varphi_2) & \text{如果 } r_1 \geq r_2 \\ \frac{1}{r_2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l [Y_l^m(\theta_1, \varphi_1)]^* Y_l^m(\theta_2, \varphi_2) & \text{如果 } r_2 \geq r_1 \end{cases} \quad (9.64)$$

虽然这个展开式看起来挺繁难,但它使积分求值相对地简单了。利用(9.64)和 $Y_0^0 = 1/(4\pi)^{1/2}$, 我们得

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{16Z^6 e^2}{a_0^6} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2l+1} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-2Zr_1/a_0} e^{-2Zr_2/a_0} \frac{r_1^l}{r_1^{l+1}} r_1^l r_2^l dr_1 dr_2 \\ &\quad \times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [Y_l^m(\theta_1, \varphi_1)]^* Y_0^0(\theta_1, \varphi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 \\ &\quad \times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [Y_0^0(\theta_2, \varphi_2)]^* Y_l^m(\theta_2, \varphi_2) \sin \theta_2 d\theta_2 d\varphi_2 \end{aligned} \quad (9.65)$$

式中 $r_<$ 指 r_1 和 r_2 中较小的一个, 而 $r_>$ 指 r_1 和 r_2 中较大的一个。回顾球谐函数的正交性[(7.46)式], 有

$$E^{(1)} = \frac{16Z^6 e^2}{a_0^6} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2l+1} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} (\dots) dr_1 dr_2 \delta_{l,0} \delta_{m,0} \delta_{l,0} \delta_{m,0}$$

克罗内克 δ 使得除了 $m=0=l$ 这唯一项外所有其他项都为零, 于是

$$E^{(1)} = \frac{16Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-2Zr_1/a_0} e^{-2Zr_2/a_0} \frac{1}{r_1} r_1^2 dr_1 dr_2$$

如果我们首先对 r_1 积分, 则在 $0 \leq r_2 \leq r_2$ 区间, 可取 $r_> = r_2$; 在 $r_2 \leq r_1 \leq \infty$ 区间, 则取 $r_> = r_1$ 。因此

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{16Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^{\infty} e^{-2Zr_2/a_0} r_2^2 \left[\int_0^{r_2} e^{-2Zr_1/a_0} \frac{r_1^2}{r_1} dr_1 + \int_{r_2}^{\infty} e^{-2Zr_1/a_0} \frac{r_1^2}{r_1} dr_1 \right] dr_2 \\ E^{(1)} &= \frac{16Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^{\infty} e^{-2Zr_2/a_0} r_2^2 \left(\int_0^{r_2} e^{-2Zr_1/a_0} r_1^2 dr_1 \right) dr_2 \\ &\quad + \frac{16Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^{\infty} e^{-2Zr_2/a_0} r_2^2 \left(\int_{r_2}^{\infty} e^{-2Zr_1/a_0} r_1 dr_1 \right) dr_2 \end{aligned} \quad (9.66)$$

利用附录中的不定积分(A.2)和(A.3), 我们可以对 r_1 积分得到 r_2 积分, 它利用(A.4)求算。结果为

$$E^{(1)} = \frac{5Z}{8} \left(\frac{e^2}{a_0} \right) \quad (9.67)$$

回顾 $\frac{1}{2}e^2/a_0 = 13.606 \text{ eV}$, 取 $Z=2$, 求得氢基态的一级微扰能校正
值

$$E^{(1)} = \frac{10}{4}(13.606 \text{ eV}) = 34.0 \text{ eV} \quad (9.68)$$

近似能即为

$$E^{(0)} + E^{(1)} = -108.8 \text{ eV} + 34.0 \text{ eV} = -74.8 \text{ eV} \quad (9.69)$$

与实验值 -79.0 eV 比较, 误差为 5.3% 。

为了求算波函数的一级校正和能量的较高级校正, 需要求算未微扰基态和所有激发态(包括连续谱)间的 $1/r_{12}$ 的矩阵元及施以适宜的求和与积分。尚没有人解决如何直接求算所有对 $E^{(2)}$ 的贡献。注意, $\varphi^{(1)}$ 在波函数中除了 $1s^2$ 外掺入了其他组态的贡献; 我们称它为组态相互作用。对于 He 的真实基态波函数贡献最大的当然来自 $1s^2$ 组态, 它是未微扰(零级)波函数。

应用变分法和微扰法相结合的间接法有可能得到 $E^{(2)}$ 和较高级能很准确的估算值。这里只提出 Hylleraas 阐述的和应用于氦的一种方法的概要。考虑积分

$$\int [\varphi^{(1)*}(\hat{H}^0 - E^{(0)})\varphi^{(1)} + \varphi^{(1)*}(\hat{H}' - E^{(1)})\psi^{(0)} + \psi^{(0)*}(\hat{H}' - E^{(1)})\varphi^{(1)}] d\tau \quad (9.70)$$

式中 $\varphi^{(1)}$ 为满足适宜边界条件的任一品质函数, 其它符号均为通常的意义。假如我们恰好推测 $\varphi^{(1)}$ 函数是真实的波函数一级校正; 设 $\varphi^{(1)} = \psi^{(1)}$, 并利用(9.23)式, 就可看出(9.70)变为

$$\int \psi^{(0)*}[\hat{H}' - E^{(1)}]\psi^{(1)} d\tau \quad (9.71)$$

这 [(9.41) 式] 就是 $E^{(2)}$, 能量的二级校正。而且可以证明 (见 Hamerka, p. 223) 对于满足边界条件的任一函数 $\varphi^{(1)}$, 积分(9.70)等于或大于基态能的二级校正值。因此我们可以应用变分法得到基

态的 $E^{(2)}$ 的上限。我们可取 φ_1 为包含几个参数的尝试函数, 并改变参数以使积分(9.70)极小。这样所得积分就是 $E^{(2)}$ 的一个近似, 以及 $\varphi^{(1)}$ 就是 $\psi^{(1)}$ 的一个近似。进而也可利用 $\varphi^{(1)}$ 得到 $E^{(3)}$ 的近似。类似的变分积分可用以求得基态波函数和能量的较高级校正的近似。

Hylleraas 用于氦的变分-微扰法的工作曾由 Scherr 和 Knight 推广², 他们用了 100 项尝试函数, 通过 6 级校正得到波函数的极准确近似以及从而通过能量的第 13 级校正得到能量的极准确的近似: 二级校正 $E^{(2)}$ 为 -4.3 eV , $E^{(3)}$ 为 $+0.1 \text{ eV}$ 。通过三级, 可得基态能为

$$\begin{aligned} E &\approx -108.8 \text{ eV} + 34.0 \text{ eV} - 4.3 \text{ eV} + 0.1 \text{ eV} \\ &= -79.0 \text{ eV} \end{aligned} \quad (9.72)$$

这和实验值 -79.0 eV 相一致(在 0.1 eV 之内)。Scherr 和 Knight 通过 13 级校正而得到 $-2.90372433(e^2/a_0)$ 的氦基态能, 如同得自下节介绍的纯变分法计算的 $-2.90372438(e^2/a_0)$ 值几乎是一样地好。

9.4 氦原子基态的变分处理

虽然看来好象变分法和微扰法表示十分不同的途径, 但是在某些方面它们实际上是相关的。其一例, 假定我们关心的是含有哈密顿算符 \hat{H} 的体系的基态能, 微扰法首先把 \hat{H} 分为两部分, $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$, 继而解未微扰问题

$$\hat{H}^0 \psi_g^{(0)} = E_g^{(0)} \psi_g^{(0)} \quad (9.73)$$

式中下标 g 表示基态。只含能量一级校正时真实基态能的微扰理

2 C. W. Scherr and R. E. Knight, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 436(1963)。关于能量到第 21 级校正的计算, 见 J. Midtdal, *Phys. Rev.*, **138**, A1010(1965)。

论近似为

$$E_g \approx E_g^{(0)} + \int \psi_g^{(0)*} \hat{H}' \psi_g^{(0)} d\tau \quad (9.74)$$

变分法试验各种归一化函数以使变分积分极小

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_g \quad (9.75)$$

假定我们利用的变分函数就是微扰处理的零级基态波函数: $\varphi = \psi_g^{(0)}$, 则变分积分为

$$\begin{aligned} \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau &= \int \psi_g^{(0)*} (\hat{H}^0 + \hat{H}') \psi_g^{(0)} d\tau \\ &= \int \psi_g^{(0)*} (E_g^{(0)} + \hat{H}') \psi_g^{(0)} d\tau \\ \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau &= E_g^{(0)} + \int \psi_g^{(0)*} \hat{H}' \psi_g^{(0)} d\tau \end{aligned} \quad (9.76)$$

上式因为 $\psi_g^{(0)}$ 是归一化的。与微扰理论表达式 (9.74) 比较表明, 如果我们用 $\psi_g^{(0)}$ 作为尝试函数, 则变分法给出同样结果。

基于这样的讨论为基础, 我们考察氢基态的变分函数。若用 $\psi_g^{(0)}$ [(9.60)式] 为尝试函数, 则得到的一级微扰结果是 -74.8eV 。为了改进此结果, 我们用含有一个变分参数的 (9.60) 形式的尝试函数。尝试归一化函数

$$\varphi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\xi}{a_0} \right)^3 e^{-\xi r_1/a_0} e^{-\xi r_2/a_0} \quad (9.77)$$

是由 (9.60) 以变分参数 ξ (zeta) 代替实际原子序数 Z 得到的。 ξ 有一个简单的物理解释。因为一个电子倾向屏蔽其它电子与核的作用, 所以每个电子受到有效核电荷多少比全核电荷 Z 小些。如果一个电子完全屏蔽了核对其它一个电子的作用, 那么有效核电荷为 $Z-1$; 因为两个电子在同一个轨道, 它们仅部分有效地彼此屏蔽。于是我们可预料 ξ 处于 $Z-1$ 和 Z 之间。

下面我们求算变分积分, 为方便起见, 可把哈密顿算符 (9.49)

重寫為

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\xi e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{\xi e^2}{r_2} \right] + (\xi - Z) \frac{e^2}{r_1} + (\xi - Z) \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (9.78)$$

式中增加了而又減去了包括 ξ 的項。(9.78) 方括号中各項是核電荷 ξ 的兩個類氫哈密頓算符之和，而且嘗試函數(9.77)是核電荷 ξ 的兩個類氫 $1s$ 函數的乘積。因此這些項作用於 φ 時，即得本征值方程，本征值是核電荷 ξ 的兩個類氫 $1s$ 能量之和：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\xi e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{\xi e^2}{r_2} \right] \varphi = -\xi^2 (2) \frac{e^2}{2a_0} \varphi \quad (9.79)$$

利用(9.78)和(9.79)可得

$$\begin{aligned} \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau &= -\xi^2 \frac{e^2}{a_0} \int \varphi^* \varphi d\tau + (\xi - Z) e^2 \int \frac{\varphi^* \varphi}{r_1} d\tau \\ &\quad + (\xi - Z) e^2 \int \frac{\varphi^* \varphi}{r_2} d\tau + e^2 \int \frac{\varphi^* \varphi}{r_{12}} d\tau \end{aligned} \quad (9.80)$$

令 f_1 為電子 1 占有的核電荷為 ξ 的歸一化 $1s$ 類氫軌道； f_2 為電子 2 的同樣函數：

$$f_1 = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\xi}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\xi r_1/a_0}, \quad f_2 = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\xi}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\xi r_2/a_0} \quad (9.81)$$

注意 $\varphi = f_1 f_2$ ，即可求算(9.80)的積分：

$$\begin{aligned} \int \varphi^* \varphi d\tau &= \int \int f_1^* f_2^* f_1 f_2 d\tau_1 d\tau_2 = \int f_1^* f_1 d\tau_1 \int f_2^* f_2 d\tau_2 = 1 \\ \int \frac{\varphi^* \varphi}{r_1} d\tau &= \int \frac{f_1^* f_1}{r_1} d\tau_1 \int f_2^* f_2 d\tau_2 = \int \frac{f_1^* f_1}{r_1} d\tau_1 \\ \int \frac{\varphi^* \varphi}{r_1} d\tau &= \frac{1}{\pi} \frac{\xi^3}{a_0^3} \int_0^\infty e^{-2\xi r_1/a_0} \frac{r_1^2}{r_1} d\tau_1 \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 = \frac{\xi}{a_0} \end{aligned}$$

這裡利用了附錄中的積分(A·4)。用樣有

$$\int \frac{\varphi^* \varphi}{r_2} d\tau = \int \frac{f_2^* f_2}{r_2} d\tau_2 = \int \frac{f_1^* f_1}{r_1} d\tau_1 = \frac{\xi}{a_0} \quad (9.82)$$

因为在定积分中哑变量无论用标记 1 或 2 那是无关的。最后我们必须求算

$$e^2 \int \frac{\varphi^* \varphi}{r_{12}} d\tau \quad (9.83)$$

并看出(9.83), 除了 ξ 代替 Z 外, 是如同用微扰处理出现的(9.63)同样的积分, 因此由(9.67):

$$e^2 \int \frac{\varphi^* \varphi}{r_{12}} d\tau = \frac{5\xi e^2}{8a_0} \quad (9.84)$$

变分积分(9.80)于是具有值

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau = \left(\xi^2 - 2Z\xi + \frac{5}{8}\xi \right) \frac{e^2}{a_0} \quad (9.85)$$

为了核对, 若令(9.85)中 $\xi = Z$, 则得(9.61)加(9.67)的一级微扰理论结果。

我们现在改变 ξ 以使变分积分极小:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \xi} \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau &= \left(2\xi - 2Z - \frac{5}{8} \right) \frac{e^2}{a_0} = 0 \\ \xi &= Z - \frac{5}{16} \end{aligned} \quad (9.86)$$

如所期望的, 有效核电荷在 Z 和 $Z-1$ 之间。利用(9.86)和(9.85)得

$$\begin{aligned} \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau &= \left(-Z^2 + \frac{5}{8}Z - \frac{25}{256} \right) \frac{e^2}{a_0} \\ &= - \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \frac{e^2}{a_0} \end{aligned} \quad (9.87)$$

令其 $Z=2$ 时, 与实际值 -79.0 eV 比较, 所得的近似基态能为 $-(27/16)^2 e^2/a_0 = -(729/256) 27.21 \text{ eV} = -77.5 \text{ eV}$, 用 ξ 代替 Z 使误差从 5.3% 减小到 1.9%。和变分定理相一致, 实际基态能是小于变分积分的。

怎样能改进变分的结果呢? 我们可以试用(9.77)这样一般形

式的函数,即每个电子一个的两个函数的乘积:

$$\varphi = g(1)g(2) \quad (9.88)$$

然而我们可以试用(9.88)中各种各样的函数 g 代替(9.77)中所用的简单指数函数。11.1节将讨论求能给出变分积分最低值的函数 g 的系统步骤。该步骤表明,在最优选(9.88)中的 g 时,得到的变分积分等于 -77.9 eV , 其误差仍为 1.4% 。我们可以试问,为何试用不论什么形式的函数 g , (9.88) 都不能使变分积分收敛于真实基态能。答案是因为当把尝试函数写成分别为每个电子的函数的乘积时就正是一种近似。由于哈密顿算符中有 e^2/r_{12} 项, 氢的薛定谔方程是不能分离的, 而不能把真实基态波函数写成分别是每个电子的函数的乘积。为了接近真实基态能, 必须用超出(9.88)形式的函数。

玻尔模型给出了氢原子的正确能, 但当用于氢时它就失灵了。因此, 在早期量子力学中证明新理论能够给氢以准确的处理是很重要的。关于氢基态的先前工作是由 Hylleraas 于 1928—1930 年开展的。他用的变分函数显含电子间距 r_{12} 。这就提供了考虑一个电子对其它电子运动影响的一种有效方法。Hylleraas 用的一个函数是

$$\varphi = N[e^{-\xi r_1/a_0} e^{-\xi r_2/a_0} (1 + b r_{12})] \quad (9.89)$$

式中 N 为归一化常数, ξ 和 b 为变分参数。因为

$$r_{12} = [(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2]^{1/2} \quad (9.90)$$

函数(9.89)超出了(9.88)简单乘积的形式。对各参数求变分积分极小时得到 $\xi = 1.849$, $b = 0.364$, 基态能为 -78.7 eV , 误差 0.3 eV 。 $1 + b r_{12}$ 项使波函数在 r_{12} 值大时增大; 应是如此, 由于电子间的排斥有力地促使电子互相回避。Hylleraas 利用的更复杂的函数为

$$\varphi = e^{-\xi r_1/a_0} e^{-\xi r_2/a_0} \sum_{i,j,k} c_{ijk} (r_1 + r_2)^i (r_1 - r_2)^j r_{12}^k \quad (9.91)$$

式中求和是遍及 i, j 和 k 的非负整数值。利用求和中包含六项的一个函数, Hylleraas 得到的能量只高于真实基态能 0.01 eV。

Hylleraas 的工作曾由他人所推广。Pekeris³用了含 1078 (11) 项的 (9.91) 形式的函数。用电子计算机计算了涉及 1078 阶的行列式。Pekeris 求得的基态能为 $-2.903724375(e^2/a_0)$ 。加上相对论校正和核运动校正, 得到的电离能为 $198,310.69 \text{ 厘米}^{-1}$, 可与实验值 $198,310.82 \pm 0.15 \text{ 厘米}^{-1}$ 相比较。Schwartz⁴ 用 (9.91) 中 i 的半整数和整数值, 用含 189 项的函数得好于 Pekeris 的结果 $-2.903724376(e^2/a_0)$ 。Schwartz 估算的结果与正确的非相对论基态能在 $0.000000001(e^2/a_0)$ 之内一致。

对于基态 Li 的一个变分计算, 在尝试函数中用了 60 项函数, 且显含 r_{12}, r_{13} 和 r_{23} , 得到⁵的能为 $-7.47802(e^2/a_0)$, 可与实验值 $-7.47807(e^2/a_0)$ 相比较。对于多电子原子, 由于必须处理大量的项和困难的积分, 包含 r_{ij} 的函数的变分计算变得十分困难。

氢基态波函数用含有效核电荷 ζ 的类氢 $1s$ 轨道的乘积来近似 [(9.77) 式], 提供一个简单的物理图象这与通常化学概念相一致; 但是这种函数不能给出很准确的能量值。当我们用约含 100 项的类似 (9.91) 的函数时, 可得极准确的波函数和能量, 但是失去了简单的物理解释。这是在量子化学中经常发生的现象: “往往愈准确的计算愈难以找到合适的概念。”⁶

9.5 简并能级的微扰理论

我们现在考虑 n 重简并能级的微扰处理。对应于此简并能级

3 C. L. Pekeris, *Phys. Rev.*, **115**, 1216(1959)。

4 C. Schwartz, *Phys. Rev.*, **128**, 1146(1962)。亦见 K. Frankowski and C. L. Pekeris, *Phys. Rev.*, **146**, 16(1966)。

5 S. Larsson, *Phys. Rev.*, **169**, 19(1968)。

6 R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **43**, S2(1965)。

有 n 个线性独立的未微扰波函数。我们用标记 $1, 2, \dots, n$ 表出简并能级态; 这并不意味着这些必定是那些最低态。

未微扰薛定谔方程为

$$\hat{H}^0 \psi_j^{(0)} = E_j^{(0)} \psi_j^{(0)} \quad (9.92)$$

并有

$$E_1^{(0)} = E_2^{(0)} = \dots = E_n^{(0)} \quad (9.93)$$

对于微扰问题有

$$\hat{H} \psi_j = E_j \psi_j \quad (9.94)$$

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad (9.95)$$

若 λ 趋于零, (9.94) 的本征值就趋于 (9.92) 的本征值。图 9.2 说明此点, 此图是假想一体系具有六个态和一个三重简并未微扰能级。注意微扰效应通常分裂简并能。在一些情况下, 微扰可能对简并没有影响, 或者可能仅部分地消除简并。图 9.2 是一种相关图, 它表示微扰和未微扰问题状态间的对应关系。以后, 我们将考虑有关分子状态与组成它们的原子状态的相关图。(所谓相

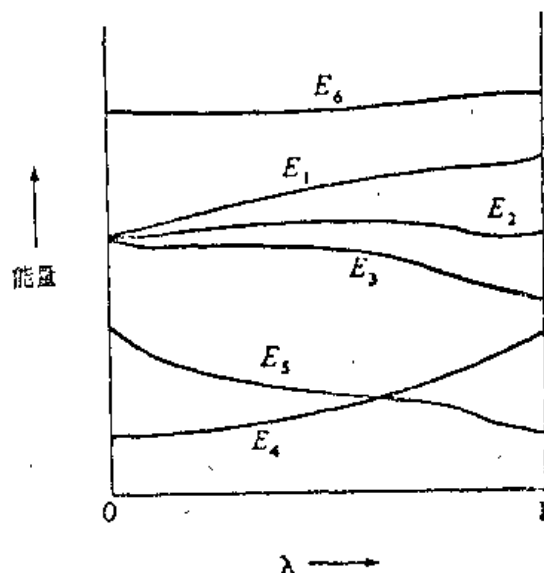


图 9.2 微扰对于能级的影响。

关也适用于指一电子对另一电子运动的影响，不要把这两种不同用法混淆起来。)

我们表示微扰和未微扰能之间的对应关系可写为

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_j = E_j^{(0)} \quad (9.96)$$

若 λ 趋于零，满足(9.94)的本征函数趋于满足(9.92)的本征函数。这意味着 $\lim_{\lambda \rightarrow 0} \psi_j = \psi_j^{(0)}$ 吗？一般说，回答是否定的。如果 $E_j^{(0)}$ 是非简并的，具有本征值 $E_j^{(0)}$ 的 \hat{H}^0 只有唯一的归一化本征函数 $\psi_j^{(0)}$ ，我们可以确信 $\lim_{\lambda \rightarrow 0} \psi_j = \psi_j^{(0)}$ 。然而，倘若 $E_j^{(0)}$ 为 n 重简并能级的本征值，则(3.6节)任一下列形式的函数

$$c_1 \psi_1^{(0)} + c_2 \psi_2^{(0)} + \cdots + c_n \psi_n^{(0)} \quad (9.97)$$

都是具有本征值 $E_j^{(0)}$ 的(9.92)式的解。线性独立归一化函数集 $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)} \cdots \psi_n^{(0)}$ 用作相应于简并能级诸态的本征函数不是唯一的；用(9.97)可以建造无数个简并能级的 n 个线性独立归一化本征函数集。就未微扰问题而论，此一集与另一集是同样地好。例如，对于氢原子的三重简并 $2p$ 态，我们可以使用 $2p_1, 2p_2$ 和 $2p_{-1}$ 函数，或 $2p_x, 2p_y$ 和 $2p_z$ 函数，或一些其它的集共三个线性独立的函数是前述的某一集的成员的线性组合。相应于 n 重简并未微扰能级的微扰本征函数，我们全然可以认为

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \psi_j = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i^{(0)}, \quad 1 \leq j \leq n \quad (9.98)$$

我们首先的任务是确定对于微扰 \hat{H}' 是正确的零级波函数。把正确零级波函数称为 $\varphi_j^{(0)}$ ，有

$$\varphi_j^{(0)} = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i^{(0)}, \quad 1 \leq j \leq n \quad (9.99)$$

对于每个特定的 $\varphi_j^{(0)}$ ，在(9.99)中具有不同的一组系数 c_i ，我们可以在系数上用一对下标，把它们叫做 c_{ij} ，但为了保持标记不杂乱，

我们并没有如此做。正确的零级函数集依赖于微扰 \hat{H}' 是什么。

n 重简并能级的处理,除了以 $\varphi_j^{(0)}$ 代替 $\psi_j^{(0)}$ 外,象前述 9.2 节的非简并处理那样进行。代替(9.17)和(9.18)式,可有

$$\psi_j = \varphi_j^{(0)} + \lambda \psi_j^{(1)} + \lambda^2 \psi_j^{(2)} + \dots, \quad j=1, 2, \dots, n \quad (9.100)$$

$$E_j = E_n^{(0)} + \lambda E_j^{(1)} + \lambda^2 E_j^{(2)} + \dots, \quad j=1, 2, \dots, n \quad (9.101)$$

式中利用了(9.93)式。把这些展开式代入薛定谔方程(9.94)中,得

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}')(\varphi_j^{(0)} + \lambda \psi_j^{(1)} + \lambda^2 \psi_j^{(2)} + \dots) \\ &= (E_n^{(0)} + \lambda E_j^{(1)} + \lambda^2 E_j^{(2)} + \dots)(\varphi_j^{(0)} + \lambda \psi_j^{(1)} + \lambda^2 \psi_j^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (9.102)$$

把(9.102)中 λ^0 的系数列成等式,可有

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 \varphi_j^{(0)} &= E_n^{(0)} \varphi_j^{(0)} \\ \hat{H}^0 \sum_{i=1}^n c_i \psi_i^{(0)} &= E_n^{(0)} \sum_{i=1}^n c_i \psi_i^{(0)} \end{aligned} \quad (9.103)$$

由(9.92)和(9.93)看来,(9.103)式是满足的,但并没有提供新的知识。

把 λ^1 的系数列成等式,可有

$$\begin{aligned} \hat{H}' \varphi_j^{(0)} + \hat{H}^0 \psi_j^{(1)} &= E_n^{(0)} \psi_j^{(1)} + E_j^{(1)} \varphi_j^{(0)} \\ (E_n^{(0)} - \hat{H}^0) \psi_j^{(1)} &= \sum_{i=1}^n c_i (\hat{H}' - E_j^{(1)}) \psi_i^{(0)} \end{aligned} \quad (9.104)$$

展开并代入(9.104),可得

$$\psi_j^{(1)} = \sum_{k=1}^n a_k \psi_k^{(0)} \quad (9.105)$$

$$\sum_{k=1}^n a_k (E_n^{(0)} - \hat{H}^0) \psi_k^{(0)} = \sum_{i=1}^n c_i (\hat{H}' - E_j^{(1)}) \psi_i^{(0)} \quad (9.106)$$

式中左端的求和遍及所有的未微扰态,而右端的求和是遍及相应

于所处理的 n 重简并能级的 n 个未微扰态。应用(9.92), 有

$$\sum_{k=1}^n \alpha_k (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \psi_k^{(0)} = \sum_{i=1}^n c_i (\hat{H}' - E_j^{(1)}) \psi_i^{(0)} \quad (9.107)$$

如处理(9.26)式一样, 乘以 $\psi_m^{(0)*}$ 并积分:

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^n \alpha_k (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \int \psi_m^{(0)*} \psi_k^{(0)} d\tau \\ &= \sum_{i=1}^n c_i \left(\int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_i^{(0)} d\tau - E_j^{(1)} \int \psi_m^{(0)*} \psi_i^{(0)} d\tau \right) \end{aligned} \quad (9.108)$$

当 m 是考虑中的 n 重简并能级对应的态之一时, 亦即, $1 \leq m \leq n$ 时, 考察(9.108)。左端的求和可以分成两个求和, 如下:

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^n \alpha_k (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \int \psi_m^{(0)*} \psi_k^{(0)} d\tau \\ &+ \sum_{k=n+1}^{\infty} \alpha_k (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \int \psi_m^{(0)*} \psi_k^{(0)} d\tau \end{aligned}$$

对于 $1 \leq k \leq n$, 可有 $E_k^{(0)} = E_n^{(0)}$, 所以第一个求和的每项都为零。第二个求和中, $k > n$, 而按假定 $1 \leq m \leq n$, 所以 $\psi_k^{(0)}$ 和 $\psi_m^{(0)}$ 是相应于不同本征值的厄米算符(未微扰的哈密顿算符)的本征函数。因而第二个求和中的所有项, 由于 $\psi_k^{(0)}$ 和 $\psi_m^{(0)}$ 是正交的, 而全为零。我们已证明了, 当 m 为 n 重简并能级的态之一时, (9.108)左端的求和等于零, 因此

$$\sum_{i=1}^n \left[\int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_i^{(0)} d\tau - E_j^{(1)} \int \psi_m^{(0)*} \psi_i^{(0)} d\tau \right] c_i = 0, \quad m = 1, 2, \dots, n \quad (9.109)$$

这是 n 个未知数 c_1, c_2, \dots, c_n 的线性齐次方程组。要有非平凡解, 系数的行列式必须等于零(8.4节):

$$\det \left[\int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_i^{(0)} d\tau - E_j^{(1)} \int \psi_m^{(0)*} \psi_i^{(0)} d\tau \right] = 0 \quad (9.110)$$

$$\det(H'_{mi} - S_{mi} E_j^{(1)}) = 0 \quad (9.111)$$

$$H'_{mi} \equiv \int \psi_m^{(0)*} \hat{H}' \psi_i^{(0)} d\tau, \quad S_{mi} \equiv \int \psi_m^{(0)*} \psi_i^{(0)} d\tau \quad (9.112)$$

这个行列式是 n 阶的, n 就是正在考虑未微扰能级的简并度。

考虑重叠积分 S_{mi} , $1 \leq m \leq n$, $1 \leq i \leq n$ 。总可以选得对应于一个简并本征值的诸本征函数是正交的(7.2节):

$$S_{mi} = \delta_{mi} \quad (9.113)$$

并且(9.111)变为

$$\det(H'_{mi} - \delta_{mi} E_j^{(1)}) = 0 \quad (9.114)$$

[作为核对, 注意 $n=1$ 时(9.114)式简化为(9.30)。]

方程(9.114)为周知的久期方程, 写出具体的久期行列式, 有

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_j^{(1)} & H'_{12} & H'_{13} & \cdots & H'_{1n} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_j^{(1)} & H'_{23} & \cdots & H'_{2n} \\ H'_{31} & H'_{32} & H'_{33} - E_j^{(1)} & \cdots & H'_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ H'_{n1} & H'_{n2} & H'_{n3} & \cdots & H'_{nn} - E_j^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (9.115)$$

该久期方程是 $E_j^{(1)}$ 的 n 次代数方程, 它有 n 个根 $E_1^{(1)}, E_2^{(1)}, \dots, E_n^{(1)}$, 它们就是 n 重简并未微扰能级的能量一级校正值。如果所有根全不同, 则一级微扰校正就把 n 重简并未微扰能级分裂成 n 个不同的微扰能级(经一级校正)

$$E_n^{(0)} + E_1^{(1)}, E_n^{(0)} + E_2^{(1)}, \dots, E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \quad (9.116)$$

可能恰逢久期方程的二个或二个以上的根相等, 所以简并性在一级校正中未完全消除。本节后一部分的讨论中, 我们假定(9.115)中所有的根都是不同的。

已经确定了 n 个一级能量校正值后, 代回到方程组(9.109)中去确定未知数 c_i , 它们是决定正确零级波函数的系数。写出(9.

109) 可为

$$\begin{aligned} (H'_{11} - E_j^{(1)})c_1 + H'_{12}c_2 + \cdots + H'_{1n}c_n &= 0 \\ H'_{21}c_1 + (H'_{22} - E_j^{(1)})c_2 + \cdots + H'_{2n}c_n &= 0 \\ \cdots \cdots \cdots & \\ H'_{n1}c_1 + H'_{n2}c_2 + \cdots + (H'_{nn} - E_j^{(1)})c_n &= 0 \end{aligned} \quad (9.117)$$

式中我们假定了(9.113)式的正交性。

为了确定对应于根 $E_j^{(1)}$ 的零级波函数

$$\varphi_j^{(0)} = c_1\psi_1^{(0)} + c_2\psi_2^{(0)} + \cdots + c_n\psi_n^{(0)}$$

我们通过以 c_1 表示来解出(9.117)式的 c_2, c_3, \cdots, c_n , 然后由归一化条件确定 c_1 :

$$\begin{aligned} \int \varphi_j^{(0)*} \varphi_j^{(0)} d\tau &= 1 = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n c_k^* c_l \int \psi_k^{(0)*} \psi_l^{(0)} d\tau \\ &= \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n c_k^* c_l \delta_{kl} \\ &= \sum_{k=1}^n |c_k|^2 = 1 \end{aligned} \quad (9.118)$$

对于每个根 $E_j^{(1)}$, $j=1, 2, \cdots, n$, 有一组不同的 c_1, c_2, \cdots, c_n 系数来给出不同的正确的零级波函数。

应用类似于非简并情况的步骤, 现在可以求正确零级波函数的一级校正, 以及能量的二级校正。这里不加详述⁷, 只简单给出结果。(9.105)中确定波函数一级校正的系数为

$$a_k = \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \varphi_j^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}}, \quad k > n, \quad 1 \leq j \leq n \quad (9.119)$$

除了积分中我们必须用正确零级波函数 $\varphi_j^{(0)}$ 外, (9.119)式与相应的非简并情况下(9.33)式是相同的。(9.119)式只给出了由于混

7 Bates, Vol. 1, pp. 197—198; Hammett, pp. 208—209; 习题 9.5.

入了不属于简并未微扰能级态的波函数而来的校正；略去了 $k \leq n$ 的 α_k 式子。能量的二级校正值为

$$E_j^{(2)} = \sum_{k > n} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \varphi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad 1 \leq j \leq n \quad (9.120)$$

除了积分中必须用正确零级波函数外，(9.120)和非简并情况下的(9.46)相同。在9.6节中我们将证明，如果我们用正确零级波函数，用于非简并情况下能量一级校正(9.30)式也适用于简并情况：

$$E_j^{(1)} = \langle \varphi_j^{(0)} | \hat{H}' | \varphi_j^{(0)} \rangle, \quad 1 \leq j \leq n \quad (9.121)$$

则简并和非简并情况下的式子基本上是一样的，条件是利用正确零级波函数。

作为一例，考察微扰 \hat{H}' 对立方箱中一粒子最低简并能级的影响。相应于该能级有三个状态： $\psi_{211}^{(0)}$ 、 $\psi_{121}^{(0)}$ 和 $\psi_{112}^{(0)}$ 。这些未微扰波函数是正交的，久期方程(9.114)为

$$\begin{vmatrix} \langle 211 | \hat{H}' | 211 \rangle - E_j^{(1)} & \langle 211 | \hat{H}' | 121 \rangle & \langle 211 | \hat{H}' | 112 \rangle \\ \langle 121 | \hat{H}' | 211 \rangle & \langle 121 | \hat{H}' | 121 \rangle - E_j^{(1)} & \langle 121 | \hat{H}' | 112 \rangle \\ \langle 112 | \hat{H}' | 211 \rangle & \langle 112 | \hat{H}' | 121 \rangle & \langle 112 | \hat{H}' | 112 \rangle - E_j^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

解此方程，可求得能量一级校正：

$$E_1^{(1)}, E_2^{(1)}, E_3^{(1)} \quad (9.122)$$

三重简并未微扰能级分裂成三个能级(经一级校正)

$$\begin{aligned} & (6\hbar^2/8ma^2) + E_1^{(1)}, \quad (6\hbar^2/8ma^2) + E_2^{(1)}, \\ & (6\hbar^2/8ma^2) + E_3^{(1)} \end{aligned}$$

利用(9.122)各个根，我们得到(9.117)不同的联立方程组。求解每组，共解得三组系数，从而确定三个正确零级波函数。

久期行列式(9.111)与线性变分法中出现的行列式(8.88)具有同样的一般形式。因此，(8.88)行列式常叫做久期行列式。

9.6 久期方程的简化

对于高度简并的未微扰能级, 久期方程(9.115)变得难解, 如果久期行列式一些非对角元等于零, 则问题可以简化。最有利的情况是所有的非对角元都是零, 于是

$$\begin{vmatrix} H'_{11}-E_j^{(1)} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & H'_{22}-E_j^{(1)} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & H'_{33}-E_j^{(1)} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & H'_{nn}-E_j^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (9.123)$$

$$(H'_{11}-E_j^{(1)})(H'_{22}-E_j^{(1)})(H'_{33}-E_j^{(1)})\cdots(H'_{nn}-E_j^{(1)})=0$$

$$E_1^{(1)}=H'_{11}, E_2^{(1)}=H'_{22}, E_3^{(1)}=H'_{33}, \cdots, E_n^{(1)}=H'_{nn} \quad (9.124)$$

现在我们想确定正确零级波函数。假定(9.124)的根全不同, 对于根 $E_j^{(1)}=H'_{11}$, (9.117)方程组是

$$\begin{aligned} 0 &= 0 \\ (H'_{22}-H'_{11})c_2 &= 0 \\ &\cdots \cdots \cdots \\ (H'_{nn}-H'_{11})c_n &= 0 \end{aligned} \quad (9.125)$$

因为我们假定了根不相等, 则 c_2, c_3, \cdots, c_n 的因子在这些方程中全不等于零, 因而

$$c_2=0, c_3=0, \cdots, c_n=0 \quad (9.126)$$

(9.118) 的归一化条件给出 $c_1=1$ 。于是对应于一级微扰能校正 H'_{11} 的正确零级波函数为[(9.99)式]

$$\varphi_1^{(0)} = \psi_1^{(0)} \quad (9.127)$$

对于根 H'_{22} , 与推得(9.127)同理, 给出对应于根 H'_{22} 的正确零级波函数:

$$\varphi_2^{(0)} = \psi_2^{(0)} \quad (9.128)$$

用其余的各根, 类似求得

$$\varphi_3^{(0)} = \psi_3^{(0)}, \dots, \varphi_n^{(0)} = \psi_n^{(0)} \quad (9.129)$$

换言之, 当久期行列式处于对角形式时, 起先假定的函数 $\psi_1^{(0)}$, $\psi_2^{(0)}, \dots, \psi_n^{(0)}$ 就是特定微扰 \hat{H}' 的正确零级波函数。

反之也属实; 如果起先假定的函数是正确零级函数, 则久期行列式是对角形式的。这可考察如下: 由 $\varphi_1^{(0)} = \psi_1^{(0)}$, 我们得知展开式

$$\varphi_1^{(0)} = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i^{(0)}$$

系数为 $c_1=1$, $c_2=c_3=\dots=c_n=0$, 于是当 $j=1$ 时, 联立方程组 (9.117) 变为

$$\begin{aligned} H'_{11} - E_1^{(1)} &= 0 \\ H'_{21} &= 0 \\ &\dots\dots\dots \\ H'_{n1} &= 0 \end{aligned} \quad (9.130)$$

其余函数 $\varphi_j^{(0)}$, 应用同理, 对于 $i \neq m$, 我们断定 $H'_{im} = 0$ 。因此, 用正确零级函数就使久期行列式对角化。并注意, 能量的一级校正值可以由微扰对正确零级波函数取平均值求得,

$$E_j^{(1)} = \int \varphi_j^{(0)*} \hat{H}' \varphi_j^{(0)} d\tau \quad (9.131)$$

这是 (9.121) 式提及的结果。

久期行列式常常不是对角形的, 而是分块对角形的。例如有

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_j^{(1)} & H'_{12} & 0 & 0 \\ H'_{21} & H'_{22} - E_j^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H'_{33} - E_j^{(1)} & H'_{34} \\ 0 & 0 & H'_{43} & H'_{44} - E_j^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (9.132)$$

久期方程(9.132)变为(见3.3节)

$$\begin{vmatrix} H'_{11}-E_j^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22}-E_j^{(1)} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} H'_{33}-E_j^{(1)} & H'_{34} \\ H'_{43} & H'_{44}-E_j^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (9.133)$$

其根由下式求出

$$\begin{vmatrix} H'_{11}-E_j^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22}-E_j^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (9.134)$$

$$\begin{vmatrix} H'_{33}-E_j^{(1)} & H'_{34} \\ H'_{43} & H'_{44}-E_j^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (9.135)$$

令(9.134)之根为 $E_1^{(1)}$ 和 $E_2^{(1)}$, (9.135)之根为 $E_3^{(1)}$ 和 $E_4^{(1)}$ 。对于 $E_1^{(1)}$, (9.117)方程组变为

$$\begin{cases} (H'_{11}-E_1^{(1)})c_1 + H'_{12}c_2 = 0 \\ H'_{21}c_1 + (H'_{22}-E_1^{(1)})c_2 = 0 \end{cases} \quad (9.136)$$

$$\begin{cases} (H'_{33}-E_1^{(1)})c_3 + H'_{34}c_4 = 0 \\ H'_{43}c_3 + (H'_{44}-E_1^{(1)})c_4 = 0 \end{cases} \quad (9.137)$$

因为 $E_1^{(1)}$ 是(9.134)的一个根, (9.136)方程组的系数行列式等于零, 因此有一非平凡解。然而(假定了久期方程没有相等的根), $E_1^{(1)}$ 不是(9.135)的一个根, 所以(9.137)方程组的系数行列式不等于零。因而(9.137)只有平凡解 $c_3=c_4=0$ 。于是正确零级波函数 $\varphi_1^{(0)}$ 为

$$\varphi_1^{(0)} = c_1\psi_1^{(0)} + c_2\psi_2^{(0)}$$

同理证明, $\varphi_2^{(0)}$ 是 $\psi_1^{(0)}$ 和 $\psi_2^{(0)}$ 的一个线性组合, 而 $\varphi_3^{(0)}$ 和 $\varphi_4^{(0)}$ 各为 $\psi_3^{(0)}$ 和 $\psi_4^{(0)}$ 的一个线性组合。当久期行列式是分块对角形时, 它可分解成两个或两个以上较小的久期行列式的因式, 而联立方程组(9.117)分解成两个或两个以上较小的联立方程组。

反过来说, 如果我们有一个譬如说四重简并未微扰能级, 恰巧知道 $\varphi_1^{(0)}$ 和 $\varphi_2^{(0)}$ 只是各为 $\psi_1^{(0)}$ 和 $\psi_2^{(0)}$ 的一个线性组合, 而 $\varphi_3^{(0)}$ 和

$\varphi_j^{(0)}$ 只是各为 $\psi_3^{(0)}$ 和 $\psi_4^{(0)}$ 的一个线性组合, 则导出了两个 2×2 久期行列式而非一个 4×4 久期行列式。这是正确的, 因为代替 (9.99) 可得两个方程组

$$\varphi_j^{(0)} = \sum_{i=1}^2 c_i \psi_i^{(0)}, \quad j=1, 2$$

$$\varphi_j^{(0)} = \sum_{i=3}^4 c_i \psi_i^{(0)}, \quad j=3, 4$$

我们如何事先能选取正确的零级波函数, 从而简化久期方程? 假设有一算符 \hat{A} 与 \hat{H}^0 和 \hat{H}' 可对易, 则可以选取未微扰函数为 \hat{A} 的本征函数。因为 \hat{A} 和 \hat{H}' 可对易, 倘若 $\psi^{(3)}$ 和 $\psi^{(4)}$ 属于 \hat{A} 的不同本征值, 这样选定的未微扰函数使 H'_{ij} 积分等于零 [见 (7.80) 式]。如果对于 $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots, \psi_n^{(0)}$, \hat{A} 的本征值全不同, 则久期行列式为对角形, 而我们就有了正确的零级波函数。如果 \hat{A} 的有些本征值是相同的, 我们将得到分块对角形的而非对角形的。一般说来, 正确零级函数是 \hat{A} 的本征值相同的那些未微扰函数的线性组合。(这是预料之中的, 因为 \hat{A} 与 $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$ 可对易, 所以 \hat{H} 的微扰本征函数可选自 \hat{A} 的本征函数。) 为了应用这些概念, 见习题 9.11 所处理的氢原子的斯塔克效应。

9.7 氦第一激发态的微扰处理

9.3 节中, 我们根据微扰理论讨论了氦原子的基态。本节我们处理其最低激发态。未微扰能已由 (9.59) 式给出。最低激发未微扰态有 $n_1=1, n_2=2$ 或 $n_1=2, n_2=1$ 。其能量为

$$E^{(0)} = -\frac{5Z^2}{8} \left(\frac{e^2}{a_0} \right) \quad (9.138)$$

回顾 $n=2$ 的类氢原子的能级是四重简并的, 其 $2s$ 和三个 $2p$ 态能量相同。第一激发未微扰能级是八重简并的, 八个未微扰波函数

是[(9.55)式]

$$\begin{aligned}
 \psi_1^{(0)} &= 1s(1)2s(2) & \psi_5^{(0)} &= 1s(1)2p_y(2) \\
 \psi_2^{(0)} &= 2s(1)1s(2) & \psi_6^{(0)} &= 2p_y(1)1s(2) \\
 \psi_3^{(0)} &= 1s(1)2p_x(2) & \psi_7^{(0)} &= 1s(1)2p_z(2) \\
 \psi_4^{(0)} &= 2p_x(1)1s(2) & \psi_8^{(0)} &= 2p_x(1)1s(2)
 \end{aligned} \tag{9.139}$$

式中 $1s(1) 2s(2)$ 表示电子 1 的 $1s$ 类氢函数和电子 2 的 $2s$ 类氢函数的乘积。例如, $\psi_8^{(0)}$ 的明显形式为(表 6.2)

$$\psi_8^{(0)} = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r_1 e^{-Zr_1/2a_0} \cos\theta_1 \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr_2/a_0}$$

我们选用了 $2p$ 类氢轨道的实函数而不是复函数。

因为有一简并未微扰能级, 我们必须处理一久期方程。为了应用(9.115), 函数 $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots, \psi_8^{(0)}$ 必须是正交归一的; 此条件是满足的。例如

$$\begin{aligned}
 \int \psi_1^{(0)*} \psi_1^{(0)} d\tau &= \iint 1s(1)^* 2s(2)^* 1s(1) 2s(2) d\tau_1 d\tau_2 \\
 &= \int |1s(1)|^2 d\tau_1 \int |2s(2)|^2 d\tau_2 = 1 \cdot 1 = 1 \\
 \int \psi_3^{(0)*} \psi_5^{(0)} d\tau &= \int |1s(1)|^2 d\tau_1 \int 2p_x(2)^* 2p_y(2) d\tau_2 = 1 \cdot 0 = 0
 \end{aligned}$$

式中利用了类氢轨道的正交归一性。

久期行列式包含 $8^2 = 64$ 元。 \hat{H}' 算符是厄米算符, 所以 $H'_{ji} = (H'_{ji})^*$ 。而且, 因为 \hat{H}' 和 $\psi_1^{(0)}, \dots, \psi_8^{(0)}$ 都是实的, $(H'_{ji})^* = H'_{ji}$, 所以 $H'_{ij} = H'_{ji}$ 。久期行列式对于主对角线是对称的。这几乎省去求解积分的一半劳动。

利用宇称的考虑, 我们可以证明大多数积分 H'_{ij} 为零。首先考虑 H'_{13} :

$$\begin{aligned}
 H'_{13} &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} 1s(1) 2s(2) \frac{e^2}{r_{12}} \\
 &\quad \times 1s(1) 2p_x(2) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2
 \end{aligned}$$

s 类氢函数只依赖于 $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$, 因此是一个偶函数。 $2p_x(2)$ 函数是 x_2 的奇函数[(6.138)式]。 r_{12} 由(9.90)给出, 倘若反演全部 6 个座标, r_{12} 是不变的:

$$r_{12} \rightarrow [(-x_1 + x_2)^2 + (-y_1 + y_2)^2 + (-z_1 + z_2)^2]^{1/2} = r_{12}$$

因此反演全部六个座标, H'_{13} 积分变为自身的负值。断定[(7.96)式] $H'_{13} = 0$, 同理得出 $H'_{14} = H'_{15} = H'_{16} = H'_{17} = H'_{18} = 0$ 及 $H'_{23} = H'_{24} = H'_{25} = H'_{26} = H'_{27} = H'_{28} = 0$ 。再考虑 H'_{35} :

$$H'_{35} = \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} 1s(1) 2p_x(2) \frac{e^2}{r_{12}} 1s(1) 2p_y(2) dx_1 \cdots dz_2 \quad (9.140)$$

考察 x_1 和 x_2 座标反演的影响: $x_1 \rightarrow -x_1, x_2 \rightarrow -x_2$ 。该变换使 r_{12} 仍保持不变。函数 $1s(1)$ 和 $2p_y(2)$ 不受影响。然而 $2p_x(2)$ 变为自身的负值, 所以净效应使积分 H'_{35} 变为自身的负值。因此[(7.98)式] $H'_{35} = 0$ 。同样 $H'_{36} = H'_{37} = H'_{38} = 0$ 及 $H'_{45} = H'_{46} = H'_{47} = H'_{48} = 0$ 。考虑交换 $y_1 \rightarrow -y_1, y_2 \rightarrow -y_2$, 可看到 $H'_{57} = H'_{58} = H'_{67} = H'_{68} = 0$ 。因此久期方程是

$$\begin{vmatrix} b_{11} & H'_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H'_{12} & b_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_{33} & H'_{34} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H'_{34} & b_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & b_{55} & H'_{56} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H'_{56} & b_{66} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b_{77} & H'_{78} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H'_{78} & b_{88} \end{vmatrix} = 0$$

$$b_{ii} \equiv H'_{ii} - E^{(1)}, \quad i = 1, 2, \dots, 8$$

久期行列式是分块对角形的, 可以因式分解成四个二阶行列式。断定正确零级函数具有形式

$$\begin{aligned}
\varphi_1^{(0)} &= c_1 \psi_1^{(0)} + c_2 \psi_2^{(0)}, & \varphi_2^{(0)} &= \bar{c}_1 \psi_1^{(0)} + \bar{c}_2 \psi_2^{(0)} \\
\varphi_3^{(0)} &= c_3 \psi_3^{(0)} + c_4 \psi_4^{(0)}, & \varphi_4^{(0)} &= \bar{c}_3 \psi_3^{(0)} + \bar{c}_4 \psi_4^{(0)} \\
\varphi_5^{(0)} &= c_5 \psi_5^{(0)} + c_6 \psi_6^{(0)}, & \varphi_6^{(0)} &= \bar{c}_5 \psi_5^{(0)} + \bar{c}_6 \psi_6^{(0)} \\
\varphi_7^{(0)} &= c_7 \psi_7^{(0)} + c_8 \psi_8^{(0)}, & \varphi_8^{(0)} &= \bar{c}_7 \psi_7^{(0)} + \bar{c}_8 \psi_8^{(0)}
\end{aligned} \quad (9.141)$$

这里, 无横线系数的对应于每个二阶行列式的一个根, 有横线系数的对应于其第二个根。

第一个行列式为

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{12} & H'_{22} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (9.142)$$

并有

$$H'_{11} = \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} 1s(1)2s(2) \frac{e^2}{r_{12}} 1s(1)2s(2) dx_1 \cdots dz_2$$

$$H'_{11} = \iint [1s(1)]^2 [2s(2)]^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$H'_{22} = \iint [1s(2)]^2 [2s(1)]^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

积分变量是哑变量, 不管用什么符号都可以给出。让我们重新标记 H'_{22} 的积分变量如下: x_1 和 x_2 互换, y_1 和 y_2 互换及 z_1 和 z_2 互换。重新标记使 r_{12} [(9.90)式] 不变, 所以

$$H'_{22} = \iint [1s(1)]^2 [2s(2)]^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_2 d\tau_1 = H'_{11} \quad (9.143)$$

(同样的论证表明 $H'_{33} = H'_{44}$, $H'_{55} = H'_{66}$, $H'_{77} = H'_{88}$ 。)

我们用符号 J_{1s2s} 表示 H'_{11} :

$$H'_{11} = J_{1s2s} = \iint [1s(1)]^2 [2s(2)]^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (9.144)$$

这是库仑积分的一个例子。库仑积分的名字出自这一事实, 即 J_{1s2s} 等于几率密度函数为 $[1s]^2$ 的一个电子和几率密度函数为 $[2s]^2$ 的一个电子之间的静电排斥能。积分 H'_{12} 用 K_{1s2s} 表示:

$$H'_{12} = K_{1s2s} = \iint 1s(1)2s(2) \frac{e^2}{r_{12}} 2s(1)1s(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (9.145)$$

这是一个交换积分—— e^2/r_{12} 左右两边的函数彼此的不同是在于电子1与电子2的交换。

用这种标记法, (9.142)变为

$$\begin{vmatrix} J_{1s2s} - E^{(1)} & K_{1s2s} \\ K_{1s2s} & J_{1s2s} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (9.146)$$

$$[J_{1s2s} - E^{(1)}]^2 = [K_{1s2s}]^2$$

$$E_1^{(1)} = J_{1s2s} + K_{1s2s}, \quad E_2^{(1)} = J_{1s2s} - K_{1s2s} \quad (9.147)$$

现在我们求对应于久期方程这两个根的正确零级波函数的系数。应用 $E_1^{(1)}$, 对应于(9.117)可为

$$-K_{1s2s}c_1 + K_{1s2s}c_2 = 0$$

$$K_{1s2s}c_1 - K_{1s2s}c_2 = 0$$

于是 $c_1 = c_2$, 归一化后得

$$\int |\varphi_1^{(0)}|^2 d\tau = \int [c_1\psi_1^{(0)} + c_1\psi_2^{(0)}]^2 d\tau = c_1^2 + c_1^2 = 1$$

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

式中利用了 $\psi_1^{(0)}$ 和 $\psi_2^{(0)}$ 的正交归一性。于是对应于 $E_1^{(1)}$ 的零级波函数为

$$\begin{aligned} \varphi_1^{(0)} &= 2^{-1/2}(\psi_1^{(0)} + \psi_2^{(0)}) \\ &= 2^{-1/2}[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)] \end{aligned} \quad (9.148)$$

类似地, 求得对应于 $E_2^{(1)}$ 的函数

$$\begin{aligned} \varphi_2^{(0)} &= 2^{-1/2}(\psi_1^{(0)} - \psi_2^{(0)}) \\ &= 2^{-1/2}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \end{aligned} \quad (9.149)$$

我们还有三个二阶行列式要处理:

$$\begin{vmatrix} H'_{33} - E^{(1)} & H'_{34} \\ H'_{34} & H'_{33} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (9.150)$$

$$\begin{vmatrix} H'_{55} - E^{(1)} & H'_{56} \\ H'_{56} & H'_{55} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (9.151)$$

$$\begin{vmatrix} H'_{77} - E^{(1)} & H'_{78} \\ H'_{78} & H'_{77} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (9.152)$$

考虑 H'_{33} 和 H'_{55}

$$H'_{33} = \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} 1s(1)2p_x(2) \frac{e^2}{r_{12}} 1s(1)2p_x(2) dx_1 \cdots dz_2$$

$$H'_{55} = \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} 1s(1)2p_y(2) \frac{e^2}{r_{12}} 1s(1)2p_y(2) dx_1 \cdots dz_2$$

这两个积分是相等的；它们之间差别只是后式中的 $2p_y(2)$ 代替了前式中的 $2p_x(2)$ ，以及这两个轨道只是空间取向不同。再从形式上看，如果按照 $x_2 \rightarrow y_2, y_2 \rightarrow x_2, x_1 \rightarrow y_1, y_1 \rightarrow x_1$ 的方式重新标记 H'_{33} 中积分变量，那么 r_{12} 不受影响而 H'_{33} 变换为 H'_{55} 。同理证明 H'_{77} 也等于这两个积分。引用符号 J_{1s2p} 表示这些库仑积分，得

$$H'_{33} = H'_{55} = H'_{77} = J_{1s2p}$$

$$= \iint 1s(1)2p_x(2) \frac{e^2}{r_{12}} 1s(1)2p_x(2) d\tau_1 d\tau_2$$

而且，含有 $2p$ 轨道的交换积分是相等的：

$$H'_{31} = H'_{56} = H'_{78} = K_{1s2p}$$

$$= \iint 1s(1)2p_x(2) \frac{e^2}{r_{12}} 2p_x(1)1s(2) d\tau_1 d\tau_2$$

于是(9.150)—(9.152)三个行列式是相同的，其形式为

$$\begin{vmatrix} J_{1s2p} - E^{(1)} & K_{1s2p} \\ K_{1s2p} & J_{1s2p} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (9.153)$$

该行列式类似于(9.146)，并与(9.147)—(9.149)类似，可有

$$E_3^{(1)} = E_5^{(1)} = E_7^{(1)} = J_{1s2p} + K_{1s2p} \quad (9.154)$$

$$E_4^{(1)} = E_6^{(1)} = E_8^{(1)} = J_{1s2p} - K_{1s2p} \quad (9.155)$$

$$\begin{aligned} \varphi_3^{(0)} &= 2^{-1/2} [1s(1)2p_x(2) + 1s(2)2p_x(1)] \\ \varphi_4^{(0)} &= 2^{-1/2} [1s(1)2p_x(2) - 1s(2)2p_x(1)] \\ \varphi_5^{(0)} &= 2^{-1/2} [1s(1)2p_y(2) + 1s(2)2p_y(1)] \\ \varphi_6^{(0)} &= 2^{-1/2} [1s(1)2p_y(2) - 1s(2)2p_y(1)] \\ \varphi_7^{(0)} &= 2^{-1/2} [1s(1)2p_z(2) + 1s(2)2p_z(1)] \\ \varphi_8^{(0)} &= 2^{-1/2} [1s(1)2p_z(2) - 1s(2)2p_z(1)] \end{aligned} \quad (9.156)$$

电子间的静电排斥 e^2/r_{12} 部分地消除简并, 假想的八重简并未微扰能级分裂为与组态 $1s2s$ 相联系的两个非简并能级和与组态 $1s2p$ 相联系的两个三重简并能级。(可能想到能量的较高级的校正将进一步消除简并, 实际上需要应用外磁场才能完全消除简并。)

现在我们必须求算(9.147)和(9.154)中的积分, 如可以预料的, 我们采用展开式(9.64)。[注意(9.63)是一个库仑积分 $J_{1s,1s_0}$] 求得(习题 9.8)

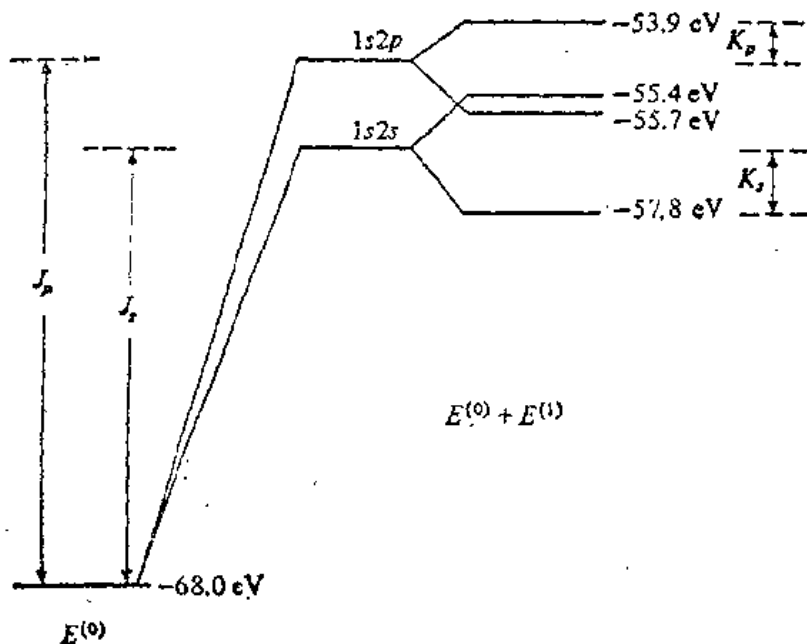


图 9.3 氦原子第一激发能级的相关图。

$$\begin{aligned} J_{1s2s} &= \frac{17}{81} \frac{Ze^2}{a_0}, & J_{1s2p} &= \frac{59}{243} \frac{Ze^2}{a_0} \\ K_{1s2s} &= \frac{16}{729} \frac{Ze^2}{a_0}, & K_{1s2p} &= \frac{112}{6561} \frac{Ze^2}{a_0} \end{aligned} \quad (9.157)$$

图 9.3 为氦的第一组激发态的相关图。当 $Z=2$ 时, 有

$$E^{(0)} = -\frac{20}{8} \left(\frac{e^2}{a_0} \right) = -68.0 \text{ eV} \quad (9.158)$$

$$J_{1s2s} = 11.4 \text{ eV}, K_{1,2s} = 1.2 \text{ eV} \quad (9.159)$$

$$J_{1s2p} = 13.2 \text{ eV}, K_{1,2p} = 0.9 \text{ eV} \quad (9.160)$$

一级能量校正的结果似乎表明, $1s2p$ 组态两个能级中之较低者处于 $1s2s$ 组态的两个能级中之较高者的下面。氢光谱的实验研究揭示不是这样的。当然, 这个误差是由于忽略了较高级微扰能校正。

Knight 和 Scherr 计算了上述四个激发能级的二级和三级能量校正值 $E^{(2)}$ 和 $E^{(3)}$ 。图 9.4 给出他们的结果, 完成到非常接近 0.1 eV 这位数。他们用了在 9.3 节概述的变分微扰法。与实验比较表明, 他们得到的值与真实值相差 0.01~0.09 eV。图 9.4 证明图 9.3 是非常不准确的。因为微扰 e^2/r_{12} 实际上并非很小, 所以不能期望只含 $E^{(1)}$ 校正能的微扰处理有高的准确性。

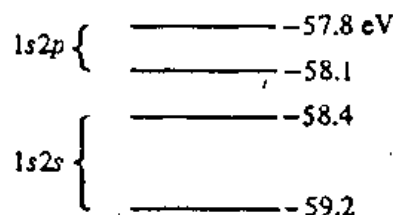


图 9.4 氢的第一激发能级
 $E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)}$

注意波函数一级校正 $\psi^{(1)}$ 含有其它组态的贡献 (组态相互作用)。当我们说一个能级属于 $1s2s$ 组态时, 即指的此组态对真实波函数有最大的贡献。

现在我们讨论氢第一激发态微扰处理说明的几个重要问题。我们是从八个简并的零级函数 (9.139) 开始的。这些函数具有三种简并性。即有 n 同而 l 不同的类氢函数之间的简并: $2s$ 和 $2p$ 函数有相同的能量。有相同的 n 和 l 但 m 不同的类氢函数之间的简并: $3p_1$, $2p_0$ 和 $2p_{-1}$ 函数有相同的能量。(为了方便起见, 我们

8 R. E. Knight and C. W. Scherr; *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 431(1963); 到第 17 级的能量校正见 F. C. Sanders and C. W. Scherr, *Phys. Rev.*, **181**, 84(1969)。

利用了实函数 $2p_{x,y,z}$ ，但也可以从函数 $2p_{l,m,-1}$ 入手。)最后，有差别仅为轨道间两个电子交换的那些函数之间的简并；函数 $\psi_1^{(0)} = 1s(1)2s(2)$ 和 $\psi_2^{(0)} = 1s(2)2s(1)$ 有相同的能量。所述的最后这种简并为交换简并。当电子间排斥 e^2/r_{12} 作为微扰引入时，与量子数 l 相联系着的简并，以及交换简并均被消除。然而与 m 相联系着的简并仍保留下来，每个 $1s2p$ 氦能级是三重简并的。正因为如此，我们同样可用 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道代替实函数轨道建造正确零级波函数。让我们讨论一下 l 简并和交换简并消除的原因。

氦中电子间的排斥作用致使 $2s$ 轨道能低于 $2p$ 轨道。该事实可给予简单的物理解释。图 6.7 和图 6.8 表明一个 $2s$ 电子与一个 $2p$ 电子相比较来说， $2s$ 电子靠近核比起靠近 $1s$ 电子的几率要比较大些。 $2s$ 电子与核的作用不能被 $1s$ 电子很有效地屏蔽，因此能量比 $2p$ 电子低。[根据(6.107)式，核电荷愈大，能量愈低。]数学上的考虑， $1s2s$ 和 $1s2p$ 之间的能量差来自于库仑积分 $J_{1,2s}$ 比 $J_{1,2p}$ 小。这些库仑积分代表着适当的电荷分布之间的静电排斥。当 $2s$ 电子穿透 $1s$ 电子的电荷分布时，受到只是来自于 $1s$ 电荷分布的未穿透部分的排斥(回顾 1.1 节中关于卢瑟福散射的讨论曾提到了这点。)因此， $1s-2s$ 静电排斥小于 $1s-2p$ 排斥， $1s2s$ 能级位于 $1s2p$ 能级之下。多电子原子中电子间的排斥消除 l 简并，同 n 值时轨道能随 l 增加而增加。

现在讨论交换简并的消除。我们开始微扰处理时用的函数(9.139)中，每个电子赋予一个固定的轨道。例如，函数 $\psi_1^{(0)} = 1s(1)2s(2)$ 为电子 1 在 $1s$ 轨道和电子 2 在 $2s$ 轨道；对于 $\psi_2^{(0)}$ 则是反过来的。因为久期行列式为非对角形的，所以初始函数不是正确零级波函数。正确零级波函数不是赋予每个电子一个固定的轨道。所以头两个正确零级函数为

$$\varphi_1^{(0)} = 2^{-1/2} [1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1)] \quad (9.161)$$

$$\varphi_2^{(0)} = 2^{-1/2} [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] \quad (9.162)$$

这样则我们不能说电子 1 在哪一个轨道中, 在 $\varphi_1^{(0)}$ 中或在 $\varphi_2^{(0)}$ 中。含有多于 1 个电子的体系的波函数的这种特点是量子力学里等同粒子不可分辨性的结果, 在下章再作进一步的讨论。(9.161) 和 (9.162) 函数的能量不同, 所以当我们利用正确零级函数时, 交换简并就消除了。注意当两电子在空间同一点时函数 (9.162) 变为零, 因为倘若 $r_1 = r_2$, 则 $1s(r_1)2s(r_2) = 1s(r_2)2s(r_1)$ 。这意味着两个电子靠近一起的几率在 (9.162) 态比 (9.161) 态小。这样, (9.162) 的平均电子间排斥 $\langle e^2/r_{12} \rangle$ 小因而它能量较低。

有时我们说到“交换现象”。如果我们知道在某一瞬间电子 1 在 $1s$ 轨道和电子 2 在 $2s$ 轨道, 那么就可以证明⁹, 在经过时间间隔 $h/4K_{1s2s}$ 之后, 两个电子交换了状态, 所以电子 1 在 $2s$ 轨道上和电子 2 在 $1s$ 轨道上。再经过同样间隔, 电子又返回它们原来的轨道上, 如此往返不已。

不应把交换“现象”想为是真实的物理过程。因为可能知道哪一个电子在某一给定瞬间处于哪一个轨道的假定是违背等同粒子不可分辨性原理的。(把电子在原子轨道之间的交换看成是真实的现象, 这类似于说苯在一部分时间以一种凯库勒(Kekulé)结构存在, 在另一部分时间又以另一种凯库勒结构存在, 这种观点被所有化学家严厉地谴责。)

氢激发态的微扰处理是海森泊于 1926 年提出的, 他的名字是与交换这个题目紧密相连的。其它的氢激发态可按处理 $1s2s$ 和 $1s2p$ 组态的线索用微扰理论处理。

9.8 变分法与微扰法的比较

微扰法适用一个原子或分子的所有态, 而变分法限于基态(这

9 Bethe and Salpeter, p. 132.

是化学上最关心的状态)以及或许可用于头几个激发态。然而通常计算遍及分立态的无穷和与遍及连续谱态的积分是非常困难的,而这又是求算二级和更高级微扰能校正值所必须的。

微扰法计算的能(到 $2k+1$ 级)比计算的波函数(到 k 级)要准确得多。同样的情况在变分法中也存在,这里可用一颇不准确的波函数得到相当好的能量;如果试图计算的性质不是能量而是其它性质,结果一般不象计算能量那样可靠。为了避免这个问题,提出了利用约束变分法¹⁰。在此近似中,尝试函数是约束到要可给出已知的某些性质的实验值,如分子偶极矩。因此约束变分函数能给出比非约束尝试函数更准确的分子性质(除能量外)。

虽然,大多数分子波函数的计算是用变分法做的,但是微扰法用于此类问题已重新受到关注¹¹。

9.9 微扰理论的技巧

本节我们将讨论微扰理论中处理能量的较高级校正所用的某些方法。读者如对微扰理论不是特别有兴趣的话,可略去本节。

作为预备,我们证明以下重要的求和规则:

$$\sum_i \langle R | \hat{A} | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \hat{B} | S \rangle = \langle R | \hat{A} \hat{B} | S \rangle \quad (9.153)$$

在此式中,函数 φ_i 形成一个正交归一的完备集,函数 R 和 S 为任意两个品优函数,算符 \hat{A} 和 \hat{B} 是线性的,求和遍及完备集的所有元。我们开始用表达式(7.66)把一个函数 f 用一个正交归一完备集展开:

$$f = \sum_i \langle \varphi_i | f \rangle \varphi_i$$

10 A. Mukherji and M. J. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **39**, 44 (1963).

11 关于微扰理发展的讨论见 J. O. Hirschfelder, W. Byers Brown, and S. T. Epstein, *Advances in Quantum Chemistry*, Vol. I, p. 255, Academic Press Inc., New York, 1964.

设 $f = \hat{B}S$, 而后以 \hat{A} 作用, 得

$$\hat{A}\hat{B}S = \sum_i \langle \varphi_i | \hat{B}S \rangle \hat{A}\varphi_i$$

现乘以 R^* , 并对整个空间积分, 得到

$$\langle R | \hat{A}\hat{B}S \rangle = \sum_i \langle \varphi_i | \hat{B}S \rangle \langle R | \hat{A}\varphi_i \rangle$$

这就是欲求的结果(9.163)。

再考虑能量的二级校正(9.46)式:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle n | \hat{H}' | k \rangle \langle k | \hat{H}' | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (9.164)$$

如果我们不能明显地求算 $E_n^{(2)}$, 可用下面的步骤估算。用常数 ΔE 代替 $[E_n^{(0)} - E_k^{(0)}]$, 这里 ΔE 为特定问题的某种平均激发能。虽然我们不知道所用的 ΔE 的准确值, 但我们能够从未微扰能级的间隔估算它的大小。可有

$$E_n^{(2)} \approx \frac{1}{\Delta E} \sum_{k \neq n} \langle n | \hat{H}' | k \rangle \langle k | \hat{H}' | n \rangle$$

把求和变到包括所有的态, 得

$$E_n^{(2)} \approx \frac{1}{\Delta E} \left[\sum_k \langle n | \hat{H}' | k \rangle \langle k | \hat{H}' | n \rangle - \langle n | \hat{H}' | n \rangle \langle n | \hat{H}' | n \rangle \right]$$

应用求和规则(9.163), 求得

$$E_n^{(2)} \approx \frac{1}{\Delta E} [\langle n | (\hat{H}')^2 | n \rangle - (\langle n | \hat{H}' | n \rangle)^2]$$

式中 n 代表 $\psi_n^{(0)}$ 。

让我们考虑另一个求 $E_n^{(2)}$ 的途径, 从(9.23)式入手:

$$(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} = (\hat{H}^{(1)} - \hat{H}') \psi_n^{(0)} \quad (9.165)$$

以前我们按照(9.24)用未微扰波函数展开了 $\psi_n^{(1)}$, 这里我们利用一个不同的步骤, 因为 \hat{H}^0 是一个微分算符, 则(9.165)式为一个微分方程, 就可直接试解 $\psi_n^{(1)}$ 。不去处理(9.165)而用定义一个函数 F 把它简化, 按照

$$F \equiv \frac{\psi_n^{(1)}}{\psi_n^{(0)}} \quad (9.166)$$

则(9.165)变为

$$(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) F \psi_n^{(0)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}') \psi_n^{(0)} \quad (9.167)$$

(9.167)的左端等于

$$(\hat{H}^0 F - F \hat{H}^0) \psi_n^{(0)} \quad (9.168)$$

F 函数和 \hat{H}^0 的势能部分是可对易的,所以

$$\hat{H}^0 F - F \hat{H}^0 = \hat{T} F - F \hat{T} \quad (9.169)$$

式中 \hat{T} 是未微扰体系的动能算符。用(9.169)和(3.59),表达式(9.168)变为

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 (F \psi_n^{(0)}) + \frac{\hbar^2}{2} F \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 \psi_n^{(0)} \quad (9.170)$$

利用习题5.7的恒等式,(9.170)可为

$$-\frac{\hbar^2}{2} \psi_n^{(0)} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 F - \hbar^2 \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i F \cdot \nabla_i \psi_n^{(0)} \quad (9.171)$$

且方程(9.167)变为

$$-\frac{\hbar^2}{2} \psi_n^{(0)} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 F - \hbar^2 \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i F \cdot \nabla_i \psi_n^{(0)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}') \psi_n^{(0)} \quad (9.172)$$

对于一粒子一维问题,(9.172)式为

$$\frac{d^2 F}{dx^2} + \frac{2}{\psi_n^{(0)}} \frac{d\psi_n^{(0)}}{dx} \frac{dF}{dx} = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{\psi_n^{(0)}} (\hat{H}' - E_n^{(1)}) \psi_n^{(0)} \quad (9.173)$$

方程(9.172)是个微分方程,从它试解 F 。求得了 F ,利用(9.41)和(9.166)式,写出

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | F \psi_n^{(0)} \rangle - E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | F \psi_n^{(0)} \rangle$$

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' F | \psi_n^{(0)} \rangle - \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \langle \psi_n^{(0)} | F | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (9.174)$$

所以,只要我们能从(9.172)解出 F ,无需做(9.164)中的无限求和,就能精确求算 $E_n^{(2)}$ 。利用 $\psi_n^{(1)}$,也能求算 $E_n^{(2)}$ 。

斯雷特(Slater)和Kirkwood在范德华力的微扰处理中利用了方程(9.172);最近,该方法由于Dalgarno及其同事们¹²的努力得到了广泛的应用。有关比(9.164)更一般的求和的计算,见A. Dalgarno, *Rev. Mod. phys.*, **35**, 522(1963)。

习 题

9.1 证明 $E_n^{(2)}$ 的表达式(9.46)与选择 $\alpha_n=0$ 无关。

9.2 Hylleraas 开始对氢的计算时, 还不知孤立的氢负离子 H^- 是不是一个稳定的客体。用尝试函数(9.77)计算 H^- 预示的基态能。把该结果和氢原子基态能的 -13.60 eV 相比较, 表明这个简单变分函数指出(错误地) H^- 相对于电离为一个氢原子和一个电子来说是不稳定的。(更复杂的变分函数得到基态能为 -14.35 eV 。)

9.3 证明久期方程(9.114)可写为

$$\det[H_{mn} - \delta_{mi}(E_j^{(0)} + E_j^{(1)})] = 0$$

式中 $H_{mi} = \int \psi_m^{(0)*} \hat{H} \psi_i^{(0)} d\tau$ 。

9.4 对于具有哈密顿算符(9.3)的非谐振子, 计算基态和第一激发态的能量一级校正值 $E_0^{(1)}$ 和 $E_1^{(1)}$; \hat{H}^0 用(9.4)式。

9.5 由考察 $m > n$ 情况的(9.108)式, 推导(9.119)式。

9.6 考察 $1s3s$, $1s3p$ 和 $1s3d$ 氢组态的微扰处理。无需建立久期方程, 只简单地与 9.7 节的结果类比, 写出 18 个正确零级波函数。相应于这三个组态的每一个有多少能级? 每个能级的简并度是几? 哪个组态的能级最低? 哪个最高?

9.7 有不只一种方法把哈密顿算符 \hat{H} 分为未微扰项 \hat{H}^0 和微扰项 \hat{H}' 。代替(9.51)和(9.52)的那种分法, 考虑氢原子哈密顿算符用下面的方式分开:

$$\begin{aligned}\hat{H}^0 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \left(Z - \frac{5}{16} \right) \frac{e^2}{r_1} - \left(Z - \frac{5}{16} \right) \frac{e^2}{r_2} \\ \hat{H}' &= -\frac{5}{16} \frac{e^2}{r_1} - \frac{5}{16} \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}\end{aligned}$$

未微扰波函数是什么? 计算基态的 $E^{(0)}$ 和 $E^{(1)}$ 。(见 9.4 节)。

9.8 对于积分 $J_{1,2}$, 验证(9.157)的结果。

9.9 我们已考虑过只有 1 个电子激发的氢组态。由(9.59)式得到 $2s^2$ 组态的能量粗估值。此值和 He^+ 离子的基态能比较, 表明 $2s^2$ 氢组态相对于电离成 He^+ 和一个电子来说是不稳定的。如果由于包括了能量一级校正得到了较准确的 $2s^2$ 估算能, 试问这时 $2s^2$ 的估算能是增加了还是减少了?

12 一些参考文献是: J. C. Slater and J. G. Kirkwood, *Phys. Rev.*, **37**, 682 (1931); A. Dalgarno and J. T. Lewis, *Proc. Roy. Soc.*, **A233**, 70 (1955); A. Dalgarno and A. L. Stewart, *ibid.*, **A238**, 269, 276 (1956); **A240**, 274 (1957); C. Schwartz, *Annals of Physics*, **6**, 156 (1959)。

9.10 氢中核运动的影响大部分(但并非全部)可在能量表达式中由折合质量(6.67)代替电子质量 m 予以校正。氢能量与 m 的几次幂成正比? [见(9.87)式]。用 μ 代替 m , 则对于基于无限核质量计算的能量要乘以什么因子?

9.11 氢原子受 z 轴方向均匀外加电场的微扰时其微扰哈密顿算符为

$$\hat{H}' = e\mathcal{E}z = e\mathcal{E}r\cos\theta$$

式中 \mathcal{E} 是电场强度。考察 \hat{H}' 对 $n=2$ 能级的影响, 这能级是四重简并的。因为 \hat{H}' 和角动量算符 \hat{L}_z 可对易, 由9.0节的概念, 使我们可利用是 \hat{L}_z 的本征函数的氢原子轨道 $2s$, $2p_1$, $2p_0$ 和 $2p_{-1}$ 去建立久期行列式。建立的久期行列式利用了这样的事实, 即具有不同量子数 m 的状态之间的 \hat{H}' 矩阵元为零; 而且利用对称的考虑, 证明某些其它积分为零(见习题7.16d)。求算非零积分, 求出能呈一级校正值及正确零级波函数。

9.12 氢一级微扰能校正是 e^2/r_{12} 对正确未微扰波函数的平均, 证明如果我们利用非正确零级函数 $1s(1)2s(2)$ 或 $1s(2)2s(1)$ 求算 $\langle e^2/r_{12} \rangle$, 在每一情况得到的是 $J_{1,2}$ 。现在证明, 当利用正确函数(9.148)和(9.149)求算 $\langle e^2/r_{12} \rangle$ 时, 得到 $J_{1,2} \pm K_{1,2}$ (如求自久期方程一样)。所以交换积分对能量的贡献是由于同原子中电子不可分辨性所引起的。

9.13 考察一维势能函数

$$V = \infty \quad \text{对于 } x < 0 \text{ 和 } x > a$$

$$V = 0 \quad \text{对于 } 0 \leq x \leq \frac{1}{4}a \text{ 和 } \frac{3}{4}a \leq x \leq a$$

$$V = k \quad \text{对于 } \frac{1}{4}a < x < \frac{3}{4}a$$

式中 k 为常数。按箱中微扰粒子处理此体系, 求出能量的和波函数的一级校正。

9.14 假定质子的电荷是均匀分布于整个的半径为 10^{-13} cm的球容积中, 利用微扰理论去求由于有限的质子大小引起的氢原子基态能的变化。当电子穿透核且与核中心相距 r 时, 电子受到的势能为 $-eq/r$, 式中 q 为在半径 r 的球内的质子电荷量(Halliday and Resnick, pp. 695—697)。积分的求算可由注意 ψ 的指数因子在核内基本上等于1而简化。

刘尚长译

第十章 电子自旋和泡利原理

10.1 电子自旋

所有的化学家都熟知钠原子使火焰成黄色。研究钠的发射光谱,发现最强的黄线(所谓D线)实际上是两条间隔很近的线。钠D线来源于激发的组态 $1s^2 2s^2 2p^6 3p$ 向基态的过渡。Na光谱中的这条线以及其他线的双重性指出预期价电子可用的状态数是双重的。

1925年乌伦贝克(Uhlenbeck)和古兹密特(Goudsmit)提出了原子光谱精细结构的解释,即电子除了绕原子核运动的轨道角动量外还有内在的角动量。如果把电子描绘成一个带电的球,绕着它的一个直径自旋,就可以看出这样一个内在角动量是如何产生的。因此有了自旋角动量的名称,或更简单地说成是自旋,然而,电子“自旋”不是一个经典的效应,一个电子绕其一个轴旋转的图象不应当看成是反映了物理真实性。内在角动量是真实的,但是没有一个是容易想象的模型可以适当地解释它的起源。基于我们在宏观世界的经验中取得的模型,不能希望对微观粒子获得一个适当的理解。除电子外,其他的基本粒子也有“自旋”角动量。

1928年狄拉克创立电子的相对论量子力学,在他的处理中电子自旋是自然出现的。狄拉克的理论也指出了带正电荷的电子即正电子的存在,虽然狄拉克在1928年还没有完全实现之。正电子是在1932年发现的。正电子是电子的反粒子。现今,可能存在由反物质组成的星系的推测是平常的¹。

1 曾有建议说神秘的类星体放出大量的能量是由于物质——反物质的湮灭,见H. Alfvén, "Antimatter and Cosmology," *Scientific American*, April 1967, p. 106。曾提出过球状闪电这个仍然不能解释的现象可能是来自流星的反物质的细小碎片[D. E. T. F. Ashby and C. Whitehead, *Nature*, 230, 180(1971)]。

在我们所限于讨论的非相对论量子力学中，电子自旋必须作为一个附加的假设引入。我们曾学过每个物理量在量子力学中有它对应的厄米算符。对象轨道角动量这样的物理量，我们用适当的算符代替 p_x, p_y, p_z ，就可以从经典表示式来构成量子力学的算符。微观粒子的固有的“自旋”角动量在经典力学中没有类似的量，所以，我们不能用这个方法构成自旋算符。为达到我们的目的，我们将简单地用符号来表示自旋算符，而不给出它们的明确形式。

与轨道角动量算符 $\hat{L}^2, \hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ 类似，我们有自旋角动量算符 $\hat{S}^2, \hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ 。算符 \hat{S}^2 是一个粒子总自旋角动量大小的平方的算符； \hat{S}_z 是粒子自旋角动量的 z 分量的算符。我们有

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \quad (10.1)$$

假定自旋角动量算符遵守与轨道角动量算符一样的对易关系。与 (5.70) 和 (5.72) 式类似，有

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar \hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar \hat{S}_y, \quad (10.2)$$

由 (10.1) 和 (10.2)，依照得到 (5.73) 和 (5.74) 用的相同的算符代数，推出

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_x] = [\hat{S}^2, \hat{S}_y] = [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0 \quad (10.3)$$

因为 (10.1) 和 (10.2) 式是 (5.149) 和 (5.150) 式那样形式的，循着 5.4 节的工作（它仅依赖于对易关系，并不依赖于算符的特殊形式），则 \hat{S}^2 的本征值是 [(5.192) 式]

$$s(s+1)\hbar^2, \quad s=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (10.4)$$

\hat{S}_z 的本征值是 [(5.191) 式]

$$m_s\hbar, \quad m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s \quad (10.5)$$

量子数 s 叫做粒子的自旋。虽然在 5.4 节的工作中并未限制电子只有单一的 s 数值，然而实验证明所有的电子确有单一的 s

数值, 即 $s = \frac{1}{2}$ 。(质子和中子也有自旋 $\frac{1}{2}$; π 介子的 $s=0$)。因此, 一个电子的总内在(自旋)角动量的大小是

$$\left[\frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} \right) \hbar^2 \right]^{1/2} = \frac{1}{2} \sqrt{3} \hbar \quad (10.6)$$

对应 $s = \frac{1}{2}$, 有两个可能的 \hat{S}_z 的本征值: $+\frac{1}{2}\hbar$ 和 $-\frac{1}{2}\hbar$ 。对应这些 \hat{S}_z 的本征值的电子自旋本征函数用 α 和 β 表示:

$$\hat{S}_z \alpha = +\frac{1}{2} \hbar \alpha \quad (10.7)$$

$$\hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta \quad (10.8)$$

由于 \hat{S}_z 与 \hat{S}^2 可对易, 我们也可以把 \hat{S}_z 的本征函数取做 \hat{S}^2 的本征函数:

$$\hat{S}^2 \alpha = \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha, \quad \hat{S}^2 \beta = \frac{3}{4} \hbar^2 \beta \quad (10.9)$$

\hat{S}_z 与 \hat{S}_x 或 \hat{S}_y 不可对易, 所以 α 和 β 不是这些算符的本征函数。

名称“自旋向上”和“自旋向下”分别指的是 $m_s = +\frac{1}{2}$ 和 $m_s = -\frac{1}{2}$ 。见图 10.1。以后我们将证明量子数 m_s 的两种可能性给出碱金属光谱线的双重性。

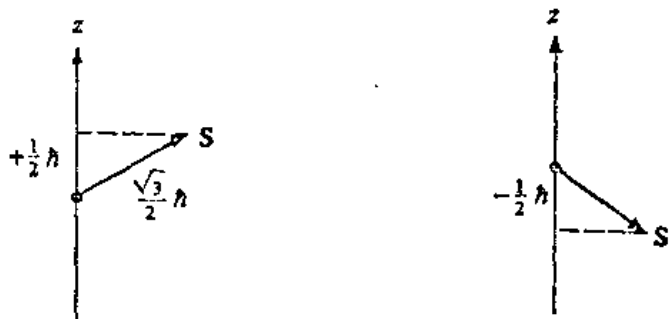


图 10.1 电子自旋向量对 z 轴的两个可能的取向

以前我们处理的波函数是粒子空间坐标的函数： $\psi = \psi(x, y, z)$ 。我们可能问，自旋本征函数 α 和 β 的变量是什么？常常谈到自旋坐标 ω ，并不真正地说明这个坐标是什么。经常取自旋量子数 m_s 作为自旋本征函数所依赖的变量。与空间波函数相比，这个方法太异常了，但因只有两个可能的电子自旋本征函数和本征值，这倒是一个方便的选择。我们有

$$\alpha = \alpha(m_s), \quad \beta = \beta(m_s) \quad (10.10)$$

照例，我们希望本征函数是归一化的。单粒子空间波函数的三个变量连续地从 $-\infty$ 变到 $+\infty$ ，所以归一化意指

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1$$

电子自旋本征函数的变量 m_s 只能取两个分立的数值 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ ，所以单粒子自旋本征函数的归一化意指

$$\sum_{m_s = -1/2}^{1/2} |\alpha(m_s)|^2 = 1, \quad \sum_{m_s = -1/2}^{1/2} |\beta(m_s)|^2 = 1 \quad (10.11)$$

因为本征函数 α 和 β 对应于厄米算符 \hat{S}_z 的不同的本征值，它们是正交的：

$$\sum_{m_s = -1/2}^{1/2} \alpha^*(m_s) \beta(m_s) = 0 \quad (10.12)$$

为满足(10.11)和(10.12)，我们可以取

$$\begin{aligned} \alpha(m_s) &= 1 & \text{对 } m_s &= +\frac{1}{2} \\ \alpha(m_s) &= 0 & \text{对 } m_s &= -\frac{1}{2} \\ \beta\left(+\frac{1}{2}\right) &= 0 & \beta\left(-\frac{1}{2}\right) &= 1 \end{aligned}$$

用克罗内克 δ 可以写得更紧凑些:

$$\alpha(m_s) = \delta_{m_s, 1/2}, \quad \beta(m_s) = \delta_{m_s, -1/2} \quad (10.13)$$

当我们考虑包括空间和自旋两者的一个电子的完全波函数时, 我们按下式来归一化它

$$\sum_{m_s = -1/2}^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, y, z, m_s)|^2 dx dy dz = 1 \quad (10.14)$$

记号为

$$\int |\psi(x, y, z, m_s)|^2 d\tau$$

表示求和遍及自旋变量以及积分遍及空间变量, 如同 (10.14) 那样。符号 $\int dv$ 表示遍及空间变量的积分。

10.2 阶梯算符用于电子自旋

自旋角动量算符遵守 5.4 节一般的角动量对易关系, 而运用自旋角动量阶梯算符常常是有帮助的。

由 (5.152) 和 (5.153), 自旋角动量的递升和递降算符是

$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y \quad (10.15)$$

$$\hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y \quad (10.16)$$

并有 [(5.154) 和 (5.155) 式]

$$\hat{S}_+ \hat{S}_- = \hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 + \hbar \hat{S}_z \quad (10.17)$$

$$\hat{S}_- \hat{S}_+ = \hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 - \hbar \hat{S}_z \quad (10.18)$$

自旋函数 α 和 β 是 \hat{S}_z 的本征函数, 本征值分别为 $+\frac{1}{2}\hbar$ 和 $-\frac{1}{2}\hbar$ 。因为 \hat{S}_+ 是递升算符, 函数 $\hat{S}_+\beta$ 是 \hat{S}_z 的一个本征值为 $+\frac{1}{2}\hbar$ 的本征函数。具此本征值的 \hat{S}_z 的最一般的本征函数是任意常数乘 α 。于是

$$\hat{S}_+\beta = c\alpha \quad (10.19)$$

式中 c 是某一常数。求 c ，用(10.11)式：

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_{m_s} \alpha^*(m_s) \alpha(m_s) = \sum_{m_s} \left(\frac{\hat{S}_-\beta}{c} \right) \left(\frac{\hat{S}_+\beta}{c} \right) \\ |c|^2 &= \sum (\hat{S}_-\beta)^* \hat{S}_+\beta = \sum (\hat{S}_-\beta)^* (\hat{S}_x + i\hat{S}_y)\beta \\ |c|^2 &= \sum (\hat{S}_-\beta)^* \hat{S}_x\beta + i \sum (\hat{S}_-\beta)^* \hat{S}_y\beta \end{aligned} \quad (10.20)$$

现在我们用 \hat{S}_x 和 \hat{S}_y 的厄米性质。一个算符 \hat{A} 作用于一个连续变量如 x 的函数上，则厄米性质是

$$\int f^*(x) \hat{A}g(x) dx = \int g(x) [\hat{A}f(x)]^* dx$$

对象 \hat{S}_x 这样一个算符，它作用于变量 m_s 的函数上， m_s 取分立值，则厄米性质是

$$\sum_{m_s} f^*(m_s) \hat{S}_x g(m_s) = \sum_{m_s} g(m_s) [\hat{S}_x f(m_s)]^* \quad (10.21)$$

取 $f = \hat{S}_+\beta$ 和 $g = \beta$ ，把(10.20)写成

$$c^*c = \sum \beta^* [\hat{S}_x \hat{S}_+\beta]^* + i \sum \beta^* [\hat{S}_y \hat{S}_+\beta]^*$$

取此式的复共轭，有

$$\begin{aligned} cc^* &= \sum \beta^* \hat{S}_x \hat{S}_+\beta - i \sum \beta^* \hat{S}_y \hat{S}_+\beta \\ |c|^2 &= \sum \beta^* (\hat{S}_x - i\hat{S}_y) \hat{S}_+\beta = \sum \beta^* \hat{S}_-\hat{S}_+\beta \\ |c|^2 &= \sum \beta^* (\hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 - \hbar \hat{S}_z) \beta \\ |c|^2 &= \sum \beta^* \left(\frac{3}{4}\hbar^2 - \frac{\hbar^2}{4} + \frac{\hbar^2}{2} \right) \beta = \hbar^2 \sum \beta^* \beta = \hbar^2 \\ |c| &= \hbar \end{aligned}$$

选择 c 的相为零，有 $c = \hbar$ ，以及(10.19)写成

$$\hat{S}_+\beta = \hbar\alpha \quad (10.22)$$

类似的计算给出

$$\hat{S}_-\alpha = \hbar\beta \quad (10.23)$$

因为 α 是 m_s 的最高可能值的本征函数，算符 \hat{S}_+ 作用在 α 上必须

使它消灭[(5.181)式]:

$$\hat{S}_+\alpha=0 \quad (10.24)$$

同样

$$\hat{S}_-\beta=0 \quad (10.25)$$

从最后这四个方程式得到

$$(\hat{S}_++\hat{S}_-)\beta=\hbar\alpha \quad (10.26)$$

$$(\hat{S}_+-\hat{S}_-)\beta=\hbar\alpha \quad (10.27)$$

在(10.26)和(10.27)式中用(10.15)和(10.16)式,得

$$\hat{S}_x\beta=\frac{1}{2}\hbar\alpha, \quad \hat{S}_y\beta=-\frac{1}{2}i\hbar\alpha \quad (10.28)$$

同样得

$$\hat{S}_x\alpha=\frac{1}{2}\hbar\beta, \quad \hat{S}_y\alpha=\frac{1}{2}i\hbar\beta \quad (10.29)$$

10.3 自旋与氢原子

描述一个电子的状态波函数不仅依赖于坐标 x, y 和 z , 也依赖于电子的自旋状态。这对氢原子的波函数和能级有什么影响?

作为一个很好的近似, 电子体系的哈密顿算符不包含自旋变量, 仅是空间坐标以及对空间坐标的导数的函数。其结果我们可以把单电子的波函数分离成空间和自旋部分的乘积:

$$\psi(x, y, z)g(m_s) \quad (10.30)$$

此处 $g(m_s)$ 是 α 和 β 函数中的任一个, 决定于 $m_s = \frac{1}{2}$ 还是 $-\frac{1}{2}$ 。

由于哈密顿算符对自旋函数无作用, 有

$$\begin{aligned} \hat{H}[\psi(x, y, z)g(m_s)] &= g(m_s)\hat{H}\psi(x, y, z) \\ &= E[\psi(x, y, z)g(m_s)] \end{aligned}$$

于是我们得到了如同以前不考虑自旋一样的能量。自旋造成的唯一区别是使可能的态数加倍; 代替状态 $\psi(x, y, z)$, 有两个可能的

状态 $\psi(x, y, z)\alpha$ 和 $\psi(x, y, z)\beta$ 。考虑到自旋, 氢原子能级的简并度是 $2n^2$ 而不是象(6.113)式所给出的 n^2 。

10.4 泡利原理

设我们有一数个等同粒子的体系。在经典力学中, 粒子的等同性不会导致特殊的后果。例如, 考虑有 n 个等同的台球在一个台球桌上滚动。完全可以跟踪任何一个球的运动, 譬如说拍体系的影片。我们可以说一号球沿着一个一定的路径运动, 二号球在另外一个一定的路径上, 等等, 这些路径是决定于牛顿运动定律的。因此, 虽然球是等同的, 但常确定每个球所取的路径, 我们可以把它们分辨出来。球的等同性对它们的运动没有特殊的影响。

在量子力学中, 测不准原理告诉我们不能跟踪一个微观“粒子”所取的准确路径。如果体系中的微观粒子都具有不同的质量或电荷或自旋等等, 我们可以用这些性质之一把这一粒子与另一粒子分辨开来。但是, 如果它们是等同的, 在经典力学中用以分辨它们的一种方法即靠指明它们的路径, 而在量子力学中由于测不准原理就丧失了。所以相互作用的等同粒子体系的波函数必须是粒子之间不可分辨。例如第九章用微扰法处理氢原子的激发态, 我们看到 $1s(1)2s(2)$ 函数说的是电子 1 在 $1s$ 轨道, 电子 2 在 $2s$ 轨道, 这不是正确的零级波函数。相反地, 我们必须用函数(9.161)和(9.162), 这些函数并未指定哪一个电子在哪一个轨道中。(如果等同粒子是彼此完全分离的, 其波函数不重叠, 它们可以被认为是可分辨的。)

现在我们推导在量子力学中由于等同粒子不可分辨性的要求对波函数所加的限制。考虑一 n 个等同的微观粒子体系。波函数依赖于所有粒子的空间和自旋变量。对粒子 1, 这些变量是 x_1, y_1, z_1, m_{s1} 。我们将用符号 q_1 代表所有这四个变量。于是:

$$\psi = \psi(q_1, q_2, \dots, q_n)$$

我们定义置换算符 \hat{P}_{12} 是交换粒子 1 和 2 的所有坐标:

$$\hat{P}_{12}f(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = f(q_2, q_1, q_3, \dots, q_n)$$

作为一例, 一函数是电子 1 在 1s 轨道自旋向上, 电子 2 在 3s 轨道自旋向下, \hat{P}_{12} 对此函数的作用是

$$\hat{P}_{12}[1s(1)\alpha(1)3s(2)\beta(2)] = 1s(2)\alpha(2)3s(1)\beta(1)$$

\hat{P}_{12} 的本征值是什么? 用 \hat{P}_{12} 两次没有净的作用:

$$\begin{aligned}\hat{P}_{12}\hat{P}_{12}f(q_1, q_2, \dots, q_n) &= \hat{P}_{12}f(q_2, q_1, \dots, q_n) \\ &= f(q_1, q_2, \dots, q_n)\end{aligned}$$

所以 $\hat{P}_{12}^2 = \hat{1}$ 。在 7.5 节曾证明过一个算符其平方是单位算符, 则它的本征值是 +1 和 -1。如果 h 是 \hat{P}_{12} 的本征值为 +1 的本征函数, 有

$$\begin{aligned}\hat{P}_{12}h(q_1, q_2, \dots, q_n) &= +1 \cdot h(q_1, q_2, \dots, q_n) \\ h(q_2, q_1, \dots, q_n) &= h(q_1, q_2, \dots, q_n)\end{aligned}\quad (10.31)$$

我们说 h 对交换粒子 1 和 2 是对称的。对本征值 -1, 有

$$h(q_2, q_1, \dots, q_n) = -h(q_1, q_2, \dots, q_n) \quad (10.32)$$

如果 (10.32) 成立, h 对交换粒子 1 和 2 是反对称的。并无必要任意函数 $f(q_1, q_2, \dots, q_n)$ 对交换 1 和 2 不是对称的就是反对称的。然而, 我们可以把任意一个函数写成对 1—2 交换为对称的和反对称的函数之和:

$$\begin{aligned}f(q_1, q_2, \dots, q_n) &= \frac{1}{2}[f(q_1, q_2, \dots, q_n) + f(q_2, q_1, \dots, q_n)] \\ &\quad + \frac{1}{2}[f(q_1, q_2, \dots, q_n) - f(q_2, q_1, \dots, q_n)]\end{aligned}$$

此式说明 \hat{P}_{12} 的本征函数形成一个完备集。

不要把对交换粒子是对称的或反对称的性质与对反演是偶或奇的性质相混淆。函数 $f(x_1 + x_2)$ 对 1—2 交换是对称的, 而它是

x_1 和 x_2 的奇函数。函数 $f(x_1^2 + x_2^2)$ 对交换 $1 \rightarrow 2$ 是对称的, 并也是 x_1 和 x_2 的偶函数。

算符 \hat{P}_{ij} 定义为

$$\hat{P}_{ij}f(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) = f(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n) \quad (10.33)$$

\hat{P}_{ij} 的本征值是 $+1$ 和 -1 , 如 \hat{P}_{12} 那样。

现在讨论等同微观粒子体系的波函数。由于粒子是不可分辨的, 我们标记它们的方法并不影响体系的状态。于是两个波函数

$$\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \text{ 和 } \psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n)$$

必须对应于体系的同一个状态。对应于同一状态的两个波函数至多相差一个相乘的常数。因此

$$\begin{aligned} \psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n) &= c\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \\ \hat{P}_{ij}\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \\ &= c\psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n) \end{aligned} \quad (10.34)$$

(10.34) 式说明 ψ 是 \hat{P}_{ij} 的一个本征函数。但是我们知道 \hat{P}_{ij} 的仅可能的本征值是 $+1$ 和 -1 。我们断定 n 个等同粒子的波函数对交换任意两个等同粒子 i 和 j 必须是对称的或反对称的。因为 n 个粒子都是等同的, 波函数不可能对某些交换是对称的而对另一些交换是反对称的。所以, n 个等同粒子的波函数对每一可能的两粒子交换必须是或者对称的或者反对称的。

我们已证明了等同粒子体系的波函数有两种可能的情况, 对称的和反对称的。实验证据(象以后讨论的元素周期表)指出对电子来说, 只存在反对称的情况。于是我们又增加了一个量子力学公设, 此公设说电子体系的波函数对交换任意两个电子必须是反对称的。这个重要的公设叫做泡利原理或不相容原理。泡利不相容原理最初是由泡利以更局限的形式(在以后讨论)阐明的。

泡利曾证明, 相对论的量子场论指明具有半整数自旋($s=\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$)的粒子要求反对称的波函数, 而整数自旋的粒子($s=0, 1, \dots$)要求对称的波函数。实验证据得出同样的结论。要求反对称波函数的粒子, 如电子, 叫做费米子(依 E. Fermi 命名), 而要求对称波函数的粒子, 如 π 介子, 叫做玻色子(依 S. N. Bose 命名)。

泡利原理对于等同费米子的体系有一个有意义的结论。反对称要求意味着

$$\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = -\psi(q_2, q_1, q_3, \dots, q_n) \quad (10.35)$$

考虑当电子 1 和 2 具有相同的坐标时波函数的数值, 即当

$$x_1 = x_2, \quad y_1 = y_2, \quad z_1 = z_2, \quad m_{s1} = m_{s2}$$

在(10.35)中令 $q_2 = q_1$, 有

$$\psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n) = -\psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n)$$

$$2\psi = 0$$

$$\psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n) = 0 \quad (10.36)$$

因此, 发现两个自旋相同的电子在三维空间的同一点的几率为零。(“自旋相同”意指 m_s 的数值相同。) 因为 ψ 是一个连续函数, 所以(10.36)式意指发现两个自旋相同的电子在空间彼此靠近的几率是非常小的。所以, 泡利反对称原理迫使同自旋电子要彼此分开, 为描述此事, 常常说在这样电子之间有泡利排斥。此“排斥”并不是一种真正的物理力, 而是电子波函数对交换必须是反对称的事实的反映。

10.5 氦原子

现在从电子自旋和泡利原理的观点来讨论氦原子。在 9.3 节

氢原子的微扰处理中,我们发现基态的零级波函数是 $1s(1)1s(2)$ 。考虑了自旋,必须把这个空间函数乘以一个自旋本征函数。所以我们考虑两电子的可能的自旋本征函数。用记号 $\alpha(1)\alpha(2)$ 表示一个状态,其电子1自旋向上,电子2自旋也向上; $\alpha(1)$ 代表 $\alpha(m_{s1})$ 。由于每个电子有两个可能的自旋状态,乍看起来有四个可能的自旋函数:

$$\alpha(1)\alpha(2), \beta(1)\beta(2), \alpha(1)\beta(2), \alpha(2)\beta(1)$$

头两个函数没有错,但第三个和第四个函数违背了等同粒子的不可分辨性原理。例如,第三个函数说电子1自旋向上,电子2自旋向下,这就确分辨了电子1和电子2。更正规地说,如果对这些函数用以置换算符 \hat{P}_{12} ,我们发现头两个函数对交换两个电子是对称的,但第三个和第四个函数既不对称也不反对称,因此是不可采纳的。

现在怎么办?回顾在处理氢激发态时我们遇到基本类似的情况(9.7节),那里我们用函数 $1s(1)2s(2)$ 和 $2s(1)1s(2)$ 开始的。我们发现这两个分辨了电子1和2的函数,它们不是正确的零级函数,而正确的零级函数是:

$$2^{-1/2}[1s(1)2s(2) \pm 2s(1)1s(2)]$$

这个结果颇有力地指出代替 $\alpha(1)\beta(2)$ 和 $\beta(1)\alpha(2)$,我们用自旋函数

$$2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)]$$

这两个函数是 $\alpha(1)\beta(2)$ 和 $\beta(1)\alpha(2)$ 的归一化线性组合,是 \hat{P}_{12} 的本征函数。为说明它们是归一化的,有

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)]^* \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \sum_{m_{s1}} |\alpha(1)|^2 \sum_{m_{s2}} |\beta(2)|^2 + \frac{1}{2} \sum_{m_{s1}} \alpha^*(1) \beta(1) \\
&\quad \sum_{m_{s2}} \beta^*(2) \alpha(2) + \frac{1}{2} \sum_{m_{s1}} \beta^*(1) \alpha(1) \sum_{m_{s2}} \alpha^*(2) \beta(2) + \\
&\quad \frac{1}{2} \sum_{m_{s1}} |\beta(1)|^2 \sum_{m_{s2}} |\alpha(2)|^2 = 1
\end{aligned}$$

式中用了正交归一性关系(10.11)和(10.12)。

所以,四个归一化的两电子自旋本征函数是

$$\text{对称的: } \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & (10.37) \\ \beta(1)\beta(2) & (10.38) \end{cases}$$

$$\begin{cases} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2} & (10.39) \end{cases}$$

$$\text{反对称的: } [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2} \quad (10.40)$$

现在我们把自旋包含在零级基态波函数中。函数 $1s(1)1s(2)$ 对交换是对称的。按泡利原理,包括自旋的完全波函数必须对交换两个电子是反对称的。所以必须用一个反对称的自旋函数乘对称的空间函数 $1s(1)1s(2)$ 。我们仅有一个反对称的两电子自旋函数,所以包括自旋的氢原子基态零级波函数是

$$\psi^{(0)} = 1s(1)1s(2) \cdot 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (10.41)$$

函数 $\psi^{(0)}$ 是 \hat{P}_{12} 的本征值为 -1 的本征函数,如泡利原理所要求的。

作为很好的近似,哈密顿算符不包括自旋项,所以能量不受基态波函数中含有自旋因子的影响。并且,氢原子的基态当考虑自旋时依然是非简并的。由于氢的基态波函数是由对称的空间函数乘以反对称的自旋函数组成,在用(9.91)形式的函数做变分计算时,应当只包括偶数的 j ,这样,因子 $(r_1 - r_2)^j$ 对交换1和2将是对称的。

为进一步说明自旋因子对能量的数值没有影响,假设我们用

下面的一个尝试函数做氦基态的变分计算

$$\varphi = f(r_1, r_2, r_{12}) 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

式中 f 是两电子的对于坐标对称的归一化函数。变分积分是

$$\begin{aligned} \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau &= \sum_{m_1, 1} \sum_{m_2, 2} \iint f^*(r_1, r_2, r_{12}) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \\ &\quad \beta(1)\alpha(2)]^* \\ &\quad \times \hat{H} f(r_1, r_2, r_{12}) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] dv_1 dv_2 \end{aligned}$$

因为 \hat{H} 对自旋函数没有作用, 变分积分成为

$$\iint f^* \hat{H} f dv_1 dv_2 \sum_{m_1, 1} \sum_{m_2, 2} \frac{1}{2} |\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)|^2$$

自旋函数(10.40)是归一化的, 所以变分积分还原到

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau = \iint f^* \hat{H} f dv_1 dv_2$$

这就是我们引入自旋以前用的表示式。

现在考虑氦的激发态。我们已求得最低激发态的零级空间波函数为

$$2^{-1/2} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]$$

由于这个空间函数是反对称的, 必须乘以一个对称的自旋函数。我们可以用那三个对称的两电子自旋函数中的任一个, 所以代替以前求得的非简并的能级, 现在有一个三重简并的能级, 它有三个零级波函数

$$2^{-1/2} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \alpha(1)\alpha(2) \quad (10.42)$$

$$2^{-1/2} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \beta(1)\beta(2) \quad (10.43)$$

$$2^{-1/2} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (10.44)$$

对第二个激发态, 完全波函数的反对称要求使得零级波函数为

$$2^{-1/2}[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)]2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (10.45)$$

同样的考虑适用于 $1s2p$ 状态。

10.6 锂原子

至今我们还未曾看到电子自旋和泡利原理的任何很惊人的结果。在氢和氦原子中，波函数中的自旋因子以及反对称的要求仅只影响能级的简并度，但并不影响(除了以后讨论的很小影响)以前得到的能量。对锂，情况是很不同的。

对锂原子，自然的微扰处理是把电子间的排斥取做微扰放在哈密顿算符中的其余项上。用处理氦的相同步骤，未微扰波函数是三个类氢函数的乘积。对基态我们有零级波函数

$$\psi^{(0)} = 1s(1)1s(2)1s(3) \quad (10.46)$$

以及零级(未微扰的)能量是[(9.59)式]:

$$E^{(0)} = -\left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2}\right)\left(\frac{Z^2 e^2}{2a_0}\right) = -27\left(\frac{e^2}{2a_0}\right)$$

$$E^{(0)} = -27(13.606)\text{eV} = -367.4\text{eV}$$

能量的一级校正由 (9.30) 给出。微扰由电子间相互排斥构成，于是

$$\begin{aligned} E^{(1)} = & \int |1s(1)|^2 |1s(2)|^2 |1s(3)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\mathbf{v} \\ & + \int |1s(1)|^2 |1s(2)|^2 |1s(3)|^2 \frac{e^2}{r_{23}} d\mathbf{v} \\ & + \int |1s(1)|^2 |1s(2)|^2 |1s(3)|^2 \frac{e^2}{r_{13}} d\mathbf{v} \end{aligned}$$

在这些定积分中标记哑积分变量的方法并不影响它们的数值。如果交换第二个积分中变量上的 1 和 3 标记，它就变成了第一个积分。所以这两个积分是相等的。交换第三个积分中 2 和 3 标记，

证明它也等于第一个积分。于是

$$E^{(1)} = 3 \left[\int \int |1s(1)|^2 |1s(2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 \right] \int |1s(3)|^2 dv_3$$

对电子 3 的积分给出 1 (归一化)。对电子 1 和 2 的积分在微扰法处理氢时已求出, 于是有 [(9.63) 和 (9.67) 式]:

$$E^{(1)} = 3 \left(\frac{5Z}{4} \right) \left(\frac{e^2}{2a_0} \right) = 153.1 \text{ eV}$$

$$E^{(0)} + E^{(1)} = -214.3 \text{ eV}$$

因为我们可用零级微扰波函数作为尝试变分函数(回顾在 9.4 节开始的讨论), 按变分原理, $E^{(0)} + E^{(1)}$ 的值必须等于或大于真实基态的能量。锂的基态能量的实验值是把三个电离能加起来得到的, 它给出²

$$-(5.39 + 75.64 + 122.45) \text{ eV} = -203.5 \text{ eV}$$

这样 $E^{(0)} + E^{(1)}$ 就小于真实基态能量, 这是违反变分原理的。而且 Li 基态想象的组态 $(1s)^3$ 与实际低的第一电离能数值以及所有的化学事实完全不符。如果我们照这样继续下去, 则原子序数为 Z 的元素之基态组态将是 $(1s)^Z$ 。我们就得不到熟知的元素周期性。

当然, 我们的错误是没有考虑自旋和泡利原理。假设的零级波函数 $1s(1)1s(2)1s(3)$ 对交换任何两电子是对称的。如果要满足泡利原理必须对此对称的空间函数乘以反对称的自旋函数。对三电子组成完全对称的自旋函数是容易的, 如 $\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$ 。然而, 尽管可以试之, 但组成一个对三电子是完全反对称的自旋函数是不可能的。

让我们考虑对三电子如何能系统地组成一个反对称的函数。用 f , g 和 h 代表电子坐标的三个函数, 没有指定我们考虑的是空

2 C. E. Moore, "Ionization Potentials and Ionization Limits," publication NSRDS-NBS 34 of the National Bureau of Standards (1970).

间坐标或自旋坐标或二者。用下面的函数开始

$$f(1)g(2)h(3) \quad (10.47)$$

这肯定不是反对称的。我们要求的反对称函数必须被每一个置换算符 \hat{P}_{12} , \hat{P}_{13} 和 \hat{P}_{23} 转变成它的负的。依次对 $f(1)g(2)h(3)$ 应用每个算符, 得到函数

$$f(2)g(1)h(3) \quad (10.48)$$

$$f(3)g(2)h(1) \quad (10.49)$$

$$f(1)g(3)h(2) \quad (10.50)$$

我们可能企图把反对称的函数组成为(10.47)—(10.50)四个函数的线性组合, 但这不能成功; 应用 \hat{P}_{12} 于(10.49)和(10.50)给出

$$f(3)g(1)h(2) \quad (10.51)$$

$$f(2)g(3)h(1) \quad (10.52)$$

它们并不包括在(10.47)—(10.50)中, 因此在我们要求的反对称的线性组合中必须包含所有这六个函数(10.47)—(10.52)。这六个函数是三个电子在三个函数 f , g 和 h 中的六个(3·2·1)可能的置换。如果 $f(1)g(2)h(3)$ 是薛定谔方程的本征值为 E 的解, 则由于粒子的等同性, (10.48)—(10.52)中每个函数也是同一本征值的解(交换简并), 并且这些函数的任何线性组合也是本征值 E 的本征函数。

反对称的线性组合将有以下形式

$$\begin{aligned} c_1 f(1)g(2)h(3) + c_2 f(2)g(1)h(3) + c_3 f(3)g(2)h(1) \\ + c_4 f(1)g(3)h(2) + c_5 f(3)g(1)h(2) \\ + c_6 f(2)g(3)h(1) \end{aligned} \quad (10.53)$$

因为 $f(2)g(1)h(3) = \hat{P}_{12} f(1)g(2)h(3)$, 为使(10.53)是 \hat{P}_{12} 的本征值为 -1 的一个本征函数, 必须有

$$c_2 = -c_1$$

同理 $f(3)g(2)h(1) = \hat{P}_{13} f(1)g(2)h(3)$ 以及 $f(1)g(3)h(2) = \hat{P}_{23}$

$f(1)g(2)h(3)$, 所以 $c_3 = -c_1$ 以及 $c_4 = -c_1$ 。因为 $f(3)g(1)h(2) = \hat{P}_{12}f(3)g(2)h(1)$, 必须有 $c_5 = -c_2 = c_1$ 。同样求得 $c_6 = c_1$ 。于是得到线性组合

$$c_1[f(1)g(2)h(3) - f(2)g(1)h(3) - f(3)g(2)h(1) - f(1)g(3)h(2) + f(3)g(1)h(2) + f(2)g(3)h(1)] \quad (10.54)$$

很容易验证它对 1—2, 1—3, 2—3 交换是反对称的³。

假定 f, g 和 h 是正交归一化的, 并选择 c_1 使 (10.54) 是归一化的。(10.54) 用其复共轭相乘, 得到许多项, 但由于假定了正交性, 所有包含 (10.54) 中的两个不同项乘积的积分都是零。例如

$$\begin{aligned} & \int [f(1)g(2)h(3)]^* f(2)g(1)h(3) d\tau \\ &= \int f^*(1)g(1) d\tau_1 \int g^*(2)f(2) d\tau_2 \int h^*(3)h(3) d\tau_3 = 0 \cdot 0 \cdot 1 = 0 \end{aligned}$$

包含 (10.54) 中的一项与其复共轭乘积的积分等于 1, 因为 f, g 和 h 是归一化的。所以

$$1 = \int |(10.54)|^2 d\tau = |c_1|^2 (1+1+1+1+1+1)$$

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

我们可以用 (10.54) 那样的式子来计算, 但是如果把它看成只简单地是如下的三阶行列式

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} f(1) & g(1) & h(1) \\ f(2) & g(2) & h(2) \\ f(3) & g(3) & h(3) \end{vmatrix} \quad (10.55)$$

的展开式 [(8.42) 式], 则其性质很容易地确定。(对熟悉习题 8.8 的读者, 这是不足为奇的。) 很容易看出反对称性质对 (10.55) 是成立的, 因为交换两个电子等于交换行列式的两行, 这将行列式乘

³ (10.54) 中所有的符号取正, 得到一完全对称的函数。

了-1。

我们曾说过不可能组成三电子的反对称自旋函数。现在用(10.55)证明这个说法。函数 f , g 和 h 每个或是 α 或是 β 。可取 $f=\alpha, g=\beta, h=\alpha$, 所以(10.55)成为

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \alpha(1) & \beta(1) & \alpha(1) \\ \alpha(2) & \beta(2) & \alpha(2) \\ \alpha(3) & \beta(3) & \alpha(3) \end{vmatrix} \quad (10.56)$$

虽然(10.56)是反对称的,但必须弃去,因为它等于零。行列式的第一列和第三列是相同的,这样(8.3节)行列式等于零。不论怎样选择 f, g 和 h , 行列式至少有两列相等, 所以我们不能组成一个非零的反对称的三电子自旋函数。

现在用(10.55)对锂组成零级基态波函数, 包括空间和自旋两种变量。函数 f, g 和 h 现在包括空间和自旋变量。我们选择

$$f(1)=1s(1)\alpha(1) \quad (10.57)$$

我们称象(10.57)的函数为自旋-轨道。一个自旋-轨道是一个单电子空间轨道和一个单电子自旋函数的乘积。如果取 $g(1)=1s(1)\alpha(1)$, 这使(10.55)的第一和第二列相等, 于是波函数为零。这是泡利不相容原理的原始形式的一种特殊情况: 没有两个电子能够占据同一个自旋-轨道。另一种说法是一个原子中没有两个电子能够是所有的量子数相同。泡利原理的这些说法是更为普遍的反对称要求的结果, 是不甚令人满意的, 因为它们是基于近似的(零级)波函数说的。再选取

$$g(1)=1s(1)\beta(1)$$

这将两个自旋相反的电子放进 $1s$ 轨道。对自旋-轨道 h , 我们不能用 $1s(1)\alpha(1)$ 或 $1s(1)\beta(1)$, 因为这些选择使行列式为零。取 $h(1)=2s(1)\alpha(1)$, 它给出了常见的 Li 基态的组态 $1s^2 2s$, 于是零级波函数

$$\psi^{(0)} = \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \quad (10.58)$$

特别注意(10.58)不是空间和自旋部分的简单乘积(如对II和He所找到的),而是一些项的线性组合,其中每一项是空间和自旋部分的乘积。

我们同样可取 $h(1)=2s(1)\beta(1)$, 所以锂的基态象氢一样是双重简并的,对应于 $2s$ 电子两个可能的自旋取向。可以用通常的轨道图形表示之

$$\begin{array}{cc} 1s & 2s \\ \uparrow\downarrow & \uparrow \end{array} \quad \text{和} \quad \begin{array}{cc} 1s & 2s \\ \uparrow\downarrow & \downarrow \end{array}$$

每个空间轨道如 $1s$ 或 $2p_0$ 可以容纳两个自旋相反的电子。一个自旋-轨道如 $2s\alpha$ 能容纳一个电子。

虽然 $1s^2 2p$ 组态与 $1s^2 2s$ 组态将有相同的未微扰能量 $E^{(0)}$, 当把电子排斥考虑进去计算 $E^{(1)}$ 和更高级校正时,将发现 $1s^2 2s$ 组态的能量较低,理由与氢相同。

我们以讨论关于泡利不相容原理原始形式的某些论点来结束此节,此原始形式重述如下:在一个等同的费米子体系中,没有两个粒子能占据同一个状态。如果我们有 n 个相互作用着的粒子的体系(例如,一个原子),那么对整个体系有唯一的波函数(包含 $4n$ 个变量)。因为粒子间的相互作用,波函数不能写成单个粒子波函数的乘积;所以严格地讲,我们不能说单个粒子的状态,只能说整个体系的状态。然而,如果粒子间的相互作用不太大,作为初级近似可以忽略之而把体系的零级波函数写成是个别粒子波函数的乘积。此零级波函数中,没有两个费米子能够有相同的波函数(状态)。

由于玻色子要求波函数对交换是对称的,在一给定的状态中,

玻色子的数目没有限制。

10.7 斯雷特行列式

斯雷特在 1929 年指出(10.58)形式的行列式满足多电子原子的反对称要求。象(10.58)那样的行列式叫做斯雷特行列式。斯雷特行列式的每一列中所有的元素含有同样的自旋-轨道,而在同一行中所有的元素都含同一个电子。因为交换行和列不改变行列式的数值,我们可以把斯雷特行列式写成另一种等价的形式。为一致起见,我们将总是把斯雷特行列式写成(10.58)那样的形式。

考虑怎样把以前已求得的氦的零级波函数写成斯雷特行列式。对基态组态 $(1s)^2$, 有自旋-轨道 $1s\alpha$ 和 $1s\beta$, 它们给出斯雷特行列式

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = 1s(1)1s(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (10.59)$$

这与(10.41)一致。对应于激发的组态 $1s2s$, 可能的自旋-轨道有 $1s\alpha, 1s\beta, 2s\alpha, 2s\beta$, 它们给出了四个斯雷特行列式

$$\begin{aligned} D_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\ D_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ D_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\ D_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

与(10.42)——(10.45)对比,说明 $1s2s$ 零级波函数与这四个斯雷特

行列式的关系如下:

$$2^{-1/2}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]\alpha(1)\alpha(2) = D_1 \quad (10.60)$$

$$2^{-1/2}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]\beta(1)\beta(2) = D_4 \quad (10.61)$$

$$2^{-1/2}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] = 2^{-1/2}(D_2 + D_3) \quad (10.62)$$

$$2^{-1/2}[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)]2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = 2^{-1/2}(D_2 - D_3) \quad (10.63)$$

(为得到这样一个零级波函数,它是自旋和轨道角动量算符的本征函数,我们常常取一个组态的斯雷特行列式的线性组合;见第十一章。)

其次考虑斯雷特行列式用的一些记法。代替写自旋函数 α 和 β ,常在空间函数上加一横以表示自旋是 β ,而空间函数上不加横的意味着自旋因子是 α 。因此记法(10.58)写作

$$\psi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1) & \overline{1s}(1) & 2s(1) \\ 1s(2) & \overline{1s}(2) & 2s(2) \\ 1s(3) & \overline{1s}(3) & 2s(3) \end{vmatrix} \quad (10.64)$$

给出电子占有的自旋-轨道,可以很容易地组成斯雷特行列式。写出整个的行列式是多余的。代之,常用简单指定自旋-轨道的缩写记法。因此,记法(10.64)写作

$$\psi^{(0)} = |1s\overline{1s}2s| \quad (10.65)$$

式中的垂线表示组成行列式并乘以 $\frac{1}{\sqrt{6}}$ 。

我们曾证明因子 $\frac{1}{\sqrt{6}}$ 使得由正交归一函数组成的三阶斯雷特行列式归一化。 n 阶行列式的展开式有 $n!$ 项(习题 8.10)。对正交归一自旋-轨道的 n 阶斯雷特行列式,运用三阶情况的相同理由,证明归一化常数是 $1/\sqrt{n!}$ 。我们总是在定义 n 阶斯雷特行列

式中包括因子 $1/\sqrt{n!}$ 。

10.8 锂基态的微扰处理

让我们进行锂原子基态的微扰处理。

取

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_3^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{Ze^2}{r_3} \quad (10.66)$$

$$\hat{H}' = \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{23}} + \frac{e^2}{r_{13}} \quad (10.67)$$

在 10.6 节中我们已求出满足泡利原理的基态组态必须是 $1s^22s$ ；正确的零级波函数是 (10.58)：

$$\begin{aligned} \psi^{(0)} = 6^{-1/2} [& 1s(1)1s(2)2s(3)\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - 1s(1)2s(2)1s(3)\alpha(1) \\ & \alpha(2)\beta(3) - 1s(1)1s(2)2s(3)\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) + 1s(1)2s(2)1s(3) \\ & \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) + 2s(1)1s(2)1s(3)\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - 2s(1)1s(2) \\ & 1s(3)\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)] \end{aligned} \quad (10.68)$$

$E^{(0)}$ 是什么？(10.68) 中每项包含着两个 $1s$ 类氢函数和一个 $2s$ 类氢函数的乘积，并乘以一个自旋因子。 \hat{H}^0 是三个类氢的哈密顿算符之和，每个电子一个，不包括自旋。 $\psi^{(0)}$ 是一些项的线性组合，其中每一项都是 \hat{H}^0 的本征值为 $E_{1s}^{(0)} + E_{1s}^{(0)} + E_{2s}^{(0)}$ (这些是类氢的能量) 的本征函数；于是 $\psi^{(0)}$ 是 \hat{H}^0 的本征值为 $E_{1s}^{(0)} + E_{1s}^{(0)} + E_{2s}^{(0)}$ 的本征函数。所以 [(6.107) 式]

$$\begin{aligned} E^{(0)} &= -\left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2}\right) \left(\frac{Z^2 e^2}{2a_0}\right) = -\frac{81}{4} (13.606 \text{ eV}) \\ &= -275.5 \text{ eV} \end{aligned} \quad (10.69)$$

求 $E^{(1)}$ ，必须计算 (9.30) 积分。首先把 $\psi^{(0)}$ 中具有相同自旋因子的项集中起来：

$$\begin{aligned} \psi^{(0)} &= 6^{-1/2} [1s(1)2s(2)1s(3) - 1s(1)1s(2)2s(3)]\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) \\ &+ 6^{-1/2} [1s(1)1s(2)2s(3) - 2s(1)1s(2)1s(3)]\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) \\ &+ 6^{-1/2} [2s(1)1s(2)1s(3) - 1s(1)2s(2)1s(3)]\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) \end{aligned} \quad (10.70)$$

$$\begin{aligned} \psi^{(0)} &= a\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) + b\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + c\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) \\ &= A + B + C \end{aligned} \quad (10.71)$$

式中乘自旋函数 $\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)$ 的空间函数叫做 a , $A = a\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)$, b , c , B 和 C 的定义与上相似。我们有

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \int |\psi^{(0)}|^2 H' d\tau \\ E^{(1)} &= \int |A|^2 H' d\tau + \int |B|^2 H' d\tau + \int |C|^2 H' d\tau + \int A^* B H' d\tau \\ &\quad + \int B^* C H' d\tau + \int A^* C H' d\tau + \int A B^* H' d\tau \\ &\quad + \int B C^* H' d\tau + \int A C^* H' d\tau \end{aligned} \quad (10.72)$$

因为 A , B 和 C 中的不同自旋函数的正交性, 所以(10.72)中后面六个积分为零。例如, $\int A^* B H' d\tau$ 包括了对自旋的求和, 如下

$$\begin{aligned} &\sum_{m_{s1}} \sum_{m_{s2}} \sum_{m_{s3}} [\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)]^* [\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)] \\ &= \sum_{m_{s1}} \beta^*(1)\alpha(1) \sum_{m_{s2}} \alpha^*(2)\beta(2) \sum_{m_{s3}} \alpha^*(3)\alpha(3) = 0 \cdot 0 \cdot 1 = 0 \end{aligned}$$

因为自旋函数是归一化的, (10.72)前面三个积分中对自旋的求和等于1。所以

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \iiint a^2 H' dv_1 dv_2 dv_3 + \iiint b^2 H' dv_1 dv_2 dv_3 \\ &\quad + \iiint c^2 H' dv_1 dv_2 dv_3 \end{aligned} \quad (10.73)$$

式中不再包括自旋。重新标记积分变量, 可以证明(10.73)中的三个积分是彼此相等的。用 $1s$ 和 $2s$ 轨道的正交归一性, 以及重新标记积分变量, 可以证明(习题 10.12)

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= 2 \iiint 1s^2(1)2s^2(2) \frac{e^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 + \iiint 1s^2(1)1s^2(2) \frac{e^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 \\ &\quad - \iiint 1s(1)2s(2)1s(2)2s(1) \frac{e^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (10.74)$$

这些积分是库仑积分和交换积分:

$$E^{(1)} = 2J_{1s2s} + J_{1s1s} - K_{1s2s} \quad (10.75)$$

我们有[(9.63), (9.67)和(9.157)式]:

$$J_{1s1s} = \frac{5}{8} \frac{Ze^2}{a_0}, \quad J_{1s2s} = \frac{17}{81} \frac{Ze^2}{a_0}, \quad K_{1s2s} = \frac{16}{729} \frac{Ze^2}{a_0} \quad (10.76)$$

$$E^{(1)} = \frac{5965}{972} \left(\frac{e^2}{2a_0} \right) = 33.5 \text{ eV} \quad (10.77)$$

与钾的真实基态能量 -203.5 电子伏相比, 经过一级校正后的能量是 -192.0 电子伏。为改进这个结果, 必须计算波函数和能量的更高级校正。这就要把除 $1s^2 2s$ 以外的有关组态的斯雷特行列式的贡献混入波函数中(组态相互作用)。

10.9 锂基态的变分处理

零级微扰波函数(10.58)对锂的 $1s$ 和 $2s$ 轨道都用了全部的核电荷 ($Z=3$)。我们预料 $2s$ 电子与核的作用被两个 $1s$ 电子部分地屏蔽, 它受到的有效核电荷就大大地小于 3。甚至两个 $1s$ 电子也彼此相互屏蔽(回顾对氢基态的处理)。这个理由使人想起在(10.58)中引入两个变分参数 ξ_1 和 ξ_2 。

代替表 6.2 中用 $Z=3$ 的 $1s$ 函数, 取

$$f \equiv \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\xi_1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\xi_1 r/a_0} \quad (10.78)$$

式中 ξ_1 是一个变分参数, 表示 $1s$ 电子的有效核电荷。代替表 6.2 中 $Z=3$ 的 $2s$ 函数, 用

$$g = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{\xi_2}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{\xi_2 r}{a_0} \right) e^{-\xi_2 r/2a_0} \quad (10.79)$$

于是尝试变分函数是

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} f(1)\alpha(1) & f(1)\beta(1) & g(1)\alpha(1) \\ f(2)\alpha(2) & f(2)\beta(2) & g(2)\alpha(2) \\ f(3)\alpha(3) & f(3)\beta(3) & g(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \quad (10.80)$$

注意对 $1s$ 和 $2s$ 轨道用不同的电荷 ξ_1 和 ξ_2 破坏了它们的正交性, 所以(10.80)不是归一化的。变分参数的最佳值由令

$$\frac{\partial W}{\partial \xi_1} = 0, \quad \frac{\partial W}{\partial \xi_2} = 0$$

得到, 式中变分积分 W 由(8.13)式的左端给出。结果是

$$\xi_1 = 2.686, \quad \xi_2 = 1.776 \quad (10.81)$$

4 E. B. Wilson, Jr., *J. Chem. Phys.*, 1, 211(1933)。

$$W = -7.502 \left(\frac{e^2}{a} \right) = -201.2 \text{ eV}$$

这个结果与上节用简单的微扰理论得到的结果 -192.0 电子伏相比较, 是很大地接近了真实值 -203.5 电子伏。 ζ_2 的值表示了 $2s$ 电子受 $1s$ 电子相当大但不完全的屏蔽。

除了(10.78)和(10.79)外, 我们可以试以其他形式的轨道以改进尝试函数。然而不管我们试以什么样的轨道函数, 如果我们限于(10.80)形式的尝试函数, 就永远不会达到真实的基态能量。要致到这一点, 我们必须或者是把 r_{12} , r_{23} 和 r_{13} 引入尝试函数中, 或者用对应于各种组态的几个斯雷特行列式的线性组合(组态相互作用)。

10.10 自旋磁矩

回顾一个电子的轨道角动量 L 有一个与之相联系的磁矩 $-(e/2mc)L$ [(6.152)式]。假设也存在一个与电子的自旋角动量 S 相联系的自旋磁矩 μ_s 是自然的。可以猜想 μ_s 是 $-e/2mc$ 乘 S 。然而, 自旋是一个相对论的现象, 不能预期 μ_s 与 S 的关系恰如 μ_L 与 L 的关系一样。事实上狄拉克对电子的相对论的处理给出的结果是

$$\mu_s = -g_e \frac{e}{2mc} S = -\frac{e}{mc} S \quad (10.82)$$

狄拉克发现电子的 g 因子等于 2。一个电子自旋磁矩的大小是

$$|\mu_s| = g_e \frac{e}{2mc} |S| = \sqrt{3} \frac{e\hbar}{2mc} \quad (10.83)$$

继狄拉克处理后的理论和实验工作⁵曾证明 g_e 比 2 稍大

$$g_e = 2 \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} + \dots \right) = 2.0023$$

式中的精细结构常数 α 定义为

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{\hbar c} \quad (10.84)$$

5 评论见 P. Kusch, *Physics Today*, Feb. 1966, p. 23.

常数 α 是三个基本常数 e , h 和 c 的无量纲的组合, 有很大的理论意义。1969 年, 数学家 Wyler 对这个争论给出相对论的量子理论论证

$$\frac{1}{\alpha} \frac{(2)^{19/4} 3^{-7/4} 5^{1/4} \pi^{11/4}}{1} = 137.03608$$

这个结果与实验值 137.03604 ± 0.00011 惊人地一致。Wyler 也建议质子与电子的质量比等于 $6\pi^5 = 1836.118$, 只是相当好地与实验符合。如此的数字学 (numerology) 的真实性还是一个公开的问题。(见 *Physics Today*, Aug. 1971, p. 17 和 Nov. 1971, p. 9.)

铁的铁磁性是由于电子的磁偶矩所造成的。

习 题

10.1 假若电子自旋为零, 锂的基态和第一激发态的零级波函数(忽略电子间的排斥)是什么?

10.2 (a) 证明 \hat{P}_{12} 与锂原子的哈密顿算符可对易。(b) 证明 \hat{P}_{12} 与 \hat{P}_{23} 不可对易。

10.3 反对称算符 \hat{A} 定义为这样的算符, 它使 n 个单电子函数的乘积反对称化并乘以 $(n!)^{-1/2}$ 。对 $n=2$, 有

$$\hat{A}f(1)g(2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} f(1) & g(1) \\ f(2) & g(2) \end{vmatrix}$$

(a) 对 $n=2$, 用 \hat{P}_{12} 来表出 \hat{A} 。(b) 对 $n=3$, 用 \hat{P}_{12} , \hat{P}_{13} 和 \hat{P}_{23} 来表出 \hat{A} 。

10.4 恒正的行列式(permanent)定义为与行列式有同样的展开, 只是所有的项都给以正号。于是二阶恒正的行列式是

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad + bc$$

你能想出恒正的行列式在量子力学中的一种用处吗?

10.5 证明 \hat{P}_{12} 是厄米的。

10.6 如早我们不正确地用了非对称函数 $1s(1)1s(2)2s(3)$ 作为 Li 的零级波函数, 计算出的 $E^{(1)}$ 将是什么?

10.7 验证自旋函数(10.13)满足(10.11)和(10.12)式。

10.8 计算一个具有自旋函数 α 的电子其自旋矢量 \mathbf{S} 与 z 轴的夹角。

10.9 下面哪些函数是(a)完全对称的? (b)完全反对称的?

(1) $f(1)g(2)\alpha(1)\alpha(2)$

(2) $f(1)f(2)[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]$

(3) $f(1)f(2)f(3)\beta(1)\beta(2)\beta(3)$

(4) $[f(1)g(2)-g(1)f(2)][\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]$

(5) $r_{12}^2 e^{-a(r_1+r_2)}$

(6) $e^{-a(r_1-r_2)}$

10.10 验证(10.23)和(10.29)式。

10.11 (a)如果测量一个电子的自旋分量 S_x ,可能得到什么数值? (b) α 和 β 函数形成一个完备集,所以任何单电子自旋函数可以写成它们的线性组合。用(10.28)–(10.29)式组成 \hat{S}_x 的两个归一化的本征值为 $+\frac{1}{2}\hbar$ 和 $-\frac{1}{2}\hbar$ 的本征函数。(c)假设测量一个电子的 S_x 给出 $+\frac{1}{2}\hbar$,如果随后进行 S_z 的测量,给出每一个可能结果的几率^{*}。(d)与(b)相同,用 \hat{S}_y 代替 \hat{S}_x 。

10.12 由(10.73)式推导(10.74)。

10.13 令 Y_{jm} 是一般角动量算符(5.4节) \hat{M}^2 和 \hat{M}_z 的归一化的本征函数:

$$\hat{M}^2 Y_{jm} = j(j+1)\hbar^2 Y_{jm}, \quad \hat{M}_z Y_{jm} = m\hbar Y_{jm}$$

由5.4节, \hat{M}_+ 作用于 Y_{jm} 的结果是使 \hat{M}_z 的本征值增加 \hbar :

$$\hat{M}_+ Y_{jm} = A Y_{j, m+1}$$

式中 A 是一个常数。(a)*用导出(10.22)和(10.23)式的同样步骤,证明

6 在史登-盖拉赫(Stern-Gerlach)实验中,一束粒子通过一不均匀的磁场,它分裂成几束,每束粒子在磁场方向有不同的磁矩分量。例如,一束基态的钠原子对应于两种可能的价电子自旋取向而分裂成两束。习题10.11c相当于建立一个史登-盖拉赫装置,场在 z 方向,然后让从这个装置出来的 $+\frac{1}{2}\hbar$ 的一束进入场在 x 方向的史登-盖拉赫装置。

* 译者注:原书此处应写“(a)”。

$$\hat{M}_+ Y_{j,m} = [j(j+1) - m(m+1)]^{1/2} \hbar Y_{j,m+1} \quad (10.85)$$

$$\hat{M}_- Y_{j,m} = [j(j+1) - m(m-1)]^{1/2} \hbar Y_{j,m-1} \quad (10.86)$$

(b) 证明 (10.85) 和 (10.86) 与 (10.22) 和 (10.23) 是一致的。(c) 在 $\mathbf{M}=\mathbf{L}$ 时, 函数 $Y_{j,m}$ 是球谐函数 $Y_l^m(\theta, \varphi)$ 。对 $l=2, m=-1$, 直接验证 (10.85)。[事实上, 为了与 (10.85) 和 (10.86) 式的相选择一致, 我们必须对球谐函数的定义 (5.146) 加上因子 $(-i)^{m+|m|}$; 这样对奇正值的 m 引进一个负号。]

10.14 一个 μ 介子与电子有相同的电荷和自旋, 但有一较重的质量。具有两个电子和一个 μ 介子的锂原子基态组态将是怎样的?

10.15 证明 α 和 β 每个都是 \hat{S}_z^2 的本征函数 (但不是 \hat{S}_z 的)。

余敏曾译

第十一章 多电子原子

11.1 哈特利-福克自洽场法

氢的确切波函数是已知的。对氢和氦，很准确的波函数是用在变分函数中包含着电子之间距离来计算的。对更高原子序数的原子，得到一个好的波函数的最佳方法是首先用哈特利-福克(Hartree-Fock)步骤计算近似的波函数，而本节将概述哈特利-福克步骤。哈特利-福克法是在多电子体系中利用原子和分子轨道的基础。

首先写出原子的哈密顿算符。假定原子核是无限重的点，对 n 电子原子，有¹

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (11.1)$$

(11.1)中第一个求和包含了 n 个电子的动能算符；第二个求和是电子与电荷为 Z (对中性原子 $Z=n$) 的核的吸引势能；最后一个求和是电子间排斥的势能——限制 $j>i$ 以避免相同的电子间排斥计算两次，以及避免象 e^2/r_{ii} 项。因为有电子间排斥项 $\frac{e^2}{r_{ij}}$ ，原子的薛定谔方程是不能分离的。回顾氢的微扰处理(9.3)节，我们可以忽略它们的排斥而得到一个零级波函数。于是薛定谔方程分离成 n 个单电子类氢的方程式。零级波函数就是 n 个类氢(单电子)轨道的乘积：

1 这个哈密顿算符不是完全的，它忽略了自旋-轨道以及其他作用，这些项通常是很小的，将在本章后一部分讨论它们。

$$\psi^{(0)} = f_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) f_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \cdots f_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (11.2)$$

这里类氢轨道是

$$f = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (11.3)$$

对原子的基态, 按泡利不相容原理, 每个最低轨道中填充两个自旋相反的电子, 这样产生了基态组态。虽然近似的波函数(11.2)是定性地有用, 然而它严重地缺少定量的准确性。举个例说, 所有的轨道用完全的核电荷 Z 。回顾对氢和锂的变分处理, 我们知道对不同的轨道, 考虑到电子的屏蔽, 用不同的有效原子序数能得到一个较好的近似。有效原子序数的应用给出相当大的改进, 但离一个准确的波函数仍相差很远。下一步是用象(11.2)一样形式的变分函数, 但不限于用类氢或任何其他特别形式的轨道。于是我们取

$$\varphi = g_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) g_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \cdots g_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (11.4)$$

我们试图决定 g_1, g_2, \cdots, g_n 函数, 它们使变分积分 $\int \varphi^* \hat{H} \varphi dv / \int \varphi^* \varphi dv$ 成极小。我们的任务比以前的变分计算困难得多, 在以前的变分计算里, 猜想一个包含一些参数的尝试函数, 然后再变更参数。这里, 我们必须变更函数 g_i 。[我们求出最好可能的函数 g_i 以后, (11.4) 式依然仅是一个近似的波函数。多电子薛定谔方程是不能分离的, 所以真实波函数不能写成 n 个单电子函数的乘积。]

求(11.4)形式的最好可能的近似波函数对多电子原子来说是一件艰难的计算工作。把事情稍微简化一下, 我们用径向因子和球谐函数的乘积来近似最好可能的轨道:

$$g_i = h_i(r_i) Y_{l_i}^{m_i}(\theta_i, \varphi_i) \quad (11.5)$$

这个近似在原子计算中一般是这样做的。

计算这些 g_i 的步骤是哈特利在 1928 年引入的, 叫做哈特利

自洽场 (SCF) 法。哈特利得到 SCF 步骤是基于直观的物理的理由; 1930 年斯雷特和福克²证明了哈特利步骤给出(11.4)形式的最好可能的变分函数。

哈特利的步骤如下。首先猜测一个波函数的乘积

$$\varphi_0 = s_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) s_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \cdots s_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (11.6)$$

式中每个 s_i 是归一化的 r 函数乘以一球谐函数。对 φ_0 的一个合理猜想大概是具有有效原子序数的类氢轨道的乘积。对函数(11.6), 电子 i 的几率密度是 $|s_i|^2$ 。我们现在把注意集中在电子 1, 而把电子 2, 3, ..., n 看成是弥散开形成一个稳定的电荷分布, 电子 1 在其中运动; 这样我们把电子 1 与其他电子的瞬时相互作用做了平均。两个点电荷 q_1 和 q_2 之间的作用势能由 (6.66) 给出如 $V_{12} = q_1 q_2 / r_{12}$ 。我们现在取 q_2 并把它弥散成一连续的电荷分布, 这样 ρ_2 就是电荷密度, 即单位体积的电荷。在无限小体积 dv_2 中的无限小的电荷是 $\rho_2 dv_2$, 对 q_1 与无限小电荷元之间的作用求和, 我们有

$$V_{12} = q_1 \int \frac{\rho_2}{r_{12}} dv_2 \quad (11.7)$$

对电子 2 (带电荷 $-e$), 假设的电荷云的电荷密度是 $\rho_2 = -e |s_2|^2$ 。所以

$$V_{12} = e^2 \int \frac{|s_2|^2}{r_{12}} dv_2 \quad (11.8)$$

把电子 1 与其他电子的作用加起来, 有

$$V_{12} + V_{13} + \cdots + V_{1n} = \sum_{j=2}^n e^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} dv_j \quad (11.9)$$

于是电子 1 和其他电子以及原子核作用的势能是

² 关于自洽场方法的评论, 见 S. M. Blinder, *Am. J. Phys.*, **33**, 431 (1965)。

$$V(r_1, \theta_1, \varphi_1) = \sum_{j=2}^n e^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} dv_j - \frac{Ze^2}{r_1} \quad (11.10)$$

除假定波函数是单电子轨道的乘积外，现在我们要做进一步的近似。假定作用于原子中一个电子上的有效电势可以适当地近似为仅是 r 的函数。这个中心场近似可以证明是一般地准确。所以 $V(r_1, \theta_1, \varphi_1)$ 对角度平均得到一个仅依赖于 r_1 的势能：

$$V(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi V(r_1, \theta_1, \varphi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\varphi} \quad (11.11)$$

现在用 $V(r_1)$ 作为单电子薛定谔方程中的势能

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V(r_1) \right] t_1(1) = \epsilon_1 t_1(1) \quad (11.12)$$

解出 $t_1(1)$ ，它将是电子 1 改进过的轨道。在 (11.12) 中 ϵ_1 是在此近似阶段电子 1 的轨道能量。因为 (11.12) 中势能是球形对称的， $t_1(1)$ 中的角度因子是一个含有量子数 l_1 和 m_1 的球谐函数 (6.1 节)。 $t_1(1)$ 中的径向因子 $R(r_1)$ 是 (6.21) 形式的一维薛定谔方程的解。我们得到一组解 $R(r_1)$ ，它们在边界点 ($r=0$ 和 ∞) 内结点的数是 k ， k 由在最低能量时为零开始，每增高一个能级增多一个 (4.2 节)。现在定义量子数 n 为 $n=l+1+k$ ， $k=0, 1, 2, \dots$ 。于是我们有 $1s, 2s, 2p$ 等等轨道 (有轨道能量 ϵ ，随 n 而增加)，正与类氢原子一样，并且内部径向结点数 ($n-l-1$) 也与类氢原子中的一样 (6.5 节)。然而由于 $V(r_1)$ 不是一简单的库仑势能，因此径向因子 $R(r_1)$ 不是类氢函数。从这一组解 $R(r_1)$ 中，我们取对应于正在改进的一个轨道。例如，若电子 1 是 $\text{Be}1s^2 2s^2$ 组态中的 $1s$ 电子，则 $V(r_1)$ 由猜想的一个 $1s$ 电子和两个 $2s$ 电子的轨道来计算，并用 $k=0$ 的径向解 (11.12) 去求一个改进的 $1s$ 轨道。

现在讨论电子 2，把它看成是运动于有如下密度的电荷云中

$$= a[|t_1(1)|^2 + |t_3(3)|^2 + |t_4(4)|^2 + \cdots + |t_n(n)|^2]$$

此电荷云由其他电子产生。计算一个有效的势能 $V(r_2)$ 并解电子 2 的单电子薛定谔方程以得到改进的轨道 $t_2(2)$ 。继续这个过程直到对所有 n 个电子有一组改进的轨道。然后我们再回到电子 1 重复这个过程。继续计算改进的轨道直到从一次迭代到下一次不再有进一步的改进为止。最后一组轨道给出哈特利自洽场波函数。

在 SCF 近似中我们如何得到原子的能量？简单地取电子轨道能量的加和, $\epsilon_1 + \epsilon_2 + \cdots + \epsilon_n$, 似乎是自然的, 有些教科书就给出了这样的表示式。这是错误的。在计算轨道能量 ϵ_1 时, 我们解的是象(11.12)那样的单电子薛定谔方程。(11.12)中的势能以平均的方式包含了电子 1 和 2, 1 和 3, \cdots , 1 和 n 之间的排斥。当解 ϵ_2 时, 我们解的是势能包含电子 2 和 1, 2 和 3, \cdots , 2 和 n 之间排斥的薛定谔方程。如果取 $\sum \epsilon_i$, 我们将每对电子间的排斥计算了两次。要得到原子的总能量, 必须取

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \iint \frac{e^2 |g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2}{r_{ij}} dv_i dv_j$$

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n J_{ij} \quad (11.13)$$

式中我们已经从轨道能量之和中减去了电子的平均排斥能, 而且用了 J_{ij} 符号表示库仑积分[(9.144)式]。

属于一定主量子数 n 的一组轨道组成一个壳层。 $n=1, 2, 3, \cdots$ 壳层分别是 K, L, M, \cdots 壳层。属于一给定 n 和给定 l 的轨道组成一个支壳层。考虑电子在一充满的支壳层中其哈特利几率密度之和。用(11.5), 我们有

$$2 \sum_{m=-l}^l |h_{m,l}(r)|^2 |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 = 2 |h_{0,l}(r)|^2 \sum_{m=-l}^l |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \quad (11.14)$$

式中因子 2 来自每个轨道中的电子对。(11.14) 右端的求和等于 $(2l+1)/4\pi$, 这是球谐函数加法定理的一个结果 (Merzbacher, 9.7 节)。所以几率密度之和是 $[(2l+1)/2\pi] |h_{0,l}(r)|^2$, 与角度无关。一个闭壳壳层给出一个球形对称的几率密度, 这个结果叫做 *Unsold* 定理。对于半充满壳层, 去掉(11.14)中的因子 2, 在这里也得到一个球形对称的几率密度。

细心的读者可能认识到在简单的哈特利乘积波函数(11.4)中 有个基本的错误。虽然我们已注意到自旋和泡利原理, 放入每个空间轨道中的电子不多于两个, 然而, 任何真实波函数的近似应当明显地包括自旋, 并且对交换两个电子应当是反对称的 (第十章)。所以, 代替空间轨道, 我们必须用自旋-轨道, 并且必须取自旋-轨道乘积的反对称的线性组合。这是 1930 年福克(和斯雷特)指出的, 用反对称化自旋-轨道的 SCF 计算叫做哈特利-福克计算。我们曾看到自旋-轨道的斯雷特行列式提供了合适的对称性。例如, 对锂基态进行哈特利-福克计算, 我们从函数(10.80)开始, 那里 f 和 g 是对 $1s$ 和 $2s$ 轨道猜想的函数。然后我们进行 SCF 迭代的过程直到 f 和 g 没有进一步的改进为止; 这给出了锂基态的哈特利-福克波函数。求哈特利-福克轨道的微分方程具有象 (11.12) 一样的一般形式, 即

$$\hat{H}_{eff}^i f_i = \epsilon_i f_i, \quad i=1, 2, \dots, n \quad (11.15)$$

式中 f_i 是电子 i 的自旋-轨道, 算符 \hat{H}_{eff}^i 是电子 i 的有效哈特利-福克哈密顿算符, 本征值 ϵ_i 是电子 i 的轨道能量。然而, 有效哈特利-福克哈密顿算符与(11.12)中方括号项给出的有效哈特利

哈密顿算符相比较, 有额外的项。原子的总能量的哈特里-福克表示式中除了有(11.13)哈特里表示式中出现的库仑积分以外, 还包括交换积分 K_{ij} 。见 13.16 节。

原先, 哈特里-福克是做数字计算的, 所得轨道是以表的形式给出各个 r 值的径向函数值。1951 年罗汤(Roothaan) 建议把哈特里-福克轨道表示成已知函数(称基函数)完备集的线性组合。于是对锂我们把哈特里-福克的 $1s$ 和 $2s$ 空间轨道写成

$$f = \sum_i b_i \chi_i, \quad g = \sum_i c_i \chi_i$$

式中 χ_i 是某个完备函数集, b 和 c 是展开系数, 由 SCF 迭代步骤决定之。由于 χ_i 形成一个完备集, 所以这些展开是正确的。

最常用的基函数集是斯雷特型轨道(STO)集, STO 归一化了的形式是

$$\frac{[2\xi/a_0]^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\xi r/a_0} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (11.16)$$

所有这样的函数有 n, l 和 m 是整数而 ξ 是所有可能的正值者, 形成一个完备集。参数 ξ 叫做轨道指数。要得到哈特里-福克轨道的真正准确的表示, 必须在表示式中把无限多个斯雷特轨道都包括进去; 事实上, 仅用几个审慎选择的斯雷特轨道就能得到很准确的结果。

Clementi³ 对周期表中前 1/3 的基态和某些激发态进行了解析的哈特里-福克计算。例如, 考虑氦的哈特里-福克基态波函数, 它下面的形式[参见(10.59)式]:

$$f(1)f(2) \cdot 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Clementi 把 $1s$ 轨道函数 f 表示成下面五个 $1s$ 斯雷特型轨道的线性组合:

3 E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **38**, 996, 1001(1962); **41**, 295, 303(1964).

$$\psi = \pi^{-1/2} \sum_{i=1}^k c_i \left(\frac{\xi_i}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\xi_i r/a_0}$$

式中展开系数 c_i 是

$$c_1 = 0.78503, \quad c_2 = 0.20284, \quad c_3 = 0.03693, \quad c_4 = -0.00293,$$

$$c_5 = 0.00325$$

这里轨道指数 ξ_i 是

$$\xi_1 = 1.4300, \quad \xi_2 = 2.4415, \quad \xi_3 = 4.0996, \quad \xi_4 = 6.4843,$$

$$\xi_5 = 0.7978$$

与真实的能量值 -79.0 电子伏比起来, 哈特里-福克能量是 -77.9 电子伏。

由哈特里-福克波函数计算的电子密度是很准确的。图 11.1 把哈特里-福克方法计算的氩的径向电子密度与用电子衍射测定的密度作了比较。高核电荷使内层电子离核的平均距离比氢和氦的要小得多。因此, 当周期表中一定的族由上往下时, 原子的大小仅有缓慢的增加。计算证明包含 98% 的哈特里-福克电子几率密度的球半径所给出的原子半径与实验测定的范德华半径很好地符

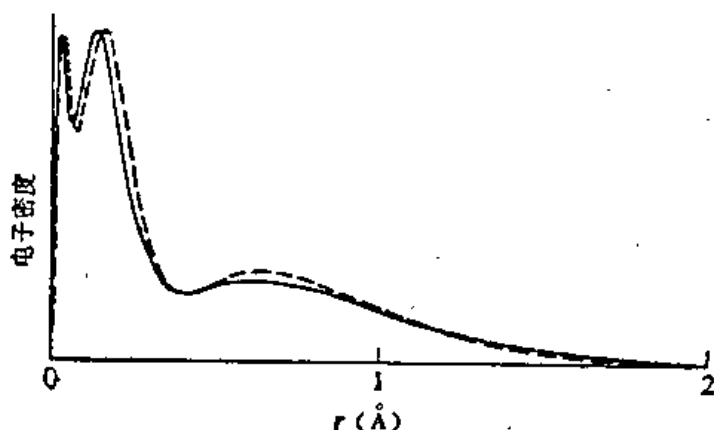


图 11.1 Ar 中的电子密度作为 r 的函数。虚线是哈特里-福克计算的结果。实线是电子衍射数据的结果。[经许可数据来自 *L. S. Bartell and L. O. Brockway, Phys. Rev. 90, 833 (1953).*]

合。[C. W. Kammeyer and D. R. Whitman, *J. Chem. Phys.*, 56, 4419(1972).]

准确地表示一个多电子原子轨道(AO)需要几个斯雷特型轨道的线性组合。为粗略计算,用AO的简单近似是方便的。我们可以用具有有效核电荷的类氢轨道,但斯雷特建议了一个更简单的方法,即用(11.16)形式的单一函数来近似一个AO,其中轨道指数取作

$$\xi = (Z - s)/n \quad (11.17)$$

Z 是原子序数, n 是轨道的主量子数, s 是用一组规则(见习题 15.27)计算的屏蔽常数。斯雷特轨道用 r 的一个幂代替类氢轨道中 r 的多项式;因此斯雷特轨道没有合适的径向结点数,它不能很好地表示一个轨道靠里的那一部分。

多电子原子进行哈特利-福克 SCF 计算是需要大量的运算。哈特利在三十年代曾做了几个 SCF 计算,那时还没有电子计算机。幸运的是,哈特利的父亲是个退休的绅士,他把数字计算作为一种兴趣帮助了儿子。当今计算机已取代了哈特利父亲的劳动。

11.2 轨道与周期表

轨道的概念和泡利不相容原理使我们能理解元素周期表。一个轨道是一个单电子波函数。我们曾用轨道得到多电子原子的近似波函数,把波函数写成单电子轨道的斯雷特行列式。在粗略的近似中,我们忽略了所有电子间的排斥,得到类氢轨道。最好可能的轨道是哈特利-福克 SCF 函数。我们把这些轨道中填入电子来建造周期表,每个轨道可容纳自旋相反的一对电子。

图 11.2 是对中性原子 AO 能量的理论计算图;这些能量是用 Thomas-Fermi-Dirac 方法计算的,该方法用统计力学的概念得

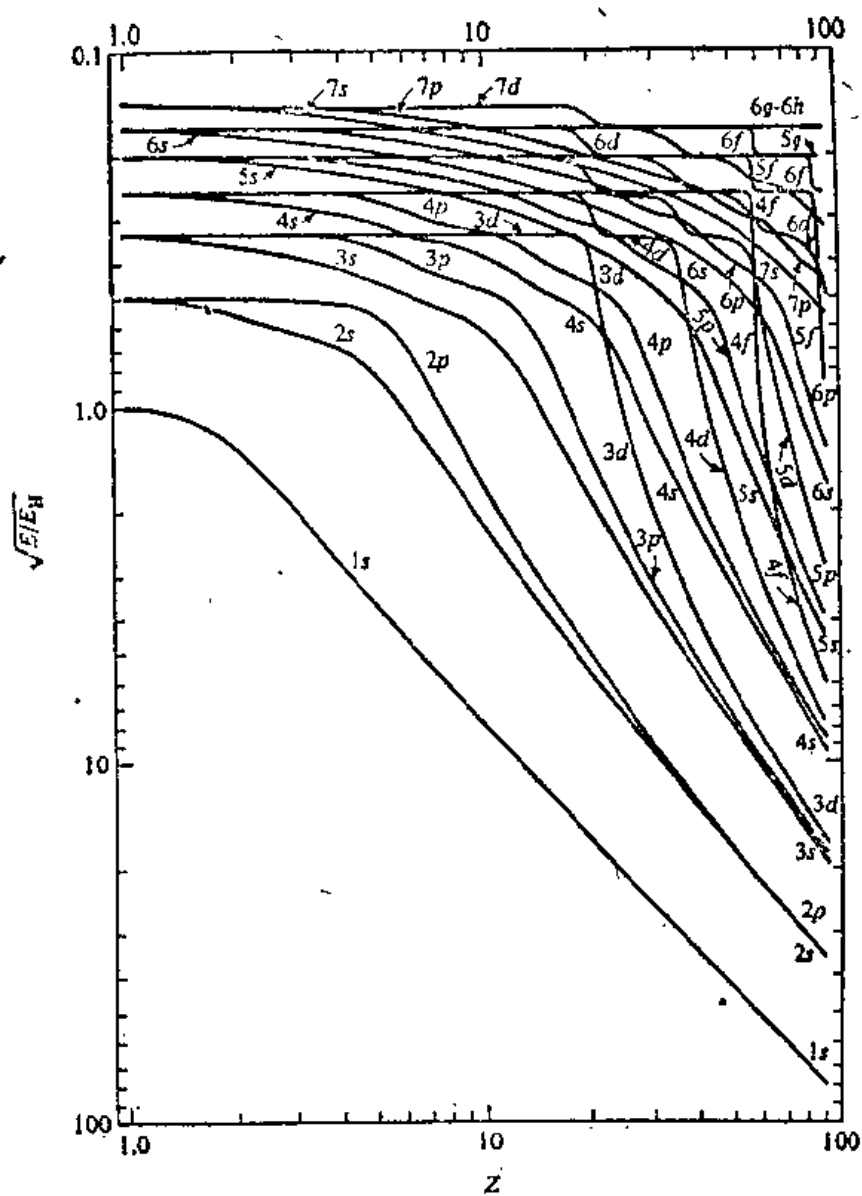


图 11.2 中性原子的原子轨道能量是原子序数的函数, 是 Latter 计算的。注意对数标度。 E_H 是氢原子基态的能量, -13.6 eV 。
[经许可此图得自 *R. Latter, Phys. Rev.* 99, 510 (1955)。由 *M. Kasha* 重画。]

到近似的原子波函数⁴。图 11.2 的轨道能量一般地与哈特里-福克的以及实验测定的轨道能量⁵都很好符合。

轨道能量随原子序数 Z 的改变而改变; 当 Z 增加, 由于核与电子间的吸引增加而轨道能量降低。内层轨道的降低最快, 因为对内层轨道, 原子核没有充分被屏蔽。

$Z > 1$ 时, 相同 n 但不同 l 的轨道有不同的能量, 所以 $n=3$ 的轨道能量有

$$E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}, \quad Z > 1$$

这些能级的分裂(在氢原子中它们是简并的)是由电子间的排斥产生的。(回顾 9.7 节中氢的微扰处理。)当 $Z \rightarrow \infty$ 极限时, 相同 n 的轨道又再是简并的, 因为电子间的排斥与电子-原子核的吸引相比较变得不重要了。

某些轨道的相对位置随 Z 改变而改变。这样, 在氢中 $3d$ 轨道在 $4s$ 轨道之下, 但对 Z 在 7 到 21 之间, $4s$ 比 $3d$ 低。对大的 Z 值, $3d$ 又成为较低的了。在 $Z=19$, $4s$ 较低, 所以 $_{39}\text{K}$ 的基态组态是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$ 。回顾 s 轨道比 p 和 d 更穿透; 这就使得对某些 Z 值来说 $4s$ 轨道比 $3d$ 轨道低。注意从 $Z=21$ 起当开始填充 $3d$ 轨道时, $3d$ 能量突然下降。 $3d$ 轨道的电子彼此不能充分地屏蔽, 因此 $3d$ 能量突然地下降。类似的下降对其他轨道亦存在。

图 11.2 显示 ns 与 np 轨道的间隔比 np 和 nd 的小得多, 所以有熟知的 $ns^2 np^6$ 稳定八隅体。

轨道的概念⁶是大多数定性讨论原子和分子化学的基础。然而

4 对于 Thomas-Fermi-Dirac 方法, 见 *Bethe and Jackiw* 的第五章。

5 见 J. C. Slater, *Quantum Theory of Matter*, 第二版, McGraw-Hill, New York, 1968 的 pp. 146, 147, 325 和 326 上的图。

6 两篇原子轨道的评论文章是: R. S. Berry, *J. Chem. Educ.*, **43**, 283 (1966); I. Cohen and T. Bustard, *ibid.*, **43**, 187。

轨道的应用是一个近似, 要达到真实波函数我们必须超过自旋-轨道斯雷特行列式。

11.3 电子相关

用哈特里-福克法计算的能量误差约以 1% 为代表。就绝对数值来看, 这并不算大, 但对化学家来说是太大了。例如, 碳原子的总能量约为 1000 电子伏, 这个数的 1% 是 10 电子伏。化学键能大约是 100 千卡/摩, 就是 5 电子伏/分子。试图用分子的和原子的哈特里-福克能量(对轻原子有几个电子伏的误差)之差计算键能是不可靠的方法。我们必须寻找改进哈特里-福克波函数和能量的方法。(我们的讨论应用于分子也和应用于原子那样。)

一个哈特里-福克 SCF 波函数仅以平均的方式考虑了电子间的相互作用能。事实上, 我们必须考虑电子间的瞬时相互作用。因为电子彼此排斥, 它们倾向于彼此回避。例如, 在氢原子中, 如果一个电子在某一瞬间靠近了核, 在那一瞬间就强烈地促使另外的电子远离核。有时说在原子中每个电子周围有一个库仑穴——这是一个区域, 在其中发现另一电子的几率是很小的。电子的运动是彼此关联的, 我们称之为电子相关。我们必须找到一个方法把瞬时的电子相关引进波函数中去。

事实上, 一个哈特里-福克波函数确是包含了某些瞬时的电子相关。哈特里-福克函数满足泡利原理的反对称要求, 所以 [(10.36) 式] 当两个电子有相同的自旋和相同的空间坐标时, 它等于零。一个哈特里-福克函数几乎没有在同一空间区域发现同自旋电子的几率, 所以哈特里-福克函数与同自旋电子运动有某种关联。这样使得哈特里-福克能量比哈特里能量低一些。(常常把哈特里-福克波函数中每个电子的周围叫做费米穴, 借此以表示一个区域, 其中发现同自旋的另一个电子的几率是很小的。)

相关能是准确非相对论能量与哈特利-福克能量之差。氦的相关能是 1.1 电子伏(11.1 节)。

我们已经指出过有两种主要的方法可以提供电子的瞬时相关。第一个方法是把电子之间的距离 r_{ij} 引入波函数(9.4 节)。此方法仅对有少数几个电子的体系是可实行的。

第二个方法是组态相互作用。我们曾求出(9.3 节和 10.5 节)氦 $1s^2$ 基态的零级波函数是 $1s(1)1s(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2}$ 。我们注意到波函数的一级和高级校正将混进激发组态的贡献,因而引起组态相互作用(CI)。用哈特利-福克的设计,我们也能用变分法来考虑组态相互作用。考虑一个原子所有可能的电子组态(包括有一个或多个电子在连续谱态)的哈特利-福克波函数。这组近似波函数形成一个完备集,我们可以把任一特殊状态的真实波函数 ψ 展成对所有状态的哈特利-福克函数 φ_i 的线性组合,

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i \quad (11.18)$$

然后把(11.18)看成是线性变分函数(8.5 节)。变更系数 c_i 使变分积分取极小,这样得到行列式的方程

$$\det(H_{ij} - ES_{ij}) = 0 \quad (11.19)$$

因为有无限多个组态,所以(11.19)式是一个无穷阶的行列式。事实上,我们用有限数目的组态。

作为一例,考虑铍的基态。哈特利-福克 SCF 法会求出斯雷特行列式 $|1s\bar{1}s2s\bar{2}s|$ 中 $1s$ 和 $2s$ 轨道的最佳形式,并以此行列式表示基态波函数。[我们用(10.65)式的记法。]超过哈特利-福克法,我们应当计算激发态的哈特利-福克函数以及把这些组态的贡献包括到基态的线性变分函数中去。Bunge 用了 180 个组态的线性组合,对 Be 的基态做了组态相互作用计算⁷。哈特利-福克能是

7 C. F. Bunge, *Phys. Rev.*, 168, 92(1968)。

$-14.573(e^2/a_0)$, Bunge 的 CI 结果是 $-14.664(e^2/a_0)$ 实验的能量是 $-14.667(e^2/a_0)$ 。Bunge 能够计算几乎所有的相关能。(他对于激发组态并未真正地用哈特里-福克函数。)

当我们加上越来越多的组态时, 一个 CI 波函数将接近真实的波函数。通常取很多组态以得到真正满意的波函数; CI 法的部分“艺术”是选择能做出最大贡献的那些组态。没有必要对激发组态用 SCF 函数; 任何一个完备集均可。如果我们不用 SCF 激发态函数, 那么组态相互作用的波函数可能更快地收敛到真实的波函数。

11.4 角动量的相加

对于一个多电子原子, 个别电子的角动量算符与哈密顿算符不可对易, 但它们的和是可以的。因此我们要学习角动量如何相加。

设一个体系有两个角动量矢量 M_1 和 M_2 。它们可能是一个原子中两个电子的轨道角动量矢量, 或者是两个电子的自旋角动量矢量, 或者一个是单电子自旋角动量而另一个是同一电子的轨道角动量。 $\hat{M}_1^2, \hat{M}_2^2, \hat{M}_{z1}$ 和 \hat{M}_{z2} 的本征值是 $j_1(j_1+1)\hbar^2, j_2(j_2+1)\hbar^2, m_1\hbar$ 和 $m_2\hbar$, 在此量子数遵守通常的限制。 \hat{M}_1 和 \hat{M}_2 的分量遵守角动量对易关系[(5.149)式]:

$$[\hat{M}_{x1}, \hat{M}_{y1}] = i\hbar \hat{M}_{z1}, \text{ 等等} \quad (11.20)$$

$$[\hat{M}_{x2}, \hat{M}_{y2}] = i\hbar \hat{M}_{z2}, \text{ 等等} \quad (11.21)$$

定义体系的总角动量 M 是矢量和

$$M = M_1 + M_2 \quad (11.22)$$

M 是一个矢量, 其三个分量:

$$M = M_x i + M_y j + M_z k \quad (11.23)$$

矢量式(11.22)给出三个标量式

$$\hat{M}_x = \hat{M}_{x1} + \hat{M}_{x2}, \quad \hat{M}_y = \hat{M}_{y1} + \hat{M}_{y2}, \quad \hat{M}_z = \hat{M}_{z1} + \hat{M}_{z2} \quad (11.24)$$

对 \hat{M}^2 算符, 我们有

$$\hat{M}^2 = \hat{\mathbf{M}} \cdot \hat{\mathbf{M}} = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 \quad (11.25)$$

$$\begin{aligned} \hat{M}^2 &= (\hat{\mathbf{M}}_1 + \hat{\mathbf{M}}_2) \cdot (\hat{\mathbf{M}}_1 + \hat{\mathbf{M}}_2) \\ &= \hat{M}_1^2 + \hat{M}_2^2 + \hat{\mathbf{M}}_1 \cdot \hat{\mathbf{M}}_2 + \hat{\mathbf{M}}_2 \cdot \hat{\mathbf{M}}_1 \end{aligned} \quad (11.26)$$

如果 $\hat{\mathbf{M}}_1$ 和 $\hat{\mathbf{M}}_2$ 指的是不同的电子, 则它们彼此可对易, 因为每个算符只作用于一个电子坐标的函数对另一个不起作用。即使 $\hat{\mathbf{M}}_1$ 和 $\hat{\mathbf{M}}_2$ 是同一电子的轨道和自旋角动量, 它们也可对易, 因为一个算符只作用于空间坐标的函数, 而另一个只作用自旋坐标的函数。于是(11.26)式成为

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_1^2 + \hat{M}_2^2 + 2\hat{\mathbf{M}}_1 \cdot \hat{\mathbf{M}}_2 \quad (11.27)$$

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_1^2 + \hat{M}_2^2 + 2(\hat{M}_{x1}\hat{M}_{x2} + \hat{M}_{y1}\hat{M}_{y2} + \hat{M}_{z1}\hat{M}_{z2}) \quad (11.28)$$

现在我们证明总角动量分量遵守通常的角动量对易关系。我们有

$$\begin{aligned} [\hat{M}_x, \hat{M}_y] &= [\hat{M}_{x1} + \hat{M}_{x2}, \hat{M}_{y1} + \hat{M}_{y2}] \\ &= [\hat{M}_{x1}, \hat{M}_{y1} + \hat{M}_{y2}] + [\hat{M}_{x2}, \hat{M}_{y1} + \hat{M}_{y2}] \\ &= [\hat{M}_{x1}, \hat{M}_{y1}] + [\hat{M}_{x1}, \hat{M}_{y2}] + [\hat{M}_{x2}, \hat{M}_{y1}] \\ &\quad + [\hat{M}_{x2}, \hat{M}_{y2}] \end{aligned}$$

因为所有的 \hat{M}_1 分量与所有的 \hat{M}_2 分量是可对易的, 有

$$\begin{aligned} [\hat{M}_x, \hat{M}_y] &= [\hat{M}_{x1}, \hat{M}_{y1}] + [\hat{M}_{x2}, \hat{M}_{y2}] \\ &= i\hbar\hat{M}_{z1} + i\hbar\hat{M}_{z2} \\ [\hat{M}_x, \hat{M}_y] &= i\hbar\hat{M}_z \end{aligned} \quad (11.29)$$

循环置换 x, y 和 z , 给出

$$[\hat{M}_y, \hat{M}_z] = i\hbar\hat{M}_x, \quad [\hat{M}_z, \hat{M}_x] = i\hbar\hat{M}_y \quad (11.30)$$

用推导(5.151)所用的同样的对易子代数, 给出

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0 \quad (11.31)$$

因此我们能够同时使 M^2 和它的一个分量(如 M_z)量子化。由于总角动量的分量遵守角动量对易关系, 5.4 节的工作证明 \hat{M}^2 的本征值是

$$J(J+1)\hbar^2, \quad J=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (11.32)$$

以及 \hat{M}_z 的本征值是

$$M_z \hbar, \quad M_z = -J, -J+1, \dots, J-1, J \quad (11.33)$$

我们要求出总角动量量子数 J 和 M_z 是如何与(11.22)式相加的那两个角动量的量子数 j_1, j_2, m_1, m_2 相关的。我们也要求 \hat{M}^2 和 \hat{M}_z 的本征函数。这些本征函数是用量子数 J 和 M_z 表征的, 用右矢记号(7.3节)把它们写成 $|JM_z\rangle$ 。同样地, 令 $|j_1 m_1\rangle$ 表示 \hat{M}_1^2 和 \hat{M}_{z1} 的本征函数, $|j_2 m_2\rangle$ 表示 \hat{M}_2^2 和 \hat{M}_{z2} 的本征函数。现在容易证明(习题 11.4a)

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_1^2] = [\hat{M}_y, \hat{M}_1^2] = [\hat{M}_z, \hat{M}_1^2] = [\hat{M}^2, \hat{M}_1^2] = 0 \quad (11.34)$$

用 \hat{M}_2^2 代替 \hat{M}_1^2 得到 \hat{M}_2^2 的同样的等式。因此可有四个算符 $\hat{M}_1^2, \hat{M}_2^2, \hat{M}^2, \hat{M}_z$ 的共同的本征函数, 而且本征函数 $|JM_z\rangle$ 可更完整地写成 $|j_1 j_2 JM_z\rangle$ 。如果我们对粒子 1 取完备函数集 $|j_1 m_1\rangle$, 对粒子 2 取完备函数集 $|j_2 m_2\rangle$, 并做出所有可能的 $|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$ 形式的乘积, 我们将有一个对两粒子的完备函数集。于是每个未知的本征函数 $|j_1 j_2 JM_z\rangle$ 可用此完备集展开:

$$|j_1 j_2 JM_z\rangle = \sum c(j_1 j_2 JM_z; m_1 m_2) |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \quad (11.35)$$

式中展开系数是 $c(j_1 \dots m_2)$ 。因为被展开的函数是 \hat{M}_1^2 的本征值为 $j_1(j_1+1)\hbar^2$ 的本征函数, 所以在求和中只包括与函数 $|j_1 j_2 JM_z\rangle$ 有相同 j_1 值的项。[见(7.66)式后的推理。]同样地, 求和中只包括与 $|j_1 j_2 JM_z\rangle$ 有相同 j_2 值的项。所以求和仅遍及 m_1 和

m_2 的值。此外, 用 $\hat{M}_z = \hat{M}_{z1} + \hat{M}_{z2}$ 我们可以证明 (习题 11.4b) 系数为零除非

$$m_1 + m_2 = M_J \quad (11.36)$$

要明显地得到总角动量本征函数, 必须求出 (11.35) 中的系数。这些系数称为 Clebsch-Gordan 系数或 Wigner 系数或矢量加和系数。在此省去它们的求值 (见 Merzbacher, 16.6 节); Anderson 给出了这些系数的 12 页的表。

因此每个总角动量本征函数 $|j_1 j_2 M_J\rangle$ 是那些乘积函数 $|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$ 的线性组合, 它们的 m 值满足 $m_1 + m_2 = M_J$ 。现在求 J 与 j_1, j_2 数值之间的关系。在讨论一般情况前, 我们考虑 $j_1 = 1, j_2 = 2$ 的情况。可能的 m_1 值为 $-1, 0, +1$, 可能的 m_2 值为 $-2, -1, 0, +1, +2$ 。如果我们用量子数 j_1, j_2, m_1, m_2 描写这个体系, 那么可能的状态总数是 15, 对应于 m_1 的 3 个可能性和 m_2 的 5 个可能性。不这样做, 用量子数 j_1, j_2, J, M_J 也能描写体系, 但在这样的描写中必须有相同数目的状态。让我们用 (11.36) 把可能的 15 个 M_J 值列成表:

$m_1 = -1 \quad 0 \quad +1$			
-3	-2	-1	-2 = m_2
-2	-1	0	-1
-1	0	+1	0
0	+1	+2	+1
+1	+2	+3	+2

每一个 M_J 值出现的次数是

M_J 的数值	3	2	1	0	-1	-2	-3
出现的次数	1	2	3	3	3	2	1

M_J 的最高数值是 +3; 由于 M_J 是从 $-J$ 到 J , 所以 J 的最高值

必须是3。对应于 $J=3$ ，有7个 M_J 即从 -3 到 $+3$ 。去掉这7个数值，尚余的是

M_J 的数值	2	1	0	-1	-2
出现的次数	1	2	2	2	1

剩下的最高值， $M_J=2$ ，必须对应于 $J=2$ ；对 $J=2$ ，有5个 M_J 数值，当去掉这5个后余下

M_J 的数值	1	0	-1
出现的次数	1	1	1

这些剩下的 M_J 值显然对应于 $J=1$ 。因此对 $j_1=1, j_2=2, J$ 的可能数值是3, 2和1。

现在考虑一般情况。我们有 $2j_1+1$ 个 m_1 的数值，以及 $2j_2+1$ 个 m_2 的数值；所以有 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 个可能的状态。 m_1 和 m_2 的最高可能的数值分别是 j_1 和 j_2 ，所以 M_J 的最高可能的数值是 j_1+j_2 。由于 M_J 从 $-J$ 到 $+J$ ，因此 J 的最高数值也必须是 j_1+j_2 。 M_J 的次高数值是 j_1+j_2-1 ，它来自两条途径： $m_1=j_1-1, m_2=j_2$ 和 $m_1=j_1, m_2=j_2-1$ 。这两个状态的线性组合必须给出 $J=j_1+j_2, M_J=j_1+j_2-1$ 的一个状态，以及 $J=j_1+j_2-1, M_J=j_1+j_2-1$ 的一个状态。这样继续下去，我们求得可能的 J 值是 $j_1+j_2, j_1+j_2-1, j_1+j_2-2, \dots, j_1+j_2-b$ ，这里 j_1+j_2-b 是 J 的最低数值。用总状态数应是 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 的要求来决定 b 。对 $J=j_1+j_2-k$ 的状态，有 $2(j_1+j_2-k)+1$ 个可能的 M_J 值。所以

$$\sum_{k=0}^b [2(j_1+j_2-k)+1] = (2j_1+1)(2j_2+1)$$

$$\sum_{k=0}^b (2j_1+2j_2+1) - 2 \sum_{k=0}^b k = (2j_1+1)(2j_2+1) \quad (11.37)$$

第一个求和有 $b+1$ 项, 其中每一项都是一样的; 因此它的数值是 $(b+1)(2j_1+2j_2+1)$ 。由习题 6.25, 第二个求和等于 $\frac{1}{2}b(b+1)$ 。

(11.37)式成为

$$b^2 - 2(j_1+j_2)b + 4j_1j_2 = 0$$

这个二次方程式的根是 $b=2j_1$ 和 $b=2j_2$ 。对应这些根, J 的最小值有:

$$J_{\text{最小}} = j_2 - j_1 \quad J_{\text{最小}} = j_1 - j_2 \quad (11.38)$$

如果 $j_1=j_2$ 则 $J_{\text{最小}}=0$ 。如果 $j_1 \neq j_2$ 则(11.38)中的一个数是负数, 必须弃去[(11.32)式]。于是

$$J_{\text{最小}} = |j_2 - j_1| \quad (11.39)$$

总之, 我们证明了由量子数 j_1 和 j_2 表征的两个角动量的相加得出一个总角动量, 其量子数 J 的可能值是

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| \quad (11.40)$$

例如, 如果 $j_1=2, j_2=3$, 则有可能性 $J=5, 4, 3, 2, 1$ 。对 $j_1=3, j_2=3/2$, 有 $J=9/2, 7/2, 5/2, 3/2$ 。

多于两个角动量的相加, 我们重复地应用(11.40)。因此 $j_1=1, j_2=2, j_3=3$ 的三个角动量的相加, 首先把 j_1 和 j_2 加起来得到可能的数值 3, 2, 1。对这些数值中的每一个加上 j_3 , 得到以下的总角动量量子数

$$6, 5, 4, 3, 2, 1, 0; 5, 4, 3, 2, 1; 4, 3, 2 \quad (11.41)$$

我们有总角动量量子数为 6 的一组状态, 两组总角动量为 5 的状态, 等等。

11.5 多电子原子中的角动量

我们把一个 n 电子原子的总轨道角动量 L 定义为个别电子轨道角动量的矢量和:

$$L = \sum_{i=1}^n L_i \quad (11.42)$$

虽然个别电子的轨道角动量与原子的哈密顿算符(11.1)不可对易,可以证明⁸总轨道角动量算符确是与哈密顿算符可对易。所以我们可以用量子数 L 描写一个原子的状态,这里 $L(L+1)\hbar^2$ 是总电子轨道角动量大小的平方。

作为一例,考虑电子组态 $1s^2 2s^2 2p 3d$ 的碳的激发态。 s 电子轨道角动量为零;把 p 和 d 电子的角动量加起来求得 L 可以是 3 或 2 或 1。[哈特利-福克中心场近似是每个电子在一中心势场中运动, $V=V(r)$; 因此在这个近似下单个电子的轨道角动量是常数,所给出的波函数由单一组态组成,此组态指明了单个轨道角动量。当我们超过 SCF 中心场近似时,混入其他的组态,这样就不能再精确地指明单个轨道角动量;虽然如此,我们仍然用(11.40)规则来求轨道总角动量的可能数值。]

我们用字母表示原子的总轨道角动量如下:

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8
字母	S	P	D	F	G	H	I	K	L

总轨道角动量用大写字母表示,而小写字母用于单个电子轨道角动量。组态 $1s^2 2s^2 2p 3d$ 给出 P, D 和 F 态。

我们定义总电子自旋角动量为原子的单个电子自旋的矢量和:

$$S = \sum_{i=1}^n S_i \quad (11.43)$$

总电子自旋角动量算符与哈密顿算符(11.1)可对易。我们可以用量子数 S 来表征一个原子状态,这里 $S(S+1)\hbar^2$ 是总电子自旋角

⁸ P. A. M. Dirac, 12-1 节。倘若忽略自旋-轨道相互作用(11.6 节),这个说法是正确的。

动量大小的平方⁹。例如,两个电子的情况,单个自旋量子数 s_1 和 s_2 都是 $1/2$, 规则(11.40)给出总自旋量子数的可能性是 $S=0, 1$, 对应于两个自旋是反平行或平行。

$2S+1$ 作为左上标写到指定 L 的字母上。例如, 我们再考虑组态 $1s^2 2s^2 2p 3d$ 。首先考虑两个 $1s$ 电子。为满足不相容原理, 其中一个电子必须有 $m_s = +\frac{1}{2}$, 而另一个有 $m_s = -\frac{1}{2}$ 。如果 M_s 是 $1s$ 电子总自旋的 z 分量的量子数, 则 M_s 的唯一可能值就是零 [(11.36)式]。 M_s 的单一值清楚地说明两个 $1s$ 电子的总自旋是零。因此, 虽然一般地来说当两个电子的自旋相加时, 有两种可能性 $S=0, S=1$, 由于加上泡利原理的限制, 在此情况下剩下 $S=0$ 为仅有的可能。同样, $2s$ 电子的自旋相加也是 0。泡利原理对 $2p$ 和 $3d$ 电子没有限制, 对它们的自旋求和得到两种可能, $S=0, S=1$ 。这个组态的总原子自旋量子数是 0 或 1, 所以 $2S+1$ 是 1 或 3。因此 $1s^2 2s^2 2p 3d$ 组态有以下的可能性

$$^1P, ^3P, ^1D, ^3D, ^1F, ^3F \quad (11.44)$$

(11.44)中的符号称为谱项符号。同一电子组态的原子状态具有相同的 L 和 S 数值者被称为属于同一谱项。属于不同谱项的状态有不同的能量, 因为每一谱项的电子间排斥的大小是不同的。例如, 见本节末尾的讨论。

原子的总电子角动量 \mathbf{J} 是总电子轨道角动量和总自旋角动量的矢量和:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (11.45)$$

总电子角动量算符与哈密顿算符可对易, 我们可用量子数 J 来表征一个原子的状态, J 的可能值有 [(11.40)式]

⁹ 常常给出的证明是, 由于 \hat{H} 不包含自旋, 它必与 \hat{S} 可对易。这个证明不很充分, 见 Bethe and Jackiw, pp. 103-104。

$$|L+S, L+S-1, \dots, |L-S| \quad (11.46)$$

J 的值作为下标写在谱项符号上。因为一个 3P 谱项, $L=1, S=1$ 所以 J 可为 2, 1 或 0, 从而给出有 $^3P_2, ^3P_1$ 和 3P_0 的可能。属于同一谱项有相同 J 值的状态叫做属于同一支项(level)。就哈密顿算符(11.1)来说, 所有属于同一谱项的状态具有相同的能量, 但当哈密顿算符(11.6节)中包含自旋-轨道相互作用时, 我们发现 J 值对能量有轻微的影响; 因此属于同一谱项的不同支项的能量有轻微的差别(见图 11.6)。

$2S+1$ 叫做谱项的多重性。若 $L \geq S$, 则 J 的可能值从 $L+S$ 到 $L-S$, 有 $2S+1$ 个; 在此情况下多重性给出由一个给定谱项产生的支项数。若 $L < S$, J 的数值是从 $S+L$ 到 $S-L$, 有 $2L+1$ 个; 在此情况下, 多重性比支项数大。因此, 若 $L=0, S=1$, 我们记谱项为 3S , 虽然只有一个可能的 J 值: $J=1$ 。对 $2S+1=1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$, 我们用这样的词: 单重的, 双重的, 三重的, 四重的, 五重的, 六重的, ... 来表明多重性。我们把 3P_1 读作“三重 P 一”。

现在我们说明如何从一给定的电子组态推导出谱项。首先考虑只包括全充满支壳层的组态。在这样的组态中, 有一电子 $m_s = +\frac{1}{2}$, 就有一电子 $m_s = -\frac{1}{2}$ 。令表征总电子自旋角动量的 z 分量的量子数是 M_s ; M_s 唯一可能的数值就是零 ($M_s = \sum m_s = 0$); 因此 S 必须为零。在一闭支壳层中每有一个磁量子数为 m 的电子, 就有一个磁量子数为 $-m$ 的电子, 例如, $2p^6$ 组态有两个 $m=+1$ 电子, 两个 $m=-1$ 电子和两个 $m=0$ 电子。用 M_L 来表示总电子轨道角动量的 z 分量的量子数, 我们有 $M_L = \sum m = 0$; 于是得出结论 L 必须为零。总之, 一个闭支壳层的组态只能产生一个谱项: 1S 。对由闭支壳层和开支壳层组成的组态, 闭支壳层对 L 和 S 没有贡献, 在求谱项时可以忽略。(注意我们的结论与 Unsöld 定理

是符合的。)

现在我们考虑不同支壳层中的两个电子; 这样的电子叫做非等价的。非等价电子有不同的 n 或 l , 或者两个都不同的值, 当我们推导谱项时, 不需要担心不相容原理所加的任何限制。按照 (11.40) 由 l_1 和 l_2 简单地求出可能的 L 值; 把 s_1 和 s_2 组合起来给出 $S=0, 1$ 。我们前面已处理过 pd 情况, 给出 (11.44) 中的谱项。若有多于两个的非等价电子, 把单个的 l 组合起来求出 L 的数值, 把单个的 s 组合起来求出 S 的数值。例如, 考虑一个 pdf 组态, 可能的 L 值由 (11.41) 给出。三个自旋角动量量子数组合起来, 每一个是 $\frac{1}{2}$, 给出 $S=\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ 。(11.41) 中 $L=3$ 的三种可能的每一个可以与 $S=\frac{1}{2}$ 两个可能的每一个组合, 给出了六个 4F 谱项。以此方式继续下去, 求出由 pdf 组态产生的谱项是: ${}^2S(2), {}^2P(4), {}^2D(6), {}^2F(6), {}^2G(6), {}^2H(4), {}^2I(2), {}^4S, {}^4P(2), {}^4D(3), {}^4F(3), {}^4G(3), {}^4H(2), {}^4I$, 这里每一谱项出现的次数放在括号里。

现在考虑两个电子在一个支壳层中(等价的电子)。等价电子有相同的 n 和 l , 由于有必要避免给两个电子以同样的四个量子数, 使问题复杂化了; 因此并不是对非等价电子推导的所有谱项在这里都是可能有的。作为一例, 考虑由两个等价 p 电子(一个 np^2 组态)产生的谱项。(碳的基态组态是 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。)我们把两个电子的 m 和 m_s 的可能值列于表 11.1, 表中亦给出 M_L 和 M_S 。

注意某些组合在此表中不见了。例如, 没有 $m_1=1, m_{s1}=\frac{1}{2}, m_2=1, m_{s2}=\frac{1}{2}$, 因为它违反不相容原理。另外不见了的组合是 $m_1=1, m_{s1}=-\frac{1}{2}, m_2=1, m_{s2}=\frac{1}{2}$ 。这个组合与 $m_1=1, m_{s1}=\frac{1}{2}, m_2=1, m_{s2}=-\frac{1}{2}$ 仅是交换电子 1 和电子 2 的区别。表 11.1

表 11.1 两个等价 p 电子的量子数

m_1	m_{s1}	m_2	m_{s2}	$M_L = \sum m$	$M_S = \sum m_s$
1	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	2	0
1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1	1
1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	0
1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1	0
1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	-1
1	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	1
1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	0
1	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	0
1	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	-1
0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	0	0
0	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	1
0	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	0
0	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	0
0	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	-1
-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-2	0

中每一行代表一个斯雷特行列式, 当展开时它包括自旋-轨道中所有可能的电子交换的项。两行彼此的区别仅是交换两个电子时, 对应于相同的斯雷特行列式, 因而我们只把其中之一列于表中。

表 11.1 中 M_L 的最高值是 2, 它应当对应于 $L=2$ 的 D 项。 $M_L=2$ 连同 $M_S=0$ 出现, 表示 D 谱项的 $S=0$; 因此一个 1D 谱项对应于五个状态

$$\begin{array}{cccccc} M_L & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 \\ M_S & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \quad (11.47)$$

表 11.1 中 M_S 的最高值是 1, 表示 $S=1$ 的谱项, 是三重的。 $M_S=1$ 连同 $M_L=1, 0, -1$ 出现, 它表示一个 P 谱项。因此有一个 3P 谱项对应于九个状态

$$\begin{array}{cccccc} M_L & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & -1 \\ M_S & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & -1 \end{array} \quad (11.48)$$

从表 11.1 中去掉(11.47)和(11.48)状态, 只剩下一个状态, 它有 $M_L=0, M_S=0$, 对应于一个 1S 谱项。因此一个 p^2 组态产生的谱项是 $^1S, ^3P, ^1D$ 。(对比来说, 两个非等价 p 电子产生六个谱项 $^1S, ^3S, ^1P, ^3P, ^1D, ^3D$ 。)

表 11.2(a)列出了由各种等价电子组态产生的谱项。这些结果用求 p^2 谱项相同的方法可以推导出来, 但这个步骤可能变得很繁; 推导 f^7 组态的谱项需要一个有 3432 行的表。一个更为有效的方法¹⁰ 是用群论。注意对于含有 N 个电子的支壳层的谱项与差 N 个电子就充满的支壳层的谱项是一样的; 例如, p^2 和 p^4 的谱项是一样的。我们可以把一个闭支壳层的电子分成两组去求每一组的谱项; 因为一个闭支壳层仅给出一个 1S 谱项, 所以这两组每组所含的谱项必须是相同的。常常把支壳层中缺少一个电子说成是一个“穴”。表 11.2(b) 给出由一些非等价电子组态产生的谱项。

要处理包括等价和非等价两种电子的组态, 首先要分别地求出非等价电子和等价电子的谱项。然后取这两组谱项的 L 和 S 值的所有可能的组合。例如, 考虑一个 sp^3 组态。从 s 电子, 得到一个 2S 谱项。从三个等价的 p 电子, 得到谱项 $^2P, ^2D$ 和 4S 。把这些谱项的 L 和 S 值组合起来, 我们就有做为 sp^3 组态的谱项:

$$^3P, ^1P, ^3D, ^1D, ^5S, ^3S$$

10 见 R. F. Curl, Jr., and J. E. Kilpatrick, *Am. J. Phys.*, **28**, 357(1960).

表 11.2 由各种电子组态所产生的谱项

(a) 等价电子¹

组 态	谱 项
$s^1; p^0; d^{10}$	1S
$p^1; p^5$	2P
$p^2; p^4$	$^3P, ^1D, ^1S$
p^3	$^4S, ^2D, ^2P$
$d^1; d^9$	2D
$d^2; d^8$	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
$d^3; d^7$	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2), ^2P$
$d^4; d^6$	$\{^5D, ^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(2)$ $\{^1I, ^1G(2), ^1F, ^1D(2), ^1S(2)$
d^5	$\{^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^4I, ^2H, ^2G(2)$ $\{^2F(2), ^2D(3), ^2P, ^1S$

(b) 非等价电子

ss	$^1S, ^3S$
sp	$^1P, ^3P$
sd	$^1D, ^3D$
pp	$^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$

¹“等价”电子有相同的 n 和 l 。

现在考虑氢原子和氦原子的谱项和支项。氢有一个电子；因此 $L=l$, $S=s=\frac{1}{2}$ 。 J 的可能值是 $L \pm \frac{1}{2}$, $L=0$ 除外, 对 $L=0$ 只能有 $J=\frac{1}{2}$ 。每一组态产生单一的谱项, 它包含一个或两个支项。基态 $1s$ 组态给出谱项 2S , 它是由单一的支项 $^2S_{\frac{1}{2}}$ 组成的; 此支项是二重简并的, 对应于两个可能的取向 $M_J = +\frac{1}{2}$ 和 $M_J = -\frac{1}{2}$ 。 $2s$ 组态也给出一个 $^2S_{1/2}$ 支项。对 $2p$ 组态我们有支项 $^2P_{3/2}$ 和 $^2P_{1/2}$; $^2P_{3/2}$ 支项是四重简并的 ($M_J = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$), $^2P_{1/2}$ 支项是二

重简并的。总共对 $n=2$ 有 8 个状态;忽略自旋-轨道相互作用,这些状态都有相同的能量。以前已用 m 和 m_s 的可能值讨论过简并度;现在我们用量子数 J 和 M_J 来说明问题。不管问题怎样看,得到的状态数是相同的。

对于氦,基态组态 $1s^2$ 是闭壳层,给出单一的支项 1S_0 ;我们有 $M_J=0$,因而这个支项是非简并的。 $1s2s$ 激发组态产生两个谱项, 1S 和 3S , 每一个谱项有一个支项。 1S_0 支项是非简并的,而 3S_1 支项是三重简并的 ($M_J=1, 0, -1$)。(虽然在此情况下多重性等于简并度,但一般说来不一定对。)在 10.5 节中我们已求出 $1s2s$ 氦组态的两个能级中较低的一个是三重简并的,它对应于三个零级波函数 (10.42) — (10.44)。这一定是 3S_1 支项。非简并的 1S_0 支项有零级波函数 (10.45)。

由于 3S_1 支项 $S=1$, 我们应当发现 (10.42) — (10.44) 中的三个自旋函数是 \hat{S}^2 的本征值为 $2\hbar^2$ 的本征函数,也是 \hat{S}_z 的本征值为 $\hbar, 0, -\hbar$ ($M_S=1, 0, -1$) 的本征函数。(10.45) 中的自旋函数应是 \hat{S}^2 和 \hat{S}_z 的本征函数,每一情况的本征值是零,因为这里 $S=0$ 。现在我们验证这些判断。由 (11.43) 式,总的电子自旋角动量算符是每个电子自旋算符之和:

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2 \quad (11.49)$$

取 (11.49) 的 z 分量,有

$$\hat{S}_z = \hat{S}_{z1} + \hat{S}_{z2} \quad (11.50)$$

$$\begin{aligned} \hat{S}_z \alpha(1)\alpha(2) &= \hat{S}_{z1} \alpha(1)\alpha(2) + \hat{S}_{z2} \alpha(1)\alpha(2) \\ &= \alpha(2) \hat{S}_{z1} \alpha(1) + \alpha(1) \hat{S}_{z2} \alpha(2) \\ &= \frac{1}{2} \hbar \alpha(1)\alpha(2) + \frac{1}{2} \hbar \alpha(1)\alpha(2) \\ &= \hbar \alpha(1)\alpha(2) \end{aligned} \quad (11.51)$$

这里用了 (10.7) 式。同样地,我们求出

$$\hat{S}_z \beta(1)\beta(2) = \hbar \beta(1)\beta(2) \quad (11.52)$$

$$\hat{S}_z [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] = 0 \quad (11.53)$$

$$\hat{S}_z [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = 0 \quad (11.54)$$

现在考虑 \hat{S}^2 。由 [(11.28) 式]

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 &= (\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2) \cdot (\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2) \\ &= \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2(\hat{S}_{x1}\hat{S}_{x2} + \hat{S}_{y1}\hat{S}_{y2} + \hat{S}_{z1}\hat{S}_{z2}) \end{aligned} \quad (11.55)$$

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \alpha(1)\alpha(2) &= \alpha(2)\hat{S}_1^2 \alpha(1) + \alpha(1)\hat{S}_2^2 \alpha(2) + 2\hat{S}_{x1}\alpha(1)\hat{S}_{x2}\alpha(2) \\ &\quad + 2\hat{S}_{y1}\alpha(1)\hat{S}_{y2}\alpha(2) + 2\hat{S}_{z1}\alpha(1)\hat{S}_{z2}\alpha(2) \end{aligned} \quad (11.56)$$

用 (10.7) — (10.9) 和 (10.28) 和 (10.29), 得

$$\hat{S}^2 \alpha(1)\alpha(2) = 2\hbar^2 \alpha(1)\alpha(2)$$

这表示 $\alpha(1)\alpha(2)$ 是 \hat{S}^2 的一个本征函数对应于 $S=1$ 。同样地求出

$$\hat{S}^2 \beta(1)\beta(2) = 2\hbar^2 \beta(1)\beta(2)$$

$$\hat{S}^2 [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] = 2\hbar^2 [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\hat{S}^2 [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = 0$$

因此 (10.42) — (10.45) 中的自旋本征函数对应于下列的总自旋量子数:

	S	M_S	
三重态 $\left\{ \begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \\ 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{array} \right.$	1	1	(11.57)
	1	0	(11.58)
	1	-1	(11.59)

单重态 $2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$	0	0	(11.60)
---	---	---	---------

图 11.3 表示 \mathbf{S}_1 和 \mathbf{S}_2 的矢量加和形成 \mathbf{S} 。可能奇怪, 自旋函数 (11.58) 其两个电子自旋的 z 分量指向相反方向, 然而能有总自旋量子数 $S=1$ 。图 11.3 指明这是怎么可能的。

在 10.7 节中我们证明过对 $1s2s$ 氦的组态, 四个零级波函数

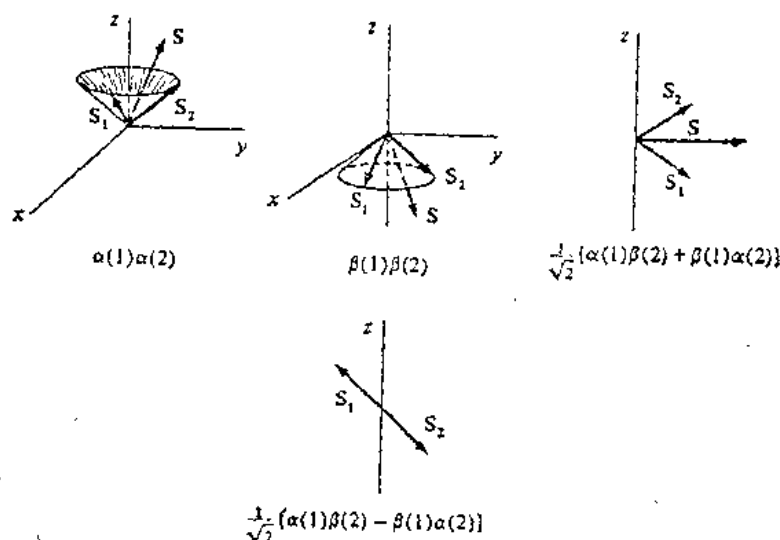


图 11.3 两个电子自旋的矢量加和。对于 $\alpha(1)\alpha(2)$ 和 $\beta(1)\beta(2)$, S_1 和 S_2 在 xy 平面的投影互成直角。

中的两个可写成单一的斯雷特行列式,但其余的两个函数必须表示成两个斯雷特行列式的线性组合。因为 \hat{L}^2 和 \hat{S}^2 与哈密顿算符 (11.1) 可对易,则零级函数应是 \hat{L}^2 和 \hat{S}^2 的本征函数。10.7 节的斯雷特行列式 D_2 和 D_3 不是这些算符的本征函数,所以不是合适的零级波函数。我们刚证明了在 (10.62) 和 (10.63) 中线性组合的是 \hat{S}^2 的本征函数,我们也能证明线性组合的是 \hat{L}^2 的本征函数。

对一个闭壳壳层的组态(例如,氦基态)我们只能写出一个斯雷特行列式;这个行列式是 \hat{L}^2 和 \hat{S}^2 的一个本征函数,而且是非简并的 1S_0 支项的正确的零级函数。有一个电子在闭壳壳层外的组态(例如,锂的基态)只产生一个谱项;这样一个组态的那些斯雷特行列式彼此之间的区别仅在于这个电子的 m 和 m_s 值,以及它们是谱项的那些状态的正确零级函数。除这两种组态(以及差一个电子就是闭壳壳层的组态)以外,一般必须取斯雷特行列式的线性组合以得到正确的零级函数,这些零级函数是 \hat{L}^2 和 \hat{S}^2 的本征函数。

正确的线性组合可以用解简并微扰理论的久期方程得到，或用算符技巧得到。造出对于各种组态的正确组合的表是有用的¹¹。哈特利-福克用这些线性组合计算原子谱项能，求出斯雷特行列式的最好可能的轨道函数。

决定由一给定原子组态所产生的谱项中哪一个能量最低，我们用经验的洪特(Hund)规则：有最高多重性的谱项能量最低；若不只一个谱项有最高多重性，则多重性最高以及 L 数值最大的谱项能量最低。例如，碳的基态 $1s^2 2s^2 2p^2$ 的组态给出谱项 1S , 3P 和 1D 。洪特规则告诉我们 3P 是最低的谱项，与实验一致。一个 d^2 组态(表 11.2)，按照洪特规则 3F 谱项的能量最低。洪特规则只给出最低的谱项，不能应用于决定其余谱项的次序。关于碳的 $1s^2 2s 2p^3$ 组态，实验上谱项的顺序是

$$^5S < ^3D < ^3P < ^1D < ^3S < ^1P$$

虽然 3S 有较高的多重性，但 3S 谱项在 1D 谱项之上。对于钛的 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 组态，最低的单重谱项是 1D ，不是 1G ，虽然 1G 有较大的 L 值。

我们可把洪特规则解释如下。同自旋的电子倾向于彼此回避(回忆费米穴的概念)从而使它们之间的库仑排斥最小。所以平行自旋数目最多的谱项(即最大的 S 值)其能量将是最低的。例如，氮的 $1s 2s$ 组态的 3S 谱项具有反对称的空间函数，当两个电子的空间坐标相等时，空间波函数为零；所以 3S 谱项比 1S 谱项能量低。

没有必要查阅表 11.2a 以求部分充满的壳层组态的最低谱项。为给出最大平行自旋的数目，我们简单地把电子填入轨道。因此对 d^3 组态有

11 Slater, *Atomic Structure*, Vol. II

$$m: \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad _ \quad _ \\ -2 \quad +1 \quad 0 \quad -1 \quad -2$$

最低的谱项有三个平行的自旋, 所以 $S = \frac{3}{2}$, 给出一个四重谱项。最大的 M_L 值是 3, 对应于 $L = 3$, 是个 F 谱项。于是洪特规则预测 4F 是 d^3 组态的最低谱项。

一个重要的概念就是原子状态的宇称。考虑原子的哈密顿算符(11.1)。在 7.5 节中已证明过宇称算符 $\hat{\Pi}$ 与动能算符可对易。量 $1/r_i$ 由下式给出

$$r_i^{-1} = [x_i^2 + y_i^2 + z_i^2]^{-1/2}$$

把每一个坐标代之以它的负值, $1/r_i$ 并不变。还有

$$r_{ij}^{-1} = [(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{-1/2}$$

所以反演对 $1/r_{ij}$ 没有影响。于是 $\hat{\Pi}$ 与原子的哈密顿算符可对易, 我们能够选择原子的本征函数使之有一定的宇称。

对一单电子原子, 空间波函数有如下形式

$$\psi = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$$

径向函数对反演不变, 所以宇称决定于角度因子。习题 7.16 曾证明了 Y_l^m 当 l 为偶时它是偶函数, 当 l 为奇时它是奇函数。所以单电子原子的状态按 l 是偶还是奇而有偶或奇的宇称。

现在考虑 n 电子原子。在哈特里-福克中心场近似中, 把波函数写成自旋-轨道的一个斯雷特行列式(或斯雷特行列式的线性组合)。波函数是一些项的和, 每一项中的空间部分具有形式

$$R_1(r_1) \cdots R_n(r_n) Y_{l_1}^{m_1}(\theta_1, \varphi_1) \cdots Y_{l_n}^{m_n}(\theta_n, \varphi_n)$$

这个乘积的宇称决定于这些球谐函数因子; 可以看出按 $l_1 + l_2 + \cdots + l_n$ 为偶或奇而决定乘积是偶函数或奇函数。所以电子的 l 值之和决定了宇称。例如, 组态 $1s^2 2s 2p^3$ 有 $\sum l_i = 3$, 所有由这个组态产生的状态有奇宇称。(我们的论证是基于对波函数的 SCF

近似,但这个结论对真实波函数是正确的。)

11.6 自旋-轨道相互作用

至今我们曾用不包括电子自旋的原子哈密顿算符 [(11.1) 式]。实际上,自旋的存在在哈密顿算符中添了一个通常是很小的附加项。这一项叫做自旋-轨道相互作用,它引起了原子光谱的精细结构。自旋-轨道相互作用是一个相对论效应,是用了狄拉克对电子的相对论处理而恰当地推导出来的。我们将给出一个粗略的“推导”。

假如我们想象自己骑在原子中的一个电子上,从我们的观点来看,核是绕着电子运动(好象太阳显得绕着地球运动一样)。核的这个表观运动产生一个磁场,它与电子的内在(自旋)磁矩相互作用,给出了哈密顿算符中的自旋-轨道相互作用项。电子的自旋磁矩正比于它的自旋 S , 由表观核运动产生的磁场正比于电子的轨道角动量 L ; 因此, 自旋-轨道相互作用项正比于 $L \cdot S$ 。 L 与 S 的点积依赖于这两个矢量的相对取向。总角动量 $J = L + S$ 也依赖于 L 和 S 的相对取向, 所以自旋-轨道相互作用能依赖于 J [(11.74) 式]。

从电子的观点来看,核的表观运动产生的磁场是[(6.148)式]

$$\mathbf{B} = \frac{Ze}{cr^3} \mathbf{v}_N \times \mathbf{r} \quad (11.61)$$

式中 \mathbf{v}_N 是核的表观速度, \mathbf{r} 是从核到电子的向量(图 11.4)。我们

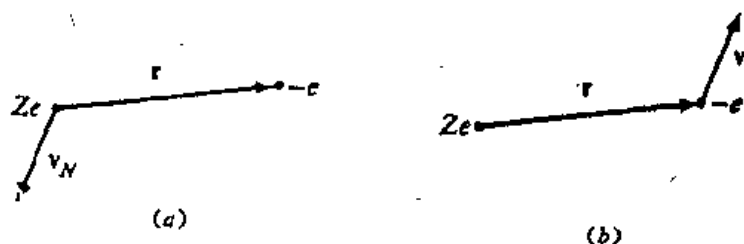


图 11.4 (a) 从一个电子来看原子核。(b) 事物的实验室观察。

有 $\mathbf{v}_N = -\mathbf{v}$, 这里 \mathbf{v} 是电子的实际速度。因此

$$\mathbf{B} = \frac{Ze}{cr^3} \mathbf{r} \times \mathbf{v}$$

核在电子处所产生的电场 \mathbf{E} 是 $Ze\mathbf{r}/r^3$, 于是

$$\mathbf{B} = \frac{\mathbf{E} \times \mathbf{v}}{c} \quad (11.62)$$

对于 \mathbf{B} 与自旋磁矩 $\boldsymbol{\mu}_s$ 之间的自旋-轨道相互作用能, 我们有[(6.155)式]

$$E_{s.o.} = -\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu}_s = -\frac{(\mathbf{E} \times \mathbf{v}) \cdot \boldsymbol{\mu}_s}{c} \quad (11.63)$$

电子那里的电场和电子电荷的乘积给出作用于电子上的力:

$$\mathbf{F} = -e\mathbf{E} = -\nabla V \quad (11.64)$$

式中用了(5.46)式, 所以

$$E_{s.o.} = -\frac{(\nabla V \times \mathbf{v}) \cdot \boldsymbol{\mu}_s}{ec} \quad (11.65)$$

至此我们必须透露出这个问题, 即(11.65)是错误的。实际情况是有一个附加的相对论效应¹², 这是1926年L. H. Thomas发现的, 当加上这个相对论效应, 给出自旋-轨道相互作用能:

$$E_{s.o.} = -\frac{(\nabla V \times \mathbf{v}) \cdot \boldsymbol{\mu}_s}{2ec} \quad (11.66)$$

如果我们认为中心场近似是正确的(11.1节), 我们可以用一个只是 r 的函数: $V = V(r)$ 来准确地近似原子中一个电子的势能, 所以[(5.46)和(6.4)式]

$$\nabla V = \frac{dV}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (11.67)$$

将(11.67), (10.82) 和 $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ (\mathbf{p} 是电子的线动量)代入(11.66)给出

¹² 讨论见 W. H. Furry, *Am. J. Phys.*, **23**, 517(1955).

$$H_{s.o.} = -\frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{S} \quad (11.68)$$

量 $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 是电子的轨道角动量 \mathbf{L} ，把算符代入(11.68)给出哈密顿算符中自旋-轨道相互作用的项如下：

$$\hat{H}_{s.o.} = -\frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (11.69)$$

(11.69)式是对一个电子的；对多电子情况，把个别的自旋-轨道相互作用加起来得

$$\hat{H}_{s.o.} = -\frac{1}{2m^2c^2} \sum_i \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i} \hat{\mathbf{L}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i = \sum_i \xi_i(r_i) \hat{\mathbf{L}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i \quad (11.70)$$

式中 ξ_i 的定义是明显的。

准确计算自旋-轨道相互作用的效应需要求出哈密顿算符 $\hat{H} + \hat{H}_{s.o.}$ 的本征值和本征函数，其中 \hat{H} 是(11.1)式的哈密顿算符。这样一个计算太困难了，我们要用一个近似处理。 $\hat{H}_{s.o.}$ 的效应与 \hat{H} 中的项相比较是小的，所以我们可以用一级微扰理论去计算能量校正。我们有[(9.30)式]

$$E_{s.o.} = \int \psi^* \hat{H}_{s.o.} \psi d\tau = \langle H_{s.o.} \rangle \quad (11.71)$$

式中 ψ 是 \hat{H} 的一个本征函数。对单电子原子，

$$E_{s.o.} = \int \psi^* \xi(r) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \psi d\tau \quad (11.72)$$

现在

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{J} = (\mathbf{L} + \mathbf{S}) \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{S}) = L^2 + S^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2)$$

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \psi &= \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \psi \\ &= \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \hbar^2 \psi\end{aligned}$$

因为未微扰的 ψ 是 \hat{L}^2 , \hat{S}^2 和 \hat{J}^2 的一个本征函数。所以

$$E_{\text{s.o.}} = \frac{1}{2} \langle \xi \rangle \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (11.73)$$

对一多电子原子，可以证明 (Bethe and Jackiw, p. 163) 自旋-轨道相互作用能是

$$E_{\text{s.o.}} = \frac{1}{2} A \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (11.74)$$

式中对一给定的谱项， A 是常数；亦即， A 依赖于 L 和 S 但不依赖于 J 。(11.74) 式说明当包括自旋-轨道相互作用时，一个原子状态的能量依赖于它的总电子角动量 J 。因此每一个原子谱项分裂成几个支项，每个支项有一不同的 J 值。例如，钠的 $1s^2 2s^2 2p^6 3p$ 组态有单一的谱项 2P ，它是由两个支项 ${}^2P_{3/2}$ 和 ${}^2P_{1/2}$ 组成的。这

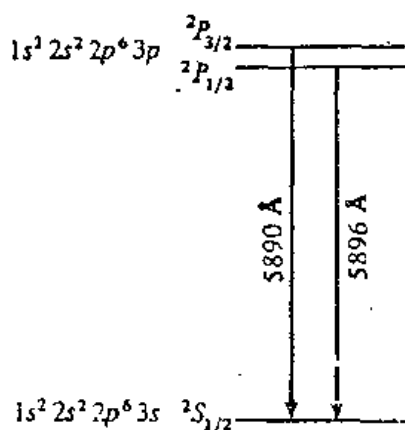


图 11.5 钠 D 线的精细结构。

些支项的分裂给出了观察到的钠 D 线的精细结构 (图 11.5)。我们说一个给定谱项的支项形成了它的多重结构。

一给定谱项内的诸支项的次序是怎样的呢？由于对这些支项 L 和 S 是相同的，按 (11.74) 式，它们的相对能量决定于 $AJ(J+1)$ 。若 A 是正的， J 值最低的支项能量最低，这样的多重性称做是正常的；若 A 是负的， J 值最高的支项能量最低，这样的多重性称做是倒置的。下面的规则通常用于只有一个部分填充的壳层的

组态：如果这个支壳层不是半充满，则多重性是正常的；如果这个支壳层是超过半充满，则多重性是倒置的。（存在几个例外。）例如，按此规则，碳组态 $1s^2 2s^2 2p^2$ 的多重性是正常的；以前用洪特规则推断了最低谱项是 3P ，而现在我们又推断 3P_0 是这个谱项的最低支项。对一个半充满的支壳层，洪特规则告诉我们最低谱项是 $L=0$ ，例如，一个 d^5 组态的最低谱项有

$$\begin{array}{ccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ m: & +2 & +1 & 0 & -1 & -2 \end{array}$$

$L=0$ 时，只有一个可能的 J 值，所以最低的谱项只有一个支项。因此不需要一个规则去求一个半充满支壳层最低谱项的最低支项。

C. E. Moore 的表¹³ 给出了所有原子的原子能级的光谱测定，除了稀土和锕系以外。还给出了各种原子的离子的支项。光谱学家用符号 I 表示一个中性原子，符号 II 表示单电离原子等等。因此 CII 指的是 C^{2+} 离子。

11.7 原子的哈密顿算符

一个原子的哈密顿算符可以分成三部分：

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}_{\text{rep}} + \hat{H}_{\text{s.o.}} \quad (11.75)$$

\hat{H}^0 是类氢的哈密顿算符之和

$$\hat{H}^0 = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] \quad (11.76)$$

\hat{H}_{rep} 由电子间的相互排斥组成

$$\hat{H}_{\text{rep}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (11.77)$$

$\hat{H}_{\text{s.o.}}$ 是自旋-轨道相互作用

13 C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, National Bureau of Standards Circular 467, vols. I, II, and III, 1949, 1952, and 1958, Washington, D. C.

$$\hat{H}_{s.o.} = \sum_{i=1}^n \xi_i \hat{\mathbf{L}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i \quad (11.78)$$

如果只考虑 \hat{H}^0 , 则对应同一个电子组态的所有原子状态是简并的。加上 \hat{H}_{rep} , 消除了不同的 L 或 S 或二者都不同的状态之间的简并性, 因此把每一个组态分裂成了若干谱项。其次, 加上 $\hat{H}_{s.o.}$, 它把每一个谱项分裂成若干支项; 每一个支项是由相同 J 的状态组成的, 是 $(2J+1)$ 重简并的, 对应于可能的 M_J 值。

加以外磁场能消除支项的简并 (塞曼效应)。若 \mathbf{B} 是所加之场, 在哈密顿算符中有一附加的项[(6.155)式]:

$$\hat{H}_B = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B} = -(\hat{\boldsymbol{\mu}}_L + \hat{\boldsymbol{\mu}}_S) \cdot \mathbf{B} \quad (11.79)$$

这里包括了轨道和自旋磁矩。用(6.152), (6.154)和(10.82)式, 我们有

$$\begin{aligned} \hat{H}_B &= \beta_e \hbar^{-1} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} = \beta_e \hbar^{-1} (\hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} \\ &= \beta_e B \hbar^{-1} (\hat{J}_z + \hat{S}_z) \end{aligned} \quad (11.80)$$

式中 β_e 是玻尔磁子; 我们取 z 轴沿着场的方向。如果外场是相当地弱, 它的效应比自旋-轨道相互作用小, 那么我们可以用一级微扰理论计算场对支项的效应。因为

$$\hat{J}_z \psi = M_J \hbar \psi$$

与外场的相互作用能:

$$E_B = \beta_e B M_J + \beta_e B \hbar^{-1} \langle S_z \rangle$$

求出 $\langle S_z \rangle$ 的平均值给出最后的结果:

$$E_B = \beta_e g B M_J \quad (11.81)$$

这里 g (朗德 g 因子) 是

$$g = 1 + \frac{[J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)]}{2J(J+1)} \quad (11.82)$$

14 见 Bethe and Jackiw, p. 158, 或 Landau and Lifshitz, p. 428.

因此外场把每一个支项分裂成 $2J+1$ 个状态，每个状态有一个不同的 M_J 值。

图 11.6 用氮的 $1s2p$ 组态作为例子说明了当我们依次考虑原子中的相互作用时所发生的情况。

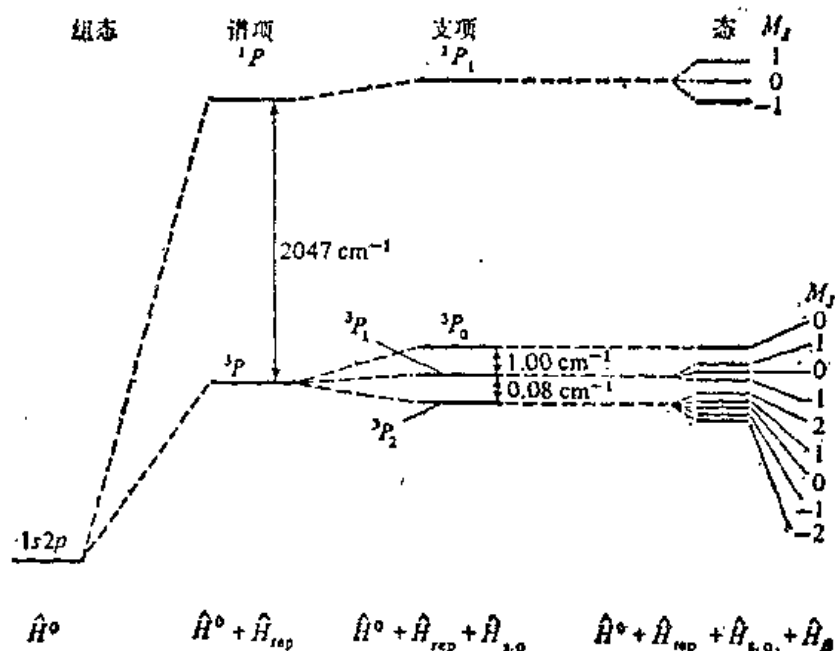


图 11.6 对 $1s2p$ 氮组态，在原子的哈密顿算符中依次地包括进一些项的效应。（ \hat{H}_B 不是原子哈密顿算符的组成部分，而是来自一个外加磁场。）

我们的讨论基于这样一个方案，即首先把个别电子的轨道角动量加起来形成总的轨道角动量矢量，对自旋也同样照做： $L = \sum L_i$, $S = \sum S_i$ 。然后把 L 和 S 组合起来得到 J 。这个方案叫做罗素-桑德斯(Russell-Saunders)耦合(或 $L-S$ 耦合)，当自旋-轨道相互作用能与电子间的排斥能相比较是小时， $L-S$ 耦合是适合的。虽然 \hat{L} 和 \hat{S} 与 $\hat{H}^0 + \hat{H}_{rep}$ 可对易，但当哈密顿算符中包含了 $\hat{H}_{s.o.}$ 时， \hat{L} 和 \hat{S} 就不再与 \hat{H} 可对易了。如果自旋-轨道相互作用小，则 \hat{L} 和 \hat{S} “几乎”与 \hat{H} 可对易，此时 $L-S$ 耦合是正确的。

当原子序数增加时, 电子的平均速度 v 增加; 当 v/c 增加时, 象自旋-轨道相互作用的相对论效应也就增加。对原子序数很高的原子, 自旋-轨道相互作用超过了电子间的排斥能, 我们不能再把 \hat{L} 和 \hat{S} 看成与 \hat{H} 可对易; 然而算符 \hat{J} 仍然与 \hat{H} 可对易。在此情况下, 首先把 $\hat{H}_{s.o.}$ 加到 \hat{H}^0 上, 然后再考虑 $\hat{H}_{r.p.}$ 。这相当于首先把每个电子的自旋和轨道角动量组合起来得到每个电子的总角动量 j_i , $j_i = L_i + S_i$ 。然后把 J_i 加起来得到总电子角动量: $J = \sum j_i$ 。这个方案叫做 $j-j$ 耦合。对大多数重原子, 其情况居于 $j-j$ 和 $L-S$ 耦合之间, 计算起来是复杂的。

尚有其他几个效应应包含在原子的哈密顿算符中。原子核的有限大小和核运动的效应引起了能量的轻微改变¹⁵。有一个由于电子自旋磁矩间的相互作用(自旋-自旋相互作用)引起的小的相对论项。我们还应把电子质量随速度的相对论改变考虑进去; 这个效应对重原子的内层电子其大小是可观的, 那里电子的平均速率与光速相比较不能忽略。

如果原子核有非零自旋, 在核自旋磁矩与电子自旋和轨道磁矩之间有相互作用, 于是产生了超精细结构。把核自旋角动量 I 用矢量加法加到总电子角动量 J 上, 得出原子的总角动量 F : $F = I + J$ 。例如, 考虑氢的基态。质子的自旋是 $\frac{1}{2}$, 所以 $I = \frac{1}{2}$; 此外 $J = \frac{1}{2}$ 。因此对应于质子和电子自旋是反平行或平行, 量子数 F 可为 0 或 1。氢原子在太空发射的著名的 21-厘米线就是 $F=1 \rightarrow 0$ 过渡产生的一条 1420 兆周/秒的线。1951 年 Ewen 和 Purcell (他也是共同发现核磁共振者之一) 在 Harvard 的物理实验室窗外伸出一个喇叭形的天线检测出这条线。基态氢原子的超精细分裂的频率

15 见 Bethe and Salpeter, pp 102, 166, 351; Landau and Lifshitz, p. 462.

可能是最准确地测量的物理常数¹⁶:

(1, 420, 405, 751.786 ± 0.002)周/秒

习 题

11.1 下面的每一情况中能填入多少个电子: (a) 主量子数为 n 的壳层; (b) 量子数为 n 和 l 的壳层; (c) 一个轨道; (d) 一个自旋-轨道?

11.2 给出最前面 10 个元素基态支项的标记; 例如, 碳为 3P_0 。

11.3 电子组态 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 g$ 给出什么谱项?

11.4 (a) 验证 (11.34) 式。(b) 将 $\hat{M}_z = \hat{M}_{z1} + \hat{M}_{z2}$ 应用于 (11.35), 组合谱项, 并利用其所含的函数的线性独立性证明 (11.36)。

11.5 验证 (11.52) — (11.54) 以及 (11.56) 后面的四个式子。

11.6 属于量子数 L 和 S 的一个谱项有多少个状态?

11.7 仿照图 11.6 对碳的 $1s^2 2s^2 2p^2$ 组态作图。(S 谱项是最高的。)

11.8 (a) 计算图 11.3 中 z 轴和自旋函数 $\alpha(1)\alpha(2)$ 的 S_z 之间的夹角。(b) 计算 (11.57) — (11.60) 中每个函数的 S_1 和 S_2 之间的夹角。

11.9 哪个 STO 有如类氢 AO 同样的形式?

11.10 图 11.6 是否含有违反 11.6 节中给出的确定多重性是正常的或倒置的规律之处?

11.11 对自旋函数

$$3^{-1/2}[\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)]$$

求 \hat{S}^2 和 \hat{S}_z 的本征值。

11.12 估计 Ar 中非相对论的 $1s$ 轨道能量; 与图 11.2 核对。

11.13 在图 11.2 中 $3d$ 和 $4s$ 轨道的能量的第二次相交发生在哪个原子序数处? 考虑到对数标度。

11.14 如果在哈特利微分方程 (11.12) 中, $R(r_1)$ 是函数 t_1 的径向因子, 写出 R 所满足的微分方程。

11.15 验证表 11.2b 中的谱项。

11.16 给出元素 21 到 30 的基态的支项标记。这些元素中哪个具有最多简并度的基态支项?

16 R. Vessot et al., *IEEE Trans. Instr. Meas.*, IM-15, 165 (1966)。

11.17 有多少个态属于碳的下列组态: (a) $1s^2 2s^2 2p^2$; (b) $1s^2 2s^2 2p^3$

11.18 用(11.73)式计算氢原子 $2p$ 组态的 $^2P_{3/2}$ 与 $^2P_{1/2}$ 支项之间的间隔。(因为有其他的相对论效应, 结果不能准确地与实验相符。)

11.19 用(11.81)式计算氢原子 $2p^2 P_{1/2}$ 支项在 $M_J = \frac{1}{2}$ 和 $M_J = -\frac{1}{2}$ 状态之间的能量间隔, 如果所用磁场是 2000 高斯。

11.20 查阅 Moore 的原子能级表 (11.6 节末之脚注), 找出中性碳原子的一个不能用洪特规则正确预测出其最低谱项的组态。

11.21 解释为什么取 $E_2 + 2E_1$ 计算锂的实验基态能量是不正确的, 这里 E_2 是从锂原子移走 $2s$ 电子所需的实验上的能量, E_1 是从锂原子移去一个 $1s$ 电子所需的实验上的能量。

11.22 最前面 10 个元素中哪些的基态有奇宇称?

余敬曾译

第十二章 分子的对称性

12.1 对称元素与对称操作

分子的量子力学处理是困难的；我们常可从分子的对称性得到有关分子的波函数和性质的定性知识，因此知道这些是令人鼓舞的。对于分子的对称性，我们将指核保持固定于其平衡位置所形成的骨架的对称性。（对于分子的量子力学，我们的起点将是玻恩-奥本海默近似，它认为当求解电子的波函数时核是看做固定的，见 13.1 节。）应当注意，一个分子的对称性在不同的电子状态时可能不同。例如，HCN 在其电子基态时是直线形的，但在某些激发态时是非直线形的。除非另外指明，我们将考虑电子基态的对称性。

对于对称操作，我们意指一物体这样的变换，其最后位置与最初位置是物理上不可分辨的，以及物体中各对的点的距离保持不变。例如，考虑平面三角形分子 BF_3 图 12.1(a)，为方便计，我们把其中的氟核标上号。若我们将分子绕通过硼核并垂直于分子平面的轴逆时针方向转动 120° ，新的位置将如图 12.1(b) 所示。由于事实上氟核彼此在物理上是不可分辨的，因此我们进行了一个对

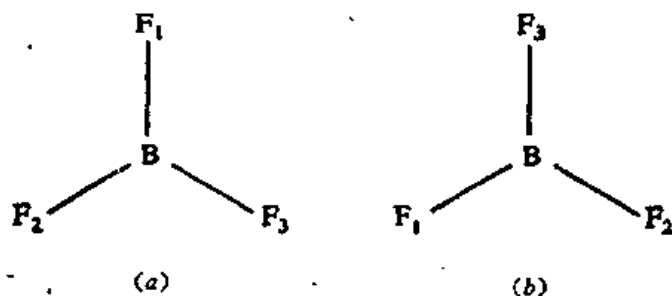


图 12.1 (a) BF_3 分子。(b) 转动 120° 后的 BF_3 。

称操作。转动所绕之轴是对称元素之一例。对称元素和对称操作是相关的但不相同的事物,它们常被混淆。一个对称元素是一个几何上的存在物(点、线或面),相对于它的是进行一个对称操作。

我们说一物体有一个 n 重对称轴 (也叫做 n 重真轴或 n 重转轴), 如果绕此轴转动 $2\pi/n$ 弧度(其中 n 是整数) 给出与原来位置在物理上不可分辨的构型; n 叫做这个轴的阶。例如, BF_3 有一个垂直于分子平面的三重对称轴。 n 重转轴的符号是 C_n 。 BF_3 中的三重轴是 C_3 轴。我们用符号 \hat{C}_n 表示逆时针方向转动 $2\pi/n$ 弧度的操作。“帽号”用来将对称操作与对称元素区别开。 BF_3 还有三个转轴: 每个 B—F 键是一个二重对称轴(图 12.2)。

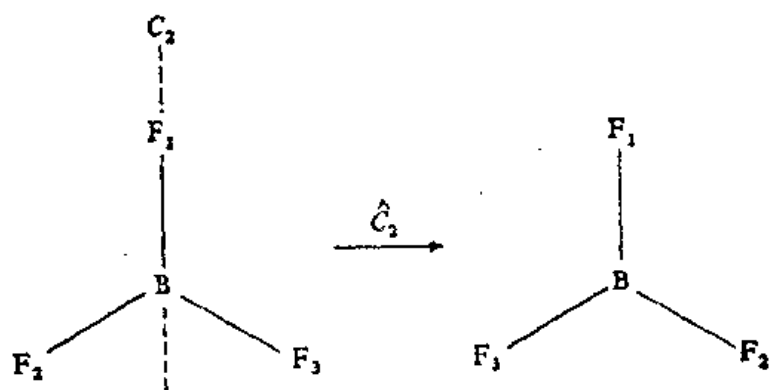


图 12.2 BF_3 中的一个 C_2 轴。

第二种对称元素是对称面。一个分子有一对称面, 如果所有的核通过此平面的反映给出与原来分子在物理上不可分辨的构型。对称面的符号是 σ (镜面在德文单词中是 spiegel)。反映操作的符号是 $\hat{\sigma}$ 。 BF_3 有四个对称面。分子平面是一个对称面, 因为位于反映面的核在反映进行时没有位置的变化。通过 B 和 F_1 核并垂直于分子平面的平面是一个对称面, 对这个面的反映只使 F_2 与 F_3 互换。也许会想, 这个反映是如同绕通过 B 和 F_1 的 C_2 轴转动 180° 一样的对称操作, 后者也使 F_2 与 F_3 互换。不是这样的; 反

映把位于分子平面上面的点移到仍然是位于分子平面上面的点，而 \hat{O}_2 转动把位于分子平面上面的点移到是分子平面下面的点。两个对称操作只当他们在三维空间中表示同样的变换时才相等。 BF_3 中共余两个对称面分别通过 $\text{B}-\text{F}_2$ 和 $\text{B}-\text{F}_3$ 并垂直于分子平面。

第三种对称元素是对称中心，符号为 i (与 $\sqrt{-1}$ 无关)。一个分子有一对称中心，如果所有的核通过中心的反演操作给出与原来分子不可分辨的构型。如果我们建立一个笛卡儿坐标系，通过原点的反演操作(符号为 \hat{i})把一原来在 (x, y, z) 的核移到 $(-x, -y, -z)$ 。 BF_3 有对称中心吗？若原点在硼核处，反演给出的结果示于图 12.3。由于得到一个与原来分子是物理上可分辨的构型，

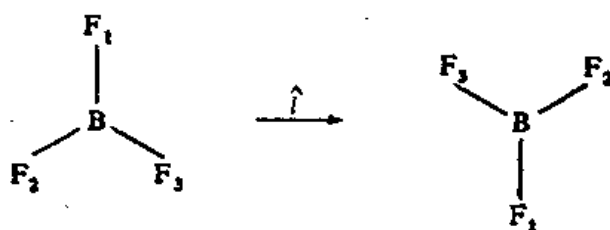


图 12.3 在 BF_3 中反演的效果。

所以 BF_3 不具有对称中心。对于 SF_6 ，通过硫核的反演示于图 12.4，很清楚 SF_6 有一个对称中心。(一个操作诸如 \hat{i} , \hat{C}_n , 等等，可以是或不是一个对称操作； \hat{i} 在 SF_6 中是一个对称操作，而在 BF_3 中则不是。)

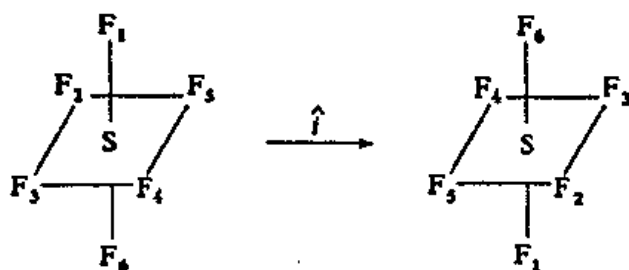


图 12.4 在 SF_6 中反演的效果。

第四种也是最后一种对称元素是 n 重象转轴 (也叫做非真轴或转动-反映轴), 符号为 S_n 。物体有一个 S_n 轴, 如果绕此轴转动 $2\pi/n$ 弧度 (n 为整数), 随之对垂直于此轴的一个平面进行反映, 把物体移到与原来的在物理上不可分辨的位置。很清楚, 如果一个物体有一 C_n 轴, 并且有一对称面垂直于此轴, 则此 C_n 轴也是一个 S_n 轴。所以在 BF_3 中的 C_3 轴也是一个 S_3 轴。可能有的 S_n 轴不是 C_n 轴。一个例子是 CH_4 。在图 12.5 中, 我们先绕断定是一个 S_4 轴的轴进行 90° 的真转动 (\hat{C}_4)。如所看到的, 此操作不产生一

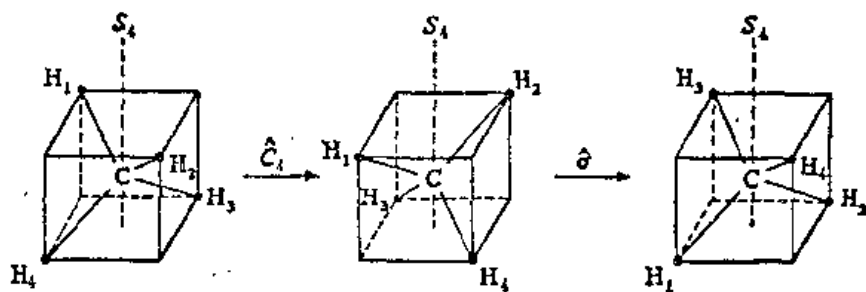


图 12.5 甲烷中的一个 S_4 轴。

等价构型。当我们随 \hat{C}_4 操作后在垂直于此轴并通过碳原子的平面进行反映时, 我们确实得到一个构型等价于在我们实行转动与反映之前存在的那个构型; 于是有一 S_4 轴。 S_4 轴不是 C_4 轴; 虽然它是个 C_2 轴。甲烷中还有另外两个 S_4 轴, 每个垂直于内接着四面体分子的立方体的一对相对着的面。

绕一轴转动 $2\pi/n$ 弧度, 继而对垂直于此轴的平面进行反映的操作以 \hat{S}_n 表示之。 \hat{S}_1 操作是绕一轴转 360° , 继而对垂直于此轴的平面反映。由于转 360° 物体恢复到其原处, 所以 \hat{S}_1 操作与平面的反映是一样的, $\hat{S}_1 = \hat{\sigma}$; 任何对称面都有一个垂直于它的 S_1 轴。

现在考虑 \hat{S}_2 操作。选取坐标系使 S_2 轴为 z 轴(图 12.6)。绕 S_2 轴转 180° 将一点的 x 和 y 坐标分别变到 $-x$ 和 $-y$, 而对 z 坐

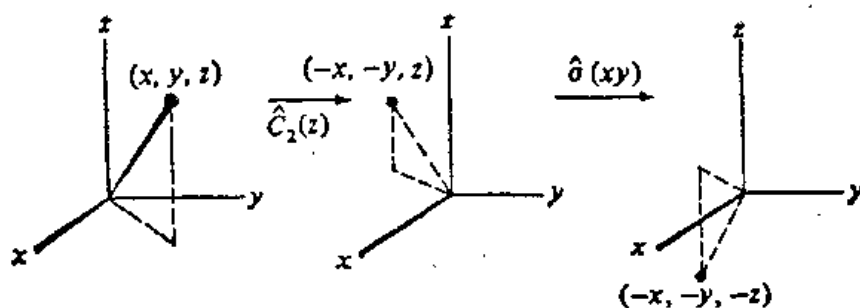


图 12.6 \hat{S}_2 操作。

标无影响。于是在 xy 平面的反映将 z 坐标变为 $-z$ 。 \hat{S}_2 操作的净效果是将原来在 (x, y, z) 的一点移到 $(-x, -y, -z)$ ，它等于通过原点的反演： $\hat{S}_2 = \hat{i}$ 。任何通过对称中心的轴是一个 S_2 轴。平面的反映与反演是 \hat{S}_n 操作的特殊情况。

\hat{S}_n 操作好象是一任意种的操作，但它必须做为对称操作的一种而包括进来。在图 12.5 中， CH_4 的第一个构型变换到第三个构型肯定满足一定义的对称操作，但它既不是真转动，也不是反映，也不是反演。

在分子上实行对称操作，给出核的构型与原来分子在物理上不可分辨；则质量中心必须在对称操作进行前和后在空间中有同样的位置。对于 \hat{C}_n 操作，不动点只是那些在 C_n 轴上的点；所以 C_n 对称轴必须通过分子的质量中心。类似，对称中心必须与质量中心重合；对称面和对称象转轴必须通过质量中心。质量中心是分子的所有对称元素的公共交点。

在讨论分子的对称性时，我们常把它放在笛卡儿坐标系中，以及分子的质量中心位于原点。我们取最高阶的转轴为 z 轴。包含此轴的对称面以符号 σ_v 表示（ v 指 vertical，竖直的）；垂直于此轴的对称面以符号 σ_h 表示（ h 指 horizontal，水平的）。

分子的对称操作与量子力学之间有何关系？为了将一量子力学体系的态分类，我们考虑那些与哈密顿算符可对易的，以及它们

彼此可对易的算符。例如,我们用量子数 L, S, J 和 M_J 来将多电子原子的态分类,这些量子数对应于 $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2$ 和 \hat{J}_z 算符,它们彼此皆可对易并与哈密顿算符可对易(忽略自旋-轨道相互作用)。在本章中讨论的对称操作作用于三维空间的点上,将每个点变换到一对应的点。所有的我们曾讨论过的量子力学算符作用于函数上,将每一函数变换为一对应的函数。对应于每个对称操作 \hat{R} , 我们定义一个算符 \hat{O}_R 它以下列方式作用于函数。令 \hat{R} 将一点从原来在 (x, y, z) 移到 (x', y', z') 位置:

$$\hat{R}(x, y, z) \longrightarrow (x', y', z') \quad (12.1)$$

算符 \hat{O}_R 是这样定义,函数 $\hat{O}_R f$ 在 (x', y', z') 的值与函数 f 在 (x, y, z) 的值相同:

$$\hat{O}_R f(x', y', z') = f(x, y, z) \quad (12.2)$$

我们将用一个例子说明这个定义。令 \hat{R} 为绕 z 轴逆时针做 90° 的真转动: $\hat{R} = \hat{O}_4(z)$ 。令 f 为一 $2p_x$ 氢轨道:

$$f = 2p_x = Nxe^{-k(x^2+y^2+z^2)^{1/2}}$$

式中 N 和 k 是常数。一个表示 f 在何处有最大正值的等值线实际是绕正 x 轴的变形的回转椭面(见 6.6 节);同样, f 有最大负值的是位于负 x 轴的椭面。让我们说这些椭面是以点 $(a, 0, 0)$ 和 $(-a,$

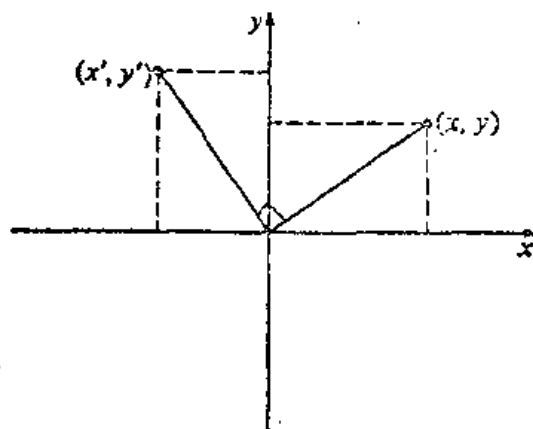


图 12.7 $\hat{O}_4(z)$ 转动的效果。初等三角学指出 $x' = -y, y' = x$ 。

0, 0) 为“中心”。算符 $\hat{C}_4(z)$ 有下列的效果(图 12.7):

$$\hat{C}_4(z)(x, y, z) \longrightarrow (-y, x, z) \quad (12.3)$$

例如, 原来在 $(\alpha, 0, 0)$ 的点移到 $(0, \alpha, 0)$, 同时在 $(-\alpha, 0, 0)$ 的点移到 $(0, -\alpha, 0)$ 。由(12.2), 函数 $\hat{O}_{C_4(z)} 2p_x$ 其最大正值和最大负值的等值线的中心必须分别位于 $(0, \alpha, 0)$ 和 $(0, -\alpha, 0)$ 。我们得出结论

$$\hat{O}_{C_4(z)} 2p_x = 2p_y \quad (12.4)$$

对于反演操作, 有

$$\hat{i}(x, y, z) \longrightarrow (-x, -y, -z)$$

于是(12.2)写为

$$\hat{O}_i f(-x, -y, -z) = f(x, y, z)$$

我们现在将变量进行如下的重新命名:

$$\bar{x} = -x, \quad \bar{y} = -y, \quad \bar{z} = -z$$

于是

$$\hat{O}_i f(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) = f(-\bar{x}, -\bar{y}, -\bar{z})$$

点 $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ 是空间一个一般的点, 我们可去掉短横以得到

$$\hat{O}_i f(x, y, z) = f(-x, -y, -z)$$

我们断定 \hat{O}_i 是宇称算符:

$$\hat{O}_i = \hat{\Pi} \quad (12.5)$$

n 粒子体系的波函数是一个有 $4n$ 个变量的波函数, 我们将 \hat{O}_R 的定义(12.2)推广, 写为

$$\begin{aligned} \hat{O}_R f(x'_1, y'_1, z'_1, m_{s1}, \dots, x'_n, y'_n, z'_n, m_{sn}) \\ = f(x_1, y_1, z_1, m_{s1}, \dots, x_n, y_n, z_n, m_{sn}) \end{aligned}$$

注意 \hat{O}_R 不影响自旋坐标。这样, 在 11.5 节中, 当考察原子状态的宇称时, 我们考察在斯雷特行列式的展开式的每一项中的空间因子, 而略去对自旋因子的考虑, 因为后者不受 $\hat{\Pi}$ 的影响。

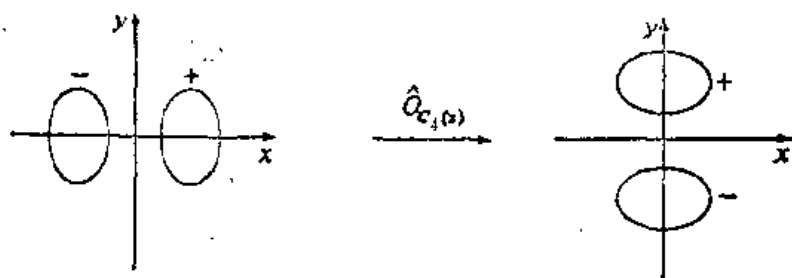


图 12.8 $\hat{O}_{C_2(x)}$ 作用于 p_z 轨道的效果。

当一体系为对称操作 $\hat{R}_1, \hat{R}_2, \dots$ 所表征, 则对应的算符 $\hat{O}_{R_1}, \hat{O}_{R_2}, \dots$ 与哈密顿算符可对易¹。例如, 若分子的核骨架有一对称中心, 则宇称算符 $\hat{\Pi}$ 与电子运动的哈密顿算符可对易。于是我们可选取电子状态(波函数)为偶函数或奇函数, 按 $\hat{\Pi}$ 的本征值来定。当然, 不是所有的对称操作彼此之间皆可对易(见下节); 于是, 波函数一般不可能造成是所有的算符 \hat{O}_R 的本征函数。(由于对称变换 \hat{R} 与对称算符 \hat{O}_R 的相对对应性如此紧密, 人们常不去区别它们。)

对称性与运动常数(这些是其算符与哈密顿算符 \hat{H} 可对易的量)有一密切的联系。对于一体系其哈密顿算符在任何空间坐标变换下是不变的(即不改变), 线动量算符 \hat{p} 将与 \hat{H} 可对易, 以及 \hat{p} 在定态中可给出一定的值。(自由粒子是一例。)对于一体系的 \hat{H} 在坐标的任何转动下不变, 角动量分量的算符与 \hat{H} 可对易, 以及总角动量和它的分量之一是可确定的。(原子是一例。)一个直线形分子有轴对称而不象原子那样有球对称; 这里只有角动量在轴上的分量可有确定值(第 13 章)。

12.2 对称操作的乘积

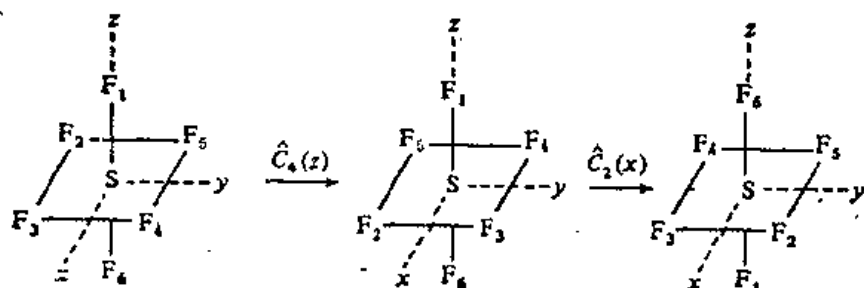
对称操作是引起三维空间变换的算符, 而(如同对任何算符一样)我们定义两个这样的算符的乘积是逐次运用这些算符, 乘积中

1 详细的讨论见 Schonland, 7.1 和 7.2 节。

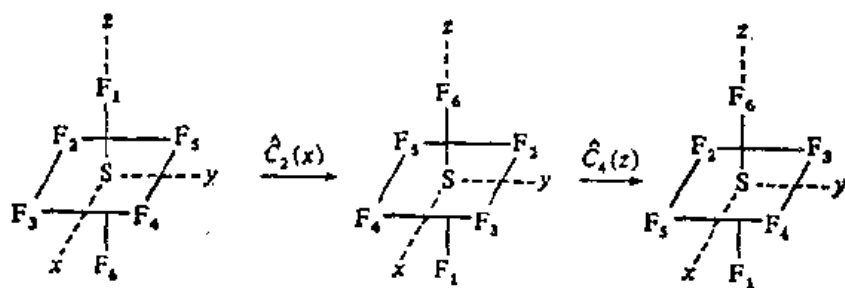
右边的算符先用。很明显，一个分子的两个对称操作的乘积必定也是一个对称操作。

做为一例，考虑 BF_3 。 \hat{C}_3 算符与其自身的乘积， $\hat{C}_3\hat{C}_3=\hat{C}_3^2$ ，是使分子逆时针转动 240° 。如果取 $\hat{C}_3\hat{C}_3\hat{C}_3=\hat{C}_3^3$ ，则有 360° 转动，分子恢复到它原来的位置。我们定义恒等操作 \hat{E} 为一个不对物体做什么的操作。我们有 $\hat{C}_3^3=\hat{E}$ 。（符号来自德文单词 *Einheit*，意为一。有时用符号 \hat{I} 代替 \hat{E} 。）算符 \hat{O}_E 是单位算符： $\hat{O}_E=\hat{1}$ 。

现在考虑一个有六重对称轴的分子，例如， C_6H_6 。 \hat{C}_6 操作是转动 60° ， \hat{C}_6^2 是转动 120° ；于是 $\hat{C}_6^3=\hat{C}_2$ 。并且 $\hat{C}_6^4=\hat{C}_3$ 。我们断定 \hat{C}_6



(a)



(b)

图 12.9 SF_6 中对称操作的乘积。

(a) $\hat{C}_2(x)\hat{C}_4(z)$; (b) $\hat{C}_4(z)\hat{C}_2(x)$ 。

对称轴也是 C_3 轴和 C_2 轴。一般地说, 一个 C_n 轴也是一个 C_m 轴, 如果 n/m 是整数的话。

由于对一个平面的两个相继的反映将所有的核移回原位, 所以有 $\hat{\sigma}^2 = \hat{E}$ 。并且 $\hat{i}^2 = \hat{E}$ 。更一般地说, 对于偶数 n , $\hat{\sigma}^n = \hat{E}$, $\hat{i}^n = \hat{E}$, 而对于奇数 n , $\hat{\sigma}^n = \hat{\sigma}$, $\hat{i}^n = \hat{i}$ 。

对称算符总是可对易的吗? 考虑 SF_6 。我们来检验绕 z 轴的 \hat{C}_4 转动和绕 x 轴的 \hat{C}_2 转动的乘积。图 12.9 指出, $\hat{C}_4(z)\hat{C}_2(x) \neq \hat{C}_2(x)\hat{C}_4(z)$ 。所以对称操作不总是可对易的。[注意我们对于一个固定的坐标系来描述对称操作; 我们的规定是, 当我们实行一对称操作时, 对称元素不随分子而动, 而是在空间保持固定。例如, 当我们实行 $\hat{C}_4(z)$ 操作时, $C_2(x)$ 轴不动。]

12.3 对称性与偶极矩

作为对称性的应用, 我们考虑分子的偶极矩。由于对称操作产生一个与原来分子在物理上不可分辨的构型, 所以偶极矩矢量在对称操作后其方向必须保持不变。(这是一个不苛刻的, 清楚易懂的论断。)于是, 如果有一真对称轴, 分子偶极矩必定位于此轴上。如果有两个或者更多个不重合的对称轴, 分子不能有偶极矩, 因为偶极矩不能位于两个不同的轴上。 CH_4 有 4 个不重合的 C_3 轴, 没有偶极矩。如果有一对称面, 偶极矩必定位于此平面内。如果有几个对称面, 分子偶极矩必定位于这些平面的交线上。在 H_2O 中偶极矩位于 C_2 轴上, 这也是两个对称面的交线(图 12.10)。

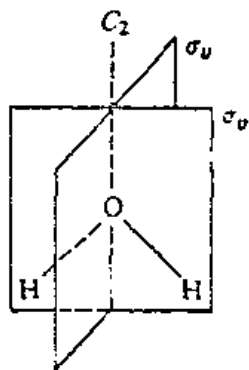


图 12.10 H_2O 的对称元素。

有对称中心的分子不能有偶极矩, 因为反映把一个矢量倒反了。单原子分子有一个对称中心, 于是原子没

有偶极矩。(这个说法有一例外——见习题 13.30。)所以,我们可以利用对称性去发现分子有否偶极矩;在许多情况下对称性的考虑还告诉我们偶极矩位于哪条线上。

12.4 对称性与光学活性

某些分子有使平面偏振光的偏振面旋转的能力是大家熟知的。实验事实和量子力学处理²都指出两个互为镜象的分子的旋光能力是大小相等方向相反。一个简单的途径是从一体系及其镜象发生同样的物理过程这一事实来领会它。将一旋光实验在镜中来反映,把分子变成了它的镜象,以及把顺时针旋光变成了同样大小的逆时针旋光。(有趣的是,对于发生基本粒子衰变的物理过程,体系与其镜象的本性确有区别;这个可能性的提出,使杨振宁和李政道获得 1957 年的诺贝尔物理学奖金。见 M. Gardner, *The Ambidextrous Universe*, Mentor-New American Library, 1969。)于是,如果一个分子是其自身的镜象,它是非光学活性的: $R = -R$, $2R = 0$, $R = 0$, 这里 R 是旋光能力。如果一个分子不能与其镜象重合,它可能是光学活性的。(如果镜象的构象与原来的分子的不同仅是绕一具有低旋转势垒的键转动,则将没有光学活性。)

对称性与光学活性之间的联系怎样? 考虑 \hat{S}_n 操作。它包括一个转动(\hat{C}_n)和一个反映($\hat{\sigma}$)。 \hat{S}_n 操作中的反映将分子转变成它的镜象,而 \hat{S}_n 操作如果是分子的对称操作,则 \hat{C}_n 转动将使分子与其镜象重合:

$$\text{分子} \xrightarrow{\hat{C}_n} \text{转动了的分子} \xrightarrow{\hat{\sigma}} \text{转动了的镜象}$$

我们断定有 S_n 轴分子是非光学活性的;如果分子没有 S_n 轴,

2 Kauzmann, pp. 703-713.

它可能是光学活性的。

由于 $\hat{S}_1 = \hat{\sigma}$ 和 $\hat{S}_2 = \hat{i}$ ，具有对称面或对称中心的分子是非光学活性的（如同你可能在有机化学中学过的那样）。无论如何，任意阶的 S_n 轴排除光学活性。作为一例，考虑图 12.11 的分子，它有共用着一个原子的两个互相垂直的环。这个分子既无对称面也无对称中心，但是由于存在着 S_4 轴而是非光学活性的。作为核对，容易验证在垂直于 S_4 轴的一个平面上反映，其产生的镜像在进行 \hat{C}_4 转动后与原来的分子重合。

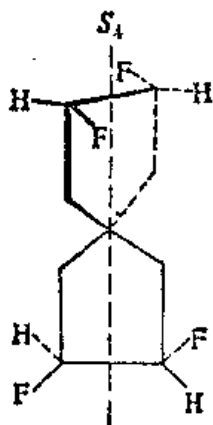


图 12.11 一个由于 S_4 轴存在的非光学活性分子。

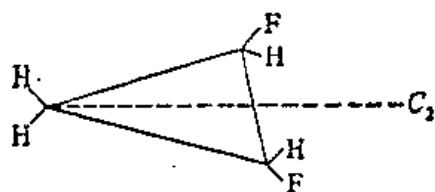


图 12.12 一个具有一个 C_2 轴的光学活性分子。

一个分子可有一个对称元素而仍有光学活性；如果有 C_n 轴存在而无 S_n 轴，可有光学活性。图 12.12 中的分子是一个例子，它有一个 C_2 轴但无 S_n 轴。作为核对，容易验证这个分子与其镜像是不重合的。

我们未曾涉及不对称碳原子。有的光学活性的有机化合物没有不对称碳原子；有的非光学活性的分子有两个或更多的不对称碳原子。

12.5 对称点群

我们现在系统地考虑对称元素可能的组合。不能在分子中任意组合对称元素。例如,假设一个分子有且仅有一个 C_3 轴。任何对称操作必须使此轴回复原位。所以,我们不能有与 C_3 轴成任意角的对称面;任何对称面必须是或包含此轴或垂直于此轴。(在 BF_3 中,有三个 σ_v 平面与一个 σ_h 平面。)对于一个不与 C_3 轴重合的 C_n 轴,其唯一可能是一个垂直于 C_3 轴的 C_2 轴;对应的 \hat{C}_2 操作将使 C_3 轴回复原位。由于 \hat{C}_3 和 \hat{C}_3^2 是对称操作,如果有一个 C_2 轴垂直于 C_3 轴,必定一共有三个这样的 C_2 轴(如在 BF_3 中)。

一个分子的全部的对称操作的集形成一个数学群。一个群是实体的一个集,并有一个形成这些实体的乘积的规则,这就要满足某些要求。(对称操作的组合规则是逐次地去运用它们。)我们将不明显地利用群论的数学。注意,是对称操作而不是对称元素组成群。对于分子的任一个对称操作,质量中心是保持固定的。于是一个孤立分子的对称群叫做点群。对于无限伸展的晶体,可以有对称操作(例如,平移)使得没有一个点是固定不动的,这给出空间群。我们略去空间群的讨论。

任一分子可归为我们现在所列举的对称点群之一。为方便计,我们将点群分为四部分。(手书体字母表示点群。)

I. 无 C_n 轴的群: $\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_s, \mathcal{C}_i$

(a) \mathcal{C}_1

如果一个分子全无对称元素,它属于此群。仅有的对称操作是 \hat{E} (是一个 \hat{C}_1 转动)。 CHFCIBr 属于点群 \mathcal{C}_1 。

(b) \mathcal{C}_s

一个分子其仅有的对称操作是一个对称面者属于此群。对称

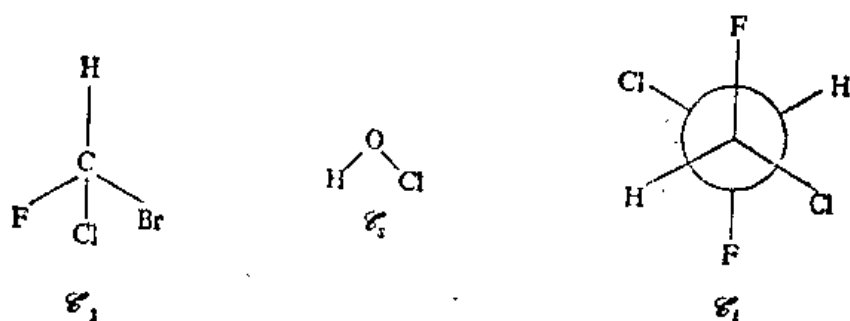


图 12.13 无 C_n 轴分子。

操作是 \hat{E} 和 $\hat{\sigma}$ 。一个例子是 HOCl (图 12.13)。

(c) \mathcal{C}_i

一个分子其仅有的对称元素是对称中心者属于此群。对称操作是 \hat{i} 和 \hat{E} 。

II. 有一个 C_n 轴的群: $\mathcal{C}_n, \mathcal{C}_{nh}, \mathcal{C}_{nv}, \mathcal{S}_{2n}$

(a) $\mathcal{C}_n, n=2, 3, 4, \dots$

一个分子其仅有的对称元素是一个 C_n 轴者属于此群。对称操作是 $\hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, \hat{E}$ 。属于 \mathcal{C}_2 的分子的例子示于图 12.14 和图 12.12。

(b) $\mathcal{C}_{nh}, n=2, 3, 4, \dots$

如果垂直于 C_n 轴增加一个对称面, 则分子属于这种群。因为 $\hat{\sigma}_h \hat{C}_n = \hat{S}_n$, 所以 C_n 轴也是 S_n 轴。若 n 为偶数, C_n 轴也是 C_2 轴, 而有对称操作

$$\hat{\sigma}_h \hat{C}_2 = \hat{S}_2 = \hat{i}$$

于是对于偶数 n , 属于 \mathcal{C}_{nh} 的分子有对称中心。(\mathcal{C}_{1h} 群是前面已讨论过的 \mathcal{C}_s 群。) 属于 \mathcal{C}_{2h} 群和 \mathcal{C}_{3h} 群的分子的例子示于图 12.14。

(c) $\mathcal{C}_{nv}, n=2, 3, 4, \dots$

属于这种群的分子有一个 C_n 轴和 n 个竖直的对称面 (通过

C_n 轴)。(\mathcal{C}_{nv} 群是 \mathcal{C}_s 群。) 水分子有一个 C_2 轴和二个竖直对称面, 属于 \mathcal{C}_{2v} 。氨分子属于 \mathcal{C}_{3v} 。(见图 12.14。)

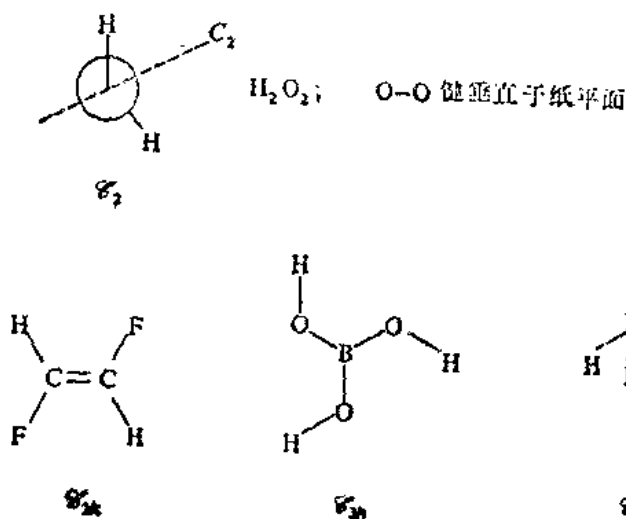


图 12.14 只有一个 C_n 轴分子。

(d) $\mathcal{S}_n, n=4, 6, 8, \dots$

\mathcal{S}_n 是联系着 S_n 轴的对称操作群。先考虑 n 为奇数的情况。我们有 $\hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n$ 。操作 \hat{C}_n 只影响 x 和 y 坐标, 而操作 $\hat{\sigma}_h$ 只影响 z 坐标; 于是这些操作可以对易, 而有

$$\hat{S}_n^n = (\hat{\sigma}_h \hat{C}_n)^n = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n \hat{\sigma}_h \hat{C}_n \cdots \hat{\sigma}_h \hat{C}_n = \hat{\sigma}_h^n \hat{C}_n^n$$

现在 $\hat{C}_n^n = E$, 且对于奇数 n , $\hat{\sigma}_h^n = \hat{\sigma}_h$ 。于是对于奇数 n , \hat{S}_n^n 等于 $\hat{\sigma}_h$, 而群 \mathcal{S}_n 有一水平对称面。以及

$$\hat{S}_n^{n+1} = \hat{S}_n^n \hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{\sigma}_h \hat{C}_n = \hat{C}_n, n \text{ 为奇数}$$

所以 n 为奇数时有一 C_n 轴。我们断定, 若 n 为奇数, \mathcal{S}_n 群等于 \mathcal{C}_{nh} 群。

现在考虑 n 为偶数。因为 $\hat{S}_2 = i$, 群 \mathcal{S}_2 等于 \mathcal{C}_i 。于是只有 $n=4, 6, 8, \dots$ 时才得到新的群。 S_{2n} 轴也是一个 C_n 轴:

$$\hat{S}_{2n}^2 = \hat{\sigma}_h^2 \hat{C}_{2n}^2 = E \hat{C}_n = \hat{C}_n$$

图 12.11 中的螺旋体属于 \mathcal{C}_4 群。

III. 有一个 C_n 轴和 n 个 C_2 轴的群: $\mathcal{D}_n, \mathcal{D}_{nh}, \mathcal{D}_{nd}$

(a) $\mathcal{D}_n, n=2, 3, 4, \dots$

一个分子有一个 C_n 轴和 n 个垂直于 C_n 轴的 C_2 轴(而无对称面)者属于 \mathcal{D}_n 群。相邻的 C_2 轴的夹角是 π/n 弧度。对于 \mathcal{D}_2 群, 有三个互相垂直的 C_2 轴, 以及对称操作是 $\hat{E}, \hat{O}_2(x), \hat{O}_2(y), \hat{O}_2(z)$ 。

(b) $\mathcal{D}_{nh}, n=2, 3, 4, \dots$

这种群是分子有一 C_n 轴, n 个 C_2 轴, 以及一个垂直于 C_n 轴的 σ_h 对称面。如同在 \mathcal{C}_{nh} 中那样, C_n 轴也是 S_n 轴。若 n 为偶数, C_n 轴是一个 C_2 轴也是一个 S_2 轴, 所以有一个对称中心。 \mathcal{D}_{nh} 分子中还有 n 个

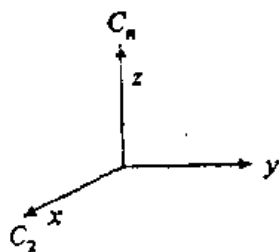


图 12.15 在 \mathcal{D}_{nh} 分子中, 对称轴中的两个轴。

竖直的对称面, 每个这样的面通过 C_n 轴和一个 C_2 轴。我们现在证明这个论断。建立一个坐标系使 C_n 轴为 z 轴, 令 C_2 轴之一为 x 轴(图 12.15)。这使得 xy 平面是 σ_h 对称面。观察乘积 $\hat{\sigma}(xy)\hat{O}_2(x)$ 对于一个原来在 (x, y, z) 的点的效果, 有

$$(x, y, z) \xrightarrow{\hat{O}_2(x)} (x, -y, -z) \xrightarrow{\hat{\sigma}(xy)} (x, -y, z)$$

也有

$$(x, y, z) \xrightarrow{\hat{\sigma}(xz)} (x, -y, z)$$

因为 $\hat{\sigma}(xy)\hat{O}_2(x)$ 与 $\hat{\sigma}(xz)$ 两者均将原来在 (x, y, z) 的点移到最后的位置 $(x, -y, z)$, 它们是相等的:

$$\hat{\sigma}(xy)\hat{O}_2(x) = \hat{\sigma}(xz)$$

$\hat{O}_2(x)$ 和 $\hat{\sigma}(xy)$ 是对称操作, 它们的乘积必定是对称操作; 所以 xz 平面是一个对称面。同样的论证适于任意 C_2 轴, 所以有 n 个 σ_v 面。 BF_3 属于 \mathcal{D}_{3h} ; PtCl_4^{2-} 属于 \mathcal{D}_{4h} ; 苯属于 \mathcal{D}_{6h} (图 12.16)。

(c) $\mathcal{O}_{nd}, n = 2, 3, 4, \dots$

分子有一个 C_n 轴, n 个 C_2 轴和 n 个竖直的对称面通过 C_n 轴并平分两相邻的 C_2 轴的夹角, 属于这种群。 n 个竖直的平面叫做等分面, 以符号 σ_d 表之。可以证明, C_n 轴是一个 S_{2n} 轴。乙烷的参差式构象是 \mathcal{O}_{3d} 群的一例 (图 12.16)。[有内旋转的分子的对称性(例如, 乙烷)实际上需要特别的讨论, 我们略去³。]

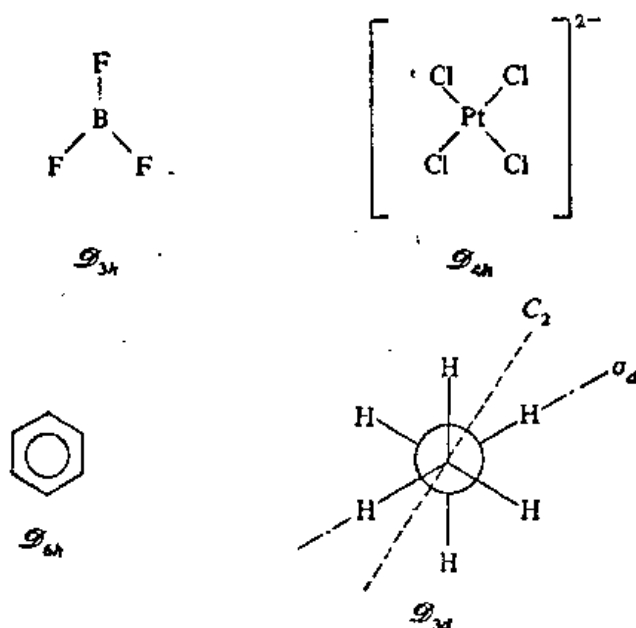


图 12.16 分子有一个 C_n 轴和 n 个 C_2 轴。

IV. 有多于一个 C_n 轴($n > 2$)的群:

$$\mathcal{T}_d, \mathcal{T}_h, \mathcal{O}_h, \mathcal{O}, \mathcal{I}_h, \mathcal{I}, \mathcal{K}_h$$

这些群与柏拉图体的对称性有关, 柏拉图体被全等的正多边形所包围并有全等多面角。有五种这样的体: 有四个三角形的四面体, 有六个正方形的立方体, 有八个三角形的八面体, 有十二个五边形的十二面体, 有二十个三角形的二十面体。(五边形

3 见 H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.*, 6, 415 (1963)。

十二面体勿与三角形十二面体相混淆；后者有十二个三角面但不是一个柏拉图体。）

(a) \mathcal{T}_d

一个正四面体的对称操作组成此群。最好的例子是 CH_4 。甲烷的对称元素是四个 C_3 轴(每个 C—H 键)，三个 S_6 轴它们也是 C_2 轴(图 12.5)，六个对称面，每个这样的面包含两个 C—H 键。(四件事每次取两件的组合数为 $4!/2!2! = 6$ 。)

(b) \mathcal{O}_h

一个立方体或一个正八面体的对称操作组成此群。立方体与八面体称做互为对偶——如果将立方体的相邻面的中点相联，则得到一个八面体，反之亦然。于是立方体和八面体有相同的对称元素和对称操作。一个立方体有六个面，八个角，十二个边。它的对称元素是：一个对称中心，三个 C_4 轴通过相对着的平面的中心(这些也是 S_6 轴和 C_2 轴)，四个 C_3 轴通过立方体的对角(这些也是 S_6 轴)，六个 C_2 轴联结着各对相对着的边的中点，三个对称面平行于各对相对着的平面，六个对称面通过各对相对着的边。八面体分子，例如 SF_6 ，属于 \mathcal{O}_h 。

(c) \mathcal{I}_h

一个正五边形十二面体或正三角形二十面体(它们两者互为

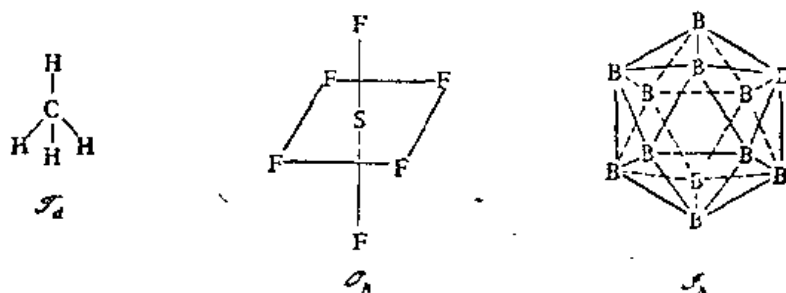


图 12.17 分子有多于一个的 C_n 轴, $n > 2$ 。(对于 $\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 离子, 为清楚起见, 氢原子被略去。)

对偶)的对称操作组成此群。 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 离子属于 \mathcal{O}_h 群; 12个硼原子位于正二十面体的顶点(图 12. 17)。

(d) \mathcal{O}_h

这是球的对称操作群。(Kugel 是德文单词球。) 一个原子属于此群。

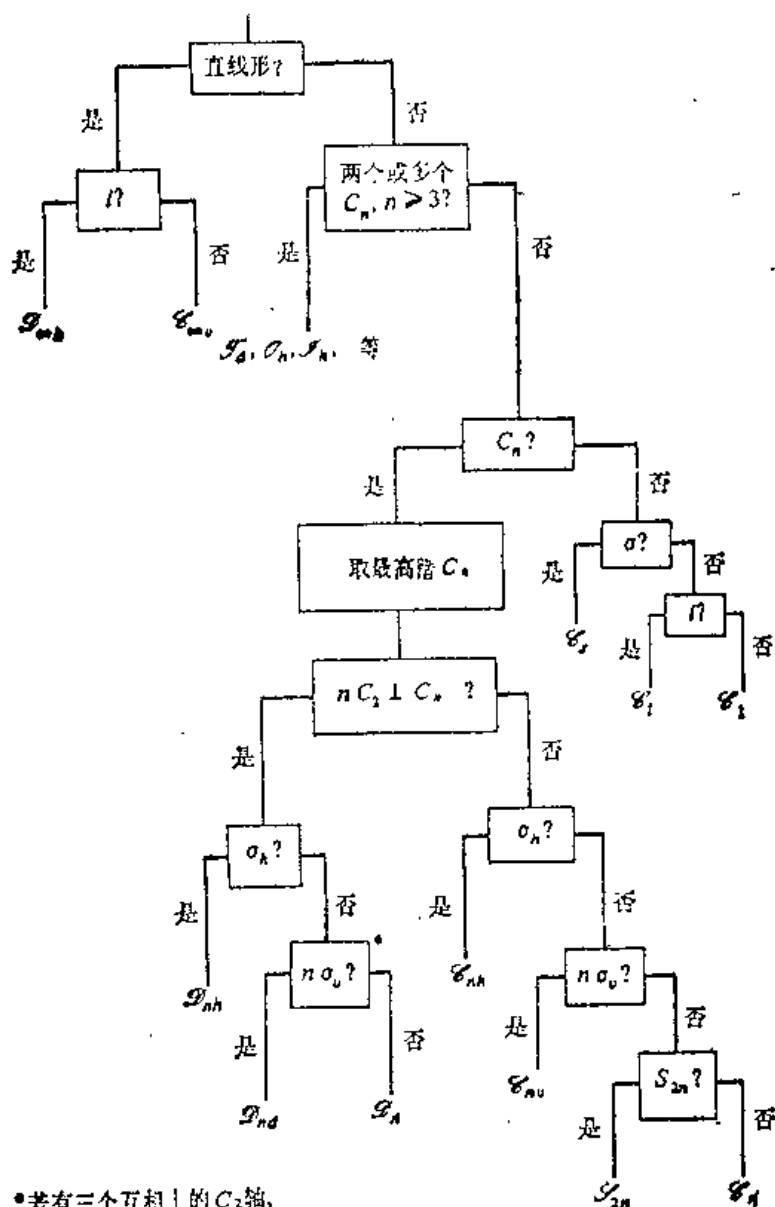
为完全起见, 我们指出属于柏拉图体的其余的群, 这些群在化学上是不重要的。群 \mathcal{T} , \mathcal{O} 和 \mathcal{I} 分别为四面体, 立方体和二十面体的真转动对称群。这些群不具有反映对称和非真转动对称, 在立方体和二十面体中不具有反演对称操作。群 \mathcal{T}_d 包括四面体的转动对称, 反演操作, 以及某些反映和非真转动。

直线形分子属于什么群? 直线形分子绕其核间轴转动任何角度皆是一个对称操作。一个正 n 多边形有一个 C_n 轴, 取 $n \rightarrow \infty$ 的极限情况可得一圆, 它有一个 C_∞ 轴。直线形分子的核间轴是一个 C_∞ 轴。任何包含此轴的平面是一个对称面。如果一个直线形分子没有对称中心(例如, CO , HCN), 它属于 $\mathcal{C}_{\infty v}$ 群。如果直线形分子有一对称中心(例如, H_2 , C_2H_2), 则它还有一个 σ_h 对称面和无穷数的 C_2 轴垂直于分子轴; 于是它属于 $\mathcal{D}_{\infty h}$ 群。

我们如何找出一分子属于什么点群? 一个方法是找出所有的对称元素, 然后与上面列举的群相比较。一个更系统的步骤⁴给出于图 12. 18; 这个步骤与我们把点群分为四部分的关系应当是清楚的。

我们开始先核实一下分子是否是直线形的; 直线形分子按其是否有对称中心分属 $\mathcal{D}_{\infty h}$ 或 $\mathcal{C}_{\infty v}$ 。如果分子不是直线形的, 我们寻找两个或更多个三重转轴或更高阶的转轴; 如果有的话, 分子是属于与正多面体(第 IV 部分)对称性有关的群之一。如果这样一

4 J. B. Calvert, *Am. J. Phys.*, 31, 569 (1963)。



•若有三个互相上的 C_2 轴，
核对每个轴是否有两个 σ_v 平面。

图 12.18 如何确定一个分子的点群。

些轴不存在，我们寻找是否有任何的 C_n 轴。如果没有 C_n 轴，分子属于群 C_1 , C_s , C_i (第 I 部分) 之一。如果至少有一个 C_n 轴，我们在进行下一步之前，择取最高阶的 C_n 轴作为主对称轴。(有时有

三个互相垂直的 C_2 轴, 此情况下, 可取其任一个作为主轴。)接着核对是否有 n 个 C_2 轴与 C_n 主轴成直角。如果有的话, 则为第 III 部分中的一个群; 如果没有的话, 则为第 II 部分的一个群。如果找到 n 个 C_2 轴, 我们再寻找是否有一个垂直于 C_n 主轴的对称面; 如果有的话, 是 \mathcal{D}_{nh} 群。如果没有的话, 我们核对是否有包含 C_n 主轴的 n 个对称面(如果有三个互相垂直的 C_2 轴, 我们必须尝试将每个轴做为主轴来寻找是否有两个 σ_v 面——三个 C_2 轴在 \mathcal{D}_{nh} 群和 \mathcal{D}_n 群中是等同的, 但在 \mathcal{D}_{nh} 中不等同); 如果找到 n 个 σ_v 面, 是 \mathcal{D}_{nd} 群, 否则是 \mathcal{D}_n 群。如果没有 n 个 C_2 轴垂直于主轴 C_n , 我们用这样的方法: 首先寻找 σ_h 平面, 然后寻找 σ_v 平面, 最后, 如果它们不存在的话, 核对 C_n 轴是不是 \mathcal{S}_{2n} 轴, 把分子划归 \mathcal{C}_{nh} , \mathcal{C}_{nv} , \mathcal{S}_{2n} 或 \mathcal{C}_n 群之一。图 12.18 的步骤中没有给出全部对称元素; 在将一分子划归某点群以后, 核实一下是否所需的全部对称元素确实存在。虽然以上步骤好象很麻烦, 其实是很简单的和容易记住的。

在将一分子划归某点群时, 学生最通常的错误是丢失了有 n 个 C_2 轴垂直于分子的 C_n 轴而属于 \mathcal{D}_{nd} 者。例如, 容易看出丙二烯的 $C=C=C$ 轴是 C_2 轴, 但其余二个 C_2 轴(图 12.19)常被忽略。分子具有相等的两半边而又彼此参差者, 通常是属于 \mathcal{D}_{nd} 的。想

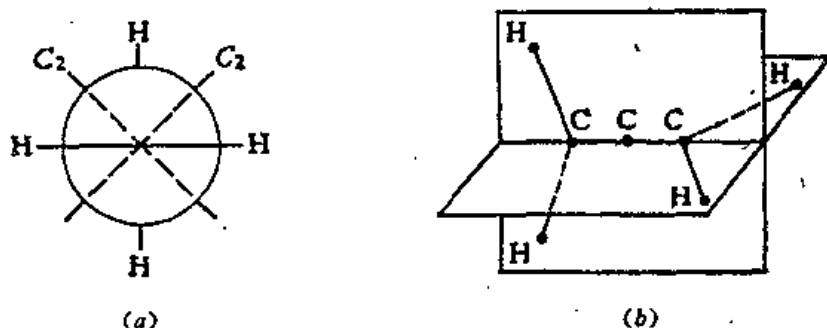


图 12.19 丙二烯的两个视图。在(a)中 $C=C=C$ 轴垂直于纸平面。

象有困难时可用模型来帮助。

习 题

12.1 两人做下列游戏。每人轮流在一个大的象棋盘上放一枚硬币, 币可放在盘上任何地方, 只是不要与已放的币重叠。如果愿意的话, 一枚币可以盖上多于一个的方格。一旦放上, 就不能动了。当一方发现在盘上没有再放一枚币的地方了, 她就输了。用最好的下法, 是放第一枚币者还是其对手取胜呢? 给出取胜的策略。

12.2 给出每个下列分子的全部对称元素: (a) H_2S ; (b) NH_3 ; (c) CHF_3 ; (d) HOCl ; (e) 1, 3, 5-三氟苯; (f) CH_2F_2 ; (g) CHFCIBr 。

12.3 对于 SF_6 , 下列成对的操作哪些可对易: (a) $\hat{C}_4(z)$, $\hat{\sigma}_h$; (b) $\hat{C}_4(z)$, $\hat{\sigma}(yz)$; (c) $\hat{C}_2(x)$, $\hat{C}_2(x)$; (d) $\hat{\sigma}_h$, $\hat{\sigma}(yz)$; (e) \hat{i} , $\hat{\sigma}_h$?

12.4 对称性能给出关于习题 12.2 中各分子的偶极矩的什么知识?

12.5 直接验证图 12.11 中的分子与其镜像重合, 而图 12.12 中的分子不与其镜像重合。

12.6 (a) 什么柏拉图体与正四面体是对偶? (b) 一个五边形十二面体有多少个顶点?

12.7 (a) H_2O_2 有一 S_n 轴吗? (b) 它是光学活性的吗? 解释之。

12.8 哪些点群的分子有偶极矩?

12.9 哪些点群的分子有光学活性?

12.10 (a) 存在 S_n 轴时, n 是何值时意味着存在对称面? (b) 存在 S_n 轴时, n 是何值时意味着存在对称中心? (c) ∞_{nd} 群有一 S_{2n} 轴, n 是何值时有一对称中心?

12.11 给出下列各分子的点群: (a) CH_4 ; (b) CH_3F ; (c) CH_2F_2 ; (d) CHF_3 ; (e) SF_6 ; (f) SF_5Br ; (g) 反- SF_4Br_2 ; (h) CDH_3 。

12.12 给出 (a) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$; (b) $\text{CH}_2=\text{CHF}$; (c) $\text{CH}_2=\text{CF}_2$; (d) 顺- $\text{CHF}=\text{CHF}$; (e) 反- $\text{CHF}=\text{CHF}$ 的点群。

12.13 给出下列分子的点群: (a) 苯; (b) 氟苯; (c) 邻-二氟苯; (d) 间-二氟苯; (e) 对-二氟苯; (f) 1, 3, 5-三氟苯; (g) 1, 4-二氟-2, 5-二溴苯; (h) 萘; (i) 2-氟萘。

12.14 给出下列者的点群: (a) HCN ; (b) H_2S ; (c) CO_2 ; (d) CO ; (e)

C_2H_4 ; (f) CH_3OH ; (g) ND_3 ; (h) OCS_2 ; (i) P_4 ; (j) PCl_3 ; (k) PCl_5 ; (l) $B_{12}Cl_{17}$; (m) UF_6 ; (n) Ar 。

12.15 给出下列者的点群: (a) FeF_6^{3-} ; (b) IF_5 ; (c) $CH_2=C=CH_2$; (d) 立方烷 C_8H_8 ; (e) $C_2H_5Cr(CO)_3$; (f) B_2H_6 ; (g) XeF_4 ; (h) F_2O ; (i) 螺旋状烷; (j) $B_{10}H_{12}$ 。(其结构见 E. L. Muetterties and W. H. Knoth, *Chem. Eng. News*, May 9, 1966, p. 88)。

12.16 二茂铁 $C_5H_5FeC_5H_5$ 的结构是一个铁原子夹心式地位于两个平行的正五边形中间。对于重叠式构象, 两个五边形的顶角排成一线; 对于参差式构象, 一个五边形相对于另一个转动了 $2\pi/10$ 弧度。电子衍射的结果指出气相平衡构象是重叠式者, 环的内旋转有非常低的势垒。[A. Haaland and J. E. Nilsson, *Acta. Chem. Scand.*, **22**, 2653 (1968).] (a) 重叠式二茂铁和 (b) 参差式二茂铁各是什么点群?

12.17 三(乙二胺)钴(III)络离子是什么点群? (每个 $NH_2CH_2CH_2NH_2$ 基占据八面体配位空间的两个相邻的位置。)

12.18 给出下列情况的点群: (a) 一个正四方底的棱锥体; (b) 一个直立圆锥; (c) 一个正方形的层片; (d) 一个顶与底涂有不同颜色的正方层片; (e) 一个直立圆柱体; (f) 一个直立圆柱体两端涂有不同的颜色; (g) 一个直立圆柱体有一条平行于轴的带色条纹; (h) 一个雪花; (i) 一个炸面圈; (j) 一个棒球(图 12.20); (k) 一个 p_z 轨道; (l) 一个人(不管其内部器官以及外表左右的微许不对称性)。

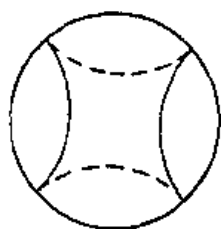


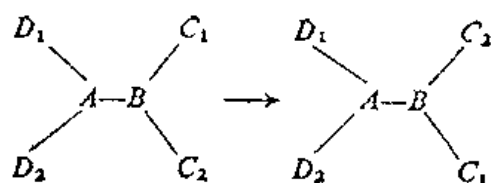
图 12.20 一个棒球。虚的和实的接缝部分是在不同的半球上。

12.19 (a) \hat{O}_C 的本征值是什么? (b) 这个算符是厄米的吗?

12.20 对 \hat{O}_C 做 12.19 同样的题。

12.21 类氢轨道 $2p_z$ 被下列算符变换成什么函数: (a) $\hat{O}_{C_2(z)}$; (b) $\hat{O}_{C_4(z)}$?

12.22 考虑下列的变换:



其中 C_1 和 C_2 相等, 以及 D_1 和 D_2 相等。它满足一个对称操作的定义(12.1 节)吗? 如果是的话, 表示出它是讨论过的四种对称操作的怎样的组合。

12.23 常用转动-反演轴(而不用转动-反映轴)去区分晶体的对称性。任何 S_n 轴相应于一个转动-反演轴(用符号 \bar{p} 表示), 后者的阶 p 可能与 n 不同。一个转动-反演操作包含转动 $2\pi/p$ 弧度继而反演。证明

$$\hat{S}_n(z) = \hat{i}[\hat{C}_n(z)\hat{C}_2(z)]$$

我们有下列的对应关系:

S_n	1	2	3	4
\bar{p}	$\bar{2}$	$\bar{1}$	$\bar{6}$	$\bar{4}$

给出从本表再往后的三对存在性。

宁世光译

第十三章 双原子分子的 电子结构

13.1 玻恩-奥本海默近似

我们现在开始研究分子的量子力学。如果假设原子核和电子是质点并忽略自旋-轨道和共轭的相对论的相互作用 (11.6 节和 11.7 节), 则分子的哈密顿算符是:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (13.1)$$

式中 α 和 β 指的是核, i 和 j 指的是电子。(13.1) 中的第一项是核的动能算符; 第二项是电子的动能算符; 第三项表示核之间的排斥, $r_{\alpha\beta}$ 是原子序数为 Z_{α} 和 Z_{β} 的核 α 和 β 之间的距离; 第四项表示电子与核的吸引, $r_{i\alpha}$ 是电子 i 和核 α 之间的距离; 最后一项表示电子之间的排斥, r_{ij} 是电子 i 和 j 之间的距离。

考虑 H_2 作为一例。令 α 和 β 表示两个质子, 1 和 2 是两个电子, 令 M 是质子的质量; 我们有

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\beta}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}} - \frac{e^2}{r_{1\alpha}} - \frac{e^2}{r_{1\beta}} - \frac{e^2}{r_{2\alpha}} - \frac{e^2}{r_{2\beta}} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (13.2)$$

一个分子的波函数和能量是从薛定谔方程求得:

$$\hat{H}\psi(q_i, q_{\alpha}) = E\psi(q_i, q_{\alpha}) \quad (13.3)$$

式中 q_i 和 q_{α} 分别是电子和核坐标的符号。分子的哈密顿算符

(13.1)是麻烦得足以使任何一个量子化学家心惊胆战;可幸存在着一个高度精确的简化的近似。关键在于核比电子重得多这一事实: $m_e \gg m$ 。所以电子的运动比核快得多,在很好的近似下就电子来说,在电子运动时我们可以把核看作是固定的。按经典的说法,在电子运动一周的时间内,原子核构型的改变是可以忽略的。于是,把核看成固定的,从(13.1)中略去核的动能项,以得到电子运动的薛定谔方程:

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el} = U\psi_{el} \quad (13.4)$$

式中纯电子的哈密顿算符 \hat{H}_{el} 是

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (13.5)$$

包括核排斥的电子的哈密顿算符是 $\hat{H}_{el} + V_{NN}$ 。核的排斥项 V_{NN} 由下式给出

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (13.6)$$

(13.4)中的 U 是包括了核排斥能的电子能量。在(13.4)中核间距离 $r_{\alpha\beta}$ 不是变量,而是每个都固定为某一常数值。自然,有无限多个可能的原子核构型,对其中每一个我们可以解电子的薛定谔方程(13.4)得到一个电子的波函数的集(以及对应的电子的能量);集中每一元对应于分子的一个不同的电子状态。于是电子的波函数和能量以参数的形式依赖于核的构型:

$$\begin{aligned} \psi_{el} &= \psi_{el,n}(q_i; q_{\alpha}) \\ U &= U_n(q_{\alpha}) \end{aligned}$$

式中 n 代表电子的量子数。

在电子的薛定谔方程(13.4)中的变量是电子的坐标。量 V_{NN} 与这些电子的坐标无关,对给定的核构型它是一个常数。现在很容易证明(习题4.20)从哈密顿算符中略去常数项 C 并不影响波

函数, 只使每个能量本征值减少 C 。所以, 如果从(13.4)略去 V_{NN} , 则

$$\hat{H}_{el}\psi_{el}=E_{el}\psi_{el} \quad (13.7)$$

这里纯电子能量 E_{el} 与包括核间排斥的电子能量有如下关系

$$U=E_{el}+V_{NN} \quad (13.8)$$

因此我们可以从电子的薛定谔方程略去核间排斥, 而在解出(13.7)后再把它简单地加到 E_{el} 上。

对氢分子, 两个质子固定在距离 $r_{\alpha\beta}=R$, 略去(13.2)式中的第一, 第二和第五项即得纯电子的哈密顿算符; 核的排斥 V_{NN} 等于 e^2/R 。纯电子的哈密顿算符包括六个电子坐标 $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$, 以及作为参数的核坐标。

电子的薛定谔方程(13.4)可用稍后讨论的近似方法来处理。如果对双原子分子的一个束缚态, 以包含核的排斥的电子能量对该间距 R 作图, 得到一曲线如图 13.1。在 $R=0$ 处, 核间的排斥使得 U 趋于无穷大。在曲线极小值处的核间距叫做平衡核间距 R_e 。

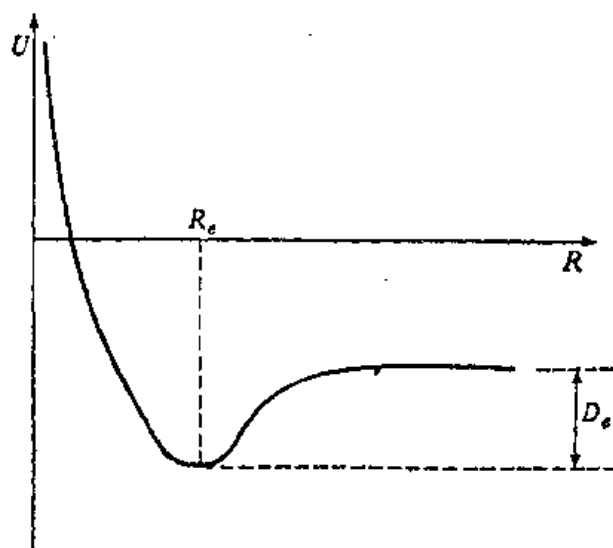


图 13.1 双原子分子束缚态的电子能量, 包括核的排斥。

U 在无穷大核间距时的极限值与在 R_e 时的值之差叫做平衡解离能 D_e :

$$D_e \equiv U(\infty) - U(R_e) \quad (13.9)$$

应注意 D_e 与实验的解离能不同。当考虑核运动时 (Gatz, 第十九章), 会发现虽然最低分子状态的转动能为零, 但它有一个非零的振动能——零点能。(回忆谐振子。) 对一特定的电子状态, 一双原子分子处在核运动的基态时的解离能用 D_0 表示。如果把核的振动近似地看成有频率 ν 的谐振子, 则有 $D_0 \approx D_e - \frac{1}{2}h\nu$ 。

无疑你对键能表是熟悉的。可能这样想, 电子基态的 D_0 与表内的键能是一样的, 但不是这样。键能¹通常是用在 25°C 和一个大气压下解离反应的热焓改变来造表的。对 $H_2 \rightarrow 2H$, 有 $\Delta H_{298}^\circ = 104.16$ 千卡/摩。对常压和常温下的理想气体反应, 热焓改变和能量改变的关系是 $\Delta H = \Delta E + RT\Delta n$, 这里 Δn 是气体摩尔数的改变, R 是气体常数。对 H_2 的解离, 我们求出 $\Delta E_{298}^\circ = 103.57$ 千卡/摩, 那是 4.491 电子伏/分子的能量改变。然而这不是 D_0 。电子基态的 D_0 是这样的解离反应的能量改变, 在此解离反应中所有的反应物与产物, 其电子运动和核运动均处于基态, 即在 0K。在 298K, 有了原子和分子的移动能以及分子的转动能。电子的基态与第一激发态之间的能量差以及振动的基态与第一激发态之间的能量差通常是如此之大, 以致在室温下不会有可观数目的电子激发态或者振动激发态。(回忆玻耳兹曼分布定律的形式。) 当我们考虑到把原子和分子从绝对零度升到 298K 时能量的改变, 对 H_2 我们求出 (习题 13.2) $D_0 = 4.478$ 电子伏。

对一个分子的某些电子状态, 解电子的薛定谔方程, 给出一个没有极小值的 $U(R)$ 曲线。对此情况, 没有一个稳定的束缚态, 分

1 见 S. W. Benson, *J. Chem. Educ.*, 42, 502 (1965)。

子将解离。(例子是图 13.4 中的某些状态。)

偶然发生一个电子状态在它势能曲线上表现出两个极小。我们将不考虑这种情况。

假定我们已经解出了电子的薛定谔方程(这完全是假定), 下一步考虑核的运动。按照我们的图象, 电子比核运动快得多; 当核稍微改变它们的构型, 譬如说从 q'_a 到 q''_a , 电子就立即适应这个改变, 使电子波函数从 $\psi_{el}(q_i; q'_a)$ 变到 $\psi_{el}(q_i; q''_a)$, 电子的能量从 $U(q'_a)$ 变到 $U(q''_a)$ 。所以当核运动时, 电子的能量作为确定核构型的参数的函数在平稳地变化, 从实效上, $U(q_a)$ 变成核运动的势能。电子象连在核上的弹簧一样; 当核间距改变时, 弹簧中储存的能量也随之改变。因此核运动的薛定谔方程是

$$\hat{H}_N \psi_N = E \psi_N \quad (13.10)$$

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \nabla_a^2 + U(q_a) \quad (13.11)$$

核薛定谔方程中的变量是核的坐标, 用符号 q_a 表示。由于哈密顿算符(13.11)是包含核能量和电子能量二者的算符, 所以(13.10)的能量本征值 E 是分子的总能量。 E 当然仅仅是个数值, 它不依赖于任何坐标。注意对分子的每个电子状态, 必须解一个不同的核薛定谔方程, 由于 U 因状态而异。本章我们将集中讨论电子的薛定谔方程(13.4)。

把电子的和核的运动分开的近似叫做玻恩-奥本海默近似 (Born-Oppenheimer approximation)², 这个近似对量子化学是根本的。玻恩和奥本海默的数学处理证明, 如果 $(m/m_e)^{1/4} \ll 1$, 则正确的分子波函数可适当地近似为

$$\psi(q_i, q_a) = \psi_{el}(q_i; q_a) \psi_N(q_a) \quad (13.12)$$

2 美国物理学家 J Robert Oppenheimer 是玻恩的 1927 年高于博士级的研究生。

玻恩-奥本海默近似对双原子分子的电子基态没有引进多少误差。对电子的激发态的校正比基态大，但与解多电子分子的电子的薛定谔方程所用的近似而引进的误差相比较，一般地仍然是可忽略的。所以我们不用担心关于玻恩-奥本海默近似的误差。

13.2 原子单位

至此，我们用的是 cgs 高斯单位；然而，多数量子化学家用原子单位来报告他们的计算结果。原子单位（亦称哈特利单位）定义如下³：质量单位是电子的质量 m ，而不是克；电荷的单位是质子的电荷 e ，而不是静库；角动量的单位是 \hbar 而不是克·厘米²/秒。（量子化学中用的质量原子单位不应与量 1 amu 相混淆，1 amu 是一个 C^{12} 原子质量的 $\frac{1}{12}$ 。）

在 cgs 高斯单位中类氢原子的哈密顿算符是（假定核质量为无限大）：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad (13.13)$$

当换成原子单位时， \hbar ， m 和 e 每一个的数值都是 1；所以把一个公式从 cgs 单位变到原子单位，仅令这些量等于 1 即可。因此在原子单位中类氢的哈密顿算符是 $-\frac{1}{2}\nabla^2 - Z/r$ ，这里 r 现在是用长度的原子单位度量的，而不是象 (13.13) 那样是厘米。类氢原子的基态能量由 (6.107) 给出是 $-\frac{1}{2}Z^2(e^2/a_0)$ 。由于 [(6.125) 式] $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ ， a_0 取原子单位时的数值是 1，因而类氢原子的基态能量的数值（忽略核的运动）是 $-\frac{1}{2}Z^2$ 原子单位。

3 H. Shull and G. G. Hall, *Nature*, 184, 1559 (1959).

能量的原子单位, e^2/a_0 , 叫做哈特利:

$$1 \text{ 哈特利} = e^2/a_0 = 27.212 \text{ 电子伏} \quad (13.14)$$

若忽略核的运动, 氢原子的基态能量是 $-\frac{1}{2}$ 哈特利。不幸, 有的作

者用里德堡来报导能量, 这里, $1 \text{ 里德堡} = e^2/2a_0 = \frac{1}{2}$ 哈特利。

长度的原子单位叫做玻尔:

$$1 \text{ 玻尔} = a_0 = 0.52918 \text{ \AA} \quad (13.15)$$

用原子单位由于从等式中去掉了 m , e 和 \hbar 而节省了时间。并且, 如果一个量子力学的计算结果用电子伏或尔格来报导, 其数值就依赖于物理常数现时被采纳的数值, 而用原子单位报导结果避免了这一点。

原子单位将用于第 13 章和 15 章。

13.3 氢分子离子

现在我们开始研究分子的电子能量。用波恩-奥本海默近似, 在尽可能好地求解电子运动的薛定谔方程时, 把核看作是固定的。我们将总是考虑孤立的分子, 而不管分子间的相互作用。我们的结果对在低压下的气相分子最适合。

从双原子分子开始。最简单的双原子分子是氢分子离子 H_2^+ 。它由两个质子和一个电子组成。(H_2^+ 是 J. J. Thomson 在阴极射线中发现的)。正如一个电子的氢原子作为讨论多电子原子的起点一样, 一个电子的氢分子离子对讨论多电子双原子分子提供了许多有用的概念。 H_2^+ 的电子的薛定谔方程是可以分离变量的, 因而能得到本征函数和本征值的准确解。

图 13.2 表示 H_2^+ 。原子核在 a 和 b ; R 是核间距; r_a 和 r_b 是电子到核 a 和 b 的距离。由于核是固定的, 所以这是一个单粒子问题, 其哈密顿算符是 [(13.5) 式]:

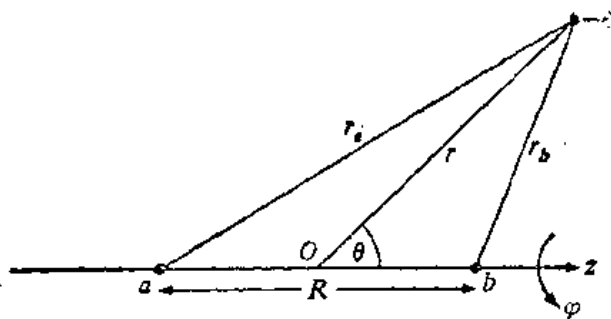


图 13.2 H_2 分子。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b}$$

第一项是电子的动能算符；第二项和第三项是电子和核之间的吸引。用原子单位， H_2^+ 纯电子的哈密顿算符是：

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \quad (13.16)$$

图 13.2 中坐标原点在核间轴上两核之中点， z 轴位于核间轴上。我们可以用电子的球极坐标 (r, θ, φ) ，把 r_a, r_b 用这些坐标表示出来，这样来试图求解电子的薛定谔方程（习题 13.5）。我们会发现在球极坐标中薛定谔方程是不能分离的。然而，伯劳（Burrau）曾证明用共焦椭圆坐标 ξ, η, φ ，则变量是可以分离的。坐标 φ 是电子绕核间（ z ）轴转动的角度，与球极坐标一样。坐标 ξ 和 η 定义为

$$\xi = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \eta = \frac{r_a - r_b}{R} \quad (13.17)$$

这些坐标的区间是（习题 13.5）：

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi, \quad 1 \leq \xi \leq \infty, \quad -1 \leq \eta \leq 1 \quad (13.18)$$

（有些人用 λ 和 μ 分别代替 ξ 和 η ；这些坐标还有另外的记号是 μ 和 ν 。）

我们必须把哈密顿算符(13.16)换成这些坐标的。我们有

$$r_a = \frac{1}{2}R(\xi + \eta), \quad r_b = \frac{1}{2}R(\xi - \eta) \quad (13.19)$$

还需要用共焦椭圆坐标来表示拉普拉斯算符。一个方法是把 ξ, η 和 φ 用电子的笛卡儿坐标 x, y 和 z 表示出来。然后用链规则求用 $\partial/\partial\xi, \partial/\partial\eta$ 和 $\partial/\partial\varphi$ 表示的 $\partial/\partial x, \partial/\partial y$ 和 $\partial/\partial z$ 。于是做出了算符 (3.55)。[我们曾用这个步骤推导 (6.6) 式。] 我们省去长而没趣的细节, 仅说出结果⁴:

$$\nabla^2 = \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + 2\xi \frac{\partial}{\partial \xi} + (1 - \eta^2) \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - 2\eta \frac{\partial}{\partial \eta} + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (13.20)$$

H_2 用原子单位表示的电子的哈密顿算符 (13.16) 是

$$\hat{H}_{el} = -\frac{2}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + 2\xi \frac{\partial}{\partial \xi} + (1 - \eta^2) \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - 2\eta \frac{\partial}{\partial \eta} + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{2}{R(\xi + \eta)} - \frac{2}{R(\xi - \eta)} \quad (13.21)$$

现在我们可写出电子的薛定谔方程 (13.7) 并进行变量分离。然而, 用考虑电子角动量可以节省时间。对氢原子, 算符 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 两者都与哈密顿算符可对易。对 H_2 不再有球对称性, 我们会发现 $[\hat{L}^2, \hat{H}_{el}] \neq 0$ 。但是, 确有轴对称性, 以及可以证明 \hat{L}_z 与 \hat{H}_{el} 可对易。 \hat{L}_z 由 (5.96) 给出, 只包含 φ ; 因此在计算对易子时, 只需考虑 \hat{H}_{el} 中含有 φ 的那一部分; 我们有 (用原子单位):

$$[\hat{L}_z, \hat{H}_{el}] = \left[-i \frac{\partial}{\partial \varphi}, -\frac{2}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = 0$$

• 所以电子的波函数能选成是 \hat{L}_z 的本征函数; \hat{L}_z 的本征函数是 [(5.114) 式]

$$\text{常数} \cdot (2\pi)^{-1/2} e^{im\varphi} \quad (13.22)$$

4 系统的讨论, 见 Margenau and Murphy, 第 5 章。

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (13.23)$$

H_2^+ 中电子的轨道角动量的 z 分量用 cgs 单位是 mh , 或者用原子单位是 m 。 H_2^+ 总的电子轨道角动量不是一个常数。

(13.22) 中的“常数”只就 $\partial/\partial\varphi$ 来说是常数, 所以 H_2^+ 的波函数具有以下形式

$$\psi_{el} = F(\xi, \eta) (2\pi)^{-1/2} e^{im\varphi} \quad (13.24)$$

我们现在尝试分离变量:

$$\psi_{el} = L(\xi) M(\eta) (2\pi)^{-1/2} e^{im\varphi} \quad (13.25)$$

将(13.25)式代入电子的薛定谔方程(13.7)得到一个方程式, 其中的变量是可以分离的; 我们得到两个常微分方程(习题13.3)。

$$(\xi^2 - 1)L'' + 2\xi L' + \left(A + 2R\xi + \frac{1}{2}E_{el}R^2\xi^2 - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} \right)L = 0 \quad (13.26)$$

$$(1 - \eta^2)M'' - 2\eta M' - \left(A + \frac{1}{2}E_{el}R^2\eta^2 + \frac{m^2}{1 - \eta^2} \right)M = 0 \quad (13.27)$$

式中 A 是分离常数。

解这些方程式是复杂的, 我们简单地梗概其结果。 $M(\eta)$ 的解是连带勒让德函数的无穷级数。 $L(\xi)$ 也包含一个无穷级数。级数 L 和 M 的系数值是有用的。要求波函数是品优的导致这样一个结论, 即对一固定的 R 值, 只有某些一定的 E_{el} 值才是允许的; 这样就给出一系列的电子状态。没有对 E_{el} 的代数式; 对每个状态的每个想要的 R 值的 E_{el} , 必须用数字计算来求。 E_{el} 的表是可取用的⁵。

5 D. R. Bates, K. Ledsham, and A. L. Stewart, *Phil. Trans. Roy. Soc., A* 246, 215 (1953). Bates 等给出的波函数是未归一化的。归一化常数见 E. M. Rebernis, M. R. Foster, and F. F. Selig, *J. Chem. Phys.*, 37, 485 (1962)。准确的基态能量值见 H. Wind, *J. Chem. Phys.*, 42, 2371 (1965)。

电子基态的量子数 m 是零。当 $R = \infty$ 时, H_2^+ 基态解离成一个质子和一个基态氢原子; 因此 $E_{01}(\infty) = -\frac{1}{2}$ 哈特利。当 $R = 0$ 时, 两个质子来到一起形成 He^+ 离子, 其基态能量: $-\frac{1}{2}(2)^2$ 哈特利 $= -2$ 哈特利。把核间排斥 $1/R$ (用原子单位) 加到 $E_{01}(R)$ 上给出核运动的势能曲线 $U(R)$ 。基态 $E_{01}(R)$ 和 $U(R)$ 的曲线示于图 13.3, 它们是解电子的薛定谔方程得到的。当 $R = \infty$ 时, 核间排斥为零, U 是 $-\frac{1}{2}$ 哈特利。

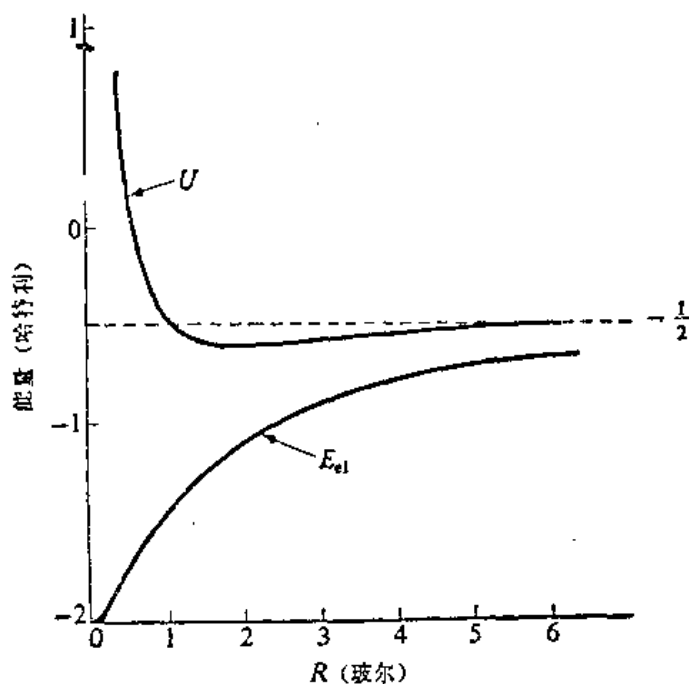


图 13.3 H_2^+ 基态电子能量包含核排斥(U)和不包含核排斥(E_{01})。

$U(R)$ 曲线有一极小值在 [见 J. L. Schaad and W. V. Hicks, *J. Chem. Phys.*, 53, 851(1970)]:

$$R_e = 1.9972 \text{ 玻尔} \approx 2.00 \text{ 玻尔} = 1.06 \text{ 埃}$$

这表示 H_2^+ 电子基态是一个稳定的束缚态。在 1.9972 玻尔处 E_{01}

的计算值是 -1.1033 哈特里; 加上核间排斥 $1/R$, 给出 $U(R_0) = -0.6026$ 哈特里, 而 $R = \infty$ 处是 -0.5000 哈特里。所以基态的结合能是

$$D_0 = 0.1026 \text{ 哈特里} = 2.79 \text{ 电子伏} = 64.4 \text{ 千卡/摩} \quad (13.28)$$

这个结合能仅是平衡核间距时总能量的 17%。所以总能量的一个合理的小误差可以对应于结合能的一个大误差。对较重的分子, 情况甚至更坏, 因为大多数双原子分子的化学结合能有相同的数量级(100 千卡/摩), 但较重分子的总电子能显著地增加。

注意在 H_2^+ 中单个电子足够形成一个稳定的束缚态。

图 13.4 表示 H_2^+ 头几个电子能级的 $U(R)$ 曲线, 这是从薛定谔方程的解计算出来的。每个 H_2^+ 状态有一确定的 m 值。当然, 因为这是一个三维的问题, 单个量子数 m 的数值不能唯一地确定状态; 我们还有另外两个量子数, 它们指明两个微分方程(13.27) 和(13.26) 的哪些解可用。这些量子数给出了在波函数的 ξ 和 η 因子中的结点数; 我们将不再进一步涉及。

注意 m 是以 m^2 进入(13.27) 和(13.26) 的; 因此电子的能量只依赖于 $|m|$ 。每个 $m \neq 0$ 的电子能级都是双重简并的, 对应于量子数 $+|m|$ 和 $-|m|$ 的状态。按用于双原子分子的标准记法⁶, m 的绝对值叫做 λ :

$$\lambda = |m|$$

(有些教科书定义 λ 与 m 相同。) 有些类似于氢原子状态的 s, p, d, f 记法, 用字母代号以指明 λ , 即电子的轨道角动量沿分子轴分量的绝对值(用原子单位):

λ	0	1	2	3	4
字母	σ	π	δ	φ	γ

⁶ F. A. Jenkins, *J. Opt. Soc. Am.*, 43, 425(1953)。

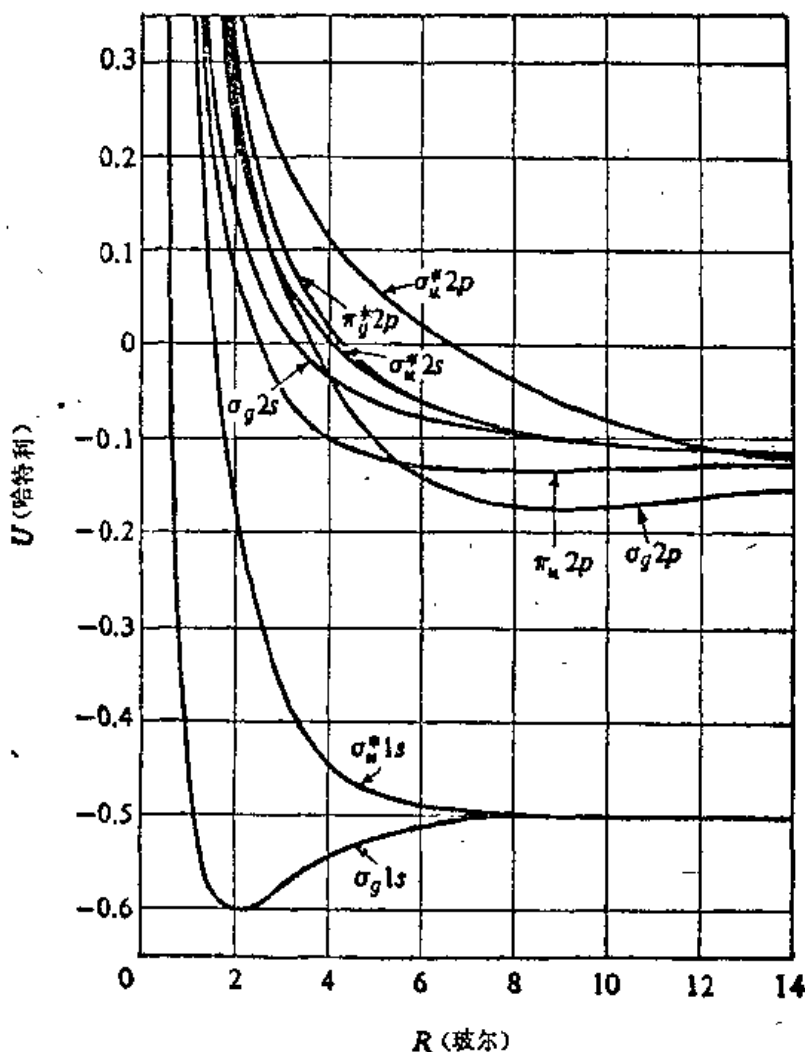


图 13.4 几个 H_2^+ 电子状态的势能曲线 [经许可曲线取自 *J. G. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, vol. 1, McGraw-Hill, New York, 1963.*]

所以 H_2^+ 的最低电子状态是 σ 态。

除了按 λ 将 H_2^+ 的态分类, 还可以按照它们的宇称来分类(7.5 节)。由图 13.11 可见, 通过原点 O 对电子坐标的反演使 φ 变到 $\varphi + \pi$, τ_a 变到 τ_b , τ_b 变到 τ_a ; 这样使电子的哈密顿算符(13.16)的

势能部分不变。前已证明动能算符在反演下不变。所以宇称算符与哈密顿算符(13.16)是可对易的, H_2^+ 的电子波函数可以划分成偶的或奇的。偶的电子波函数用下标 g 表示(来自德文单词 *gerade*, 意思是偶数的); 奇的波函数用 u (来自 *ungerade*)。

我们进一步按 H_2^+ 解离时得到的氢原子状态将 H_2^+ 的电子能级分类, 把氢原子的状态写在表示 λ 的符号的后面。因此两个最低的能级解离出一个 $1s$ 氢原子。图 13.4 中星号的意义将在稍后解释之。

为完全起见, 我们必须把自旋考虑进去, 将 H_2^+ 的每个空间电子波函数乘以 α 或 β , 用 α 或 β 取决于电子自旋沿核间轴的分量是 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ (用原子单位)。包括了自旋, 所有能级的简并度加倍。

任何单电子双原子分子的薛定谔方程在椭圆坐标下都是可以分离的; 因此对异核双原子分子 HeH^{2+} 的电子能量也是可用的⁷,

在本章的其余部分我们将去掉写在电子波函数, 哈密顿算符以及能量处的下标 cl ; 要了解在第 13 章和第 15 章的 ψ 是指 ψ_{cl} 。

13.4 H_2^+ 电子基态的近似处理

对一多电子原子, 可以用自洽场(SCF)法来构成一个象自旋-轨道(单电子)的斯雷特行列式那样的近似波函数。单电子的自旋-轨道的空间部分是一个原子轨道(AO)。我们取每个 AO 为一个球谐函数和一个径向因子的乘积; 我们可以取带有效核电荷的类氢的径向函数作为径向因子的最初的近似。

多电子分子(不象 H_2^+)不能准确求解, 我们想用原子的 SCF 处理的许多概念。我们将把一个近似的分子的电子波函数写成自

7 D. R. Bates and T. R. Carson, *Proc. Roy. Soc. A* 234, 207 (1956).

旋-轨道(单电子)的斯雷特行列式。单电子的分子自旋-轨道的空间部分叫做分子轨道(MO)。正如 AO 一样,由于泡利原理,每个 MO 容纳的电子数不超过两个。我们用什么样的函数作为 MO? 理想上,每个 MO 的解析形式由 SCF 计算求得。这样的计算对分子是困难的,准确的 SCF 分子波函数首次成为可用是在 60 年代。我们寻求一个简单的 MO 近似,它能使我们得到一些化学键的定性了解。正如我们把每一个 AO 的角度部分取成是单电子类氢原子的同类函数(球谐函数)一样,我们取每个双原子 MO 的角度部分是 $(2\pi)^{-1/2}e^{im\phi}$, 如在 H_2^+ 中那样。然而, H_2^+ 波函数中的 ξ 和 η 因子是复杂的函数,不容易把它们借来用于 MO 计算。所以我们寻求较简单的函数,它将给 H_2^+ 波函数以适当准确的近似,并且能用来构成多电子双原子分子的分子轨道。考虑 H_2^+ 的近似处理,虽然此情况下之薛定谔方程可精确求解,但我们考察其近似解以作为这种讨论的启发。

我们将用变分法写出一些含有参数的函数,变化它们使变分积分为极小。这样将给出基态波函数的近似和基态能量的上限。在尝试函数中用上 $e^{im\phi}$ 因子,可以得到任何给定 m 值的最低 H_2^+ 能级的上限(见 8.2 节)。用线性变分函数,能得到激发态的近似。

H_2^+ 基态有 $m=0$, 以及波函数只依赖于 ξ 和 η 。我们可以把这些坐标的任何品优函数试作为尝试变分函数;然而我们将用一个更系统化方法,这个方法是基于分子是由原子相互作用而形成的概念。

考虑当核间距 R 很大时 H_2^+ 的波函数看起来象什么? 当电子靠近核 a , 而离核 b 是如此之远,以致基本上只有一个原点在 a 的氢原子;因此当 r_a 小时,基态 H_2^+ 的电子波函数应与基态氢原子波函数(6.120) 式相似。我们有 $Z=1$ 以及玻尔半径 a_0 取原子单位时数值为 1; 于是(6.120)成为

$$\pi^{-1/2}e^{-r_a} \quad (13.29)$$

同样地, 我们断定当电子靠近核 b 时, H_2^+ 基态波函数将近似为

$$\pi^{-1/2}e^{-r_b} \quad (13.30)$$

这些考虑提醒了我们试用这样一个变分函数:

$$c_1\pi^{-1/2}e^{-r_a} + c_2\pi^{-1/2}e^{-r_b} \quad (13.31)$$

式中 c_1 和 c_2 是变分参数。当电子靠近核 a 时, 变量 r_a 小而 r_b 大, 所以(13.31)中的第一项是主要的, 给出一个象(13.29)那样的函数。函数(13.31)是一个线性变分函数, 这样我们得去解一个有(8.87)形式的久期方程, 那里下标 1 和 2 指的是(13.29)和(13.30)函数。

我们也可以用微扰理论处理这个问题。取未微扰体系是当 $R = \infty$ 时的 H_2^+ 分子。当 $R = \infty$ 时, 电子可能束缚于核 a , 有波函数(13.29), 或者束缚于核 b , 有波函数(13.30)。无论那一种情况能量都是 $-\frac{1}{2}$ 哈特里, 所以我们有一个双重简并的未微扰能级。使两个核从无穷远靠近, 这样产生了一个微扰, 此微扰将双重简并的未微扰能级分裂成两个能级; 用两个最低的 H_2^+ 电子状态的 $U(R)$ 曲线可以说明这一点, 这两个状态都解离成一个基态的氢原子(见图 13.4)。微扰能级的正确的零级波函数是(13.31)形式的线性组合, 我们得到一个(8.87)形式的久期方程, 其中 W 代以 $E^{(0)} + E^{(1)}$ (见习题 9.3)。

在着手解(8.87)以前, 我们改进一下尝试函数(13.31)。考虑当 R 趋于零时 H_2^+ 基态电子波函数的极限情况。在这个极限下, 我们得到 He^+ 离子, 它的基态波函数是[在(6.120)中令 $Z=2$]

$$2^{3/2}\pi^{-1/2}e^{-2r} \quad (13.32)$$

从图 13.2 可见当 R 趋于零时, r_a 和 r_b 都趋于 r ; 于是当 R 趋于零时, 尝试函数(13.31)趋于 $(c_1 + c_2)\pi^{-1/2}e^{-r}$ 。与(13.32)相比, 我

们看出尝试函数在 $R=0$ 处有错误的极限情况；它应当趋于 e^{-2r} 而不是 e^{-r} 。可以修正这个问题，把指数上的 r_a 和 r_b 乘以变分参数 k ， k 将是 R 的某个函数： $k=k(R)$ 。对 H_2^+ 的基态，在零和无穷大核间距时，正确的极限情况为

$$k(0)=2, \quad k(\infty)=1$$

从物理上看， k 是某种有效核电荷，它随着核的接近而增加。因此我们把尝试函数取作

$$c_a 1s_a + c_b 1s_b \quad (13.33)$$

式中 c 是变分参数，以及

$$1s_a = k^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-kr_a}, \quad 1s_b = k^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-kr_b} \quad (13.34)$$

因子 $k^{3/2}$ 是 $1s_a$ 和 $1s_b$ 的归一化因子 [见 (6.120) 式]。分子轨道函数 (13.33) 是原子轨道的线性组合，LCAO-MO。尝试函数 (13.33) 是 Finkelstein 和 Horowitz 在 1928 年首先应用的。

对函数 (13.33)，久期方程 (8.87) 是

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - W S_{aa} & H_{ab} - W S_{ab} \\ H_{ba} - W S_{ba} & H_{bb} - W S_{bb} \end{vmatrix} = 0 \quad (13.35)$$

积分 H_{aa} 和 H_{bb} 是

$$H_{aa} = \int 1s_a^* \hat{H} 1s_a dv; \quad H_{bb} = \int 1s_b^* \hat{H} 1s_b dv \quad (13.36)$$

式中 H_2^+ 电子的哈密顿算符 \hat{H} 由 (13.16) 给出。这两个积分称为库仑积分。[它们的形式与 (9.144) 库仑积分有很大的不同；(13.36) 名为库仑积分不真正合适。] 我们可以重新标记定积分中的变量而不影响其数值；把 a 变成 b ， b 变成 a ，这样就把 $1s_a$ 变成了 $1s_b$ ，但 \hat{H} 并不受影响（这对异核双原子分子是不对的）。所以 $H_{aa} = H_{bb}$ 。我们有

$$H_{aa} = \int 1s_a^* \hat{H} 1s_b dv, \quad H_{ba} = \int 1s_b^* \hat{H} 1s_a dv \quad (13.37)$$

由于 \hat{H} 是厄米的并且这些积分中的函数是实的, 我们可以断定 $H_{ab} = H_{ba}$ 。积分 H_{ab} 称作共振(或键)积分。因为 $1s_a$ 和 $1s_b$ 是归一化的和实的, 所以有

$$S_{aa} = \int 1s_a^* 1s_a dv = 1 = S_{bb} \quad (13.38)$$

$$S_{ab} = \int 1s_a^* 1s_b dv = S_{ba} \quad (13.39)$$

久期方程(13.35)成为

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - W & H_{ab} - S_{ab}W \\ H_{ab} - S_{ab}W & H_{aa} - W \end{vmatrix} = 0 \quad (13.40)$$

$$H_{aa} - W = \pm (H_{ab} - S_{ab}W) \quad (13.41)$$

$$W_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}}, \quad W_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} \quad (13.42)$$

这两个根是 H_2 基态电子能量和第一激发态电子能量的上限。

现在对久期方程的每个根求(13.33)中的系数。由(8.86)式, 我们有

$$(H_{aa} - W)c_a + (H_{ab} - S_{ab}W)c_b = 0 \quad (13.43)$$

将(13.42)的 W_1 代入[或用(13.41)], 得

$$c_a/c_b = 1 \quad (13.44)$$

$$\varphi_1 = c_a(1s_a + 1s_b) \quad (13.45)$$

用归一化来确定 c_a :

$$|c_a|^2 \int (1s_a^2 + 1s_b^2 + 2 \cdot 1s_a 1s_b) dv = 1$$

$$|c_a| = \frac{1}{[2 + 2S_{ab}]^{1/2}} \quad (13.46)$$

因此对应于能量 W_1 的归一化的尝试函数是:

$$\varphi_1 = \frac{1s_a + 1s_b}{\sqrt{2(1 + S_{ab})}} \quad (13.47)$$

对根 W_2 , 求出 $c_b = -c_a$ 而

$$\varphi_2 = \frac{1s_a - 1s_b}{\sqrt{2(1 - S_{ab})}} \quad (13.48)$$

(13.47)和(13.48)式之得来不足为奇。因为核是等同的，我们预期 $|\varphi|^2$ 当交换 a 和 b 时是不变的；换言之，我们预期键是没有极性的。

现在让我们求 H_{aa} , H_{ab} 和 S_{ab} 。[如果愿意，此段可掠过；从(13.58)式后再开始读。]从重叠积分 S_{ab} 开始。由(13.34)和(13.17)，我们有

$$1s_a 1s_b = k^3 \pi^{-1} e^{-k(r_a + r_b)} = k^3 \pi^{-1} e^{-kR}$$

我们需要用椭圆坐标表示体积元 dv ，可得出是(Eyring, Walter, and Kimball, 附录 II)：

$$dv = \frac{1}{8} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \quad (13.49)$$

我们有

$$S_{ab} = \frac{k^3 R^3}{8\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 \left[\int_1^\infty e^{-kR\xi} (\xi^2 - \eta^2) d\xi \right] d\eta \quad (13.50)$$

用附录积分(A.7)，求出

$$\int_1^\infty e^{-kR\xi} \xi^2 d\xi - \int_1^\infty e^{-kR\xi} \eta^2 d\xi = \frac{2e^{-kR}}{k^3 R^3} \left(1 + kR + \frac{k^2 R^2}{2} \right) - \eta^2 \frac{e^{-kR}}{kR}$$

代入(13.50)并做 η 的积分，得

$$S_{ab} = e^{-kR} \left[1 + kR + \frac{1}{3} k^2 R^2 \right] \quad (13.51)$$

现在求 H_{aa} 。在(13.16)中加 k/r_a 再减 k/r_a ，得

$$\hat{H} = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{k}{r_a} \right] + \frac{(k-1)}{r_a} - \frac{1}{r_b} = \hat{H}_a + \frac{(k-1)}{r_a} - \frac{1}{r_b} \quad (13.52)$$

式中 \hat{H}_a 是核电荷 k 定位于 a 的类氢原子的哈密顿算符。由于 $1s_a$ 是核电荷为 k 的 $1s$ 类氢函数，我们有(13.2节)：

$$\hat{H}_a 1s_a = -\frac{1}{2} k^2 1s_a \quad (13.53)$$

因此

$$\begin{aligned} H_{aa} &= \int 1s_a^* \left[\hat{H}_a + \frac{(k-1)}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right] 1s_a dv \\ H_{aa} &= -\frac{1}{2} k^2 + (k-1) \int \frac{1s_a^* 1s_a}{r_a} dv - \int \frac{1s_a^* 1s_a}{r_b} dv \end{aligned} \quad (13.54)$$

(13.54)中第一个积分可用极坐标来做,但用原点取在 a 的球极坐标来做更快一些:

$$\int \frac{1}{r_a} dv = \frac{k^2}{\pi} \int_0^\infty \frac{e^{-kr_a}}{r_a} \cdot r_a^2 dr_a \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta = k \quad (13.55)$$

式中用了(A.4)式。(13.49), (13.54)和(13.49)式给出(13.54)的第二个积分:

$$\begin{aligned} \int \frac{1}{r_b} dv &= \frac{k^2 R^2}{4\pi} \int_0^{2\pi} dp \int_{-1}^1 e^{-kR\eta} \left[\int_0^\infty e^{-kR\xi} (\xi + \eta) d\xi \right] d\eta \\ \int \frac{1}{r_b} dv &= \frac{1}{R} - e^{-2kR} \left(\frac{1}{R} + k \right) \end{aligned} \quad (13.56)$$

所以

$$H_{aa} = \frac{1}{2} k^2 - k - \frac{1}{R} + e^{-2kR} \left(k + \frac{1}{R} \right) \quad (13.57)$$

H_{ab} 的求值作为一个练习。我们求出

$$H_{ab} = -\frac{1}{2} k^2 S_{ab} + k(k-2)(1+kR)e^{-kR} \quad (13.58)$$

把这些积分值代入(13.42),得

$$\begin{aligned} W_{1,2} &= -\frac{1}{2} k^2 \\ &+ \frac{k^2 - k - R^{-1} + R^{-1}(1+kR)e^{-2kR} - k(k-2)(1+kR)e^{-kR}}{1 \pm e^{-kR}(1+kR + k^2 R^2/3)} \end{aligned} \quad (13.59)$$

式中上面的符号属 W_1 。

最后的任务是变化参数 k ,使

$$\frac{\partial W_1}{\partial k} = 0, \quad \frac{\partial W_2}{\partial k} = 0$$

用的步骤见习题13.8。结果⁸对 $1s_a + 1s_b$ 函数(13.47),当 R 从 ∞ 减小至0时,参数 k 单调地从1增加到2;对 $1s_a - 1s_b$ 函数(13.48),当 R 从 ∞ 减小至0时, k 单调地从1.0减小至0.4。因为 k 是正的且永远不大于2,又因重叠积分 S_{ab} 是正的,从(13.58)可见共振积分 H_{ab} 永远是负的。从(13.42)我们断定根 W_1 对应于 H_2^+ 的

⁸ C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1497 (1937)。

电子基态 $\sigma_g 1s$ 。对基态, 可以求出

$$k(R_e) = 1.24$$

我们或许问为什么当 R 趋于零时 $\sigma_g^* 1s$ 态的变分参数 k 趋于 0.4 而不趋于 2。回答是这样的, H_2^+ 的这个状态当 R 趋于零时它不到 He^+ 的基态 ($1s$) 去。 $\sigma_g^* 1s$ 态有奇宇称必须与 He^+ 的奇态相关联。 He^+ 的最低奇态是 $2p$ 态 (11.5 节); 因为 $\sigma_g^* 1s$ 态沿核间 (z) 轴的电子轨道角动量是零, 这个态必须到原子的 $m=0$ 的 $2p$ 态去, 即到 $2p_0 = 2p_z$ 态。

求出了每个根的 $k(R)$, 我们可以由 (13.59) 来计算能量的变分近似值。把核间排斥 $1/R$ 加到 W 上, 求出 $U(R)$ 曲线。计算的基态 $U(R)$ 曲线在 2.02 玻尔有极小值, 与真实值 2.00 玻尔符合得很好, 在此距离求得的总能量是 15.95 电子伏, 给出 2.35 电子伏的结合能, 而真实值是 2.79 电子伏 [(13.28) 式]。(如果我们略去变化 k , 只简单地使它等于 1, 得 $R_e = 2.50$ 玻尔, $D_e = 1.76$ 电子伏。)

现在考虑 R 在中等数值时 $\sigma_g 1s$ 和 $\sigma_g^* 1s$ 的尝试函数的表现。图 13.5 表示在核间轴各点上 $(1s_a)^2$ 和 $(1s_b)^2$ 的函数值 (亦见图

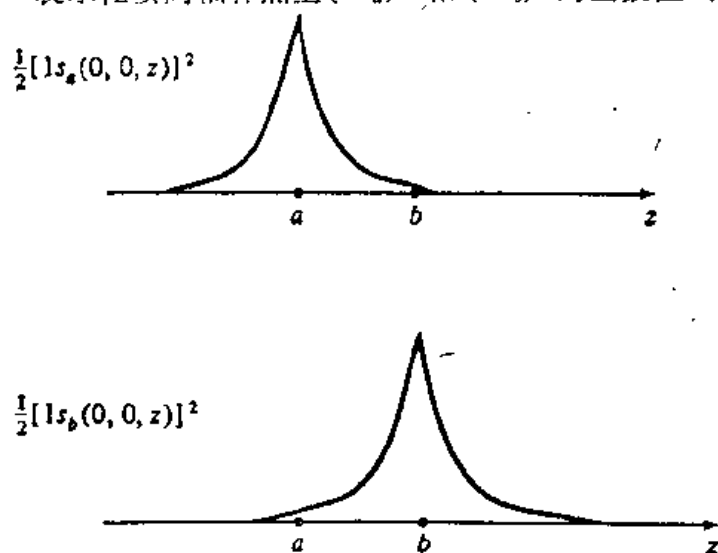


图 13.5 H_2^+ 的原子的电荷几率密度。注意在原子核处的尖点。

6.6)。对 $\sigma_s 1s$ 函数 $1s_a + 1s_b$, 我们得到在两个核间的电子几率密度的堆积, 如图 13.6 所示。

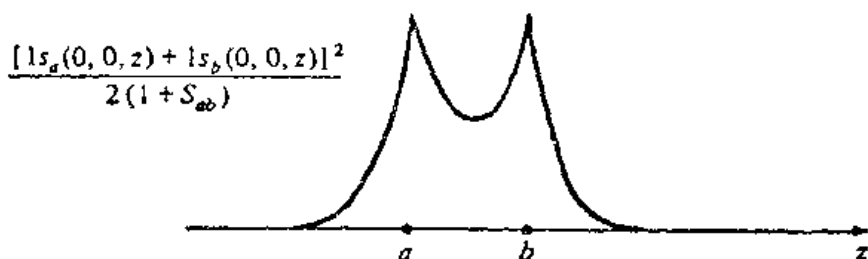


图 13.6 LCAO-MO 函数 $1s_a + 1s_b$ 的电荷几率密度。

特别有意义的是核间堆积的电荷比简单地取分离原子的电荷密度之和要大。一个电子在 $1s_a$ 原子轨道的电荷几率密度是 $-(1s_a)^2$ 。(电子的电荷是 -1 原子单位。) 如果我们把半个电子在 $1s_a$ 原子轨道和半个电子在 $1s_b$ 轨道的电荷几率密度加起来, 则得

$$-\frac{1}{2}[1s_a^2 + 1s_b^2] \quad (13.60)$$

然而, 在量子力学中我们不把分离原子的电荷几率密度加起来; 而是把波函数加起来, 如在(13.47)中那样。于是 H_2^+ 基态的电荷几率密度是

$$-\varphi^2 = -\frac{1}{2(1+S_{ab})}[1s_a^2 + 1s_b^2 + 2 \cdot 1s_a 1s_b] \quad (13.61)$$

(13.61)与(13.60)的差别是

$$-\frac{1}{2(1+S_{ab})}[2 \cdot 1s_a 1s_b - S_{ab}(1s_a^2 + 1s_b^2)] \quad (13.62)$$

令(13.51)式中 $R=2.00$, $k=1.24$, 求得在 R_e 处重叠积分 S_{ab} 等于 0.46。(可能想到由于不同原子轨道的正交性, 积分 S_{ab} 应为零。然而 $1s_a$ 和 $1s_b$ AO 是不同的哈密顿算符的本征函数, 一个在 a 处的氢原子, 一个在 b 处的氢原子; 所以正交定理不能应用。)考虑(13.62)中方括号里的两项在分子轴上诸点的相对大小。在核 a

的左边, 函数 $1s_b$ 是很小的; 在核 b 的右边, 函数 $1s_a$ 很小。所以在两核以外的区域乘积 $1s_a 1s_b$ 是小的, 而 (13.62) 中第二项是主要的。与两个单独的原子的电荷密度之和相比较, 在两个核以外的区域发生了电子电荷密度的减小。现在考虑核之间的区域。在核间轴的中点 (以及在垂直并平分轴的平面上的任何地方), 有 $1s_a = 1s_b$, (13.62) 的方括号中的项成为 $2(1s_a)^2 - 0.92(1s_a)^2 \approx 1s_a^2$, 这是正的。因此, 与两个单独的原子的电荷密度之和相比较, 我们得到了在分子中两个核之间电荷几率密度的堆积。核间电子电荷的堆积使电子同时受到两个核的吸引, 而降低了电子的势能。在核间区域形成键的原子轨道之间的重叠越大, 在此区域电荷的堆积越大, 这样给出熟知的“最大重叠原理”。[我们的论证是基于近似波函数 (13.47)。如果用真实波函数画图 13.6, 我们得到一个非常相似的图形, 只是, 与 (13.47) 相比较, 真实波函数在核间大一些, 在核间区域外小一些。]

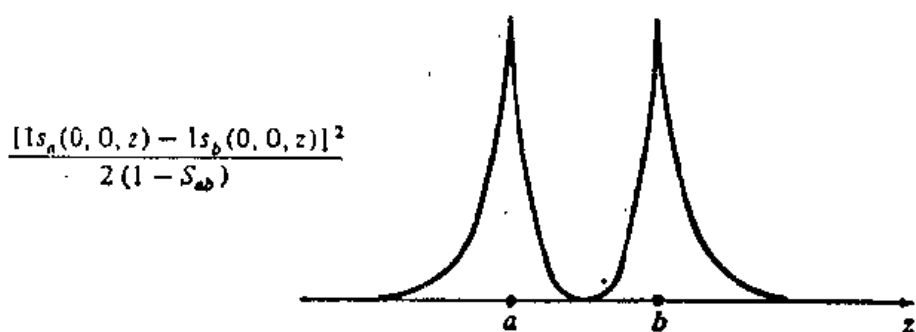


图 13.7 LCAO-MO 函数 $1s_a - 1s_b$ 的电荷几率密度。

前面的讨论好象是认为 H_2^+ 的成键主要由于平均电子势能的降低, 此平均势能之降低起因于共用的电子不是与一个而是与两个核相作用。然而这是一个不完全的图象。Feinberg 和 Ruedenberg 对 H_2^+ 的计算指出, 由于共用电子使电子势能的减少是与核间排斥能 $1/R$ 有大小相同的数量级, 所以靠这个来成键是不够的。

两个其他的效应对成键也有贡献。原子轨道指数的增加(当 R 时 $k=1.21$, 而 R 为 ∞ 时 $k=1$)使电荷在靠近核处(以及在核间区)聚集, 这进一步降低了电子的势能。再者, 在核间电荷的堆积使得在分子轴的中点 σ_g 处 $\sigma_g = 1$ 附近电荷之积小, 所以平均电子动能的分量[可以表示为 $\frac{1}{2} \int \left| \frac{\partial \psi}{\partial z} \right|^2 d\tau$; 习题 7.3]与原子的 $\langle T_e \rangle$ 相比较是降低了。(然而, 总的平均电子动能是升高的; 见 14.2 节。)更深入的细节见 M. J. Feinberg and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1495(1971)。Wilson 和 Goddard 也曾强调过动能在成键中的重要作用。[C. W. Wilson and W. A. Goddard, *Chem. Phys. Letters*, **5**, 45(1970); *Theor. Chim. Acta*, **26**, 195(1972); W. A. Goddard and C. W. Wilson, *ibid.*, **26**, 211。]在共价键的起源可被看成是已经解决了的问题之前, 更深入的研究是需要的。

$\sigma_u^* 1s$ 尝试函数 $1s_a - 1s_b$ 与 $e^{-r_a} - e^{-r_b}$ 成正比例。在垂直于核间轴并居于核间中点的平面上, 有 $r_a = r_b$, 所以这个平面是对 $\sigma_u^* 1s$ 函数的结面。此状态在两核之间得不到电荷的堆积, $U(R)$ 没有极小值。我们说 $\sigma_g 1s$ 轨道是成键的, $\sigma_u^* 1s$ 是反键的。

电子的坐标对垂直于分子轴并居于两核中间的 σ_g 对称面的反映使 r_a 变到 r_b , r_b 变到 r_a , 而 φ 不变[(13.75)式]。算符 \hat{O}_{σ_g} (12.1 节) 与电子的哈密顿算符(13.16)可对易, 也与宇称算符(反映)算符可对易。所以我们可以把 H_2^+ 的波函数选成这个反映算符的本征函数, 以及宇称算符的本征函数。由于这个反映算符的平方是单位算符, 它的本征值必须是 +1 和 -1 (7.5 节)。 H_2^+ 的状态在这个平面反映下其波函数改变符号者(本征值为 -1), 在说明其 λ 的字母上用一个星号作为上标; 在这个平面反映下波函数不改变的状态不附星号。因为对此反映本征值是 -1 的轨道在两核之间有一个结面, 所以带星号的轨道是反键的。

代替曲线图。我们可做轨道的等值线图(6.6节): 见图 13.8。

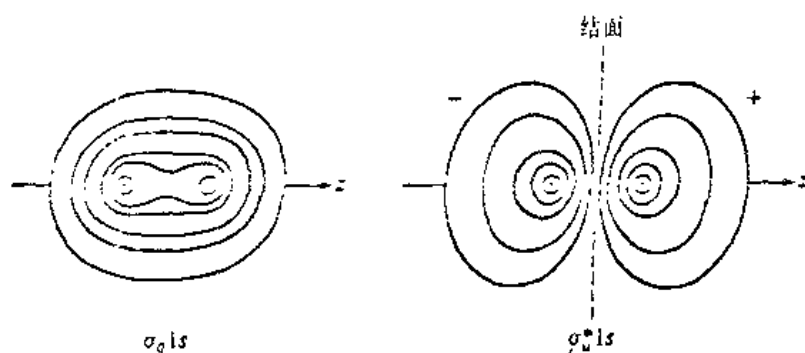


图 13.8 $\sigma_g 1s$ 和 $\sigma_u^* 1s$ 分子轨道的 $|\psi|$ 的等值线。三维的等值面可由这些图绕 z 轴旋转得到。注意反键的 MO 等值线与 $2p_z$ AO 等值线的相似性。

我们可以把 H_2^+ 的以上处理与氦 $1s2s$ 能级的微扰处理(9.7节)来对比。微扰处理氦 $1s2s$ 是用简并的函数 $1s(1)2s(2)$ 和 $1s(2)2s(1)$ 开始的。因为哈密顿算符对交换等同电子的对称性, 我们求出正确的零级函数是(9.161)和(9.162)。对 H_2^+ 我们是用简并的函数 $1s_a$ 和 $1s_b$ 开始的。因为电子的哈密顿算符对两个等同核的对称性, 我们求出正确的零级函数是(13.47)和(13.48)。

有时讲 H_2^+ 中有共振“现象”, 说电子来回地在核 a 的 $1s$ 轨道和核 b 的 $1s$ 轨道之间共振。正如氦中的“交换”, 这种“现象”没有物理真实性。 H_2^+ 基态的电子既不在 $1s_a$ 轨道也不在 $1s_b$ 轨道, 而是在一个分子轨道中, 它(零级近似)是两个 AO 的线性组合。一个态那里电子“共振”于不同轨道之间理应是一个非定态, 而我们处理的是分子的定态。

有时把 H_2^+ 的结合认为是由于共振积分 H_{ab} 引起的, 因为在我们曾给出的近似处理中, 它提供了大部分的结合能。这个观点令人产生误解; 在 13.3 节准确的处理中, 不出现这样的共振积分。共振积分只是由于我们所用的 LCAO 近似的本性而产生的。

共振积分 H_{ab} 常常叫做交换积分; 然而值得记住下面的区别。一个如(9.145)式中的 $K_{1,2}$ 交换积分包括两个函数, 它们彼此区别在交换两个电子上。一个如(13.37)式中 H_{aa} 的共振积分只包括一个单电子, 其两个函数彼此的区别在于这个电子的空间部位。

总之, 我们由 $1s_a$ 和 $1s_b$ AO 形成了两个 H_2^+ MO(13.47)和(13.48), 一个成键, 一个反键。MO 能量由(13.42)式给出

$$W_{1,2} = H_{aa} \pm \frac{H_{ab} - H_{aa}S_{ab}}{1 \pm S_{ab}} \quad (13.63)$$

式中 H_{aa} 是每一个 AO 的能量。图 13.20 给出由 AO 形成 MO 的示意表示。

我们曾按照解离得到氢原子的状态来描述 H_2^+ ; 这是分离原子描述。另一方面, 我们可以用当核间距等于零时所形成的原子来描述; 这是联合原子描述。我们曾看到对 H_2^+ 的两个最低电子状态, 联合原子的状态是 He^+ 的 $1s$ 和 $2p_0$ 态。联合原子的名称是放在表示 λ 的符号的左边。所以 $\sigma, 1s$ 状态的联合原子名称是 $1s\sigma_g$, $\sigma^*, 1s$ 状态的联合原子名称是 $2p\sigma_u^*$ 。不需要把这个状态写成 $2p_0\sigma_u^*$, 因为它是 σ 状态这一事实就告诉了我们它与联合原子的 $2p_0$ 状态相关。对联合原子描述, 下标 g 和 u 是多余的, 与 s, d, g, \dots 原子状态相关的分子状态必定是 g , 而与 p, f, h, \dots 原子状态相关的分子状态必定是 u 。从分离原子状态, 我们不能说出分子波函数是 g 或 u 。所以从 $1s$ 分离原子状态, 我们得到一对 H_2^+ 的函数, 一个是 g , 一个是 u 。

在构成其他 H_2^+ 状态的近似分子轨道之前, 我们考虑一下尝试函数(13.47)怎样能得以改进。从微扰理论观点, (13.47)是正确的零级波函数。我们知道形成分子的微扰将混入除 $1s$ 以外的氢原子状态。1933 年 Dickinson 用了混入某些 $2p_0$ 特征的尝试函数(因为 H_2^+ 基态是 σ 态, 它不会混入 $2p_{\pm 1}$ 函数); 他取了

$$\psi = [1s_a + c(2p_0)_a] + [1s_b + c(2p_0)_b] \quad (13.64)$$

式中 c 是变分参数, 并且那里(表 6.2)

$$1s_a = k^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-kr_a}$$

$$(2p_0)_a = (2p_z)_a = -\frac{\xi^{5/2}}{4(2\pi)^{1/2}} r_a e^{-\xi r_a/2} \cos \theta_a$$

k 和 ξ 是两个另外的变分参数。对 $1s_a$ 和 $(2p_0)_a$ 我们有相似的表示式。角 θ_a 和 θ_b 指的是两组球极坐标, 每个核处有一组; 见图 13.9

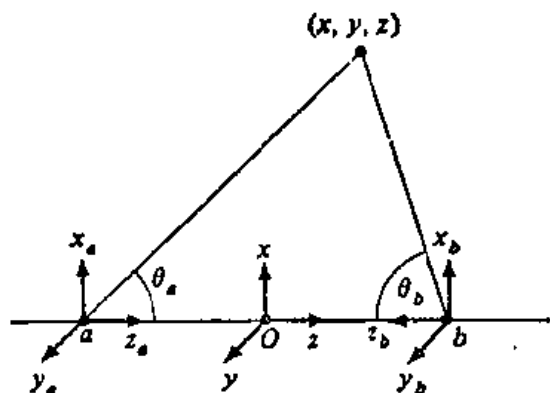


图 13.9 同核双原子分子的坐标系。

θ_a 和 θ_b 的定义对应于在 a 原子上用右手坐标系, 在 b 原子上用左手坐标系; 这是通常的惯例。当然, 当 R 趋于零或无穷大时 c 趋于零。

函数 $(1s + c2p_0)$ 是一个杂化的原子轨道。因为 $2p_0$ 函数的一瓣是正的, 另一瓣是负的, 所以包括了 $2p_0$ 轨道使得核间的电荷进一步地堆积, 因而给出一个较大的结合能。杂化考虑到分子形成时发生的 $1s_a$ 和 $1s_b$ 的极化。函数(13.64)给出的 $U(R)$ 曲线在 2.01 玻尔时有一极小值。在此核间距, 参数的数值有[F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **54**, 530(1971)]:

$$k = 1.246, \quad \xi = 2.965, \quad c = 0.138$$

算出的结合能是 2.73 电子伏, 与真实值 2.79 电子伏很好地符合。

除了在本节中讨论的变分函数以外, 对 H_2 基态曾用过许多别的函数⁹。

13.5 H_2 激发态的分子轨道

我们在上节对 H_2 的两个最低的电子状态用了近似函数 (13.47) 和 (13.48)。现在我们对较高的激发态来建造它们的近似函数, 以便建立起类 H_2 分子轨道的补充。以后我们将用这些 MO 定性地讨论多电子双原子分子, 正如我们用类氢 AO 讨论多电子原子一样。

我们可以用线性变分法得到较高的 H_2 MO 的近似。前已见到将 H_2 的变分函数取作类氢原子轨道的线性组合得到 LCAO-MO 是很自然的事。为得到较高状态的近似 MO, 我们在线性组合中加进更多的 AO。因此, 要得到六个最低的 $H_2 \sigma$ 状态的近似波函数, 用每个原子的三个最低的 $m=0$ 的类氢函数的线性组合:

$$\varphi = c_1 1s_a + c_2 2s_a + c_3 (2p_0)_a + c_4 1s_b + c_5 2s_b + c_6 (2p_0)_b$$

如同在上节对 (13.33) 函数所求得的, 同核双原子分子的对称性使原子 b 轨道的系数等于 ± 1 乘上相应的原子 a 轨道的系数

$$\varphi = [c_1 1s_a + c_2 2s_a + c_3 (2p_0)_a] \pm [c_1 1s_b + c_2 2s_b + c_3 (2p_0)_b] \quad (13.65)$$

式中上面的符号适合偶(g)态。

考虑 (13.65) 中系数的相对大小。对解离成一个 $1s$ 氢原子的两个电子状态, 我们预期 c_1 要比 c_2 或 c_3 大得多, 因为 c_2 和 c_3 当 R 的极限趋于无穷大时为零。这样 Dickinson 函数 (13.64) 中 $2p_0$ 在 R_0 时的系数约为 $1s$ 系数的七分之一。(这个函数不包括 $2s$ 项, 但假如包括 $2s$ 项, 无疑会发现它的系数要比 $1s$ 系数小。) 所以

9 不完全的列表见 M. Geller, A. A. Frost, and P. G. Lykos, *J. Chem. Phys.*, 36, 2693 (1962); F. Weinhold and A. B. Chinen, *ibid.*, 56, 3798 (1972).

作为一级近似, 我们令 c_2 和 c_3 等于零, 取

$$\varphi = c_1(1s_a \pm 1s_b) \quad (13.66)$$

作为这两个状态的近似波函数(正如我们已做过的那样)。对解离成一个 $2s$ 氢原子的两个状态, 同样的论证给出它们的近似波函数。

$$\varphi = c_2(2s_a \pm 2s_b) \quad (13.67)$$

因为对这些状态 c_1 和 c_2 将是小的。函数(13.67)只是我们如果进行线性变分处理时会得到的一个近似; 要得到这两个 H_2 状态严格的能量上限, 我们必须用尝试函数(13.65)并解相应的六阶行列式。

从微扰理论的观点来看, 取分离原子作为未微扰问题, 函数(13.66)和(13.67)是正确的零级波函数。

一般说来, 有两个 H_2 状态与每个分离原子态相关, 而且这两个状态波函数的粗略近似将是 LCAO 函数 $f_a + f_b$ 和 $f_a - f_b$, 这里 f 是一个类氢的波函数。函数(13.66)给出 $\sigma_g 1s$ 和 $\sigma_u^* 1s$ 状态。同样地, 函数(13.67)给出 $\sigma_g 2s$ 和 $\sigma_u^* 2s$ 分子轨道。这些轨道与由 $1s$ AO 所组成之相应的 MO 有相似的界面等值线。但是, 因为 $2s$ AO 有一个结点球面, 而 $1s$ AO 没有, 所以每一个这样的 MO 比相应的 $\sigma_g 1s$ 或 $\sigma_u^* 1s$ MO 多一个结面。

其次, 我们有给出 $\sigma_g 2p$ 和 $\sigma_u^* 2p$ 分子轨道(图 13.10)的组合:

$$(2p_z)_a \pm (2p_z)_b = (2p_z)_g \pm (2p_z)_u, \quad (13.68)$$

即使这些分子轨道与分离的 $2p$ AO 相关, 由于它们有 $m=0$, 所以仍然是 σ MO。

[前面的讨论过于简单。对氢原子, $2s$ 和 $2p$ AO 是简并的, 所以我们可以预期 H_2 的 $\sigma_g 2s$, $\sigma_u^* 2s$, $\sigma_g 2p$ 和 $\sigma_u^* 2p$ MO 的每个正确的零级函数是 $2s$ 和 $2p$ AO 的混合而不是只含有 $2s$ 或 $2p$ 成分。对解离成多电子原子的分子, 分离原子的 $2s$ 和 $2p$ AO 不是

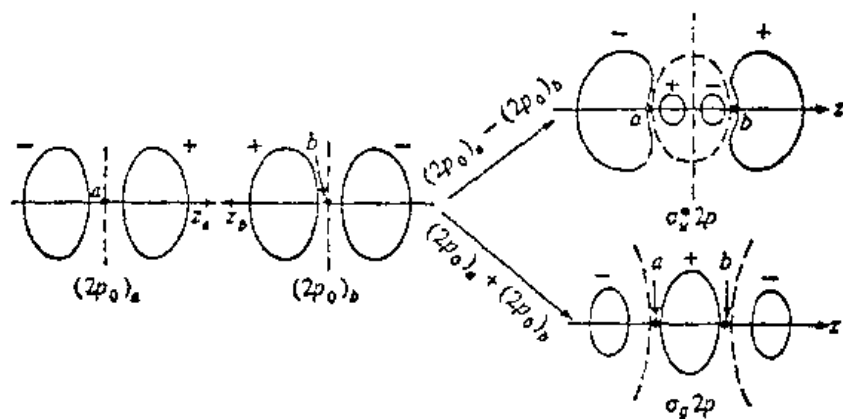


图 13.10 由 $2p_z$ AO 形成 σ_2p 和 σ^*_2p MO。虚线表示结面。
等值线上的符号表示波函数的符号。等值线对 z 轴是对称的。(因为存在着 $2s-2p$ 杂化, 所以这些等值线不是
真实 MO 形状的准确表示, 准确的等值线见图 13.18 中的参考文献。)

简并的, 但是它们的能量确很靠近; 所以波函数的一级校正将相当多的 $2s$ 成分混入到 σ_2p MO, 将相当多的 $2p$ 成分混入 σ_2s MO。因此, 以 σ_2s 或 σ_2p 作为 MO 的名称, 不能太从字面上来取其意。对于 H_2^+ 和 H_2 , MO 的联合原子的名称比分离原子的名称更好一些, 但是我们主要是用后一种。]

对另外两个 $2p$ 原子轨道, 我们可用 $2p_{+1}$ 和 $2p_{-1}$ 复函数, 也可用 $2p_x$ 和 $2p_y$ 实函数。如果我们要 MO 是 \hat{L}_z 的本征函数, 将选择复的 p 轨道。于是我们有四个 MO:

$$(2p_{+1})_a + (2p_{+1})_b \quad (13.69)$$

$$(2p_{+1})_a - (2p_{+1})_b \quad (13.70)$$

$$(2p_{-1})_a + (2p_{-1})_b \quad (13.71)$$

$$(2p_{-1})_a - (2p_{-1})_b \quad (13.72)$$

由(6.131)式并因 $\varphi_a = \varphi_b = \varphi$, 有:

$$(2p_{+1})_a + (2p_{+1})_b = \frac{1}{8} \pi^{-1/2} [r_a e^{-r_a/2} \sin \theta_a + r_b e^{-r_b/2} \sin \theta_b] e^{i\varphi} \quad (13.73)$$

因为 $\lambda = |m| = 1$, 所以这是一个 π 轨道。反演操作等于坐标变换 (图 13.11)

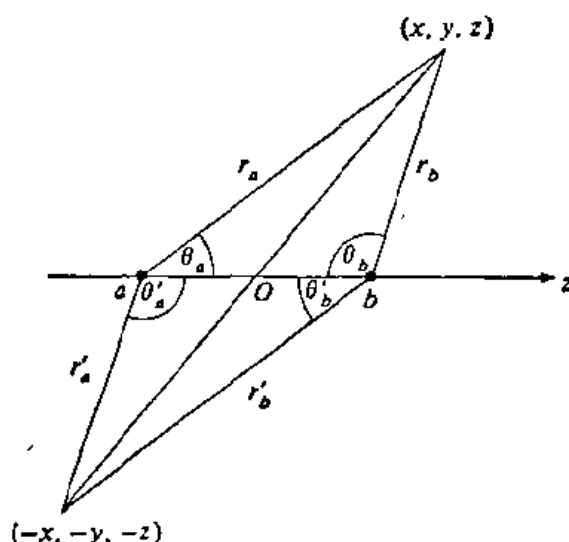


图 13.11 H_2^+ 中电子坐标的反演效应。有 $r'_a = r_b$, $r'_b = r_a$ 和 $\varphi' = \varphi + \pi$ 。

$$r_a \rightarrow r_b, \quad r_b \rightarrow r_a, \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi \quad (13.74)$$

我们有

$$e^{i(\varphi+\pi)} = (\cos \pi + i \sin \pi) e^{i\varphi} = -e^{i\varphi}$$

由图 13.11 可见, 反演使 θ_a 变换到 θ_b , 反过来说也一样。因此反演使 (13.73) 变换到它的负值, 意即它是一个 u 轨道。对垂直于轴且居于两核中点的平面的反映引起下面的变换 (习题 13.13):

$$r_a \rightarrow r_b, \quad r_b \rightarrow r_a, \quad \varphi \rightarrow \varphi, \quad \theta_a \rightarrow \theta_b, \quad \theta_b \rightarrow \theta_a \quad (13.75)$$

这样使 (13.73) 不改变, 所以是一个不打星 (成键) 的轨道。于是 (13.73) 的名称是 $\pi_u 2p_{+1}$ 。

函数 (13.73) 是复的; 取其绝对值, 可以画等几率密度的轨道等值线 (6.6 节)。由于 $|e^{i\varphi}| = 1$, 几率密度不依赖于 φ , 得到对 z

(核间)轴对称的密度。图 13.12 表示这个轨道在包含核的一个平面上的截面;三维的形状由绕着 z 轴转动这个图而得到,象肥厚的汽车轮胎的样子。(有时把这个轨道描绘成直圆柱筒形;这是不正确的,因为当平行于 z 轴移动时几率密度不是常数。)

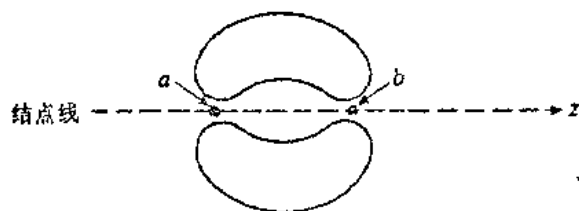


图 13.12 $\pi_u 2p_{+1}$ (或 $\pi_u 2p_{-1}$) 分子轨道的截面。绕 z 轴转动图得到三维的等位面。 z 轴是此 MO 的结点线 (因为它是 $2p_{+1}$ AO 的结点线)。

分子轨道 (13.71) 与 (13.73) 的区别仅在于 $e^{i\varphi}$ 代以 $e^{-i\varphi}$, 并叫做 $\pi_u 2p_{-1}$ 。坐标 φ 以 $\partial^2/\partial\varphi^2$ 进入哈密顿算符 (13.21)。我们有

$$\frac{\partial^2 e^{i\varphi}}{\partial\varphi^2} = -\frac{\partial^2 e^{-i\varphi}}{\partial\varphi^2}$$

所以状态 (13.69) 和 (13.71) 有相同的能量。回顾 (13.3 节) $\lambda=1$ 的能级是双重简并的, 对应于 $m=\pm 1$ 。因为 $|e^{i\varphi}| = |e^{-i\varphi}|$, 所以 $\pi_u 2p_{+1}$ 和 $\pi_u 2p_{-1}$ MO 有相同的形状, 正如 $2p_{+1}$ 和 $2p_{-1}$ AO 有相同的形状一样。

函数 (13.70) 和 (13.72) 给出 $\pi_g^* 2p_{+1}$ 和 $\pi_g^* 2p_{-1}$ MO。这些函数在两核之间不能给出电荷的堆积, 这可以从图 13.13 看到。

让我们考虑更为熟悉的另一种用 $2p_x$ 和 $2p_y$ AO 组

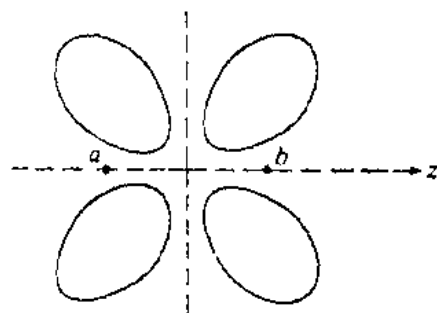


图 13.13 $\pi_g^* 2p_{+1}$ (或 $\pi_g^* 2p_{-1}$) MO 的截面。绕 z 轴转动得三维的等位面。 z 轴和 xy 平面是结。

成的MO。线性组合

$$(2p_x)_a + (2p_x)_b \quad (13.76)$$

给出 $\pi_u 2p_x$ MO (图 13.14)。这个 MO 绕核间轴不是对称的, 但在两瓣中堆积起电子的电荷几率密度, 一瓣在 yz 平面之上, 一瓣在 yz 平面之下, yz 平面是此函数的结面。波函数在此面的两侧有相反的符号。线性组合

$$(2p_x)_a - (2p_x)_b \quad (13.77)$$

给出 $\pi_g^* 2p_x$ MO (图 13.14)。因为 $2p_y$ 函数与 $2p_x$ 函数仅相差绕核间轴转动 90° , 它们给出的分子轨道与图 13.14 也相差绕 z 轴转动 90° 。线性组合

$$(2p_y)_a + (2p_y)_b \quad (13.78)$$

$$(2p_y)_a - (2p_y)_b \quad (13.79)$$

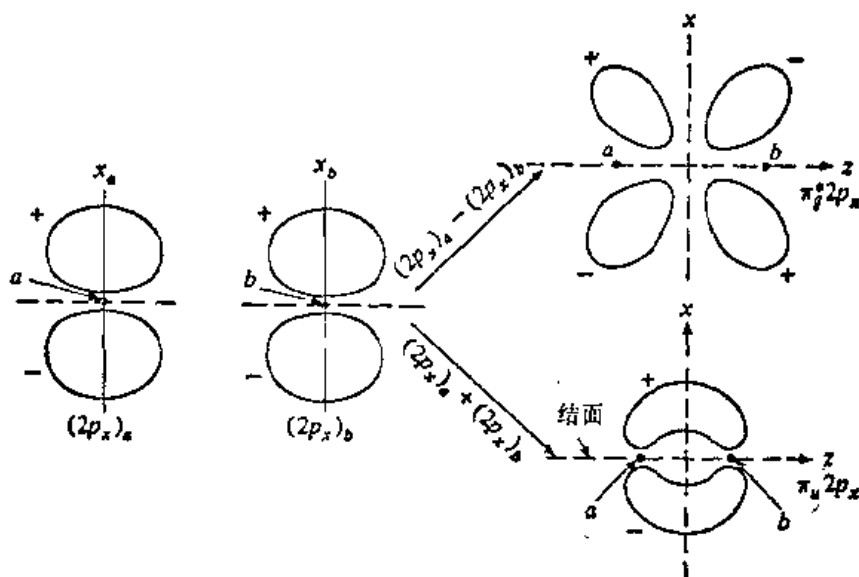


图 13.14 $\pi_u 2p_x$ 和 $\pi_g^* 2p_x$ MO 的形成。由于在 xz 平面内坐标 φ 的值为零, 所以这些 MO 在 xz 平面内的截面与对应的 $\pi_u 2p_y$ 和 $\pi_g^* 2p_y$ MO 一样。但是, $\pi_u 2p_x$ MO 绕 z 轴不是对称的, 相反地, 它们是由在 yz 结面上面的和下面的几块几率密度组成。

给出 $\pi_u 2p_x$ 和 $\pi_g^* 2p_y$ 分子轨道。MO(13.76)和(13.78)有相同的能量; MO(13.77)和(13.79)有相同的能量。(注意 g $\pi 2p$ MO 是反键的, 而 u $\pi 2p$ MO 是成键的。)

正如 $2p_x$ 和 $2p_y$ AO 是 $2p_{+1}$ 和 $2p_{-1}$ AO 的线性组合一样 [(6.135) 式和 (6.139) 式], $\pi_u 2p_x$ 和 $\pi_u 2p_y$ MO 是 $\pi_u 2p_{+1}$ 和 $\pi_u 2p_{-1}$ MO 的线性组合。我们能用简并能级的本征函数的任意线性组合, 而仍为能量的本征函数。正如 $2p_{+1}$ 和 $2p_{-1}$ AO 是 \hat{L}_z 的本征函数而 $2p_x$ 和 $2p_y$ AO 不是一样, $\pi_u 2p_{+1}$ 和 $\pi_u 2p_{-1}$ MO 是 \hat{L}_z 的本征函数而 $\pi_u 2p_x$ 和 $\pi_u 2p_y$ MO 不是。虽然分子轨道 $\pi_u 2p_{+1}$, $\pi_u 2p_{-1}$, $\pi_u 2p_x$, $\pi_u 2p_y$ 都具有相同的能量, 但它们表示了体系的不同态, 因为它们有不同的波函数。问题产生了: 给定一个 H_2^+ 在 $\pi_u 2p$ 能级, 它的波函数(状态)是什么? 回答是状态依赖于体系过去的经历。因此, 如果我们刚刚测量了 $\pi_u 2p$ H_2^+ 分子的 L_z , 并得到结果是 $+\hbar$, 那么我们知道分子是在 $\pi_u 2p_{+1}$ 状态。这个断定在刚测量后成立, 但在刚测量前不成立。如果在刚刚测量前的状态不是 $\pi_u 2p_x$ 就是 $\pi_u 2p_y$, 那么(因为这些状态是 $\pi_u 2p_{+1}$ 和 $\pi_u 2p_{-1}$ 的叠加, 它们的系数大小相等)我们发现 $+\hbar$ 和 $-\hbar$ 每个结果的机会就有 50%; L_z 的测量使状态或者变成 $\pi_u 2p_{+1}$ 或者变成 $\pi_u 2p_{-1}$, 这取决于测量的结果是什么(波函数的收缩——7.8 节)。对 H_2^+ $\pi_u 2p$ 能级, 我们可用一对实的 MO(13.76)和(13.78), 或者用一对复的 MO(13.69)和(13.71), 或者是这些函数的任何两个线性独立的线性组合。(可以论证, 由于 \hat{L}_z 与 H_2^+ 的哈密顿算符可对易, $\pi_u 2p_{+1}$ 和 $\pi_u 2p_{-1}$ 分子轨道是更可取的, 因为它们是 \hat{L}_z 的本征函数。然而, 对简并态, 没有必要使分子一定处在 \hat{L}_z 的一个本征态; 线性组合不是 \hat{L}_z 的本征函数者, 也正如 \hat{L}_z 的本征函数一样是真实的定态。对非简并的(σ)能级, 波函数没有选择的余地, 波函数必须是 \hat{L}_z 的本征函数。)

我们曾证明过 $1s$ MO 与分离原子 AO 的相关。我们也能证明它们如何与联合原子 AO 相关。当 R 趋于零, $\sigma_g^* 1s$ MO (图 13.8) 越来越象与之相关的 $2p_z$ AO。同样地, $\pi_u 2p$ MO 与联合原子 p 状态相关, 而 $\pi_g^* 2p$ MO 与联合原子 d 状态相关。

我们可以把微扰理论应用于对应的联合原子来处理分子, 取微扰 \hat{H}' 为分子和联合原子的哈密顿算符之差:

$$\hat{H}' = \hat{H}_{\text{mol}} - \hat{H}_{\text{UA}}$$

曾证明过¹⁰一个双原子分子纯电子能量的表示式可写成

$$E_A = E_{\text{UA}} + aR^2 + bR^3 + cR^4 + \dots \quad (13.80)$$

式中 E_{UA} 是对应的联合原子的能量, R 是核间距, a, b, c, \dots 是常数。注意式中缺少 R 的一次方项。在联合原子各状态之间 \hat{H}' 的矩阵元证实是当 R 小时正比于 R^2 ; 因为二级微扰能量校正 $E^{(2)}$ [(9.46) 式] 包含 \hat{H}'_{ij} 的平方, 可以设想 $E^{(2)}$ 对于小的 R 值正比于 R^4 , 所以 a 和 b 能从一级能量校正 $E^{(1)}$ 求出。然而情况并非如此¹¹。虽然 (9.46) 式中各个项都与 R^4 成正比, 但当对束缚态无穷求和以及对连续谱态求积分时, 得到的 $E^{(2)}$ 与 R^3 成正比。(见习题 13.11)。级数 (13.80) 收敛缓慢。

13.6 同核双原子分子的分子轨道组态

我们用上节阐述的 H_2^+ MO 去讨论多电子同核双原子分子。如果不管电子之间的排斥, 零级波函数是一个类 H_2^+ 的单电子自旋-轨道的斯雷特行列式。用上节的 LCAO-MO 来近似 H_2^+ 自旋-轨道的空间部分。超过这个粗略的一级近似处理将在稍后讨论。

分子轨道的尺度和能量随分子之不同而异, 对每一分子来说, 它们随核间距的改变而改变。所以我们看到了在 H_2^+ 尝试函数 (13.47) 中轨道指数 k 如何随 R 而变。研究到有较高核电荷的分子

10 W. A. Bingel, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1250 (1959).

11 I. N. Levine, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3444 (1964); **41**, 2044 (1964); W. Byers Brown and E. Steiner, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3934 (1966)。最后的参考文献指明在 (13.80) 中有一 $R^3 \ln R$ 项。

时, $\sigma_g 1s$ MO 的参数 k 将增加, 给出一个更为紧缩的 MO。我们要考虑能量的次序。因为这些能量随 R 而改变, 以及随分子之不同而改变, 所以有许多交叉发生, 正如原子轨道能量一样(图 11. 2)。因此我们不能给出一个固定的次序。虽然如此, 下面的仍是沿周期表横着进行时分子轨道填充的次序:

$$\begin{aligned} \sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \pi_u 2p_{+1} \\ &= \pi_u 2p_{-1} < \sigma_g 2p < \pi_g^* 2p_{+1} = \pi_g^* 2p_{-1} < \sigma_u^* 2p \end{aligned}$$

每个成键轨道在对应的反键轨道之前填充。 $\pi_u 2p$ 轨道与 $\sigma_g 2p$ 轨道能量靠近, 以前认为 $\sigma_g 2p$ MO 首先被填充。

除了分离原子名称外, 关于这些 MO 还有其他表示方法; 见表 13. 1。表的第二列给出联合原子名称。第三列的命名是用 $1\sigma_g$ 表示最低的 σ_g MO, $2\sigma_g$ 表示第二个最低的 σ_g MO 等等。

表 13. 1 同核双原子分子的分子轨道命名

分离原子描述	联合原子描述	用对称性编号	塞利肯符号
$\sigma_g 1s$	$1s\sigma_g$	$1\sigma_g$	K
$\sigma_u^* 1s$	$2p\sigma_u^*$	$1\sigma_u$	K
$\sigma_g 2s$	$2s\sigma_g$	$2\sigma_g$	$\sigma\sigma$
$\sigma_u^* 2s$	$3p\sigma_u^*$	$2\sigma_u$	$g\sigma$
$\pi_u 2p$	$2p\pi_u$	$1\pi_u$	$w\pi$
$\sigma_g 2p$	$3s\sigma_g$	$3\sigma_g$	$\sigma\sigma$
$\pi_g^* 2p$	$3d\pi_g^*$	$1\pi_g$	$g\pi$
$\sigma_u^* 2p$	$4p\sigma_u^*$	$3\sigma_u$	$u\sigma$

表示 MO 如何与分离原子和联合原子状态相关的图示于图 13. 15。由于 MO 的能量随分子而异, 所以这个图不是定量的。

正如我们用填充 AO 产生原子组态如 $1s^2 2s^2$ 来讨论原子一样, 我们将用填充 MO 产生分子的电子组态如 $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2$ 来讨论同核双原子分子。(回顾单个原子组态联系于一套分成等级的谱项、支项和状态, 对分子组态也是这样的——见 13. 7 节。)

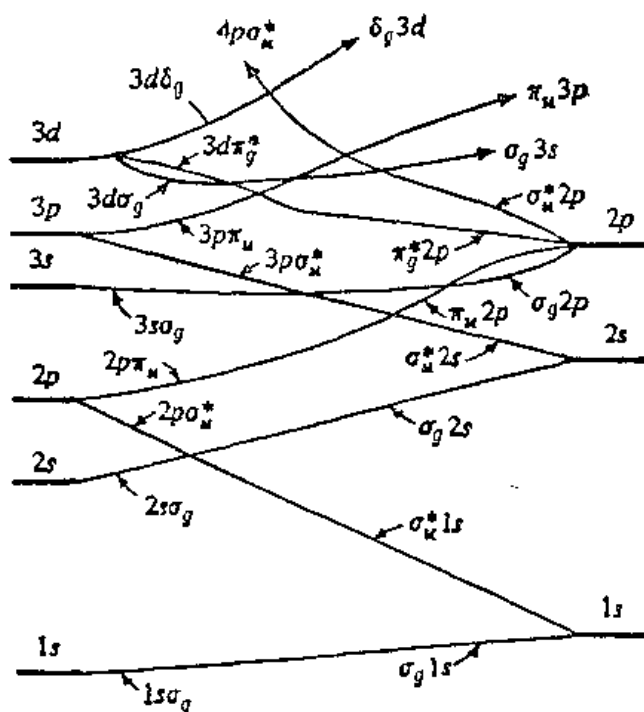


图 13.15 同核双原子分子 MO 的相关图。(此图对 H_2^+ 不适用)。

H_2^+ 有基态组态 $\sigma_g 1s$, 它产生一单电子键。对激发态, 电子是在较高的一个 MO 中。

对 H_2 , 我们放两个自旋相反的电子到 $\sigma_g 1s$ MO, 产生了基态组态 $(\sigma_g 1s)^2$ 。两个成键电子产生一个单键。基态解离能 D_e 是 4.75 电子伏。在最粗略近似中, H_2 的解离能大约是 H_2^+ 解离能的两倍, 即 5.6 电子伏[(13.28)式]。由于电子间的排斥, 真实的结合能比这个数要小一些。

现在考虑 He_2 。两个电子进入 $\sigma_g 1s$ MO, 因此填满了它。另外两个电子到次最低的 $\sigma_u^* 1s$ MO。基态组态是 $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2$ 。有两个成键电子和两个反键电子, 预期没有净的成键, 与熟知事实符合, 即 He_2 的电子基态是不稳定的, 在势能曲线上不表现有极小

值。然而, 如果一个电子从反键的 σ_u^*1s MO 激发到较高的成键的 MO 中, 我们将有三个成键电子和仅仅一个反键电子, 所以应当是成键的激发态, 在其每个 $U(R)$ 曲线上有一极小值。的确, 在气体放电管里从光谱上曾发现大约有二十四这样的 He_2 的束缚激发态。当然, 这样的激发态蜕变到电子基态, 于是分子就解离了。

两个 $1s^2$ 氦原子的排斥可认为是由于自旋平行的电子之间的泡利排斥引起的 (10.4 节)。每个氦原子有一对自旋相反的电子, 并且每对趋向于阻止另一对进入占据相同的空间区域。

从 He_2 去掉一个反键电子, 给出 He_2^+ 离子, 基态组态是 $(\sigma_g1s)^2(\sigma_u^*1s)$; 有一个净成键电子。这个分子的基态性质与 H_2^+ 很接近; 见表 13.2。

表 13.2 同核双原子分子在其电子基态时的性质

分 子	基态谱项	键 级	$D_e(\text{eV})$	$R_e(\text{\AA})$
H_2^+	$^2\Sigma_g^+$	$\frac{1}{2}$	2.8	1.06
H_2	$^1\Sigma_g^+$	1	4.75	0.742
He_2^+	$^2\Sigma_g^+$	$\frac{1}{2}$	3	1.08
He_2	$^1\Sigma_g^+$	0	—	—
Li_2	$^1\Sigma_g^+$	1	1.1	2.67
Be_2	$^1\Sigma_g^+$	0	—	—
B_2	$^3\Sigma_g^-$	1	2.9	1.59
C_2	$^1\Sigma_g^+$	2	6.4	1.24
N_2^+	$^2\Sigma_g^+$	$2\frac{1}{2}$	8.9	1.12
N_2	$^1\Sigma_g^+$	3	9.9	1.10
O_2^+	$^2\Pi_g$	$2\frac{1}{2}$	6.8	1.12
O_2	$^3\Sigma_g^-$	2	5.2	1.21
F_2	$^1\Sigma_g^+$	1	1.63	1.42
Ne_2	$^1\Sigma_g^+$	0	—	—

Li_2 的基态组态是 $(\sigma_g1s)^2(\sigma_u^*1s)^2(\sigma_g2s)^2$, 有两个净成键电

子, 得出分子含有 Li—Li 单键的描述。实验发现 Li_2 是一种稳定的分子。在 Li_2 中, 由于核电荷从 1 增加到 3, 所以 $1s$ AO 的轨道指数比 H^\dagger 或 H_2 中大得多。这使 $1s_a$ 和 $1s_b$ AO 收缩得更靠近相应的核; 所以这两个 AO 只有很少重叠, 它们的 S_{ab} 和 H_{ab} 积分也是非常小的。结果, Li_2 中 $\sigma_g 1s$ 和 $\sigma_u^* 1s$ MO 的能量彼此几乎相等, 等于 Li 的一个 $1s$ AO 的能量。(对很小的 R , $1s_a$ 和 $1s_b$ AO 有明显的重叠, 因而它们的能量有显著的差别。) Li_2 基态组态常常写成 $KK(\sigma_g 2s)^2$ 以表示在分子形成时内层轨道能量的改变可以忽略, 这与化学家通常的概念是一致的, 即成键只包含价电子。 Li_2 中 $2s$ AO 的轨道指数比 1 大不了很多, 因为这些电子与核的作用受 $1s$ 电子的屏蔽。

Be_2 有基态组态 $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2$, 没有净的成键电子, 与不能观察到一个稳定的基态是符合的。然而应有束缚的激发态。

B_2 有基态组态 $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^2$, 有两个净成键电子, 表明有一个稳定的基态, 正如实验上发现的那样。成键电子是 π 电子, 这与单键总是 σ 键的看法不一致。我们有两个简并的 $\pi_u 2p$ MO。回顾当有一个原子组态如 $1s^2 2s^2 2p^2$ 时, 我们得到几个谱项, 那是由于电子间的排斥有不同的能量。我们曾看到有最高自旋的谱项一般是最底的(洪特规则)。对上述 B_2 的分子组态, 也将有几个谱项。因为较低的(σ) MO 都已填充了, 它们的电子必定是配对了, 所以对总自旋没有贡献。如果两个 $\pi_u 2p$ 电子都在同一个 MO(例如两个都在 $\pi_u 2p_{+1}$), 它们的自旋必定是配对的(反平行的), 因而给出分子的电子总自旋为零。然而, 如果一个电子在 $\pi_u 2p_{+1}$ MO, 另一个电子在 $\pi_u 2p_{-1}$ MO, 它们的自旋可以是平行的, 产生净自旋为 1; 按洪特规则, 这个谱项将是最低, 那么 B_2 的基态将有 $2S+1=3$ 。实验上观察到 B_2 的基态是三重态。[事实上, 实验证据不是结论性的。而且, 理论计算——C. F. Bender and E.

R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, 46, 3313 (1967) —— 指出 $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)(\pi_u 2p)^2(\sigma_g 2p)$ 组态的五重谱项的能量可能稍低于上述三重谱项。因此基态是不确定的。]

C_2 有基态组态 $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4$, 有四个净成键电子, 表明一个稳定的基态有一个双键。如前所述, $\pi_u 2p$ 和 $\sigma_g 2p$ MO 在许多分子中几乎有相同的能量。以前认为 C_2 的基态组态是 $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^3(\sigma_g 2p)$ 。这个组态会允许有两个电子自旋平行, 产生一个三重态; 因为这样两个电子间的排斥能最小, 所以想象这个组态的三重态比 $(\pi_u 2p)^4$ 组态低, $(\pi_u 2p)^4$ 只能产生单重态。(回顾 Cr 的基态组态是 $3d^5 4s$, 而不是 $3d^4 4s^2$ 。) 然而实验证据¹² 指出气相 C_2 的基态组态是 $(\pi_u 2p)^4$ 。

N_2 基态电子组态是

$$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$$

六个净成键电子表明一个三重键, 与路易士结构 $:N \equiv N:$ 一致。

O_2 基态组态是

$$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^2$$

光谱证据指出在 O_2 (和 F_2) 中, $\sigma_g 2p$ MO 的能量比 $\pi_u 2p$ MO 低。四个净成键电子产生一个双键。 $\pi_g^* 2p_{+1}$ 和 $\pi_g^* 2p_{-1}$ 有相同的能量, 每个轨道填入一个电子, 得到三重态。按洪特规则, 这是基态。 O_2 的顺磁性的解释是分子轨道理论早期成就之一。

F_2 的基态组态是

$$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^4$$

两个净成键电子产生一个单键。

对 Nc_2 有

¹² E. A. Ballik and D. A. Ramsay, *J. Chem. Phys.*, 31, 1128 (1959); *Astrophys. J.*, 137, 61, 81 (1963)。

$$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_g^* 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^4(\sigma_u^* 2p)^2$$

没有净成键电子, 所以没有键, 与实验一致。

我们可以继续说明较高原子序数的同核双原子分子。这样 Na_2 的最低的电子组态是 $KKLL(\sigma_g 3s)^2$ 。

表 13.2 列出了一些同核双原子分子的基态的 D_e 和 R_e ; 也列出了键级, 键级是成键电子数与反键电子数之差的一半。当键级增加时, 解离能增加, 键长减小。在此表中的光谱名称将在下节解释之。

一个 MO 是成键或反键的判据是从 MO 移走一个电子结果是减少 D_e 还是增加 D_e 。(注意在图 13.15 当 R 减小时, 成键 MO 能量减小, 而反键 MO 能量增加。)例如, N_2 中最高填充的 MO 是成键的, 表 13.2 指出从基态 N_2 到 N_2^+ , 解离能减小(以及键长增加)。相反, O_2 的最高填充 MO 是反键的, 从 O_2 到 O_2^+ , 解离能增加(以及 R_e 减小)。成键和反键的名称不涉及电子对分子总能量的影响。电离一个稳定的分子总是需要能量, 不管移走的是哪个电子。因此, 在一个稳定分子中成键和反键的电子两者都降低分子的总能量。

13.7 分子的电子谱项

现在我们讨论由一给定分子电子组态产生的谱项。

对原子, 每组简并的原子轨道组成一个原子支壳层。例如 $2p_{+1}$, $2p_0$ 和 $2p_{-1}$ AO 组成 $2p$ 支壳层。一个原子的电子组态由每个支壳层中电子的数目所确定; 如 $1s^2 2s^2 2p^4$ 。对于分子, 每组简并的分子轨道组成一个分子壳层*。例如, $\pi_u 2p_{+1}$ 和 $\pi_u 2p_{-1}$ MO 组成 $\pi_u 2p$ 壳层。每个 σ 壳层由一个 σ MO 组成, 每个 $\pi, \delta, \varphi, \dots$ 壳

* 译者注: 原书为支壳层(subshell), 在分子中我们均译为壳层。

层由两个 MO 组成; σ 壳层可填充两个电子, 而非 σ 壳层可容纳四个电子。我们用给出每一壳层的电子数来定义一个分子的电子组态, 例如

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^3$$

对 H_2^+ , 我们曾见到虽然 \hat{L}^2 与 \hat{H} 不可对易, 但 \hat{L}_z 与 \hat{H} 可对易。对一多电子双原子分子, 人们发现总电子轨道角动量轴分量的算符与 \hat{H} 可对易。电子轨道角动量沿分子轴的分量可能的数值有 $M_L \hbar$, 其中 $M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \dots$ 。简单地把单个电子的 m 代数相加来计算 M_L 。与单电子分子的符号 λ 类似, 定义 Λ 为

$$\Lambda \equiv |M_L| \quad (13.81)$$

下面的符号用以表示 Λ 的数值:

Λ	0	1	2	3	4
字母	Σ	Π	Δ	Φ	Γ

$\Lambda \neq 0$ 有两个可能的 M_L 值: $+\Lambda$ 和 $-\Lambda$; 如 H_2^+ 一样, 电子的能量依赖于 M_L^2 , 所以与两个 M_L 相联系的有双重简并度。(注意小写字母指的是单个电子, 而大写字母指的是整个分子。)

正如在原子中一样, 单个电子的自旋矢量加起来给出总电子自旋 S , 其大小的可能值有 $\sqrt{S(S+1)}\hbar$, 其中 $S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ 。 S 沿轴的分量的可能值有 $M_S \hbar$, 其中 $M_S = S, S-1, \dots, -S$ 。象在原子中一样, 量 $(2S+1)$ 称为多重性, 并作为左上标写于符号字母 Λ 上。具有相同 Λ 值和相同 S 值的双原子分子的电子状态叫做属于相同的电子谱项。现在我们讨论属于一给定的电子组态的谱项是如何推导出来的。(我们来取罗素—桑德斯耦合, 它对由原子序数不太大的原子所组成的分子是成立的。)

一个充满的分子壳层由一个或两个充满的分子轨道组成。泡

利原理要求在同一分子轨道中的两个电子, 一个有 $m_s = \frac{1}{2}$, 同时另一个有 $m_s = -\frac{1}{2}$ 。于是量子数 M_s (它是个别 m_s 值的代数和) 对一个充满的分子壳层组态必定是零; 所以只含有充满的分子壳层的组态一定是 $S=0$ 。一个充满的 σ 壳层有两个 $m=0$ 的电子, 所以 M_L 为零。一个充满的 π 壳层有两个 $m=+1$ 的电子和两个 $m=-1$ 的电子, 所以 M_L (它是 m 的代数和) 为零。同样的情况对充满的 δ, φ, \dots 壳层都成立。因此一个闭壳层分子组态的 S 和 Λ 都等于零, 产生唯一的 $^1\Sigma$ 谱项。 H_2 的基态电子组态即为一例。(回顾一个充满的壳层原子组态只产生一个 1S 谱项。) 在推导分子谱项中, 我们只需要考虑已充满壳层以外的电子。

单个 σ 电子有 $s = \frac{1}{2}$, 所以 S 一定是 $\frac{1}{2}$, 于是得到一个 $^2\Sigma$ 谱项。 H 的基态电子组态即为一例。单个 π 电子产生一个 $^2\Pi$ 谱项。如此等等。

现在讨论多于一个电子的情况。正如原子中那样, 在不同壳层中的电子叫做不等价的。对这样的电子, 我们不必担心其中两个会有相同的一组量子数, 而且谱项是容易推导出来的。考虑两个非等价 σ 电子的 $\sigma\sigma$ 组态。由于两者的 m 都是零, 所以有 $M_L=0$ 。每个的 s 是 $\frac{1}{2}$, 所以 S 可为 1 或零。于是我们得到谱项 $^1\Sigma$ 和 $^3\Sigma$ 。类似, 一个 $\sigma\pi$ 组态产生 $^1\Pi$ 和 $^3\Pi$ 谱项。

一个 $\pi\delta$ 组态有单重态和三重态。 π 电子能有 $m=\pm 1$, δ 电子能有 $m=\pm 2$ 。于是 M_L 的可能值是 $+3, -3, +1$ 和 -1 。这样产生 $\Lambda=3$ 或 1, 因而有谱项 $^1\Pi, ^3\Pi, ^1\Phi, ^3\Phi$ 。(在原子中, 把矢量 L_i 相加起来得到总 L ; 于是一个 pd 原子组态产生 P, D 和 F 谱项。然而在分子中, 我们把轨道角动量的 z 分量加起来; 这是一个代数和而不是一个矢量和, 所以一个 $\pi\delta$ 分子组态产生 Π 和 Φ 谱项,

而没有 Δ 谱项。)

两个非等价电子的 $\pi\pi$ 组态,每个电子有 $m=\pm 1$, M_L 的数值有: 2, -2, 0, 0。 Λ 的数值是 2, 0 和 0; 谱项是 ${}^1\Delta$, ${}^3\Delta$, ${}^1\Sigma$, ${}^3\Sigma$, ${}^1\Sigma$ 和 ${}^3\Sigma$ 。数值 +2 和 -2 对应于同一谱项 Δ 的两个简并的状态。但是 Σ 谱项是非简并的(除了自旋简并度以外), M_L 的两个数值是零表示两个不同的 Σ 谱项(当考虑自旋时,它将变成四个 Σ 谱项)。

考虑谱项的波函数形式。我们将两个 π 壳层叫做 π 和 π' ,并将用下标来表示 m 的数值。一个 Δ 谱项,两个电子都是 $m=+1$,或者都是 $m=-1$ 。对 $M_L=+2$,我们可以把波函数的空间因子写成 $\pi_{+1}(1)\pi'_{+1}(2)$ 或 $\pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1)$ 。然而,这些函数对交换不可分辨的电子既不是对称的也不是反对称的,所以是不能接受的。代之,我们必须取两个线性组合(省去归一化的麻烦)

$${}^1\Delta: \pi_{+1}(1)\pi'_{+1}(2) + \pi_{+1}(2)\pi'_{+1}(1) \quad (13.82)$$

$${}^3\Delta: \pi_{+1}(1)\pi'_{+1}(2) - \pi_{+1}(2)\pi'_{+1}(1) \quad (13.83)$$

同样的,对两个电子都有 $m=-1$,我们有空间因子

$${}^1\Delta: \pi_{-1}(1)\pi'_{-1}(2) + \pi_{-1}(2)\pi'_{-1}(1) \quad (13.84)$$

$${}^3\Delta: \pi_{-1}(1)\pi'_{-1}(2) - \pi_{-1}(2)\pi'_{-1}(1) \quad (13.85)$$

函数(13.82)和(13.84)对交换是对称的;所以它们与反对称的两电子自旋因子(11.60) $S=0$ 相配;于是(13.82)和(13.84)是双重简并的 ${}^1\Delta$ 谱项的两个态的波函数的空间因子。反对称函数(13.83)和(13.85)必须与对称的两电子自旋函数(11.57),(11.58)和(11.59)相配,产生 ${}^3\Delta$ 谱项的六个态。这些态都有相同的能量(假若我们忽略自旋-轨道相互作用)。

现在考虑 Σ 谱项的波函数。这些谱项有一个电子 $m=+1$,一个电子 $m=-1$ 。从四个函数开始: $\pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2)$, $\pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1)$, $\pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2)$, $\pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1)$,把它们组合起来得到对称的和反对称的函数:

$$\begin{aligned}
^1\Sigma^+ &: \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) + \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) \\
&\quad + \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) + \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \\
^1\Sigma^- &: \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) + \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) \\
&\quad - \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) - \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \\
^3\Sigma^+ &: \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) - \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) + \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) \\
&\quad - \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \\
^3\Sigma^- &: \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) - \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) \\
&\quad - \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) + \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1)
\end{aligned} \tag{13.86}$$

(13.86)中前两个函数是对称的;所以它们与反对称的单重自旋函数(11.60)相配。很明显这两个空间函数有不同的能量。(13.86)中最后两个函数是反对称的,所以是两个 $^3\Sigma$ 谱项的波函数的空间因子。 σ_v 是包括分子(z)轴的 xz 对称面(习题13.31);这四个函数对电子坐标在 σ_v 中的反映有本征值 $+1$ 或 -1 。上标 $+$ 或 $-$ 指的是这个本征值。

分析 Δ 谱项(13.82)一(13.85),证明它们不是 \hat{O}_{σ_v} 的本征函数。因为与这些谱项相联系的有二重简并度(除自旋简并度外),它们的波函数没有必要是这个算符的本征函数;然而由于 \hat{O}_{σ_v} 与哈密顿算符可对易,我们可以选择本征函数是 \hat{O}_{σ_v} 的本征函数。因此可以把属于一个简并能级的函数(13.82)和(13.84)组合起来如下:

$$(13.82) + (13.84) \text{ 和 } (13.82) - (13.84)$$

这两个线性组合是 \hat{O}_{σ_v} 的本征值为 $+1$ 和 -1 的本征函数,我们可把它们叫做 $^1\Delta^+$ 和 $^1\Delta^-$ 态。因为它们有相同的能量,所以用上标 $+$ 和 $-$ 没有什么意义。因此 $+$ 和 $-$ 名称只用于 Σ 谱项。然而,当考虑分子的转动角动量和电子轨道角动量之间的相互作用时,一个 $^1\Delta$ 谱项的两个态有一个非常微小的分裂(叫做 Λ -型双重化);

结果这个微扰的正确的零级波函数是 \hat{O}_σ 的本征函数的线性组合, 所以在此情况下区别 Δ^+ 和 Δ^- 有意义。注意线性组合 (13.82) 和 (13.84) (它们是 \hat{O}_σ 的本征函数) 不是 \hat{L}_z 的本征函数, 但它们是 \hat{L}_z 的本征值为 +2 和 -2 的本征函数的迭加。

我们可以对单电子组态区别 + 谱项和 - 谱项。单个 σ 电子的波函数没有 φ 因子, 所以一定对应着 Σ^+ 谱项。一个 π 电子其分子轨道是 \hat{L}_z 的本征函数, 是 π_{+1} 和 π_{-1} 函数 (它们的几率均各对称于 z 轴——图 13.12)。 π_{+1} 和 π_{-1} 函数不是 \hat{O}_σ 的本征函数, 但是线性组合 $\pi_{+1} + \pi_{-1} = \pi_x$ 和 $\pi_{+1} - \pi_{-1} = \pi_y$ 是 \hat{O}_σ 的本征函数; 假若考虑由于分子转动对电子波函数产生的微扰, 则 π_x 和 π_y MO (它们的几率密度对 z 轴是不对称的——图 13.14) 是正确的零级波函数。 π_x 和 π_y MO 对 xz 平面反映的本征值分别是 +1 和 -1, 对 yz 平面的反映本征值分别是 -1 和 +1。(算符 \hat{L}_z 和 \hat{O}_σ 不可对易——习题 13.25。所以不可能 \hat{H} 的所有本征函数也都是这两个算符的本征函数。然而, 由于这两个算符中之每个都与电子的哈密顿算符可对易, 以及对一个非简并能级的波函数没有选择的余地, 所以所有的 σ MO 必定是 \hat{L}_z 和 \hat{O}_σ 两者的本征函数。)

在同一分子壳层的电子叫做等价的。对等价电子, 由于泡利原理的限制, 谱项的数目比相应不等价电子组态要少一些。因此对两个等价 π 电子的 π^2 组态, 八个函数 (13.82) — (13.86) 中的四个消失了; 剩下的函数产生一个 ${}^1\Delta$ 谱项, 一个 ${}^1\Sigma^+$ 谱项和一个 ${}^3\Sigma^-$ 谱项。另一方面, 我们可以做一个与表 11.1 相似的表, 用它推导出等价电子的谱项。

表 13.3 列出由各种电子组态产生的谱项。一个充满的壳层总是产生单一谱项 ${}^1\Sigma^+$ 。 π^3 组态产生的结果与 π 组态相同, 因为我们可以用“穴”代替电子来看问题。

对同核双原子分子谱项符号加的右下标 g 或 u 表示属于谱项

表 13.3 分子的电子谱项

组 态	谱 项
$\sigma\sigma$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+$
$\sigma\pi$	$^1\Pi, ^3\Pi$
$\pi\pi$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+, ^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-, ^1\Delta, ^3\Delta$
$\pi\delta$	$^1\Pi, ^3\Pi, ^1\Phi, ^3\Phi$
σ	$^1\Sigma^+$
$\sigma^2; \pi^4; \delta^4$	$^1\Sigma^+$
$\pi; \pi^3$	$^3\Pi$
π^2	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Delta$
$\delta; \delta^3$	$^3\Delta$
δ^2	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Gamma$

的电子状态的宇称。在奇宇称分子轨道中有奇数个电子的电子组态所产生的谱项是奇的；否则它们就是偶的。（这与原子中的规律相同。）

表 13.2 给出的谱项符号容易从 MO 组态推导出来。例如， O_2 有 π^2 组态，它产生三个谱项 $^1\Sigma_g^+$ ， $^3\Sigma_g^-$ 和 $^1\Delta_g$ 。洪特规则告诉我们 $^3\Sigma_g^-$ 是最低的谱项，如表所列。几乎所有稳定的双原子分子有 $^1\Sigma^+$ 基态谱项（同核双原子分子是 $^1\Sigma_g^+$ ）。例外包含 B_2 ， O_2 和 NO ， NO 有 $^2\Pi$ 基态谱项。

光谱学家把分子基态谱项前加以符号 X 。与基态谱项有相同多重性的激发谱项标为 A, B, C, \dots ，而与基态谱项多重性不同的激发谱项标为 a, b, c, \dots 。 C_2 和 N_2 是例外，它们的基态谱项是 $^1\Sigma_g^+$ ，但字母 A, B, C, \dots 是用于激发的三重谱项。

正如原子一样，自旋-轨道相互作用使分子谱项分裂成紧密相间的能级支项，产生了谱项的多重结构。总电子自旋 S 在分子轴上的投影是 $M_s\hbar$ ，在分子中量子数 M_s 叫做 Σ （不要与 $\Delta=0$ 的符号 Σ 相混淆）：

$$\Sigma = S, S-1, \dots, -S$$

电子的轨道和自旋角动量的轴分量相加给出总电子角动量的轴分量： $(\Lambda + \Sigma)\hbar$ 。（回顾 Λ 是 M_L 的绝对值；当 Σ 与 Λ 有相同方向时，我们认为它是正

的, 当与 A 相反时它是负的。) $A+\Sigma$ 的可能值是:

$$A+S, A+S-1, \dots, A-S$$

$A+\Sigma$ 的数值写为谱项符号的右下标以区别谱项的能级支项。于是一个 $^3\Delta$ 谱项有 $A=2$ 和 $S=1$, 产生的支项是 $^3\Delta_3, ^3\Delta_2$ 和 $^3\Delta_1$ 。在某种意义上, 分子中的 $A+\Sigma$ 是与原子中量子数 J 相似。但 $A+\Sigma$ 是总电子角动量 z 分量的量子数, 所以可取负值。这样, 一个 $^4\Pi$ 谱项有四个支项 $^4\Pi_{5/2}, ^4\Pi_{3/2}, ^4\Pi_{1/2}$ 和 $^4\Pi_{-1/2}$ 。 $A+\Sigma$ 的绝对值叫做 Ω :

$$\Omega \equiv |A+\Sigma| \quad (13.37)$$

写为谱项符号的下标是 $A+\Sigma$ 数值而不是 Ω 的数值。

可以证明用 $A+\Sigma$ 能很好地近似出双原子分子中的自旋-轨道相互作用, 其中 A 依赖于 A 和核间距 R , 与 Σ 无关。因此, 多重态支项的间隔是不变的。当 A 为正时, $A+\Sigma$ 最低值的支项位于最低, 这种多重态是正常的。当 A 为负时, 多重态是倒置的。注意对 $A \neq 0$ 的情况, 多重性 $(2S+1)$ 总是等于多重态组分的数目; 这一点对原子不总是正确的。

每个 $A \neq 0$ 的多重态的支项是二重简并的, 对应于两个 M_L 数值。一个 $^3\Delta$ 谱项有六个不同的波函数 $[(13, 83), (13, 85), (11, 57) - (11, 59)]$, 所以有六个不同的分子电子状态。自旋-轨道相互作用使 $^3\Delta$ 谱项分裂成三个支项, 每个支项是二重简并的。(前面提到的 A -型双重化消除了支项的二重简并性,)

Σ 谱项 ($A=0$) 的自旋-轨道相互作用是很小的(一级近似为零), 不用定义量子数 Σ 和 Ω 。

一个 $^1\Sigma$ 谱项总是对应单一的非简并能级。

13.8 氢分子

氢分子是含有一个电子对键的最简单的分子, 可能是量子化学中研究得最多的分子。许多处理 H_2 所应用的概念用来讨论较复杂的分子。我们将大部分注意力用于电子的基态。

H_2 纯电子的哈密顿算符是

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{12}} \quad (13.88)$$

式中 1 和 2 是电子, a 和 b 是核 (图 13.16)。正如氢原子, 电子间的相互排斥项 $1/r_{12}$ 使薛定谔方程不能分离。所以我们用近似方法。

我们从分子轨道近似开始。 H_2 的基态电子组态是 $(\sigma_g 1s)^2$, 我们可以把一个近似波函数写成斯雷特行列式:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g 1s(1)\alpha(1) & \sigma_g 1s(1)\beta(1) \\ \sigma_g 1s(2)\alpha(2) & \sigma_g 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ &= f(1)f(2) 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (13.89) \end{aligned}$$

这与氢原子的 (10.41) 式相似。为节省时间, 写 f 代替 $\sigma_g 1s$ 。如在 10.5 节所见, 忽略自旋因子并不影响两电子问题的变分积分。于是我们要选择 f 以使下式成极小

$$\frac{\iint f^*(1)f^*(2)\hat{H}f(1)f(2)dv_1dv_2}{\iint |f(1)|^2|f(2)|^2dv_1dv_2} \quad (13.90)$$

式中积分是遍及两个电子的空间坐标。理想上, f 应由 SCF 计算求出。为简单起见, 我们可以用一个类 H_2^+ MO。(如果忽略 $1/r_{12}$ 项, H_2 的哈密顿算符就变成两个 H_2^+ 哈密顿算符之和。) 在 13.4 节我们曾看到 [(13.47) 式] 函数

$$\frac{k^{3/2}}{(2\pi)^{1/2}(1+S_{ab})^{1/2}} (e^{-kr_a} + e^{-kr_b})$$

对 H_2^+ 基态波函数给出过好的近似。因此我们试取两个这样 LCAO 函数 (每个电子一个) 的乘积作为 H_2 的变分函数 φ :

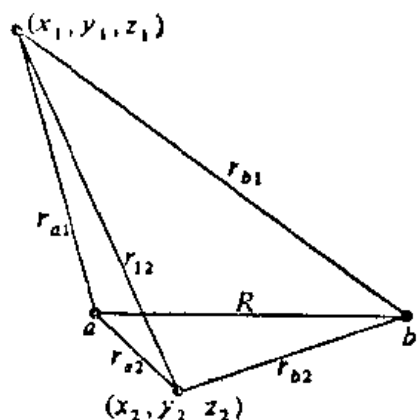


图 13.16 氢分子。

$$\varphi = \frac{\xi^2}{2\pi(1+S_{ab})}(e^{-\xi r_{a1}} + e^{-\xi r_{a2}})(e^{-\xi r_{b1}} + e^{-\xi r_{b2}}) \quad (13.91)$$

$$\varphi = \frac{1}{2(1+S_{ab})}[1s_a(1) + 1s_b(1)][1s_a(2) + 1s_b(2)] \quad (13.92)$$

式中有效核电荷 ξ 与 H_2^+ 的 k 不同。由于

$$\hat{H} = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + 1/r_{12}$$

式中 \hat{H}_1^0 和 \hat{H}_2^0 是每个电子的 H_2^+ 哈密顿算符, 我们有

$$\iint \varphi^* \hat{H} \varphi dv_1 dv_2 = 2W_1 + \iint \frac{\varphi^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (13.93)$$

式中 W_1 由(13.59)中的 k 代以 ξ 得到。 $1/r_{12}$ 积分的求值是复杂的, 略之。柯耳逊(Coulson)在 1937 年用(13.91)进行了变分计算。他得到¹³ $R_e = 0.732\text{\AA}$, 相当地接近真实值 0.742\AA ; 计算的 $U(R)$ 曲线的极小值给出 $D_e = 3.49\text{eV}$, 与真实 4.75eV (表 13.2) 相比较不是惊人的。(当然总电子能量的百分误差比 D_e 的百分误差小得多, 但 D_e 是在化学上有兴趣的量。) R_e 为 0.732\AA 的 ξ 值是 1.197, 比 H_2^+ 的 k 值小。我们将此归因于每个电子受到另一电子所引起的对核的屏蔽。

如何能改进上面的 MO 结果? 找(13.89)中最好的可能的函数 f 可以企图达到 SCF 分子轨道的较好近似。柯耳逊在 1938 年做了这样的计算。他用了 f 在椭圆坐标的一个展开式。因为基态的 MO $m=0$, 在 SCF MO 中 $e^{im\phi}$ 因子等于 1, 所以 f 只是 ξ 和 η 的函数。所用的展开式是

$$f = e^{-\alpha\xi} \sum_{p,q} a_{pq} \xi^p \eta^q \quad (13.94)$$

13 在此节以及后面的节中提到的 H_2^+ 计算的参考文献, 查阅 A. D. McLean, A. Weiss, and M. Yoshimine, *Rev. Mod. Phys.*, 32, 211 (1960) 中给出的参考书目。

式中 p 和 q 是整数, α 和 a_{pq} 是变分参数。1960 年科洛斯(Kolos)和罗汤改进了柯耳逊的计算。 $R=0.74\text{\AA}$ 时,他们得到的解离能是 3.64eV , 这对由简单的 LCAO 分子轨道给出的 3.49eV 值没有很多的改进。因此, H_2 的相关能是 1.11eV , 与两电子氢原子的 1.1eV (11.1 节)大致一样。要得到真正准确的结合能我们必须超越把波函数写成 $f(1)f(2)$ 形式的 SCF 近似。用对原子用过的方法,即组态相互作用,以及把 r_{12} 引入尝试函数中。

首先考虑组态和相互作用(CI)。欲得到准确的基态波函数,要包括对称性与基态相同的所有激发态(包括连续谱态)的 SCF(或其他)函数的贡献。在一级近似中,只包括最低的激发态的贡献。 H_2 的第一激发组态是 $(\sigma_g 1s)(\sigma_u^* 1s)$, 它给出谱项 $^1\Sigma_u^+$ 和 $^3\Sigma_u^+$ 。(有一个 g 电子和一个 u 电子,所以谱项是奇宇称。)基态组态 $(\sigma_g 1s)^2$ 是 $^1\Sigma_g^+$ 态。所以从 $(\sigma_g 1s)(\sigma_u^* 1s)$ 态得不到任何贡献,因为它们的宇称与基态不同。其次考虑组态 $(\sigma_u^* 1s)^2$ 。这是闭壳层组态,有单一的态 $^1\Sigma_g^+$ 。此态有合适的对称性而对基态波函数有贡献。可以取 $(\sigma_g 1s)^2$ 和 $(\sigma_u^* 1s)^2$ 组态的 SCF 波函数的线性组合作为简单的 CI 尝试函数。为使问题简化,用 LCAO-MO 作为 SCF 函数的近似。于是我们取

$$\varphi = \sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) + c\sigma_u^* 1s(1)\sigma_u^* 1s(2) \quad (13.95)$$

式中 $\sigma_g 1s$ 和 $\sigma_u^* 1s$ 由 (13.47) 和 (13.48) 给出, c 是变分参数。这个计算是由温鲍姆(Weinbaum)在 1933 年做的。结果键长是 0.75\AA , 解离能是 4.02eV , 这对 SCF 结果 $D_e=3.64\text{eV}$ 是一个相当大的改进。轨道指数的最佳值是 1.19。我们能两个方法改进这个结果:用每个组态较好的 MO 形式和包括更多的组态。Hagstrom 曾做过一个 CI 计算,其中 MO 用椭圆坐标中的展开式表示;用了 33 个组态,他得到了 $D_e=4.71\text{eV}$, 与真实值 4.75eV 非常接近。[S. Hagstrom and H. Shull, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 624(1963)]

现在考虑在 H_2 尝试函数中用 r_{12} 。首次真正准确计算氢分子基态的是 1933 年 James 和 Coolidge 做的。他们用的尝试函数

$$\exp[-\delta(\xi_1 + \xi_2)] \sum c_{mnjk} [\xi_1^m \xi_2^n \eta_1^j \eta_2^k + \xi_1^n \xi_2^m \eta_1^k \eta_2^j] r_{12}^p \quad (13.96)$$

式中求和遍及整数 m, n, j, k 和 p 。变分参数是 δ 和 c_{mnjk} 。注意这个函数与氢的尝试函数(9.91)的相似。James 和 Coolidge 函数对交换电子 1 和 2 是对称的, 应当如此, 因为基态自旋函数是反对称的。James 和 Coolidge 在求和中用了 13 项, 得到 $D_e = 4.72\text{eV}$, 仅有 0.03eV 的偏差。他们的工作被科洛斯, Wolniewicz 和 罗汤推广了。这些作者用的尝试函数在其求和中达 100 项之多。包括相对论的校正和对玻恩-奥本海默近似的校正, 科洛斯和 Wolniewicz 得到 $D_e/hc = 38,297\text{cm}^{-1}$ 。他们的 100 项的波函数与真实波函数几乎分辨不出来, 但是其巨大的复杂性不允许有简单的物理解释¹⁴。在他们完成计算时, D_e/hc 被接受的实验值是 $(38,293 \pm 1)\text{cm}^{-1}$, 4cm^{-1} 的偏差在理论家中引起了很大的震惊。有人继续去寻找进一步的理论校正, 但无成功。最后重复研究 H_2 的光谱 [G. Herzberg, *J. Mol. Spectry.*, **33**, 147 (1970)] 得到一个新的实验值完全与 Kolos-Wolniewicz 值相符, 从而证明了理论家们是正确的。

13.9 H_2 的价键法处理

量子力学处理氢分子首先是由海特勒 (Heitler) 和伦敦 (London) 在 1927 年做的。他们的概念已被推广成化学键的一个一般理论, 叫做价键 (VB) 理论, 或者以海特勒、伦敦、斯莱特和鲍林 (Pauling) 之名而叫做 HLSP 理论。与分子轨道法比较, 价键法与

14 W. Kolos and C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 219 (1960); W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **41**, 366 (1964); **49**, 104 (1968).

化学家关于分子的概念有更密切的联系, 即把分子看成是由定域键把原子结合在一起组成的。VB 法把分子看成是由原子实(核加内层电子)和成键的价电子组成的。 H_2 的两个电子都是价电子。

海特勒-伦敦处理 H_2 基态的出发点是把分子近似成两个基态氢原子。两个这样没有相互作用的原子的波函数是

$$f_1 = 1s_a(1)1s_b(2) \quad (13.97)$$

式中 a 和 b 指的是核, 1 和 2 指的是电子。当然, 函数

$$f_2 = 1s_a(2)1s_b(1) \quad (13.98)$$

也是一个有效的波函数。因此这使人想起尝试变分函数

$$c_1 f_1 + c_2 f_2 = c_1 1s_a(1)1s_b(2) + c_2 1s_a(2)1s_b(1) \quad (13.99)$$

这是一个线性变分函数, 它导致了行列式形式的方程式(8.87), 那里

$$H_{11} = \int f_1^* \hat{H} f_1 dv, \quad S_{11} = \int f_1^* f_1 dv, \text{ 等等} \quad (13.100)$$

我们也能用微扰理论(如海特勒和伦敦做过的)来考虑这个问题。一个基态氢分子解离成两个中性的基态氢原子。所以把相隔无限远的两个基态氢原子取作我们的未微扰问题。一个可能的零级(未微扰的)波函数是 $1s_a(1)1s_b(2)$; 然而电子 2 也可同样束缚于核 a , 这样给出未微扰波函数 $1s_a(2)1s_b(1)$ 。这两个未微扰波函数属于一个二重简并的能级(交换简并)。在形成分子的微扰下, 二重简并能级分裂成两个能级, 正确的零级波函数就是两个未微扰波函数的线性组合:

$$c_1 1s_a(1)1s_b(2) + c_2 1s_a(2)1s_b(1)$$

这样得到一个 2×2 久期行列式, 与(8.87)一样, 只是 W 代之以 $E^{(0)} + E^{(1)}$; 见习题 9.3。

现在解(8.87)。哈密顿算符是厄米的, 所有的函数是实的, 以及 f_1 和 f_2 是归一化的; 所以

$$H_{12} = H_{11}, S_{12} = S_{21}, S_{11} = S_{22} = 1 \quad (13.101)$$

考虑 H_{11} 和 H_{22} :

$$H_{11} = \langle 1s_a(1)1s_b(2) | \hat{H} | 1s_a(1)1s_b(2) \rangle$$

$$H_{22} = \langle 1s_a(2)1s_b(1) | \hat{H} | 1s_a(2)1s_b(1) \rangle$$

交换 H_{22} 中的坐标标记 1 和 2 使 H_{22} 变成 H_{11} , 因为这种重新标记并不改变 \hat{H} , 于是 $H_{22} = H_{11}$ 。久期方程式(8.87)变成

$$\begin{vmatrix} H_{11} - W & H_{12} - WS_{12} \\ H_{12} - WS_{12} & H_{11} - W \end{vmatrix} = 0 \quad (13.102)$$

此式与(13.40)式有相同的形式, 与(13.42), (13.47)和(13.48)式类似, 近似的能量和波函数是

$$W_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}, \quad W_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \quad (13.103)$$

$$\varphi_1 = \frac{f_1 + f_2}{\sqrt{2(1 + S_{12})^{1/2}}}, \quad \varphi_2 = \frac{f_1 - f_2}{\sqrt{2(1 - S_{12})^{1/2}}} \quad (13.104)$$

对 S_{12} 有

$$S_{12} = \int f_1^* f_2 d\tau = \iint 1s_a(1)1s_b(2)1s_a(2)1s_b(1) dv_1 dv_2$$

$$S_{12} = \langle 1s_a(1) | 1s_b(1) \rangle \langle 1s_a(2) | 1s_b(2) \rangle = S_{ab}^2 \quad (13.105)$$

式中重叠积分 S_{ab} 由(13.39)式定义。

(13.104)的分子是

$$f_1 \pm f_2 = 1s_a(1)1s_b(2) \pm 1s_a(2)1s_b(1) \quad (13.106)$$

从本章前面的讨论我们知道 H_2 的基态是 $^1\Sigma$ 态, 有反对称的自旋因子(11.60)和对称的空间因子。因此 φ_1 必定是基态。海特勒-伦敦波函数是

$$\frac{1s_a(1)1s_b(2) + 1s_a(2)1s_b(1)}{\sqrt{2(1 + S_{ab}^2)^{1/2}}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \quad (13.107)$$

最低 $^3\Sigma$ 谱项的三个态的海特勒-伦敦波函数是

$$\frac{1s_a(1)1s_b(2) - 1s_a(2)1s_b(1)}{\sqrt{2}(1 - S_{ab}^2)^{1/2}} \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} \quad (13.108)$$

现在考虑基态能量的表示。将分子的电子哈密顿算符分成两个氢原子的哈密顿算符加微扰项:

$$\hat{H} = \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{H}' \quad (13.109)$$

$$\hat{H}_a(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}}, \quad \hat{H}_b(2) = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}} \quad (13.110)$$

$$\hat{H}' = -\frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{12}}$$

于是有

$$H_{11} = \langle 1s_a(1)1s_b(2) | \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{H}' | 1s_a(1)1s_b(2) \rangle \quad (13.111)$$

对包含 $\hat{H}_a(1)$ 的积分有

$$\begin{aligned} & \langle 1s_a(1)1s_b(2) | \hat{H}_a(1) | 1s_a(1)1s_b(2) \rangle \\ &= \langle 1s_a(1) | \hat{H}_a(1) | 1s_a(1) \rangle \langle 1s_b(2) | 1s_b(2) \rangle \end{aligned}$$

海特勒-伦敦计算对 $1s$ 函数未引入有效核电荷; 因此 $1s_a(1)$ 是 $\hat{H}_a(1)$ 的本征函数, 本征值为 $-\frac{1}{2}$ 哈特里, 这是氢原子基态的能量。又因 $1s$ 函数是归一化的, 于是我们断定 $\hat{H}_a(1)$ 积分等于 $-\frac{1}{2}$ 原子单位。同样地, (13.111) 中 $\hat{H}_b(2)$ 积分等于 $-\frac{1}{2}$ 。定义库仑积分 Q 为

$$Q \equiv \langle 1s_a(1)1s_b(2) | \hat{H}' | 1s_a(1)1s_b(2) \rangle \quad (13.112)$$

我们有

$$H_{11} = Q - 1 \quad (13.113)$$

对 H_{12} 有

$$H_{12} = H_{21} = \langle 1s_a(2)1s_b(1) | H_a(1) + H_b(2) + \hat{H}' | 1s_a(1)1s_b(2) \rangle \quad (13.114)$$

容易求出 $\hat{H}_a(1)$ 积分为

$$\langle 1s_a(2)1s_b(2) | \langle 1s_b(1) | \hat{H}_a(1) | 1s_a(1) \rangle = -\frac{1}{2} S_{ab}^2$$

定义交换积分 A 为

$$A \equiv \langle 1s_a(2)1s_b(1) | \hat{H}' | 1s_a(1)1s_b(2) \rangle \quad (13.115)$$

我们有

$$H_{12} = A - S_{ab}^2 \quad (13.116)$$

代入(13.103)给出

$$W_1 = -1 + \frac{Q+A}{1+S_{ab}^2} \quad (13.117)$$

$$W_2 = -1 + \frac{Q-A}{1-S_{ab}^2} \quad (13.118)$$

在这些表示式中 -1 哈特里是两个基态氢原子的能量。把这些表示式加上核间排斥 $1/R$ 得 $U(R)$ 势能曲线。

求 W_1 和 W_2 中所需的许多积分在 13.4 节处理 H_2^+ 时就已经算出来了；只有那些新的包含 $1/r_{12}$ 的积分需要计算。最困难的一个是两中心两电子交换积分：

$$\iint 1s_a(1)1s_b(2) \frac{1}{r_{12}} 1s_a(2)1s_b(1) dv_1 dv_2$$

(“两中心”意思是波函数包含中心位于两个不同的核 a 和 b 的函数；“两电子”意思是在波函数中出现两个电子的坐标。)求值必须用 $1/r_{12}$ 在共焦椭圆坐标中的展开式，与球极坐标中的展开式(9.64)类似。(海特勒和伦敦只求了此积分的近似值。Sugiura 做了准确的求值。)我们略去积分的求值¹⁵。海特勒-伦敦处理的结果是： $D_e = 3.2 \text{ eV}$, $R_e = 0.80 \text{ \AA}$ 。与实验值 $D_e = 4.75 \text{ eV}$, $R_e = 0.74 \text{ \AA}$

¹⁵ 见 Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, 卷 1, 附录 o。

只是符合得尚好。在这个处理中, 大部分的结合能是由交换积分 A 提供的。然而, 如讨论氮原子一样, “交换”不是一个真实的物理过程。海特勒-伦敦处理 H_2 与 9.7 节中给出的海森堡处理氮的 $1s2s$ 组态有些相似。然而, H_2 的交换积分是负的, 而氮的交换积分是正的。

考虑对海特勒-伦敦函数 (13.107) 的一些改进。明显的一步是在 $1s$ 函数中引入一个轨道指数 ξ 。这是王守竞在 1928 年做的。在 R_e 时 ξ 的最佳值是 1.166, 结合能改进到 3.78eV。回顾 1933 年 Dickinson 改进了 Finkelstein-Horowitz 处理 H_2^+ 的尝试函数, 他把一些 $2p_z$ 成分混入了原子轨道 (杂化)。1931 年 Rosen 用了这个思想去改进海特勒-伦敦-王守竞函数。他取的尝试函数是

$$\varphi = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)$$

式中原子轨道 φ_a 是 $\varphi_a = e^{-\xi r_a}(1 + c z_a)$, φ_b 的表示式与此类似。这样考虑到 AO 在形成分子时的极化。结果结合能是 4.04eV。另一个用离子结构的改进将在下节中讨论。

13.10 MO 与 VB 理论的初步比较

让我们比较氮分子基态的分子轨道法和价键法处理。

设 φ_a 表示中心在核 a 的一个原子轨道, H_2 基态的 LCAO-MO 波函数 (未归一化) 的空间因子是

$$[\varphi_a(1) + \varphi_b(1)][\varphi_a(2) + \varphi_b(2)] \quad (13.119)$$

在最简单的处理中, φ 是 $1s$ AO。函数 (13.119) 等于

$$\varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2) \quad (13.120)$$

这些项的物理意义是什么? 后两项每个电子在一个原子轨道中, 其中心在不同的核上; 这些是共价项, 相当于在两原子间同等地共用电子。前两项中为两个电子所在的 AO, 其中心在同一核上; 这些项是离子项, 相当于这样的化学结构

$$H^+H^- \text{ 和 } H^+H^- \quad (13.121)$$

共价项和离子项以相等的权重出现, 所以按照这个简单的 MO 函数, 基态 H_2 解离成两个中性的氢原子还是一个质子一个氢负离子, 机会是 50-50。事实上, H_2 基态解离成两个中性的氢原子。因此, 简单的 MO 函数当 R 趋于无限大时得出错误的能量极限值。

怎样补救这一点? 因为 H_2 是非极性的, 化学的直观告诉我们离子项对波函数的贡献应当比共价项小得多。最简单的步骤是忽略 MO 函数(13.120)中的离子项。这给出

$$\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2) \quad (13.122)$$

我们立即看出(13.122)是海特勒-伦敦函数(13.107)。

虽然电子间的排斥使得电子彼此回避, 但发现两个电子靠近同一个核(对应一离子结构)还是有些几率, 代替简单地从(13.120)中去掉离子项, 我们可以试以

$$\varphi_{VB,imp} = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2) + \delta[\varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2)] \quad (13.123)$$

式中 $\delta(R)$ 是一个变分参数, φ 的下标表示改进的 VB 函数。用价键理论的语言, 这个尝试函数表示了离子-共价共振。当然, 基态 H_2 的波函数不会进行与时间有关的从对应于 $H-H$ 结构的共价函数到对应于(13.121)结构的离子函数的来回变化。的确(在我们考虑的特殊近似中), 波函数是一个与时间无关的共价函数和离子函数的混合。因为 H_2 解离成中性原子, 所以我们知道 $\delta(\infty) = 0$ 。1933 年 Weinbaum 做了一个变分计算, 他用了带轨道指数的 $1s$ AO, 得到在 R_e 时参数 δ 的数值是 0.26; 轨道指数是 1.19, 计算出来的解离能是 4.02eV, 这比海特勒-伦敦-王守竞的 3.78eV 是一个适度的改进。使(13.123)中的 δ 等于零, 得到 VB 函数(13.122); 使 δ 等于 1 得 LCAO-MO 函数(13.120)。 δ 的最佳值证明是与 1 比更接近零。事实上, 海特勒-伦敦-王守竞 VB 函数

比 LCAO 函数给出较好的解离能。

比较改进的价键尝试函数(13.123)与用组态相互作用改进过的简单的 LCAO-MO 函数。LCAO-MO CI 尝试函数(13.95)的形式(未归一化)是:

$$\varphi_{\text{MO,imp}} = [\varphi_a(1) + \varphi_b(1)][\varphi_a(2) + \varphi_b(2)] \\ + \gamma[\varphi_a(1) - \varphi_b(1)][\varphi_a(2) - \varphi_b(2)]$$

因为此函数尚未归一化,所以乘以常数 $1/(1-\gamma)$ 没有妨碍。这样做了,再将各项重排一下,得

$$\varphi_{\text{MO,imp}} = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2) + \frac{1+\gamma}{1-\gamma}[\varphi_a(1)\varphi_a(2) \\ + \varphi_b(1)\varphi_b(2)]$$

如定义一个新的常数 δ 为

$$\delta = (1+\gamma)/(1-\gamma)$$

同样也没有妨碍。因此我们看到改进的 MO 函数和改进的 VB 函数(13.123)是等同的。Weinbaum 把他的 H_2 计算看成是包括离子项的价键计算。我们已经证明,可以把 Weinbaum 计算看成是有组态相互作用的 MO 计算。(这是在 13.8 节采用的观点。)

过去在 MO 和 VB 法的拥护者之间有很多争论。事实上,这两种方法在开始阶段都是粗略的近似,没有一个是特殊地更可靠。正如刚才所见,当每个方法包括了改进,那么它们的结果就彼此接近。

MO 函数(13.120)低估了电子相关,其中把两个电子在同一个原子上的结构看成是与每个电子在不同原子上的结构正好有一样可能。VB 函数(13.122)又过高估计了电子相关,其中两个电子在同一个原子上的结构没有贡献。在 MO 理论中,电子相关是由组态相互作用引入的。在 VB 理论中,电子相关降为离子-共价共振。简单的 VB 法在大的 R 时比简单的 MO 法较为可靠,因

为 MO 法预测的解离产物是错误的。

进一步注视 MO 与 VB 近似法的区别, 考虑每一种方法是怎样把 H_2 的电子哈密顿算符分成未微扰和微扰哈密顿算符。对 MO 法, 我们写

$$\hat{H} = \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}} \right) \right] + \frac{1}{r_{12}} \quad (13.124)$$

式中未微扰的哈密顿算符是由方括号内的项组成。在 MO 理论中, H_2 的未微扰哈密顿算符是两个 H_1 哈密顿算符之和, 每个电子一个。按此, 零级 MO 波函数是两个类 H_1 波函数的乘积, 每个电子一个。由于 H_1 函数颇为复杂, 我们把类 H_1 MO 近似为 LCAO 的。微扰 $1/r_{12}$ 的效应是利用自洽场分子轨道以取平均值的方法来考虑的; 考虑瞬时的电子相关, 用组态相互作用, 得到一种叫做 LCAO-MO SCF CI 的计算。

对价键法, 哈密顿算符中的各项可按两种方式之一来分类:

$$\hat{H} = \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}} \right) \right] - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \quad (13.125)$$

$$\hat{H} = \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{b1}} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a2}} \right) \right] - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} \quad (13.126)$$

未微扰体系是两个氢原子。我们有两个由氢原子波函数的乘积组成的零级波函数, 它们属于一个简并的能级。正确的基态零级函数是线性组合(13.107)。

大多数分子的定量计算是用 MO 法做的, 因为 MO 法计算起来比 VB 法简单得多。MO 法是由洪特, 慕利肯(Mulliken)和勒纳德-琼斯(Lennard-Jones)在廿年代后期发展的。原来 MO 法大

多用于定性地描写分子，但是电子数字计算机使计算准确的 MO 函数成为可能的了(13.16 节)。

13.11 电子几率密度

现在考虑一体系的波函数与电子的几率密度是怎样的关系。我们想要在空间点 (x, y, z) 边长为 dx, dy, dz 的矩形体积元中发现电子的几率。电子波函数 ψ 是 n 个电子的空间和自旋坐标的函数。(为简单起见，对核构型的参数依赖关系将不明显地指出。) 已知

$$|\psi(x_1, \dots, z_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_n dy_n dz_n \quad (13.127)$$

是同时在 (x_1, y_1, z_1) 处体积元 $dx_1 dy_1 dz_1$ 发现自旋为 m_{s1} 的电子 1，在 (x_2, y_2, z_2) 处体积元 $dx_2 dy_2 dz_2$ 发现自旋为 m_{s2} 的电子 2，等等的几率。由于我们对在 (x, y, z) 处发现的电子有什么自旋不感兴趣，所以把几率(13.127)对所有电子的所有可能自旋状态求和，以得到同时发现每个电子在适当的体积元中的几率，而不管其自旋如何：

$$\sum_{m_{s1}} \dots \sum_{m_{sn}} |\psi|^2 dx_1 \dots dz_n \quad (13.128)$$

假定要找发现电子 1 在 (x, y, z) 处体积元 $dx dy dz$ 的几率。对这个几率我们不管从 2 到 n 电子在哪里，所以把这些电子在所有可能的位置上的几率加起来。这等于把(13.128)对电子 2, 3, ..., n 的坐标积分：

$$\left[\sum_{\text{所有 } m_{s_i}} \int \dots \int |\psi(x, y, z, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 \right. \\ \left. \times dx_2 \dots dz_n \right] dx dy dz \quad (13.129)$$

式中有对 x_2 到 z_n 的 $(3n-3)$ 重积分。

现在假定要找在 (x, y, z) 处体积元 $dx dy dz$ 中发现电子 2 的

几率。与(13.129)类似,是

$$\left[\sum_{m_1, m_2} \int \cdots \int |\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, x_3, \dots, z_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 \right. \\ \left. \times dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 \cdots dz_n \right] dx dy dz \quad (13.130)$$

当然电子是不带标记的,由于这个不可分辨性(第10章),我们知道几率(13.129)和(13.130)一定是相等的。这个等式很容易证明。 ψ 对电子交换是反对称的,所以 $|\psi|^2$ 不因这一交换而改变。交换(13.130)中 ψ 的电子1和2的空间和自旋坐标以及做一些哑变量的重新标记,可见(13.130)等于(13.129)。因此(13.129)给出发现任一个别电子在体积元中的几率。由于有 n 个电子,在体积元中找到一个电子的几率是(13.129)的 n 倍。(在做出这个结论时,我们假定在无限小体积中,与发现一个电子的几率相比,忽略发现超过一个电子的几率;这肯定是正确的,因为发现两个电子的几率将涉及到六个无穷小量的乘积,而发现一个电子的几率只涉及到三个无穷小量的乘积。)

因此发现一个电子在 (x, y, z) 点附近的几率密度是

$$\rho(x, y, z) = n \sum_{m_1, m_2} \int \cdots \int |\psi(x, y, z, x_2, \dots, z_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 \\ \times dx_2 \cdots dz_n \quad (13.131)$$

[分子中 ρ 的实验测定包括电子衍射强度或X-射线衍射强度的测量;见D. A. Kohl and L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2891, 2896(1969)。] ρ 的单位是电子/玻尔³。

为说明(13.131),我们对简单的VB和MO H_2 基态函数计算电子密度。波函数是空间因子和自旋因子(11.60)的乘积。(对超过两个电子的情况,波函数不能分解成空间和自旋部分的简单的乘积。见第10章。)(11.60)对 m_{s1} 和 m_{s2} 求和得1(10.5节)。因此(13.131)对 H_2 成为

$$\rho(x, y, z) = 2 \int \int \int |\varphi(x, y, z, x_2, y_2, z_2)|^2 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (13.132)$$

式中 φ 是空间因子。价键函数(13.107)给出

$$\begin{aligned} |\varphi(1, 2)|^2 &= \frac{[1s_a(1)]^2 [1s_b(2)]^2 + [1s_b(1)]^2 [1s_a(2)]^2}{2(1+S_{ab}^2)} \\ &\quad + \frac{2 \cdot 1s_a(1)1s_a(2)1s_b(1)1s_b(2)}{2(1+S_{ab}^2)} \\ \rho_{VB} &= \frac{2}{2(1+S_{ab}^2)} \left[1s_a^2 \int [1s_b(2)]^2 dv_2 + 1s_b^2 \int [1s_a(2)]^2 dv_2 \right. \\ &\quad \left. + 2 \cdot 1s_a 1s_b \int 1s_a(2)1s_b(2) dv_2 \right] \\ \rho_{VB} &= \frac{1s_a^2 + 1s_b^2 + 2S_{ab}1s_a1s_b}{1+S_{ab}^2} \quad (13.133) \end{aligned}$$

MO 函数(13.92)给出(习题 13.19b)

$$\rho_{MO} = \frac{1s_a^2 + 1s_b^2 + 2 \cdot 1s_a 1s_b}{1+S_{ab}} \quad (13.134)$$

让我们比较 ρ_{MO} 和 ρ_{VB} 。这两个函数在核间都比原子的电荷密度之和($1s_a^2 + 1s_b^2$)堆积了更多的电荷。(回顾 13.4 节中 H_2^+ 的讨论。)在两核中间, 有 $1s_a = 1s_b$ 以及 $\rho_{MO} - \rho_{VB}$ 为

$$\frac{2(S_{ab}-1)^2}{(1+S_{ab})(1+S_{ab}^2)} 1s_a^2 \quad (13.135)$$

(13.135) 在 S_{ab} 等于 1 时为零, 在 S_{ab} 为任何其他数值时为正。由于重叠积分 S_{ab} 小于 1, 所以在核间 MO 函数比 VB 函数堆积了更多的电荷。VB 函数比 MO 函数给出较低的能量(较高的解离能), 所以 MO 函数必定是在核间堆积了太多的电荷。这是不利的, 因为电子间排斥能增加。回顾 MO 函数低估了电子相关。

MO 几率密度 (13.134) 正好是一个类 H_2^+ σ_{1s} 分子轨道几率密度 [(13.61) 式] 的两倍。可以证明对分子轨道尝试函数, 把每个 MO 的几率密度函数乘以其中占有的电子数并把结果加起来则得到几率密度。

$$\rho(x, y, z) = \sum_i n_i |\psi_i|^2 \quad (13.136)$$

式中求和是对所有不同的空间 MO, n_i ($=0$ 或 1 或 2) 是轨道 ψ_i 中的电子数, (13.136) 曾用于 (11.14) 式。

13.12 偶极矩

我们现在说明如何从波函数来计算分子的偶极矩。

一组分立的电荷 q_i 的电偶极矩 \mathbf{d}_e 的经典表示是

$$\mathbf{d}_e = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \quad (13.137)$$

式中 \mathbf{r}_i 是从原点到第 i 个电荷的位置矢量。电偶极矩是一个矢量, 分量 x 是

$$d_{x,e} = \sum_i q_i x_i \quad (13.138)$$

其他分量有类似的表示式。(μ 是电偶极矩的通用符号, 但这可能与磁偶极矩符号相混。) 对于电荷密度为 $\rho_q(x, y, z)$ 的连续的电荷分布, 把无限小电荷元 $dq_i = \rho_q(x, y, z) dx dy dz$ 加起来得到 \mathbf{d}_{el} :

$$\mathbf{d}_{el} = \int \rho_q(x, y, z) \mathbf{r} dx dy dz \quad (13.139)$$

$$\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k} \quad (13.140)$$

现在考虑电偶极矩的量子力学定义。设对一原子或分子加一均匀的外电场 \mathbf{E} , 求对体系能量的影响。写哈密顿算符首先需要能量的经典力学表示式。电场的定义是定于电荷 q 上的力 \mathbf{F} 除以 q : $\mathbf{E} = \mathbf{F}/q$ 。取 z 轴是所加场的方向: $\mathbf{E} = \mathcal{E}_z \mathbf{k}$ 。势能 V 是 [(4.26) 式]:

$$\frac{dV}{dz} = -F_z = -q\mathcal{E}_z \quad (13.141)$$

$$V = -q\mathcal{E}_z z \quad (13.142)$$

这是一个单电荷在场中的势能。对一电荷体系, 有

$$V = -\mathcal{E}_z \sum_i q_i z_i \quad (13.143)$$

式中 z_i 是电荷 q_i 的 z 坐标。从 (4.26) 得出把 (13.143) 推广到电场指向任意方向的情况是

$$V = -\mathcal{E}_x \sum_i q_i x_i - \mathcal{E}_y \sum_i q_i y_i - \mathcal{E}_z \sum_i q_i z_i \quad (13.144)$$

$$V = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{d}_{el} \quad (13.145)$$

这是电偶极在一均匀外加电场中能量的经典力学表示。

为计算量子力学表示式,我们用微扰理论。对应(13.145)的微扰算符 \hat{H}' 是

$$\hat{H}' = -\mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{d}} \quad (13.146)$$

式中电偶极矩算符 $\hat{\mathbf{d}}$ 是

$$\hat{\mathbf{d}} = \sum_i q_i \hat{\mathbf{r}}_i = i\hat{d}_x + j\hat{d}_y + k\hat{d}_z \quad (13.147)$$

$$\hat{d}_x = \sum_i q_i x_i, \quad \hat{d}_y = \sum_i q_i y_i, \quad \hat{d}_z = \sum_i q_i z_i \quad (13.148)$$

能量的一级校正是[(9.30)式]

$$E^{(1)} = -\mathbf{E} \cdot \int \psi^{(0)*} \hat{\mathbf{d}} \psi^{(0)} d\tau \quad (13.149)$$

式中 $\psi^{(0)}$ 是未微扰波函数。比较(13.149)和(13.145)指出对应 \mathbf{d}_{el} 的量子力学量是

$$\mathbf{d} = \int \psi^{(0)*} \hat{\mathbf{d}} \psi^{(0)} d\tau \quad (13.150)$$

(13.150)中之 \mathbf{d} 是体系的量子力学电偶极矩。

取(13.150)作为偶极矩的缺点是仅考虑了一级能量校正。如果在(13.149)中已包括进了 $E^{(2)}$,与(13.145)比较就不会给出(13.150)是偶极矩。事实上,(13.150)是体系当无外加电场时的偶极矩,是永久电偶极矩。场的应用改变了原来的波函数 ψ^0 ,除永久偶极矩外产生了诱导电偶极矩;诱导偶极矩对应¹⁶于能量校正 $E^{(2)}$ 。诱导偶极矩 \mathbf{d}_{ind} 与所加电场的关系是

$$\mathbf{d}_{ind} = \alpha \mathbf{E} \quad (13.151)$$

式中 α 是原子或分子的极化度。极化度在讨论范德华力¹⁷中是重要的,并且决定气体的折射指数和介电常数。

由外加电场引起量子力学体系能量的移动称为斯塔克效应(以一德国物理学家命名的)。一级(或线性)斯塔克效应由(13.149)给出,没有永久电偶极矩的体系,由(13.150)式知没有斯塔克效应。二级(或四极的)斯塔克效应由能量校正 $E^{(2)}$ 给出,与所加电场的平方成正比。

¹⁶ 细节见 Merzbacher, 17.4 节。

¹⁷ 见 Kauzmann, 第 13 章。

电偶极矩算符(13.147)是坐标的奇函数。如果(13.150)中的波函数是偶的或者奇的, 则(13.150)中的波函数是奇函数, 因而对整个空间积分为零。我们断定对有一定宇称的状态, 永久电偶极矩 $\bar{\mathbf{d}}$ 是零。

分子的电子状态是 ψ_{el} , 其永久电偶极矩是

$$\mathbf{d} = \int \psi_{el}^* \hat{\mathbf{d}} \psi_{el} d\tau_{el} \quad (13.152)$$

我们曾看到同核双原子分子的电子波函数按其宇称可分为 g 或 u 。所以同核双原子分子没有永久电偶极矩, 这不是一个太惊人的结果。对任何有对称中心的分子同样是对的¹⁸。分子的电偶极矩算符包括对电子和核两者电荷的求和:

$$\hat{\mathbf{d}} = \sum_i (-e\mathbf{r}_i) + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e\mathbf{r}_{\alpha} \quad (13.153)$$

式中 \mathbf{r}_{α} 是从原点到原子序数为 Z_{α} 的核的矢量, \mathbf{r}_i 是到电子 i 的矢量。由于偶极矩算符(13.153)和电子的波函数这两者都依赖于确定核构型的参数, 所以分子的电偶极矩 \mathbf{d} 依赖于核构型。为指出这一点, 量(13.152)可叫做分子的偶极矩函数。在写(13.152)时, 忽略了核的运动; 当实验上测定分子的偶极矩时, 测量到的是量(13.152)对零点振动的平均(假定温度不是高得足以使较高振动能级有相当大的数目)。我们可用 \mathbf{d}_0 和 \mathbf{d}_e 分别表示对零点振动平均的偶极矩和在平衡核构型时的偶极矩。

因(13.153)中的第二个求和与电子坐标无关, 我们有

$$\mathbf{d} = \int \psi_{el}^* \sum_i (-e\mathbf{r}_i) \psi_{el} d\tau_{el} + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e\mathbf{r}_{\alpha} \int \psi_{el}^* \psi_{el} d\tau_{el} \quad (13.154)$$

$$\mathbf{d} = -e \int |\psi_{el}|^2 \sum_i \mathbf{r}_i d\tau_{el} + e \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \quad (13.155)$$

因为电子的不可分辨性, 可以把(13.155)写作

$$\mathbf{d} = -en \int |\psi_{el}|^2 \mathbf{r}_1 d\tau_{el} + e \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \quad (13.156)$$

式中 n 是分子中的电子数, \mathbf{r}_1 是电子 1 的位置矢量。引入电子几率密度(13.131), 写出

¹⁸ 当然还有其他没有 \mathbf{d} 的情况, 见 12.3 节。

$$\mathbf{d} = -e \iiint \rho(x, y, z) \mathbf{r} dx dy dz + e \sum_a Z_a \mathbf{r}_a \quad (13.157)$$

(13.157)式有时这样推导,即把电子的电荷看作是弥散成连续的电荷分布,其电荷密度由(13.131)得出;于是用经典力学的表示式(13.139)给出电子的“电荷云”对分子偶极矩的贡献。如6.6节所述,电子并不弥散成电荷云。但是,电偶极矩的量子力学表示式(13.150)涉及对电子位置的空间平均。为确定 $\langle \psi | \mathbf{r} | \psi \rangle$,对大量等同的无相互作用的体系(每个体系在相同的状态 ψ)做 \mathbf{r} 的一次测量,并将结果平均。从数学上看,这个结果与把单个体系中的电子看成好象是弥散成电荷云并在此基础上计算 $\langle \mathbf{r} \rangle$ 是一样的。

13.13 同核双原子分子的 MO 和 VB 波函数

分子轨道方法把分子中的电子填入伸展于整个分子的分子轨道中。作为分子轨道的一种近似,通常用原子轨道的线性组合。价键法把分子中的电子填入原子轨道,由考虑到价电子对在成键原子的原子轨道间的“交换”来构成分子的波函数。我们对 H_2 已经做了这两种方法的比较;现在考虑其他的同核双原子分子。

从 He_2 的基态开始。每个分离的氦原子有基态组态 $1s^2$;对此闭壳层组态没有未配对电子去构成价键,VB波函数简单地是原子轨道函数的反对称化乘积:

$$\frac{1}{\sqrt{24}} \begin{vmatrix} 1s_a(1) & \overline{1s_a}(1) & 1s_b(1) & \overline{1s_b}(1) \\ 1s_a(2) & \overline{1s_a}(2) & 1s_b(2) & \overline{1s_b}(2) \\ 1s_a(3) & \overline{1s_a}(3) & 1s_b(3) & \overline{1s_b}(3) \\ 1s_a(4) & \overline{1s_a}(4) & 1s_b(4) & \overline{1s_b}(4) \end{vmatrix} \quad (13.158)$$

此波函数中的 $1s$ 函数是氦原子 $1s$ 函数,理想上它是一个SCF函数,但可用一个带有效核电荷的类氢函数来近似。下标 a 和 b 指的是两个原子,一横表示自旋函数 β 。用(10.65)的简写记号,波函数(13.158)是

$$[1s_a \overline{1s_a} 1s_b \overline{1s_b}] \quad (13.159)$$

He₂ 的价键波函数其中每个电子与同一原子的同一轨道中的另一电子已经配对, 所以预期不能成键。

在 MO 近似中, He₂ 有基态组态 $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2$; 没有净成键电子, 预期不能成键, 与 VB 法一致。波函数的 MO 近似是

$$|\sigma_g 1s \overline{\sigma_g 1s} \sigma_u^* 1s \overline{\sigma_u^* 1s}| \quad (13.160)$$

MO (未归一化的) 的最简单近似取为氦原子 AO 的线性组合:

$$\sigma_g 1s = 1s_a + 1s_b, \quad \sigma_u^* 1s = 1s_a - 1s_b$$

用此近似, (13.160) 变成

$$|(1s_a + 1s_b)(\overline{1s_a + 1s_b})(1s_a - 1s_b)(\overline{1s_a - 1s_b})| \quad (13.161)$$

可以从行列式的一列加上或减去另一列而不改变行列式的数值。如果把第一列加到第三列上, 把第二列加到第四列上, 则 (13.161) 简化成

$$4|(1s_a + 1s_b)(\overline{1s_a + 1s_b})1s_a \overline{1s_b}|$$

现在从第一列中减去第三列, 从第二列减去第四列, 得到

$$4|1s_b \overline{1s_b} 1s_a \overline{1s_a}| \quad (13.162)$$

交换第一列和第三列以及交换第二列和第四列, 是将行列式乘了 $(-1)^2$, 所以 (13.162) 等于

$$4|1s_a \overline{1s_a} 1s_b \overline{1s_b}| \quad (13.163)$$

这与价键函数 (13.159) 是完全一样的 (在归一化后)。这个结果容易概括为: 对由全充满原子壳层的分离原子形成的双原子分子, 简单的 VB 和简单的 LCAO-MO 法给出相同的近似波函数。例如, 两个方法对 Be₂ 基态给出一样的波函数。现在我们可以把尝试函数 (13.163) 代入变分积分并计算两个基态氦原子相互作用的排斥曲线。

在进行到 Li₂ 以前, 让我们把 H₂ 的海特勒-伦敦价键函数表示成斯雷特行列式。基态海特勒-伦敦函数 (13.107) 可以写成

$$\frac{1}{2} (1 + S_{ab}^2)^{-1} \left\{ \begin{aligned} & \begin{vmatrix} 1s_a(1)\alpha(1) & 1s_b(1)\beta(1) \\ 1s_a(2)\alpha(2) & 1s_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ & - \begin{vmatrix} 1s_a(1)\beta(1) & 1s_b(1)\alpha(1) \\ 1s_a(2)\beta(2) & 1s_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \end{aligned} \right\} \\ = (2 + 2S_{ab}^2)^{-1/2} \{ |1s_a \overline{1s_b}| - |\overline{1s_a} 1s_b| \} \quad (13.164)$$

在每个斯雷特行列式中在原子 a 上的电子与原子 b 上自旋相反的一个电子配对, 这相当于路易斯结构 $\text{H}-\text{H}$ 。 H_2 的最低三重态的海特勒-伦敦函数 (13.108) 也可以写成斯雷特行列式。省去归一化常数, 海特勒-伦敦 H_2 函数写成

$$\text{单重态: } |1s_a \overline{1s_b}| - |\overline{1s_a} 1s_b| \quad (13.165)$$

$$\text{三重态: } \begin{cases} |1s_a \overline{1s_b}| \\ |1s_a 1s_b| \\ |1s_a \overline{1s_b}| + |\overline{1s_a} 1s_b| \\ |\overline{1s_a} \overline{1s_b}| \end{cases} \quad (13.166)$$

现在考虑 Li_2 。 Li 的基态组态是 $1s^2 2s$, Li_2 的路易斯结构是 $\text{Li}-\text{Li}$, 两个 $2s$ 电子配了对, 而 $1s$ 电子保留在每个原子的内层。包含 $1s$ 电子的价键波函数的部分将类似于 He_2 函数 (13.159), 而包含 $2s$ 电子 (它们形成键) 的 VB 波函数的部分将类似于海特勒-伦敦函数 (13.165)。当然, 因为电子的不可分辨性, 电子有完全的自由, 必须允许每一个电子可在每一个轨道中; 因此用 6×6 斯雷特行列式来写出 Li_2 的基态价键函数:

$$|1s_a \overline{1s_b} 1s_b \overline{1s_a} 2s_a \overline{2s_b}| - |\overline{1s_a} 1s_a 1s_b \overline{1s_b} 2s_a \overline{2s_b}| \quad (13.167)$$

(13.167) 是简单地取与 (13.159) 和 (13.165) 类比写出来的。一个较完全的论证应当证明它是自旋算符 \hat{S}^2 和 \hat{S}_z 的本征函数, 每个算符的本征值皆为零, 这对应于一个单重态。这是可以证明的, 但我们略去这样做。为节省地方, (13.167) 有时写成

$$|1s_a \overline{1s_a} 1s_b \overline{1s_b} \overbrace{2s_a 2s_b}^{\text{成键}}| \quad (13.168)$$

其中红线表示 $2s_a$ 和 $2s_b$ AO 的配对 (成键)。

Li₂ 基态的 MO 波函数是

$$|\sigma_g 1s \overline{\sigma_g 1s} \sigma_u^* 1s \overline{\sigma_u^* 1s} \sigma_g 2s \overline{\sigma_g 2s}| \quad (13.169)$$

如果用 $1s_a = 1s_b$ 来近似两个最低的 MO 并进行对 Hc₂ MO 函数做过的同样的处理, 可以把(13.169)写成

$$|1s_a \overline{1s_a} 1s_b \overline{1s_b} \sigma_g 2s \overline{\sigma_g 2s}| \quad (13.170)$$

[回顾 Li₂ 基态组态的记号 $KK(\sigma_g 2s)^2$]由(13.170)可能会想到在 Li₂ 中 $\sigma_g 1s$ 和 $\sigma_u^* 1s$ 电子对几率密度的贡献与两个 $1s_a$ 和两个 $1s_b$ 电子之和是相同的, 但并非完全如此。13.11 节末的定理说允许轨道几率密度相加只适用于正交的轨道, 而 $1s_a$ 和 $1s_b$ 不是正交的。然而如前所述, 在 Li₂ 中这些 AO 间的重叠是微小的, 所以它们几乎是正交的。

现在考虑 VB 处理 N₂ 基态。N 的最低组态是 $1s^2 2s^2 2p^3$; 洪特规则给出基态支项是 $^4S_{3/2}$, 三个 $2p$ AO 每个中有一个电子。于是可以把两个 $2p_x$ 电子, 两个 $2p_y$ 电子和两个 $2p_z$ 电子分别配对形成三重键; 路易斯结构是 $:N \equiv N:$ 。这个路易斯结构怎样转写成 VB 波函数? 在 VB 法中, 给键合在一起的轨道以相反的自旋; 有三对这样的轨道, 有两种方式给每一对成键 AO 的电子以相反的自旋。所以可以写出 $2^3 = 8$ 个可能的斯雷特行列式。从 D_1 开始 $D_1 = |1s_a \overline{1s_a} 2s_a \overline{2s_a} 1s_b \overline{1s_b} 2s_b \overline{2s_b} 2p_{xa} \overline{2p_{xb}} 2p_{ya} \overline{2p_{yb}} 2p_{za} \overline{2p_{zb}}|$ 在所有 8 个行列式中, 前 8 列保持不变, 为节省地方把 D_1 写成

$$D_1 = |\cdots 2p_{xa} \overline{2p_{xb}} 2p_{ya} \overline{2p_{yb}} 2p_{za} \overline{2p_{zb}}| \quad (13.171)$$

把 $2p_{xa}$ 和 $2p_{xb}$ 电子的自旋倒过来, 得

$$D_2 = |\cdots \overline{2p_{xa}} 2p_{xb} 2p_{ya} \overline{2p_{yb}} 2p_{za} \overline{2p_{zb}}| \quad (13.172)$$

另外还有 6 个行列式由在 3 对成键轨道内交换自旋形成, 而 VB 波函数是 8 个行列式的线性组合 (习题 13.29)。下面的规则 (证明在 *Pilar*, pp. 553—554) 给出一个 VB 波函数是 \hat{S}^2 的本征值是 0 的本征函数 (如基态所要求的): 按照从 D_1 产生一个行列式所需交

换自旋的次数是偶或奇，而行列式的系数分别是+1或-1。因此， D_2 的系数是-1[也比较一下(13.165)]。很明显，基态 N_2 的唯一行列式 MO 函数比 3 个行列式 VB 函数要容易处理。

VB 法很强调电子的配对。在处理 O_2 时，其基态是三重态，VB 法遇到了困难。对 O_2 为什么有三重的基态给以 VB 解释是可能的，但与 MO 法给出的很自然的解释比较起来，论证是复杂的。

13.14 H_2 的激发态

我们曾主要集中注意双原子分子的电子基态；本节我们考虑

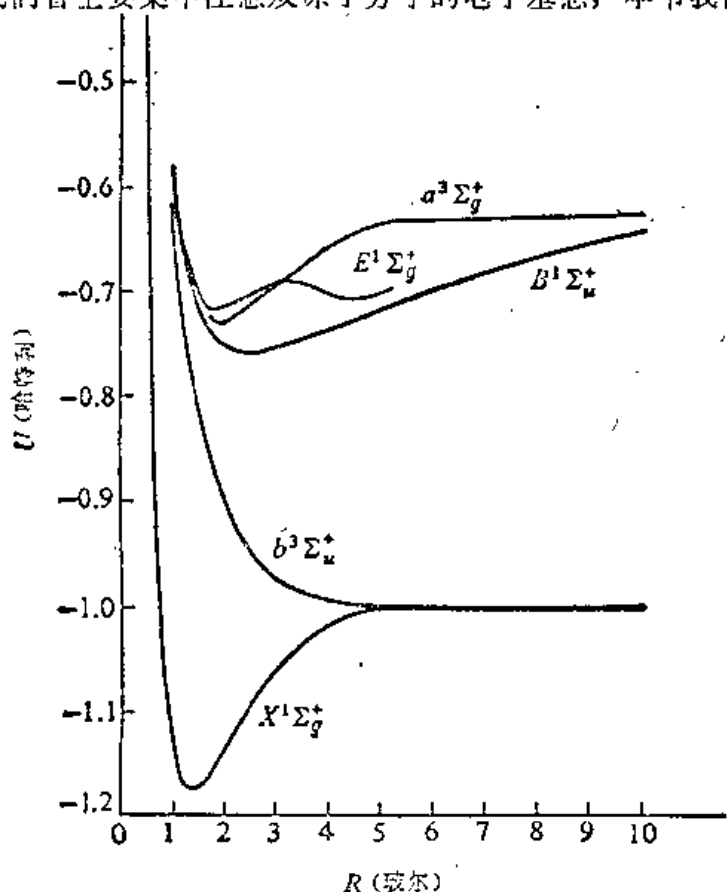


图 13.17 一些 H_2 状态的势能曲线。[参阅 W. Koles and L. Wolniewicz, J. Chem. Phys., 43, 2129(1965); 45, 599(1966); J. Gerhauser and H. S. Taylor, ibid. 42, 3621(1965).]

一些 H_2 的激发态。图 13.17 给出一些 H_2 电子能级的势能曲线。

最低的 MO 组态是 $(\sigma_g 1s)^2$ 。这个闭壳层组态只给出一个非简并的 $^1\Sigma_g^+$ 支项称做 $X^1\Sigma_g^+$ 。LCAO-MO 函数是 (13.89)。

次低的 MO 组态是 $(\sigma_g 1s)(\sigma_u^* 1s)$ ，它产生谱项 $^1\Sigma_g^+$ 和 $^3\Sigma_g^+$ (表 13.3)。没有轴上的电子轨道角动量，所以每一谱项对应着一个支项；光谱学家曾把这些支项取名为 $B^1\Sigma_g^+$ 和 $b^3\Sigma_g^+$ 。按洪特规则， $b^3\Sigma_g^+$ 是两个支项中较低的一个。这些支项的 LCAO-MO 函数是 [见 (10.42) — (10.45) 式]：

$$b^3\Sigma_g^+ : 2^{-1/2} [\sigma_g 1s(1) \sigma_u^* 1s(2) - \sigma_g 1s(2) \sigma_u^* 1s(1)] \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases}$$

$$B^1\Sigma_g^+ : 2^{-1/2} [\sigma_g 1s(1) \sigma_u^* 1s(2) + \sigma_g 1s(2) \sigma_u^* 1s(1)] 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

其中 $\sigma_g 1s \approx N(1s_a + 1s_b)$ ， $\sigma_u^* 1s \approx N'(1s_a - 1s_b)$ 。 $b^3\Sigma_g^+$ 支项是三重简并的； $B^1\Sigma_g^+$ 支项是非简并的。 [$b^3\Sigma_g^+$ 的海特勒-伦敦波函数是 (13.108)。] 这两个支项都有一个成键电子和一个反键电子，可以预期两个支项的势能曲线是排斥的。然而， $B^1\Sigma_g^+$ 支项在其 $U(R)$ 曲线上确实有一极小值；这个状态的稳定性告诫我们应反对太急促地从很近似的波函数做出结论。

预期下一个最低的组态是 $(\sigma_g 1s)(\sigma_g 2s)$ ，产生 $^1\Sigma_g^+$ 和 $^3\Sigma_g^+$ 支项； H_2 的这些支项称做 $B^1\Sigma_g^+$ 和 $a^3\Sigma_g^+$ 。按洪特规则，三重态是较低的。预料两个支项都是稳定的，观测的亦然。 B 态特别有意思，因为在它的 $U(R)$ 曲线上出现两个显著的极小。

虽然沿周期表横着看下去时， $\sigma_u^* 2s$ MO 在两个 $\pi_u 2p$ MO 之前填充，但对 H_2 来说， $\pi_u 2p$ MO 比 $\sigma_u^* 2s$ MO 低得多。组态 $(\sigma_g 1s)(\pi_u 2p)$ 产生谱项 $^1\Pi_u$ 和 $^3\Pi_u$ ，三重态较低。这些谱项称作 $c^1\Pi_u$ 和 $c^3\Pi_u$ 。与 c 谱项相联系的有三个支项： $c^3\Pi_{u,u}$ ， $c^3\Pi_{u,g}$ 和 $c^3\Pi_{g,u}$ ，但这些支项如此紧密靠在一起以致在光谱工作中一般分辨不过。 C 支项的势能曲线在 R 大的地方显示一个小峰。每个支项是二重简并的， $(\sigma_g 1s)(\pi_u 2p)$ 组态共产生 8 个电子状态。

13.15 价电子近似

假设我们要处理 K_2 ，它有 38 个电子。在 MO 法中，我们开始

要写出一个 38×38 分子轨道的斯雷特行列式。然后用含有变分参数的函数来近似 MO, 继而使变分积分极小化。很明显, 大量的电子使得这个处理成为一项麻烦的工作。简化此问题的一个方法是把电子分成两组: 36 个原子实电子和 2 个 $4s$ 价电子, 此 $4s$ 电子是成键的; 然后试图把价电子与原子实分开处理, 把分子的能量取作原子实电子和价电子的能量之和。这个方法是 30 年代引进的, 叫做价电子近似。

最简单的方法是把原子实电子看成与原子核重合的点电荷。对 K_2 这就给出两个价电子的哈密顿算符, 与 H_2 电子的哈密顿算符相同。假如我们继续做下去, 对价电子的尝试函数不加什么限制, 而使 K_2 的价电子的变分积分极小化, 我们将无疑地陷入困境; 这样一个步骤将使价电子的 MO “塌陷” 成 σ_{g1s} MO, 由于原子实电子被考虑为不存在。为避免此塌陷, 可以加以约束, 用于价电子的变分函数要与原子实电子的轨道成正交。当然, 保持价轨道与原子实轨道成正交这一任务意味着更多的工作。一个稍微不同的方法是丢掉把原子实电子当作与核重合在一起的近似, 而把原子实电子看成是一个电荷分布, 此电荷分布对价电子的运动提供了某种有效排斥势能。这样产生了价电子的有效哈密顿算符, 然后用于变分积分。价电子近似广泛地应用于多原子分子的近似处理(15.8 和 15.9 节)。

13.16 双原子分子的 SCF 波函数

量子化学的一个非常重要的发展是曾对许多双原子和多原子分子计算准确的自洽场波函数¹⁹。分子的 SCF 计算原理基本上与

19 对双原子分子的工作总结见 A. C. Wahl, P. J. Bertonecini, G. Das, and T. L. Gilbert, *Int. J. Quantum Chem.*, **1S**, 123(1967); 亦见 M. Yoshimine and A. D. McLean, *ibid.*, **1S**, 313.

原子的 SCF 计算一样(11.1 节)。我们将限于考虑闭壳层组态; 对开壳层公式更为复杂。

分子波函数写成是自旋-轨道的反对称化乘积(斯雷特行列式), 每个自旋-轨道是一个空间轨道 φ_i 和一个自旋函数(α 或 β) 的乘积。使变分积分极小化的空间轨道由解哈特利-福克微分方程求得, 该微分方程是²⁰

$$\hat{H}^{\text{eff}}(1)\varphi_i(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1) \quad (13.173)$$

式中 ε_i 是轨道能量, 式中有有效哈特利-福克哈密顿算符是(用原子单位)

$$\hat{H}^{\text{eff}}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{1a}} + \sum_j [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (13.174)$$

式中库仑算符 \hat{J}_j 和交换算符 \hat{K}_j 定义为

$$\hat{J}_j(1)\varphi_i(1) = \varphi_i(1) \int |\varphi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (13.175)$$

$$\hat{K}_j(1)\varphi_i(1) = \varphi_j(1) \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_i(2)}{r_{12}} dv_2 \quad (13.176)$$

(13.174)右端第一项是一个电子的动能算符; 第二项是一个电子和核间的吸引势能算符。(这两项组成单电子原子实哈密顿算符; 原子实哈密顿算符忽略了与所有别的电子的相互作用。)库仑算符 $\hat{J}_j(1)$ 是电子 1 和一个以电子密度为 $|\varphi_j(2)|^2$ 弥散开的电子间相互作用的势能; 因子 2 的出现是因为每个空间轨道中有两个电子。交换算符没有简单的物理解释, 它产生于波函数对电子交换是反对称的要求; 在哈特利方程(11.12)中没有交换算符。(13.174)中求和是对 n 电子分子的 $n/2$ 个被占据轨道。注意(13.173)与薛定谔方程 $\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$ 的相似性。

所有的分子轨道 φ_i 是同一个哈特利-福克哈密顿算符 \hat{H}^{eff}

20 推导见 Parr, pp. 21--32, Parr, 第 13 章。

的本征函数；而且这个算符是厄米的（习题 13.21）。所以分子轨道 φ_i 是（或者可被选成是）正交的。此正交性使许多积分消失，大大简化 MO 计算。相反，VB 用原子轨道，而中心在不同原子上的 AO 不成正交。因此 MO 计算在数学上比 VB 计算简单，大部分分子计算是 MO 计算。

真实哈密顿算符和波函数包含所有 n 个电子的坐标；哈特利-福克哈密顿算符是单电子算符（即它只包含一个电子的坐标），(13.173) 是单电子微分方程 [这在 (13.173) 中把 \hat{H}^{eff} 和 φ_i 写成电子 1 的坐标的函数就已经指明了；当然，可以用任何一个电子的坐标]。算符 \hat{H}^{eff} 的特殊在于它依赖于它自己的本征函数，而这本征函数原先是不知道的。因此哈特利-福克方程必须用迭代过程来求解。哈特利-福克分子能量 E_{HF} 的表示式中除轨道能 ϵ_i 外，还包含库仑积分和交换积分 [(9.144) 和 (9.145) 式]：

$$E_{HF} = 2 \sum_i \epsilon_i - \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (13.177)$$

式中求和遍及 $n/2$ 个被占据的空间轨道。因为每个 MO 有两个电子，所以 $2\sum \epsilon_i$ 是轨道能之和。把自旋-轨道的斯雷特行列式代入变分积分即可导出 (13.177) 式。

1951 年罗汤建议把空间轨道展成一组完备集函数 f_k 的线性组合：

$$\varphi_i = \sum_k c_{ik} f_k \quad (13.178)$$

将此表示式代入 (13.173)，得

$$\sum_k c_{ik} \hat{H}^{eff} f_k = \epsilon_i \sum_k c_{ik} f_k$$

乘以 f_j^* 再积分，得

$$\sum_k c_{ik} (H_{jk}^{eff} - \epsilon_i S_{jk}) = 0, \quad j = 1, 2, 3, \dots \quad (13.179)$$

式中

$$H_{jk}^{\text{eff}} = \langle f_j | \hat{H}^{\text{eff}} | f_k \rangle, \quad S_{jk} = \langle f_j | f_k \rangle \quad (13.180)$$

方程(13.179)是一组未知数为 c_{ik} 的线性齐次联立方程组; 要有非平凡解, 必须有

$$\det(H_{jk}^{\text{eff}} - \epsilon_i S_{jk}) = 0 \quad (13.181)$$

这是一个久期方程式, 其根是轨道能量。罗汤方程(13.179)必须用迭代过程来求解, 因为 H_{jk}^{eff} 积分依赖于轨道 ϕ_i (通过 \hat{H}^{eff} 依赖于 φ_i), 而 φ_i 又依赖于未知数 c_{ik} 。

开始把被占据 MO 的表示式猜想成基函数的线性组合如(13.178)。最初的 MO 组用于从(13.174)–(13.176)计算 \hat{H}^{eff} 。计算矩阵元(13.180), 解久期方程式(13.181)得到最初的一组 ϵ_i ; 用这些 ϵ_i 解(13.179)给出一组改进的系数, 从而得到一组改进的分子轨道, 以后这组分子轨道又用于计算改进的 \hat{H}^{eff} , 等等, 等等。继续下去直到从一个循环到下一个循环 MO 系数和能量没有进一步的改进为止。

现在考虑用的基函数。一般每个 MO 写成以每个原子为中心的单电子函数(轨道)的线性组合。对双原子分子, 最常用的 AO 函数是斯雷特函数, (11.16)式。要有一个 AO 基函数的完备集, 必须用无限多个斯雷特轨道, 但真实的分子哈特里-福克波函数可以用适当的斯雷特轨道来密切地近似, 如果这些斯雷特轨道是仔细挑选了的话。分子的 SCF 计算可分为两大类: 一类是用最小 AO 基集; 一类是用扩展 AO 基集。最小基集仅由内层和价层 AO 组成, 而扩展基集除了用内层和价层 AO 外还用较高层的 AO。当然, 最小基集 SCF 计算比扩展基集容易, 但后者更为准确。

我们曾交替地用过术语 SCF 波函数和哈特里-福克波函数。实际上, 术语“SCF 波函数”是指由迭代求解罗汤方程所得的任一

波函数, 而不管基集是否大得足以给出哈特利-福克 SCF 波函数的确实准确的近似。只有一个真正的哈特利-福克 SCF 波函数, 它是能写成自旋-轨道的斯雷特行列式的最好可能的波函数。有些扩展的基集计算被认为是非常接近真正的哈特利-福克波函数; 这样的函数叫做“接近哈特利-福克波函数”或较不慎重地叫做“哈特利-福克波函数”。

Ransil 对几个轻的双原子分子用最小基集计算过 SCF 波函数²¹。作为一例, Li_2 基态的 SCF MO [MO 组态 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2$] 在 $R=R_e$ 时是:

$$\begin{aligned} 1\sigma_g &= 0.706(1s_a + 1s_b) + 0.009(2s_{1a} + 2s_{1b}) + 0.0003 \\ &\quad (2p\sigma_a + 2p\sigma_b) \\ 1\sigma_u &= 0.709(1s_a - 1s_b) + 0.021(2s_{1a} - 2s_{1b}) + 0.003 \\ &\quad (2p\sigma_a - 2p\sigma_b) \\ 2\sigma_g &= -0.059(1s_a + 1s_b) + 0.523(2s_{1a} + 2s_{1b}) + 0.114 \\ &\quad (2p\sigma_a + 2p\sigma_b) \end{aligned} \quad (13.182)$$

在这些式子中的 AO 函数除 $2s_{\perp}$ 外都是 STO。斯雷特型 $2s$ AO 无径向结点, 且不与 $1s$ STO 正交。哈特利-福克 $2s$ AO 有一个径向结点 ($n-l-1=1$), 并与 $1s$ AO 正交。取下列的同一原子的 $1s$ 和 $2s$ STO 的归一化的线性组合, 可以组成具有恰当结点数的正交化的 $2s$ 轨道(施米特正交化):

$$2s_{\perp} = (1 - S^2)^{-1/2} (2s - S \cdot 1s) \quad (13.183)$$

式中 S 是重叠积分 $\langle 1s | 2s \rangle$ 。Ransil 用(非正交的) $2s$ STO 表示 Li_2 轨道, 但由于正交化的 $2s_{\perp}$ 函数较好地代表 $2s$ AO, 所以我们用 $2s_{\perp}$ 重写了这些轨道。这样改变了 $1s$ 和 $2s$ 的系数, 但是真实的轨道当然未变, 见习题 13.28。一个 AO 的符号 $2p\sigma$ 表示 p 轨

21 B. J. Ransil, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 245 (1960).

道指向分子轴;即一个 $2p\sigma$ AO 是一个 $2p_z$ AO。($2p_x$ 和 $2p_y$ AO 叫做 $2p\pi$ AO。)对(13.182)中的轨道的最佳轨道指数是

$$\xi_{1s}=2.689, \quad \xi_{2s}=0.634, \quad \xi_{2p\sigma}=0.761$$

(由于用了 6 个 AO 为基函数, 罗汤方程得到基态 Li_2 的 6 个最低 MO 的近似; 其中只有 3 个 MO 是被占据的。另外 3 个的表示式可从 Ransil 的论文中找到。)

对这些 MO, 我们以前的简单表示式是

$$\begin{aligned} 1\sigma_g &= \sigma_g 1s = 2^{-1/2}(1s_a + 1s_b) \\ 1\sigma_u &= \sigma_u^* 1s = 2^{-1/2}(1s_a - 1s_b) \\ 2\sigma_g &= \sigma_g 2s = 2^{-1/2}(2s_a + 2s_b) \end{aligned} \quad (13.184)$$

比较(13.181)和(13.182), 说明简单的 LCAO 函数是最小基集 SCF MO 的合理的一级近似。对 $1\sigma_g$ 和 $1\sigma_u$ MO, 近似是最好的, 而 $2\sigma_g$ MO 除了 $2s$ AO 贡献外, 尚有相当大的 $2p\sigma$ AO 贡献。由于这个原因, 表 13.1 的第三列的符号优于分离原子 MO 符号。预期有相当程度的 $2s-2p\sigma$ 杂化, 因为 $2s$ 和 $2p$ AO 能量靠近[见(9.42)式]; 杂化考虑到 $2s$ AO 在形成分子时的极化。

让我们来比较 Ransil 用最小基集所计算的基态 F_2 在 R_e 时的 $3\sigma_g$ MO 和 Wahl²² 用扩展基集所做的同样的计算。

$$\begin{aligned} 3\sigma_{g,\text{min}} &= 0.038(1s_a + 1s_b) - 0.184(2s_a + 2s_b) + \\ &\quad 0.648(2p\sigma_a + 2p\sigma_b) \\ \xi_{1s} &= 8.65, \quad \xi_{2s} = 2.58, \quad \xi_{2p\sigma} = 2.49 \\ 3\sigma_{g,\text{ext}} &= 0.048(1s_a + 1s_b) + 0.003(1s'_a + 1s'_b) \\ &\quad - 0.257(2s_a + 2s_b) \\ &\quad + 0.582(2p\sigma_a + 2p\sigma_b) + 0.307(2p\sigma'_a + 2p\sigma'_b) \\ &\quad + 0.035(2p\sigma''_a + 2p\sigma''_b) \end{aligned}$$

22 A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.*, 41, 2600(1964)。

$$-0.656(3s_a + 3s_b) + 0.046(3d\sigma_a + 3d\sigma_b)$$

$$+0.014(4f\sigma_a + 4f\sigma_b)$$

$$\xi_{1s} = 8.27, \xi_{1s'} = 13.17, \xi_{2s} = 2.26$$

$$\xi_{2p_a} = 1.85, \xi_{2p_{a'}} = 3.27, \xi_{2p_{a''}} = 5.86$$

$$\xi_{3s} = 4.91, \xi_{3d\sigma} = 2.44, \xi_{4f\sigma} = 2.83$$

正如需要几个 STO 给出一个哈特里-福克 AO 的准确表示一样 (11.1 节), 在准确表示哈特里-福克 MO 的 STO 线性组合中, 需要多于一个给定的 n 和 l 的 STO。在扩展基集中, 一撇和二撇的 AO 是具有不同轨道指数的 STO。 $3d\sigma$ 和 $4f\sigma$ AO 是量子数 $m=0$ 的 AO, 即 $3d_0$ 和 $4f_0$ AO。用最小基集和扩展基集来计算, 求出的总能量分别是 -197.877 和 -198.768 哈特里。实验上 F_2 在 R_e 处的能量是 -199.670 哈特里, 所以最小基集计算的误差是扩展基集计算的两倍。相信扩展基集计算给出的波函数很接近真正的哈特里-福克波函数; 所以在 F_2 中相关能大约为 24eV 。

在讨论 H_2^+ 和 H_2 时, 我们已看到杂化 (即同一原子不同的原子轨道的混合) 怎样改进了分子的波函数。有一种倾向, 把杂化想成仅是为了一定的分子几何形而出现的。SCF 计算使这个问题清楚了, 所有的 MO 在某种程度上都是杂化的。于是任一双原子分子的 σ MO 是分离原子的 $1s, 2s, 2p_0, 3s, 3p_0, 3d_0, \dots$ AO 的线性组合。

Wahl 曾画了同核双原子分子从 H_2 到 F_2 的接近哈特里-福克波函数的等值线。图 13.18 表示的是 H_2 和 Li_2 的曲线。

当然, 哈特里-福克波函数仅是真实波函数的近似。可以证明一个哈特里-福克函数能给出一个非常好的电子几率密度 $\rho(x, y, z)$ 的近似。只涉及单电子算符的分子性质可以表示成包含 ρ 的积分; 因此这样的性质用哈特里-福克波函数能准确地计算。最好的例子是分子的偶极矩 [(13.157) 式], 用接近哈特里-福克波函数的

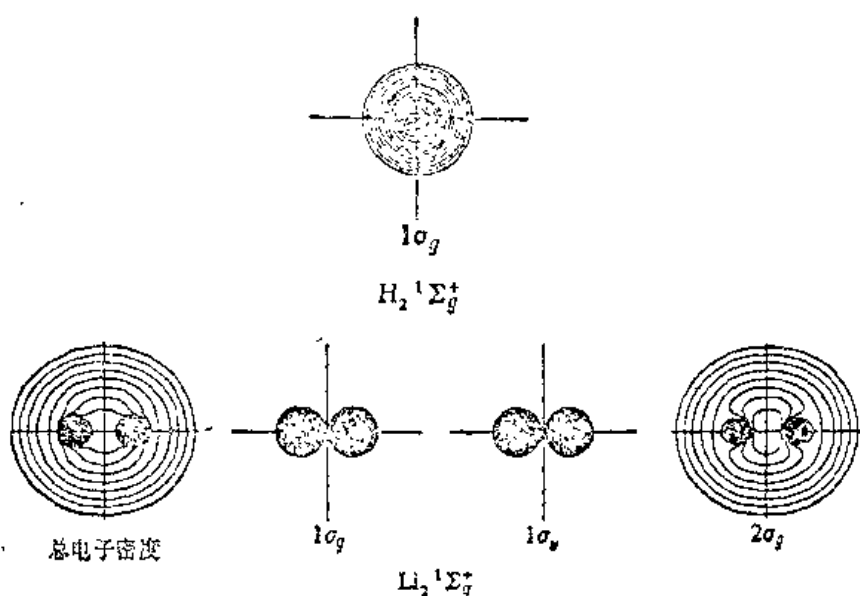


图 13.18 H_2 和 Li_2 基态的哈特利-福克 MO 电子密度等值线, 是 Wahl 计算的。[A. G. Wahl, *Science*, 151, 961 (1966); *Scientific American*, April 1970, p. 54; *Atomic and Molecular Structure: 4 Wall Charts*, McGraw-Hill (1970)。]

成功是给人印象很深的。作为一例, 对 LiH , 与偶极矩的实验值 $5.83D$ 相比, 用一个接近哈特利-福克 ψ 计算的偶极矩²³ 是 $6.00D$ (德拜)。(1 德拜 = 10^{-18} 静电厘米。)对 $NaCl$ 计算的²⁴ 和实验的 d 值是 $9.18D$ 和 $9.02D$ 。这样的计算中, 譬如说, $0.2D$ 的误差是有代表性的, 但当偶极矩小时百分误差就变大。一个极端的例子是 CO 。这里实验得到的偶极矩是 $0.11D$ 有极性 C^-O^+ , 但用接近哈特利-福克波函数计算的偶极矩是 $0.27D$ 并有错误的极性 C^+O^- 。然而, 由组态相互作用改进过的波函数给出²⁵ $0.12D$ 并有正确的极性方向。

分子的哈特利-福克计算不能给出好的解离能数值。例如, 一

23 S. Green, *J. Chem. Phys.*, 54, 827 (1971)。

24 R. L. Natta, *J. Chem. Phys.*, 48, 305 (1968)。

个扩展基集计算²⁵给出 N_2 的 $D_e \approx 5.3\text{eV}$, 而 N_2 真实的解离能是 9.9eV 。(计算哈特里-福克 D_e 是从分离原子哈特里-福克能量之和减去在 $U(R)$ 哈特里-福克曲线极小值时的分子能量。)对 F_2 , 真实 D_e 是 1.65eV , 而哈特里-福克 D_e 是 -1.4eV ; 换言之, 哈特里-福克计算预测分离原子比氟分子更稳定。一个有关哈特里-福克波函数的缺点是对大的 R 值能量趋于错误的极限; 回顾 H_2 的 MO 的讨论。

克服哈特里-福克 ψ 的两个主要缺点 (当 $R \rightarrow \infty$ 时的不正确表现和由于在形成分子时电子相关能的改变而产生的不正确的 D_e 值), 必须引进组态相互作用, 这样就超越了哈特里-福克 MO 近似。由于有无限数目的组态去考虑, 这是一件麻烦的工作, 但是已得到若干成功。一般的 CI 近似, 如 (11.18) 式, 把波函数取作基态哈特里-福克 ψ 和大量的激发组态的线性组合, 变更展开系数以获得极小的能量。因为激发组态的几率密度大部分是在距核很远处, 所以收敛是慢的, 必须包括几百个 (甚至几千个) 组态。要较快地收敛到真实的 ψ , 不仅可以变更 (11.18) 中的展开系数 c_i , 还要变更激发组态中轨道的形式; 类似求 (单组态) 哈特里-福克 ψ 通常用的 SCF 迭代步骤, 求得最佳轨道; 所以此 CI 法称做多组态 SCF (MCSCF) 法。使轨道最佳化, 可以用包括相对少的组态数得到好的结果。Wahl, Das 和同事们曾提出一个 MCSCF 方法去计算双原子分子的 D_e , 他们叫此法为最佳化价键组态 (OVC) 法。因为当形成分子时原子实相对地保持不变, 所以 OVC 法只涉及到价电子激发了的组态。正确地考虑分子形成时所发生的变化, 必须加上恰当地给出分子解离成处于正确状态的哈特里-福克原子所需要的组态, 以及少数其他的在分子接近 R_e 时有重要贡献的组

25 P. E. Cade, K. D. Sales, and A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1973 (1966).

态。(此法寻找所需要的正确组态的确涉及某些试探法,因此曾受到批评。)虽然 OVC CI ψ 仅给出分子相关能(它是哈特里-福克 ψ 中的误差;见 11.3 节)的一部分(对 F_2 大约是 25%),但它包含随 R 变化的那部分相关能,所以给出一个好的 $U(R)$ 曲线和一个好的 D_e 。如以上注意到的,哈特里-福克法显著的不足之一就是 F_2 的 D_e 值。 F_2 的一个 OVC ψ 只含有 6 个组态,给出 $D_e = 1.82\text{eV}$, 当用微扰计算把更多组态的贡献包括进去,得到最后的结果²³ 是 $D_e = 1.67\text{eV}$; 这与实验值 1.65eV 符合得极好。OVC 法曾成功地应用于其他几个双原子分子。关于双原子分子的 CI 的进一步讨论见 Schaefer, pp. 182—235。

13.17 异核双原子分子的 MO 处理

异核双原子分子的处理与同核双原子分子类似。首先考虑 MO 描述。

设两个原子的原子序数仅相差很少; CO 即是一例。可以把 CO 看成是等电子分子 N_2 逐渐地将核电荷从一个核转移到另一个核形成的。在这个假想的转移期间, 原来的 N_2 MO 慢慢地改变到最后的 CO MO。所以预料 CO 的分子轨道与 N_2 的有些相似。对象 CO 那样的异核双原子分子, MO 用的符号与同核双原子的类似; 然而, 对异核双原子分子, 电子的哈密顿算符(13.5)对电子坐标的反演不是不变的(即 \hat{H}_{el} 不与 \hat{I} 可对易); 所以 MO 的 g, u 性质消失。 N_2 和 CO 的壳层名称之间的关系是:

N_2	$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$1\pi_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_g$	$3\sigma_u$	(13.185)
CO	1σ	2σ	3σ	4σ	1π	5σ	2π	6σ	

相同对称性的 MO 按能量增加的次序编号; 因为没有 g, u 性质,

²³ G. Das and A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.*, 50, 3533 (1972)。

对应的同核和异核 MO 的号码是不同的。图 13.19 是由扩展基集 SCF 计算²⁷ 所决定的 CO $1\pi_{\pm 1}$ MO 的界面草图。注意它与图 13.12 界面相象, 后者是同核双原子分子的 $1\pi_{u, \pm 1}$ MO。

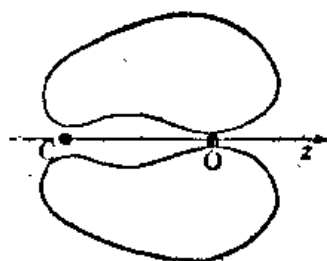


图 13.19 一氧化碳 $1\pi_{\pm 1}$ MO 的界面的截面。

与 N_2 组态 $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2$ 相比, CO 的基态组态是 $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$ 。

如同核双原子一样, 异核双原子分子的 MO 近似为原子轨道的线性组合。系数由解罗汤方程 (13.179) 得出。例如最小基集 SCF 计算²⁸ 用斯雷特 AO (有按斯雷特规则给出的非最佳指数) 给出在 $R=R_e$ 时 CO 的 5σ , 1π 和 2π MO:

$$5\sigma = 0.027(1s_C) + 0.011(1s_O) + 0.739(2s_{1C}) + 0.036(2s_{1O}) - 0.566(2p\sigma_C) - 0.438(2p\sigma_O)$$

$$1\pi = 0.469(2p\pi_C) + 0.771(2p\pi_O)$$

$$2\pi = 0.922(2p\pi_C) - 0.690(2p\pi_O)$$

(因为 s 和 $p\sigma$ AO 对 π MO 没有贡献, 所以 π MO 的表示式比 σ MO 简单。)为比较, 在 $R=R_e$ 时得到 N_2 的相应的 MO 是:

$$3\sigma_g = 0.030(1s_a + 1s_b) + 0.395(2s_{1a} + 2s_{1b}) - 0.603(2p\sigma_a + 2p\sigma_b)$$

$$1\pi_u = 0.624(2p\pi_a + 2p\pi_b)$$

$$1\pi_g = 0.835(2p\pi_a - 2p\pi_b)$$

CO 与 N_2 的相似是显而易见的。CO 中的 1σ MO 几乎与 $1s$ 氧原子的 AO 一样; CO 的 2σ MO 基本上是碳原子的 $1s$ AO。

27 W. M. Huo, *J. Chem. Phys.*, **43**, 624 (1965).

28 B. J. Ransil, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 245 (1960).

如以上那样准确的 MO 表示式需要解罗汤方程以确定之。对定性的讨论(但不是定量的工作), 用异核双原子的 MO 的较简单的近似是有用的。正如同核双原子分子的 $2\sigma_g$ 和 $2\sigma_u$ MO 用线性组合(13.67)来近似一样, 我们可以将有相似核的异核双原子分子的 3σ 和 4σ MO 近似为线性组合:

$$3\sigma = c_1 2s_a + c_2 2s_b, \quad 4\sigma = c'_1 2s_a + c'_2 2s_b$$

一般地, 由两个 AO φ_a 和 φ_b , 可以形成两个 MO

$$c_1 \varphi_a + c_2 \varphi_b \text{ 和 } c'_1 \varphi_a + c'_2 \varphi_b \quad (13.186)$$

异核双原子分子缺少对称性致使系数的大小不相等。系数由解久期方程式[见(13.35)式]确定:

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - W & H_{ab} - W S_{ab} \\ H_{ab} - W S_{ab} & H_{bb} - W \end{vmatrix} = 0 \quad (13.187)$$

$$(H_{aa} - W)(H_{bb} - W) - (H_{ab} - W S_{ab})^2 = 0 \quad (13.188)$$

其中 \hat{H} 是某种有效的单电子哈密顿算符。设 $H_{aa} > H_{bb}$, 并定义(13.188)式左端为 $f(W)$ 。重叠积分 S_{ab} 小于 1(除当 $R=0$ 时)。[可以从 Margenau and Murphy 书中的 Schwarz 不等式(3-114)得出严格的证明。] $f(W)$ 中 W^2 的系数是 $(1 - S_{ab}^2) > 0$; 因此有 $f(\infty) = f(-\infty) = +\infty > 0$ 。对 $W = H_{aa}$ 或 H_{bb} , (13.188)中第一个乘积等于零; 因此, $f(H_{aa}) < 0$ 和 $f(H_{bb}) < 0$ 。(13.188)的根出现在 $f(W)$ 等于 0 处; 所以, 依连续性要求, 一定是一个根在 $+\infty$ 和 H_{aa} 之间, 另一个根在 H_{bb} 和 $-\infty$ 之间。所以一个 MO 的轨道能比 H_{aa} 和 H_{bb} (两个 AO 的能量)两者都低, 而另一个 MO 的能量比 H_{aa} 和 H_{bb} 两者都高。于是从两个 AO 形成了一个成键的和一个反键的 MO。图 13.20 表明在同核双原子分子和异核双原子分子的情况下, 从两个 AO 形成成键的和反键的 MO。这些图是显著地过分简单化, 因为一个给定的 MO 有来自许多 AO 的贡献, 并不正好是两个。

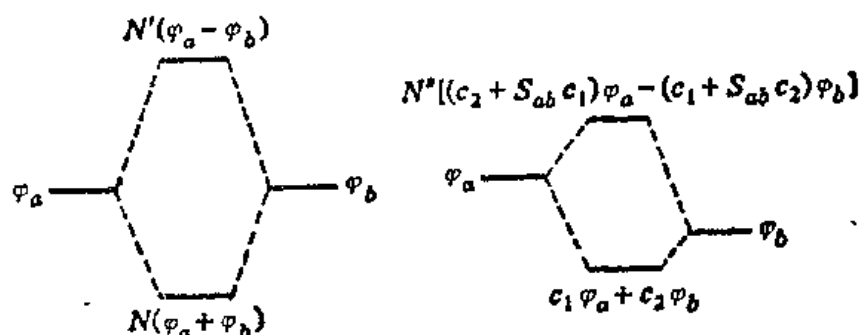


图 13.20 在同核双原子分子和异核双原子分子中, 从 AO 形成成键的和反键的 MO。(见习题 13.27)

有相似核的分子(例如 CO), 作为一级近似, MO 是由每个原子的相应的 AO 线性组合而成。对核有很大不同的分子, 情况并非如此。考虑 HF。原子的基态组态是 $\text{H}-1s$; $\text{F}-1s^2 2s^2 2p^5$ 。预料 F 的已填满的 $1s$ 和 $2s$ 支壳层很少参加成键。氟的四个 $2p\pi$ 电子是非键的。为成键的电子对形成一个 σ MO, 取氢的 $1s$ AO 和氟的 $2p\sigma$ AO 的线性组合:

$$\varphi = c_1(1s_{\text{H}}) + c_2(2p\sigma_{\text{F}}) \quad (13.189)$$

系数由解久期方程式求得。由于氟比氢电负性大, 预料 $c_2 > c_1$ 。

刚才给出的 HF 图象仅是粗略的定性的近似。最小基集 SCF 计算²⁹ 用有最佳指数的斯雷特轨道给出 HF 的 MO:

$$1\sigma = 1.000(1s_{\text{F}}) + 0.012(2s_{\text{LF}}) + 0.002(2p\sigma_{\text{F}}) - 0.003(1s_{\text{H}})$$

$$2\sigma = -0.018(1s_{\text{F}}) + 0.914(2s_{\text{LF}}) + 0.090(2p\sigma_{\text{F}}) + 0.154(1s_{\text{H}})$$

$$3\sigma = -0.023(1s_{\text{F}}) - 0.411(2s_{\text{LF}}) + 0.711(2p\sigma_{\text{F}}) + 0.516(1s_{\text{H}})$$

$$1\pi_{+1} = (2p\pi_{+1})_{\text{F}}$$

$$1\pi_{-1} = (2p\pi_{-1})_{\text{F}} \quad (13.190)$$

²⁹ E. J. Ransil, *Rev. Mod. Phys.*, 32, 245(1960)。

HF 的基态 MO 组态是 $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$ 。1 σ MO 与氟的 1s AO 实际上是一样的。2 σ MO 相当地接近氟的 2s AO。1 π MO 受对称性的限制与氟的相应的 π AO 一样。从上一段的讨论中会预料到对于成键的 3 σ MO, 最大的贡献来自氟的 2p σ 和氢的 1s AO; 然而, 氟的 2s AO 对此 MO 有显著的贡献。(由于一个纯粹的 2s 函数只是 F 的 2s AO 的一个近似, 我们不能用(13.190)去准确地说 HF 的 3 σ 轨道有多少 2s AO 成分。)

13.18 异核双原子分子的 VB 处理

我们将借考虑 HF 来说明对异核双原子分子的基态的价键处理。采取价电子近似(13.15节), 我们将只考虑成键电子的波函数。预料氢的 1s 电子和氟的未配对 2p σ 电子配对形成了一个单键。对应于这样配对的海特勒-伦敦函数是[(13.164)式]

$$\varphi_{\text{cov}} = (2 + 2S^2)^{-1/2} \{ |1s_H \overline{2p\sigma_F}| - |\overline{1s_H} 2p\sigma_F| \} \quad (13.191)$$

此函数基本上是共价的, 电子为两个原子共用。然而, 氟的高电负性引导我们也要包括进去一个离子结构的贡献。[事实上, “共价”函数(13.191)已给予异核双原子分子的键以某些极性; 在对应于(13.133)的电子密度表示式中, AO φ_a 和 φ_b 尺度的大小是不一样的。]一个离子价键函数具有 $\varphi_a(1)\varphi_b(2)$ 形式[(13.123)式]。引进需要的反对称的自旋因子, 给出 HF 的一个离子结构的价键函数如:

$$\varphi_{\text{ion}} = |2p\sigma_F \overline{2p\sigma_F}| \quad (13.192)$$

于是成键电子的波函数写成

$$\varphi = c_1 \varphi_{\text{cov}} + c_2 \varphi_{\text{ion}} \quad (13.193)$$

利用一个有效哈密顿算符, 由变分法确定 c_1 和 c_2 的最佳值; 这样得到通常的久期方程式。我们有包括 $\text{H}-\text{F}$ 和 H^+F^- 结构的离子

-共价“共振”；真正的分子结构是在共价和离子结构之间。对应离子结构 H^-F^+ 的一项 $c_3|1s_H \overline{1s_H}|$ 也可包括在波函数中，但它对 HF 的贡献可以忽略。对离子性小的分子，包括两种离子结构可能要好些。

对象 NaCl 这样的分子，它是高度离子性的，预期价键函数有 $c_2 \gg c_1$ 。可能会想到 NaCl 将解离成 Na^+ 和 Cl^- ，但是确实不是这样的。Na 的电离电势是 5.1eV，而 Cl 的电子亲合能只是 3.6eV。所以在气相中，中性的分离的基态原子 $Na + Cl$ 比分离的基态离子 $Na^+ + Cl^-$ 更稳定。（当然，在水溶液中，由于水合能的缘故离子更为稳定，水合能使分离的离子甚至比双原子 NaCl 分子更稳定。）假如慢慢地把两个核拉开，气相 NaCl 分子将解离成中性原子；这意味着当 R 从 R_e 增加时，(13.193) 中 c_2/c_1 比例一定减小，而当 $R = \infty$ 时为零。对中等的 R 值，离子间的库仑吸引比电离电势与电子亲合能之差 1.5eV 要大，分子大部分是离子性的；对很大的 R ，离子间的库仑吸引比 1.5eV 小，分子大部分是共价的。然而，如果很快地把 NaCl 的两核拉开，那么电子没有机会把它们波函数从离子的调整到共价的波函数，两个成键电子将与氯原子核一道，产生变成离子的解离。

铯有最低的电离电势为 3.9eV。氯有最高的电子亲合能为 3.6eV。（氟的电子亲合能是 3.45eV。）因此，甚至对 CsCl 和 CsF，也是在分离的基态中性原子比分离的基态离子更稳定。然而有双原子分子的激发态其势能曲线对应于解离成离子的情况。

习 题

13.1 用原子单位给出下面每个量的数值：(a) 质子质量；(b) 电子电荷；(c) 普朗克常数；(d) He^+ 基态能量，假定核质量是无穷大；(e) 一秒；(f) c (光速)；(g) 氢原子基态能量，考虑内部核运动；(h) 一德拜。

13.2 利用统计力学的结果证明对气相反应 $A+B \rightarrow A+B$, 293K 的 ΔE 比 0K 的 ΔE 大 $RT/2$ 。假设忽略激发的振动态和电子态的占据数。

13.3 由 (13.25) 和 (13.21) 推导 (13.26) 和 (13.27) 式。

13.4 在共焦椭圆坐标中, 下面 (a) — (c) 为常数的面是什么形状? (a) ξ ; (b) η ; (c) φ 。

13.5 (a) 从图 13.2 证明

$$R\xi = \left[r^2 \sin^2 \theta + \left(z + \frac{1}{2}R \right)^2 \right]^{1/2} + \left[r^2 \sin^2 \theta + \left(z - \frac{1}{2}R \right)^2 \right]^{1/2}$$

η 可用相似的表示式给出, 只要把方括号之间的正号代以负号。(b) 验证 (13.18) 式中给出的坐标值域。

13.6 用下面的步骤证明只要电子波函数是核坐标缓慢变化的函数, 则玻恩-奥本海默近似是正确的: 将 (13.12) 代入 (13.3), 并用 (13.4) 和习题 5.7 证明, 假如 ψ_{el} 对核坐标的导数可以忽略, 则 (13.10) 成立。

13.7 验证 (13.58) 式。

13.8 (a) 证明 H_2 基态的变分积分 W_1 [(13.56) 式] 可以写成

$$W_1 = k^2 F(t) + k G(t)$$

式中 $t \equiv kR$, F 和 G 是 t 的函数。(b) 证明由最小化条件 $\partial W_1 / \partial k = 0$ 得到

$$k = - \frac{G(t) + tG'(t)}{2F(t) + tF'(t)}$$

利用此式, 可以求得给定 t 值的 k ; 然后用 $R = t/k$ 去求对应 k 值的 R 。

13.9 考虑 H_2 第一激发态的尝试函数 (13.48)。求当 R 趋于零时此函数的极限。将此结果与 $2p_z$ 类氢函数数比较。

13.10 H_2 尝试函数是 e^{-kR} , 计算 $R=2.00$ 玻尔时的能量。计算在下列情况的百分误差: (a) 包含核排斥的电子能量; (b) 纯电子能量; (c) 解离能。

13.11 求几何级数

$$\sum_{n=0}^{\infty} R^n e^{-n\alpha}$$

的值并证明, 虽然求和中每一项对小的 R 值表现如 R^n , 但无限和对小的 R 值表现如 R^0 。

13.12 写出计算机程序去计算 H_2 MO (13.47) 和 (13.48) 在包括核的平面中各点的数值 (当 $R=R_0$ 时)。用结果画 MO 的一些等值线。用电子/玻尔³单位标出各等值线 (几率密度)。

13.13 对一 σ , 反映, 验证 (13.75) 式。

13.14 下列每一对中的哪一种有较大的 D_e ? (a) Li_2 或 Li_2^+ ; (b) C_2 或 C_2^+ ; (c) O_2 或 O_2^+ ; (d) F_2 或 F_2^+ 。

13.15 对应下列每一个双原子分子谱项有多少个独立的电子波函数: (a) $^1\Sigma^-$; (b) $^3\Sigma^+$; (c) $^3\Pi$; (d) $^1\Phi$; (e) $^6\Delta$ 。

13.16 给出习题 13.15 中属于每一谱项的支项。

13.17 H_2 基态有 $^1\Sigma_g^+$ 对称性。这给 (13.96) 中的 m, n, j 和 k 的数值以什么限制?

13.18 (a) 证明 H_2 的 $b^1\Sigma_g^+$ 支项的简单的 MO 波函数与此支项的海特勒-伦敦 VB 函数一样。(b) 证明 H_2 的 $B^1\Sigma_g^+$ 支项的简单 MO 波函数只含有离子项。

13.19 (a) 用 (13.131) 求 H_2 的 $b^1\Sigma_g^+$ 的简单 MO 波函数的电子几率密度。验证对此情况 (13.136) 成立。(b) 验证 (13.134) 式。

13.20 证明只要电荷体系没有净电荷, 则体系的偶极矩 (13.137) 与坐标原点的选择无关。

13.21 证明单电子哈特里-福克哈密顿算符 (13.174) 是厄米的。

13.22 解释分子的哈特里-福克哈密顿算符 (13.174) 与原子的哈特里算符 (11.12) 及 (11.10) 相比多出那几项的来源。

13.23 验证库仑积分 J_{ij} 和交换积分 K_{ij} 可以用 (13.16) 节中的库仑算符和交换算符写成

$$J_{ij} = \langle \varphi_i(1) | \hat{J}_i(1) | \varphi_i(1) \rangle, K_{ij} = \langle \varphi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \varphi_i(1) \rangle$$

13.24 正确还是不正确: (a) 若 $|\psi_1| = |\psi_2|$, 则 ψ_1 和 ψ_2 一定代表同一个态。(b) 波函数 (13.193) 的几率密度是函数 $c_1\varphi_{\text{cov}}$ 和 $c_2\varphi_{\text{ion}}$ 的几率密度之和。

13.25 证明对一双原子分子 $[\hat{L}_z, \hat{O}_{\sigma_v}] \neq 0$

13.26 在量子化学应用于化学动力学中, 简单的 MO 和简单的 VB 理论哪一个更为准确的近似?

13.27 用正交性 (8.5 节) 推导对异核反键的 MO 在图 13.20 中所给出的表示式。然后对同核反键的 MO 同样做。

13.28 (a) 验证 (13.183) 中的 $2s_1$ AO 与 $1s$ AO 成正交而且是归一化的。(b) 当用非正交的 $2s$ STO 时, 令 MO 的形式表示为 $\varphi = a(1s) + b(2s) + \dots$, 而当用正交的 $2s$ 轨道时, 令 MO 的形式表示为 $\varphi = c(1s) + d(2s_1)$

+...。证明 $c = a + Sb$ 以及 $d = b(1 - S^2)^{1/2}$, 其中 $S = \langle 1s | 2s \rangle$ 。(c) 令 ξ_1 和 ξ_2 分别是 $1s$ 和 $2s$ STO 的轨道指数。证明 $S \approx 2.4\xi_1^{2/3}\xi_2^{2/3}/3^{1/2}(\xi_1 + \xi_2)^{1/2}$ 。

13.29 写出 13.13 节中剩余的 6 个 N_2 VB 函数的行列式的缩写表示式。用该节给出的规则求每一行列式在波函数中的系数。

13.30 (a) 解释为何一多电子原子的永久偶极矩总是零。(b) 解释为何 H 在某些激发状态时的永久偶极矩可能不为零。(c) 定性证明习题 9.11 中的四个正确零级函数中的两个给出非零永久偶极矩。

13.31 证明 (13.86) 的 4 个函数对于电子坐标的 $\sigma_v(rz)$ 反映在指出的本征值。(由证明此反映使 φ 转变成 $-\varphi$ 以及使 r_a 和 r_b 不变开始。)

余敬曾译

第十四章 维里定理和 赫尔曼-费恩曼定理

14.1 维里定理

本章我们讨论两个定理以帮助理解化学成键作用。先从维里定理(Virial theorem)开始。

考虑一处于定态 ψ 的体系, 并令 \hat{H} 为与时间无关的哈密顿算符:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (14.1)$$

令 \hat{A} 为不含时间的线性算符。考虑下列积分:

$$\int \psi^* [\hat{H}, \hat{A}] \psi d\tau \quad (14.2)$$

$$= \int \psi^* (\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H}) \psi d\tau = \int \psi^* \hat{H}\hat{A}\psi d\tau - E \int \psi^* \hat{A}\psi d\tau \quad (14.3)$$

因为 \hat{H} 为厄米算符, 有

$$\langle \psi | \hat{H} | \hat{A}\psi \rangle = \langle \hat{A}\psi | \hat{H} | \psi \rangle^* \quad (14.4)$$

将(14.4)和(14.1)用于(14.3)中, 得

$$\begin{aligned} \int \psi^* [\hat{H}, \hat{A}] \psi d\tau &= E \int (\hat{A}\psi) \psi^* d\tau - E \int \psi^* \hat{A}\psi d\tau \\ \int \psi^* [\hat{H}, \hat{A}] \psi d\tau &= 0 \end{aligned} \quad (14.5)$$

(14.5)式命名为超维里定理¹(hypervirial theorem)。

我们现在由(14.5)推导维里定理。选取 \hat{A} 为:

¹ 它的一些应用见 J. O. Hirschfelder, *J. chem. Phys.*, **33**, 1462(1960); J. H. Epstein and S. T. Epstein, *Am. J. Phys.*, **30**, 266(1962)。

$$\sum_i \hat{q}_i \hat{p}_i = -i\hbar \sum_i q_i \frac{\partial}{\partial q_i} \quad (14.6)$$

式中求和遍及 n 个粒子 $3n$ 个笛卡儿坐标。(粒子 1 有笛卡儿坐标 q_1, q_2, q_3 及相应的线动量分量 p_1, p_2, p_3 。本章符号 q 均表示笛卡儿坐标。) 我们欲求 $[\hat{H}, \sum_i \hat{q}_i \hat{p}_i]$ 值, 利用 (5.5), (5.7), (5.12) 和 (5.13), 得

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \sum_i \hat{q}_i \hat{p}_i] &= \sum_i [\hat{H}, \hat{q}_i \hat{p}_i] = \sum_i \hat{q}_i [\hat{H}, \hat{p}_i] + \sum_i [\hat{H}, \hat{q}_i] \hat{p}_i \\ &= i\hbar \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} - i\hbar \sum_i \frac{1}{m_i} \hat{p}_i^2 \\ &= i\hbar \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} - 2i\hbar \hat{T} \end{aligned}$$

式中 \hat{T} 和 \hat{V} 是体系的动能算符和势能算符。应用 (14.5) 给出

$$\left\langle \psi \left| \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right| \psi \right\rangle = 2 \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle \quad (14.7)$$

利用量 B 的量子力学平均值表为 $\langle B \rangle$, 则 (14.7) 可写为

$$\left\langle \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle = 2 \langle T \rangle \quad (14.8)$$

(14.8) 式就是量子力学的维里定理。注意其有效性是限于定态。[这个定理的名称来自于经典力学中一个类似定理, 除了它的平均是时间平均外, 具有与 (14.8) 同样的形式。单词 *vire* 是拉丁语中的“力”, 势能的导数给出力分量的负值。]

对于某些体系, V 的形式使得维里定理可取特别简单的形式。为了讨论这些体系, 我们引出齐次函数的概念。一个有几个变量的函数 $f(x_1, x_2, \dots, x_j)$, 如果满足

$$f(sx_1, sx_2, \dots, sx_j) = s^n f(x_1, x_2, \dots, x_j) \quad (14.9)$$

式中 s 为一任意参数, 就说该函数是 n 次齐函数。例如, 函数

$$g = \frac{1}{x^3} + \frac{1}{y^3} + \frac{1}{z^3} + \frac{x}{y^2 z^2} \quad (14.10)$$

是-3次的齐函数, 因为

$$g(sx, sy, sz) = \frac{1}{s^3 x^3} + \frac{1}{s^3 y^3} + \frac{1}{s^3 z^3} + \frac{sx}{s^2 y^2 s^2 z^2} = s^{-3} g(x, y, z)$$

齐次函数的欧拉定理(Euler's theorem)指出, 如果 $f(x_1, \dots, x_j)$ 为 n 次齐函数, 则

$$\sum_{k=1}^j x_k \frac{\partial f}{\partial x_k} = n f \quad (14.11)$$

该定理证明如下。令

$$u_1 = sx_1, \quad u_2 = sx_2, \quad \dots, \quad u_j = sx_j \quad (14.12)$$

由链规则, (14.9)左端的导数为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(u_1, \dots, u_j)}{\partial s} &= \frac{\partial f}{\partial u_1} \frac{\partial u_1}{\partial s} + \frac{\partial f}{\partial u_2} \frac{\partial u_2}{\partial s} + \dots + \frac{\partial f}{\partial u_j} \frac{\partial u_j}{\partial s} \\ &= x_1 \frac{\partial f}{\partial u_1} + x_2 \frac{\partial f}{\partial u_2} + \dots + x_j \frac{\partial f}{\partial u_j} \end{aligned} \quad (14.13)$$

基于(14.9)对 s 的偏导数, 则有

$$\sum_{k=1}^j x_k \frac{\partial f(u_1, \dots, u_j)}{\partial u_k} = n s^{n-1} f(x_1, \dots, x_j) \quad (14.14)$$

现令 $s=1$, 所以 $u_i = x_i$; 则(14.14)式给出(14.11)。证毕。作为欧拉定理的一例, 使 $f = x^2 + y^2 + z^2$, 有

$$\sum_k x_k \frac{\partial f}{\partial x_k} = x \cdot 2x + y \cdot 2y + z \cdot 2z = 2f \quad (14.15)$$

现在我们回到维里定理(14.8)。如果 V 用笛卡儿坐标表示时恰好是 n 次齐函数, 则欧拉定理给出

$$\sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} = nV \quad (14.16)$$

并且维里定理(14.8)化简为

$$2\langle T \rangle = n\langle V \rangle \quad (14.17)$$

因为(习题 6.7)

$$\langle T \rangle + \langle V \rangle = E \quad (14.18)$$

可把(14.17)写成另外两种形式:

$$\langle V \rangle = \frac{2E}{n+2} \quad (14.19)$$

$$\langle T \rangle = \frac{nE}{n+2} \quad (14.20)$$

讨论几个例子。对于一维谐振子有 $V = kx^2/2$, 是 2 次齐函数。因此

$$\langle T \rangle = \langle V \rangle = E/2 = \frac{1}{2} \hbar \nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (14.21)$$

这在习题 4.1 中对于基态做了验证。

对于氢原子, V 用笛卡儿坐标为

$$V = -\frac{e^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \quad (14.22)$$

这是 -1 次齐函数。因而

$$2\langle T \rangle = -\langle V \rangle \quad (14.23)$$

在习题 6.8 中对于基态验证了这一关系。对于氢原子的任何定态, 我们有

$$\langle V \rangle = 2E \quad (14.24)$$

$$\langle T \rangle = -E \quad (14.25)$$

对于多电子原子, 势能为

$$\begin{aligned} V = & -Ze^2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)^{1/2}} \\ & + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2}} \end{aligned} \quad (14.26)$$

3n 个坐标的每一个用 s 乘该坐标代替, 求得 V 是 -1 次齐函数。因此, 关系式 (14.23) — (14.25) 对于任何原子均成立。

现在讨论分子。假定玻恩-奥本海默近似是正确的, 并写出分子波函数 ψ 如 [(13.12) 式]:

$$\psi = \psi_{el}(q; q_a) \psi_n(q_a) \quad (14.27)$$

式中 q_i 和 q_a 分别表示电子坐标和核坐标。电子波函数由解电子薛定谔方程式 (13.7) 去求:

$$\hat{H}_{el} \psi_{el}(q; q_a) = E_{el}(q_a) \psi_{el}(q; q_a) \quad (14.28)$$

式中 E_{el} 为电子能量, 而且

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el} \quad (14.29)$$

$$\hat{T}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (14.30)$$

$$\begin{aligned} \hat{V}_{el} = & - \sum_a \sum_i \frac{Z_a e^2}{[(x_i - x_a)^2 + (y_i - y_a)^2 + (z_i - z_a)^2]^{1/2}} \\ & + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2}} \end{aligned} \quad (14.31)$$

令体系是处于电子定态 ψ_{el} 。如果把 (14.1) 中的 \hat{H} 和 ψ 加下标 "el", 并把电子坐标 q_i 看做是 ψ_{el} 的变量 (核坐标 q_a 做为参数), 则可见, 对于电子动能算符和势能算符, 维里定理 (14.8) 的推导是正确的, 以及有

$$2 \langle \psi_{el} | \hat{T}_{el} | \psi_{el} \rangle = \left\langle \psi_{el} \left| \sum_i q_i \frac{\partial V_{el}}{\partial q_i} \right| \psi_{el} \right\rangle \quad (14.32)$$

试看作为电子坐标的函数 V_{el} 不是齐次函数, 因为

$$\begin{aligned} & [(sx_i - x_a)^2 + (sy_i - y_a)^2 + (sz_i - z_a)^2]^{-1/2} \\ & \neq s^{-1} [(x_i - x_a)^2 + (y_i - y_a)^2 + (z_i - z_a)^2]^{-1/2} \end{aligned}$$

所以维里定理对分子的电子平均动能和势能不具有 (14.23) 那样

简单的形式, 而(14.23)对于原子成立。然而, 我们可以把 V_{el} 看作是电子和核两者的笛卡儿坐标的函数; 基于此看法, V_{el} 是-1次齐函数, 因为

$$\frac{1}{[(sx_1 - sx_a)^2 + (sy_1 - sy_a)^2 + (sz_1 - sz_a)^2]^{1/2}} \\ = \frac{1}{s^2[(x_1 - x_a)^2 + (y_1 - y_a)^2 + (z_1 - z_a)^2]^{1/2}}$$

因此, 考虑 V_{el} 作为电子和核两者坐标的函数, 并应用欧拉定理(14.11), 我们有

$$\sum_i q_i \frac{\partial V_{el}}{\partial q_i} + \sum_a q_a \frac{\partial V_{el}}{\partial q_a} = -V_{el} \quad (14.33)$$

将(14.33)用于(14.32)中, 得

$$2\langle \psi_{el} | \hat{T}_{el} | \psi_{el} \rangle = -\langle \psi_{el} | \hat{V}_{el} | \psi_{el} \rangle \\ - \left\langle \psi_{el} \left| \sum_a q_a \frac{\partial V_{el}}{\partial q_a} \right| \psi_{el} \right\rangle \quad (14.34)$$

该式与原子的维里定理(14.23)比较多出了一项。

考虑这个多出的项。有

$$\left\langle \psi_{el} \left| \sum_a q_a \frac{\partial V_{el}}{\partial q_a} \right| \psi_{el} \right\rangle = \sum_a q_a \int \psi_{el}^* \frac{\partial V_{el}}{\partial q_a} \psi_{el} d\tau_{el} \quad (14.35)$$

式中把核坐标 q_a 放在遍及电子坐标的积分的外面。在14.3节中, 我们将证明

$$\int \psi_{el}^* \frac{\partial V_{el}}{\partial q_a} \psi_{el} d\tau_{el} = \frac{\partial E_{el}}{\partial q_a} \quad (14.36)$$

[(14.36)式为林尔曼-费恩曼定理之一例。] 将最后这两式用于分子的电子的维里定理(14.34)中, 得

$$2\langle \psi_{el} | \hat{T}_{el} | \psi_{el} \rangle = -\langle \psi_{el} | \hat{V}_{el} | \psi_{el} \rangle - \sum_a q_a \frac{\partial E_{el}}{\partial q_a} \quad (14.37)$$

式中 q_a 为核笛卡儿坐标。我们把(14.37)缩写为

$$2\langle T_{el} \rangle = -\langle V_{el} \rangle - \sum_a q_a \frac{\partial E_{el}}{\partial q_a} \quad (14.38)$$

利用

$$\langle T_{el} \rangle + \langle V_{el} \rangle = E_{el} \quad (14.39)$$

可以从(14.38)消去 $\langle T_{el} \rangle$ 或 $\langle V_{el} \rangle$ 。

现在考虑双原子分子。电子能量是核间距 R 的函数： $E_{el} = E_{el}(R)$ 。(14.38)中的求和遍及笛卡儿坐标： $x_a, y_a, z_a, x_b, y_b, z_b$ 。有

$$\frac{\partial E_{el}}{\partial x_a} = \frac{dE_{el}}{dR} \frac{\partial R}{\partial x_a}, \quad \frac{\partial E_{el}}{\partial x_b} = \frac{dE_{el}}{dR} \frac{\partial R}{\partial x_b} \quad (14.40)$$

$$R = [(x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2 + (z_a - z_b)^2]^{1/2} \quad (14.41)$$

$$\frac{\partial R}{\partial x_a} = \frac{x_a - x_b}{R}, \quad \frac{\partial R}{\partial x_b} = \frac{x_b - x_a}{R} \quad (14.42)$$

y 和 z 坐标亦有类似等式。(14.38)中的求和变为

$$\begin{aligned} \sum_a q_a \frac{\partial E_{el}}{\partial q_a} &= \frac{1}{R} \frac{dE_{el}}{dR} [x_a(x_a - x_b) + x_b(x_b - x_a) + y_a(y_a - y_b) \\ &\quad + y_b(y_b - y_a) + z_a(z_a - z_b) + z_b(z_b - z_a)] \\ \sum_a q_a \frac{\partial E_{el}}{\partial q_a} &= R \frac{dE_{el}}{dR} \end{aligned} \quad (14.43)$$

双原子分子的维里定理(14.38)写为

$$2\langle T_{el} \rangle = -\langle V_{el} \rangle - R \frac{dE_{el}}{dR} \quad (14.44)$$

利用(14.39), 得到另外两种形式

$$\langle T_{el} \rangle = -E_{el} - R \frac{dE_{el}}{dR} \quad (14.45)$$

$$\langle V_{el} \rangle = 2E_{el} + R \frac{dE_{el}}{dR} \quad (14.46)$$

在推导分子的电子的维里定理中, 我们在电子哈密顿算符(14.29)——(14.31)中忽略了核间排斥能

$$V_{\lambda\lambda} = \sum_{\beta} \sum_{\alpha > \beta} - \frac{Z_{\alpha} Z_{\lambda} r^2}{[(x_{\alpha} - x_{\beta})^2 + (y_{\alpha} - y_{\beta})^2 + (z_{\alpha} - z_{\beta})^2]^{1/2}} \quad (14.47)$$

令

$$V = V_{el} + V_{NN} \quad (14.48)$$

式中 V_{el} 由(14.31)给出。我们可把电子薛定谔方程(14.28)重写为[(13.4)式]

$$(\hat{T}_{el} + \hat{V}) \psi_{el} = U(q_{\alpha}) \psi_{el} \quad (14.49)$$

式中

$$U(q_{\alpha}) = E_{el}(q_{\alpha}) + V_{NN} \quad (14.50)$$

$U(q_{\alpha})$ 为核运动的势能函数。现在考虑当 V_{NN} 加到 V_{el} 和 E_{el} 上去时(14.37)式右端将怎样。我们有

$$\begin{aligned} & - \int \psi_{el}^* (\hat{V}_{el} + V_{NN}) \psi_{el} d\tau_{el} - \sum_{\alpha} q_{\alpha} \frac{\partial U}{\partial q_{\alpha}} \\ & = - \langle \psi_{el} | \hat{V}_{el} | \psi_{el} \rangle - V_{NN} - \sum_{\alpha} q_{\alpha} \frac{\partial E_{el}}{\partial q_{\alpha}} - \sum_{\alpha} q_{\alpha} \frac{\partial V_{NN}}{\partial q_{\alpha}} \end{aligned} \quad (14.51)$$

V_{NN} 为核笛卡儿坐标的-1次齐函数, 所以(欧拉定理)

$$\sum_{\alpha} q_{\alpha} \frac{\partial V_{NN}}{\partial q_{\alpha}} = -V_{NN} \quad (14.52)$$

而(14.51)变为

$$\begin{aligned} & - \langle \psi_{el} | \hat{V}_{el} + V_{NN} | \psi_{el} \rangle - \sum_{\alpha} q_{\alpha} \frac{\partial U}{\partial q_{\alpha}} = - \langle \psi_{el} | \hat{V}_{el} | \psi_{el} \rangle \\ & \quad - \sum_{\alpha} q_{\alpha} \frac{\partial E_{el}}{\partial q_{\alpha}} \end{aligned} \quad (14.53)$$

把(14.53)代入(14.37), 给出

$$2\langle\psi_{el}|\hat{T}_{el}|\psi_{el}\rangle = -\langle\psi_{el}|\hat{V}_{el}+V_{NN}|\psi_{el}\rangle - \sum_{\alpha} q_{\alpha} \frac{\partial U}{\partial q_{\alpha}}$$

$$2\langle T_{el}\rangle = -\langle V\rangle - \sum_{\alpha} q_{\alpha} \frac{\partial U}{\partial q_{\alpha}} \quad (14.54)$$

因此, 无论包括核间排斥作用与否, 分子的电子的维里定理成立。

对于双原子分子, 相应于(14.44)–(14.46)式, 有

$$2\langle T_{el}\rangle = -\langle V\rangle - R(dU/dR) \quad (14.55)$$

$$\langle T_{el}\rangle = -U - R(dU/dR) \quad (14.56)$$

$$\langle V\rangle = 2U + R(dU/dR) \quad (14.57)$$

势能 V 由(14.48), (14.47)以及(14.31)式给出; 可以看到当所有的粒子(电子和核)彼此无限分离时取为能量的零点。所以(14.55)–(14.57)中, $R=\infty$ 时, 函数 $U(R)$ 不趋于零, 但是趋于分离原子能量之和, 它是负数。

分子的电子的维里定理首先是由斯雷特推导出的。

对于多原子分子, (14.55)可写为

$$2\langle T_{el}\rangle = -\langle V\rangle - \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} R_{\alpha\beta} (\partial U/\partial R_{\alpha\beta})$$

式中求和或遍及所有核间距离或只遍及键长; 在 R. G. Parr 和 J. E. Brown, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4849(1968)与 B. Nelander, *ibid.*, **51**, 469(1969)中给出了证明。

具有 V 是坐标的齐次函数的体系, 它的正确波函数必须满足(14.17)形式的维里定理; 我们现在试问, 是什么决定着这样的一个体系的近似波函数是否满足(14.17)? 回答是插入一个作为每个笛卡儿坐标乘数的变分参数, 并选该参数以使变分积分极小, 就可使任一尝试变分函数满足维里定理。(证明见 *Kauzmann*, p. 229.) 这个方法叫做定标, 每个坐标所乘的变分参数叫做定标因子。用于分子的尝试函数, 必须在核笛卡儿坐标的前面, 以及在电子坐标

的前面引入定标参数。

考察几个例子。类氢原子的零级微扰波函数(9.60)没有定标因子,因此不满足维里定理。如果我们计算(9.60)的 $\langle T \rangle$ 和 $\langle V \rangle$,就会发现 $2\langle T \rangle \neq -\langle V \rangle$ 。见习题14.7。 H_2 的海特勒-伦敦尝试函数(13.107)式没有定标因子,不满足维里定理。海特勒-伦敦-王守竞函数,它利用由变分法确定的轨道指数,满足维里定理。哈特利-福克波函数满足维里定理——注意斯雷特基函数(11.16)中的定标因子。

14.2 维里定理与化学成键

我们现在用维里定理考察双原子分子中形成共价化学键时所引起的电子动能和势能的变化。形成一个稳定键的主要要求是 $U(R)$ 曲线有一个显著的极小,在此极小处,有

$$\left. \frac{dU}{dR} \right|_{R_e} = 0 \quad (14.58)$$

且(14.55)–(14.57)式变为

$$2\langle T_{el} \rangle|_{R_e} = -\langle V \rangle|_{R_e} \quad (14.59)$$

$$\langle T_{el} \rangle|_{R_e} = -U(R_e) \quad (14.60)$$

$$\langle V \rangle|_{R_e} = 2U(R_e) \quad (14.61)$$

这些等式类似于那些对于原子的等式[(14.23)–(14.25)式]。在 $R=\infty$ 时,成为分离原子,而原子的维里定理给出

$$2\langle T_{el} \rangle|_{\infty} = -\langle V \rangle|_{\infty} \quad (14.62)$$

$$\langle T_{el} \rangle|_{\infty} = -U(\infty) \quad (14.63)$$

$$\langle V \rangle|_{\infty} = 2U(\infty) \quad (14.64)$$

$U(\infty)$ 为两个分离原子能量之和。因此

$$\langle T_{el} \rangle|_{R_e} - \langle T_{el} \rangle|_{\infty} = U(\infty) - U(R_e) \quad (14.65)$$

$$\langle V \rangle|_{R_e} - \langle V \rangle|_{\infty} = 2[U(R_e) - U(\infty)] \quad (14.66)$$

成键时有

$$U(R_e) < U(\infty)$$

所以平均分子势能在 R_e 处小于分离原子势能之和, 而平均分子动能在 R_e 处却比在 ∞ 处大。势能减小为动能增加的两倍, 这是由于电子受到两个核的吸引作用以及分子中轨道指数的增大(13.4节)。解离能(13.9)为

$$D_e = \frac{1}{2} [\langle V \rangle|_{\infty} - \langle V \rangle|_{R_e}] \quad (14.67)$$

考虑 R 值大时平均势能和动能的表现。原子间距离大时的相互作用叫做范德华力。当两个中性原子, 至少其中一个为 S 态, 量子力学微扰理论表明², 范德华引力与 $1/R^7$ 成正比, 势能表现如

$$U(R) \approx U(\infty) - \frac{A}{R^6} \quad R \text{ 值大时} \quad (14.68)$$

式中 A 为一个正的常数。该表示式首先由伦敦导出; 中性原子间的范德华力叫做伦敦力(或色散力); 伦敦力可以看作是由于一个原子受另一个原子的瞬时偶极矩极化所产生的。[这种范德华相互作用导致排斥态 $U(R)$ 曲线在 R 值大时出现一个浅度的极小。曾计算了 H_2 的最低激发态即 $(\sigma_g 1s)(\sigma_u^* 1s)^2 \Sigma_u^+$ 排斥态的范德华极小值³, 它发生在约 4\AA 处, 其深度约 0.0005 eV 。]

利用(14.68), (14.56), (14.57), (14.63)和(14.64), 得

$$\langle V \rangle \approx \langle V \rangle|_{\infty} + \frac{4A}{R^6} \quad R \text{ 值大时} \quad (14.69)$$

$$\langle T_{el} \rangle \approx \langle T_{el} \rangle|_{\infty} - \frac{5A}{R^6} \quad R \text{ 值大时} \quad (14.70)$$

因此, 当 R 从无限远减小时, 平均势能最初增加, 而平均动能最初减小。综合这两个结论及关于 $\langle V \rangle|_{R_e}$ 和 $\langle T_{el} \rangle|_{R_e}$ 的两个结论表

2 另 Landau and Lifshitz 第 89 节; Kauzmann, 第 13 章。

3 W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2429(1965)。

明, $\langle V \rangle$ 在 R_e 和无限远之间某处必经过一极大值, 而 $\langle T_{el} \rangle$ 在该区间必经过一极小值。

对于 R 远小于 R_e 时, 可利用 (13.80) 和 (13.8) 写出

$$U(R) \approx \frac{Z_a Z_b e^2}{R} + E_{UA} + aR^2 \quad R \text{ 小时} \quad (14.71)$$

式中 E_{UA} 为联合原子的能量。因而维里定理给出

$$\langle T_{el} \rangle \approx -E_{UA} - 3aR^2 \quad R \text{ 小时} \quad (14.72)$$

$$\langle V \rangle \approx \frac{Z_a Z_b e^2}{R} + 2E_{UA} + 4aR^2 \quad R \text{ 小时} \quad (14.73)$$

维里定理对于联合原子成立:

$$\langle T_{el} \rangle|_0 = -E_{UA}, \quad \langle V_{el} \rangle|_0 = 2E_{UA} \quad (14.74)$$

因而有

$$\langle T_{el} \rangle \approx \langle T_{el} \rangle|_0 - 3aR^2 \quad R \text{ 小时} \quad (14.75)$$

$$\langle V \rangle \approx \frac{Z_a Z_b e^2}{R} + \langle V_{el} \rangle|_0 + 4aR^2 \quad R \text{ 小时} \quad (14.76)$$

当 R 趋于零时, 由于核间排斥作用, 平均值 $\langle V \rangle$ 趋于无穷大。

求得了 $\langle V \rangle$ 和 $\langle T_{el} \rangle$ 作为 R 的函数的一般表现, 我们就可画出图 14.1。该图不是针对某特殊分子的, 只是像已知的 H_2 和 H_2^+ 的曲线⁴。

怎样能够说明所得的平均动能和势能随 R 的变化? 考虑 H_2^+ , 其电子势能函数为

$$V_{el} = -\frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} \quad (14.77)$$

如果我们以 R 值大时在分子轴上各点的 V_{el} 值作图得到类似图 14.2 的曲线, 即类似于两个并排的氢原子势能曲线 (图 6.5)。我们曾看到形成分子时对于基态发生 $1s$ AO 的重叠, 导致核间的电

⁴ W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3603 (1961); Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, vol. 1, p. 36.

的前面引入定标参数。

考察几个例子。类氢原子的零级微扰波函数(9.60)没有定标因子,因此不满足维里定理。如果我们计算(9.60)的 $\langle T \rangle$ 和 $\langle V \rangle$,就会发现 $2\langle T \rangle \neq -\langle V \rangle$ 。见习题14.7。 H_2 的海特勒-伦敦尝试函数(13.107)式没有定标因子,不满足维里定理。海特勒-伦敦-王守竞函数,它利用由变分法确定的轨道指数,满足维里定理。哈特利-福克波函数满足维里定理——注意斯雷特基函数(11.16)中的定标因子。

14.2 维里定理与化学成键

我们现在用维里定理考察双原子分子中形成共价化学键时所引起的电子动能和势能的变化。形成一个稳定键的主要要求是 $U(R)$ 曲线有一个显著的极小,在此极小处,有

$$\left. \frac{dU}{dR} \right|_{R_e} = 0 \quad (14.58)$$

且(14.55)–(14.57)式变为

$$2\langle T_{el} \rangle|_{R_e} = -\langle V \rangle|_{R_e} \quad (14.59)$$

$$\langle T_{el} \rangle|_{R_e} = -U(R_e) \quad (14.60)$$

$$\langle V \rangle|_{R_e} = 2U(R_e) \quad (14.61)$$

这些等式类似于那些对于原子的等式[(14.23)–(14.25)式]。在 $R = \infty$ 时,成为分离原子,而原子的维里定理给出

$$2\langle T_{el} \rangle|_{\infty} = -\langle V \rangle|_{\infty} \quad (14.62)$$

$$\langle T_{el} \rangle|_{\infty} = -U(\infty) \quad (14.63)$$

$$\langle V \rangle|_{\infty} = 2U(\infty) \quad (14.64)$$

$U(\infty)$ 为两个分离原子能量之和。因此

$$\langle T_{el} \rangle|_{R_e} - \langle T_{el} \rangle|_{\infty} = U(\infty) - U(R_e) \quad (14.65)$$

$$\langle V \rangle|_{R_e} - \langle V \rangle|_{\infty} = 2[U(R_e) - U(\infty)] \quad (14.66)$$

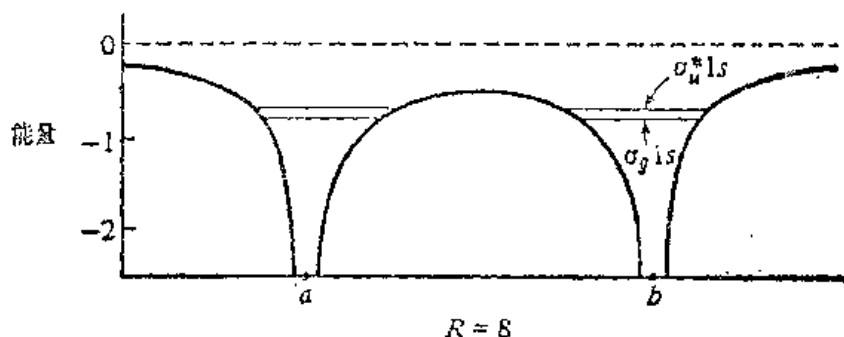


图 14.2 核间分离大时 H_2^+ 中电子运动沿着核间轴的势能。取用原子单位。

示。对于大的 R 值, 核间区为经典禁区, 但按量子力学(隧道效应)是可入的。

现在考虑 R 进一步减小时会怎样, 以 (14.77) 对中等 R 值作图, 我们发现这样的核间区是低势能区, 因为电子在此区域受到两个核显著的吸引。(见图 14.3。) 在中等 R 值时, 由于核间重叠电荷的堆积(及轨道指数的增加)而降低了势能。对于中等的 R 值, 与大 R 值比较, 波函数变得更紧缩(部分原因是由于轨道指数的增大), 这就使得 $\langle T_{el} \rangle$ 随 R 的减小而增加。事实上, 由图 14.1 和 (14.65) 式看出, 分子中的 $\langle T_{el} \rangle$ 在 R_e 时比分离原子时大; 因此分子波函数在 R_e 时比分离原子波函数更紧缩。

对于很小的 R 值, 由于核间排斥作用, 平均势能趋于无限大。

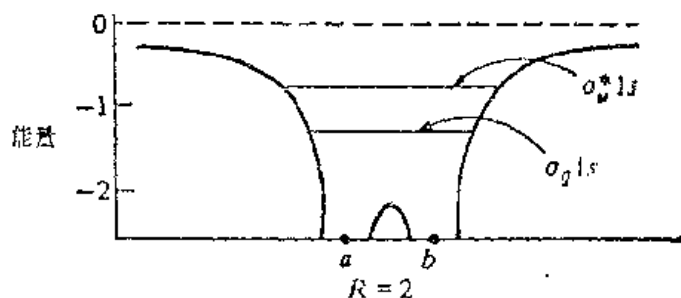


图 14.3 中等核间距离时 H_2^+ 中电子运动沿着核间轴的势能。

可是, 图 14.1 表明, 在 $R = R_e$ 时, $\langle V \rangle$ 随着 R 的减小仍然明显地减小; 以及, 是 $\langle T_{el} \rangle$ 的增加, 而不是核的排斥作用, 使得当 R 变为小于 R_e 时, $U(R)$ 曲线向上弯曲。在引起原子间开始排斥上, 分子波函数收缩到较小区域, 以及相联系着的 $\langle T_{el} \rangle$ 的增大, 比起核间排斥作用更为重要。

14.3 赫尔曼-费恩曼定理

考虑一个体系具有包含参数的与时间无关的哈密顿算符 \hat{H} 。一个明显的例子是分子的电子哈密顿算符 (13.5), 它与核坐标参数有关。然而, 任何体系的哈密顿算符均含有参数, 例如, 一维谐振子的哈密顿算符为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (14.78)$$

力常数 k 是一个参数, 质量 m 也是。尽管 \hbar 是个常数, 但也无妨把它看作一个参数。定态能 E_n 是与 \hat{H} 有同样参数的函数。例如, 对于谐振子:

$$E_n = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \nu = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar (k/m)^{1/2} \quad (14.79)$$

定态波函数也与 \hat{H} 中的参数有关。现在我们研究 E_n 如何随每个参数而变化。更准确地说, 令 λ 是一个参数, 欲求 $\partial E_n / \partial \lambda$, 即所有其它参数保持常数时的偏导数。

从薛定谔方程入手

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n \quad (14.80)$$

式中 ψ_n 是归一化定态本征函数。由于是归一化的, 故有

$$E_n = \int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau \quad (14.81)$$

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau \quad (14.82)$$

(14.81)中的积分为遍及整个空间的定积分, 因为 \hat{H} 和 ψ_n 与 λ 有关, 所以积分值与参数 λ 有关。只要被积函数是归一的, 则在积分号里进行微分, 就能计算积分对参数的导数。(在习题 7.18 和 8.2 里我们用过这种方法。)因此

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \frac{\partial}{\partial \lambda} (\psi_n^* \hat{H} \psi_n) d\tau \quad (14.83)$$

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{H} \psi_n) d\tau \quad (14.84)$$

我们有

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{H} \psi_n) = \frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{T} \psi_n) + \frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{V} \psi_n) \quad (14.85)$$

势能算符只是用 V 乘, 所以

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{V} \psi_n) = \frac{\partial V}{\partial \lambda} \psi_n + V \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \quad (14.86)$$

在动能算符的一个或多个对坐标的导数的乘子中, 参数 λ 将作为乘子的一部分而出现。例如, 取 λ 为粒子的质量, 考虑一粒子问题:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\lambda} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (14.87)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{T} \psi) &= -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[\frac{1}{\lambda} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{2\lambda^2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2\lambda} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \left(\frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right) \end{aligned}$$

式中用到可改变偏微分的顺序而不影响结果。此最后的等式可写为

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{T} \psi_n) = \left(\frac{\partial \hat{T}}{\partial \lambda} \right) \psi_n + \hat{T} \left(\frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \right) \quad (14.88)$$

式中 $(\partial \hat{T} / \partial \lambda)$, 正像以函数代替算符一样, 是由 \hat{T} 对 λ 微分求得。虽然由考虑特殊的 \hat{T} 和 λ 得到了 (14.88), 但是同样的论据证明

它是普遍正确的。结合(14.88)和(14.86), 写为

$$\frac{\partial}{\partial \lambda}(\hat{H}\psi_n) = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}\right)\psi_n + \hat{H}\left(\frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda}\right) \quad (14.89)$$

(14.84)式变为

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \hat{H} \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau \quad (14.90)$$

(14.90)中的第一个积分有

$$\int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi_n d\tau = E_n \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \psi_n d\tau \quad (14.91)$$

(14.90)中最后的一个积分, 基于 \hat{H} 的厄米算符性质及用(14.80), 得:

$$\int \psi_n^* \hat{H} \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau = \int \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} (\hat{H} \psi_n)^* d\tau = E_n \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau$$

因此

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + E_n \left[\int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau \right] \quad (14.92)$$

因为波函数是归一化的, 所以

$$\begin{aligned} \int \psi_n^* \psi_n d\tau &= 1 \\ \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \psi_n^* \psi_n d\tau &= 0 \\ \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau &= 0 \end{aligned} \quad (14.93)$$

用(14.93)代入(14.92), 则得

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n d\tau \quad (14.94)$$

(14.94)式叫做广义的赫尔曼-费恩曼定理, 虽然它似乎是由泡利首先提出的⁵。

5 关于赫尔曼-费恩曼定理及有关定理的来源的讨论见 J. I. Musher, *Am. J. Phys.*, 34, 267(1966)。

举些例子。如果取 λ 为谐振子哈密顿算符 (14.78) 中的力常数 k , 则 (14.94) 给出

$$\frac{\partial}{\partial k} \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \right] = \int \psi_n^* \left(-\frac{1}{2} x^2 \right) \psi_n d\tau$$

$$\int \psi_n^* x^2 \psi_n d\tau = \left(v + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar v}{k} \quad (14.95)$$

我们求得了任何谐振子定态的 x^2 的平均值的表达式, 而没有求算任何积分。该结果也可由维里定理得到; 见 (14.21) 式。关于第三种推导, 见 *Eyring, Walter and Kimball*, p. 79。

赫尔曼-费恩曼定理应用于类氢原子, 以 Z 为参数, 得到 (习题 14.6a):

$$\int r^{-1} |\psi|^2 d\tau = \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{n^2} \left(\frac{1}{a_0} \right) \quad (14.96)$$

该结果也可以由维里定理得到, 见 (14.24) 式。

一级微扰理论得出的 (9.30) 式是赫尔曼-费恩曼定理的一种特殊情况: (9.7) 和 (9.18) 式微分得

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = E_n^{(1)} + 2\lambda E_n^{(2)} + \dots \quad (14.97)$$

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} = \hat{H}' \quad (14.98)$$

赫尔曼-费恩曼定理 (14.94) 给出

$$E_n^{(1)} + 2\lambda E_n^{(2)} + \dots = \int \psi_n^* \hat{H}' \psi_n d\tau \quad (14.99)$$

如果令 λ 等于零, 则 ψ_n 过渡为 $\psi_n^{(0)}$ [(9.17) 式], 并且得到 (9.30) 的结果⁶。

哈特利-福克波函数 (相当准确地) 遵守赫尔曼-费恩曼定理⁷

6 关于微扰理论与赫尔曼-费恩曼定理之间的关系之进一步讨论, 见 S. T. Epstein, *Am. J. Phys.*, **22**, 612 (1954)。

7 证明见 R. E. Stanton, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1293 (1962)。

(能量 E_n 用哈特里-福克能)。

14.4 静电定理

赫尔曼和费恩曼各自把(14.94)式应用于分子,取 λ 为核笛卡儿坐标。我们现在研讨他们的结果。

[赫尔曼是个德国物理化学家。他的研究结果出现在他的量子化学导论一书中 (*Einführung in die Quantenchemie*, Deuticke, Leipzig, 1937, p. 285)。美国物理学家 Richard Feynman 以他的量子场论的贡献而著名。他在麻省理工学院(MIT)时作为大学生的论文 “Forces in Molecules” —— *Phys. Rev.*, 56, 340 (1939) —— 包含了他提出的这一定理。]

通常,我们利用玻恩-奥本海默近似,解固定核构型的电子薛定谔方程[(14.49)式]:

$$\hat{H}\psi_{el} = (\hat{T}_{el} + \hat{V})\psi_{el} = U\psi_{el} \quad (14.100)$$

势能 V 是

$$V = \hat{V}_{el} + \hat{V}_{NN} \quad (14.101)$$

算符 \hat{T}_{el} , \hat{V}_{el} 和 \hat{V}_{NN} 分别由(14.30), (14.31)和(14.47)给出。哈密顿算符 \hat{H} 与作为参数的核笛卡儿坐标有关。如果 x_δ 是核 δ 的 x 坐标,则广义的赫尔曼-费恩曼定理(14.94)给出

$$\frac{\partial U}{\partial x_\delta} = \int \psi_{el}^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial x_\delta} \psi_{el} d\tau_{el} \quad (14.102)$$

\hat{H} 的动能部分与核笛卡儿坐标无关,如由(14.30)可看出,因此

$$\frac{\partial U}{\partial x_\delta} = \int \psi_{el}^* \frac{\partial V}{\partial x_\delta} \psi_{el} d\tau_{el} \quad (14.103)$$

[如果我们忽略了 V 中核间排斥能 V_{NN} ,就得到了(14.36)式,这是在推导分子的电子维里定理中所运用的等式。]我们有

$$\frac{\partial V}{\partial x_\delta} = \frac{\partial V_{el}}{\partial x_\delta} + \frac{\partial V_{NN}}{\partial x_\delta} \quad (14.104)$$

由(14.31)得

$$\frac{\partial V_{ei}}{\partial x_s} = - \sum_j \frac{Z_\delta (x_i - x_\delta) e^2}{r_{i\delta}^3} \quad (14.105)$$

式中 $r_{i\delta}$ 为电子 i 到核 δ 的距离。为了求算 $\partial V_{NN}/\partial x_s$ ，我们只需考虑包含核 δ 的那些核间排斥项，因而

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_{NN}}{\partial x_s} &= \frac{\partial}{\partial x_s} \sum_{\alpha \neq \delta} \frac{Z_\alpha Z_\delta e^2}{[(x_\alpha - x_\delta)^2 + (y_\alpha - y_\delta)^2 + (z_\alpha - z_\delta)^2]^{1/2}} \\ &= \sum_{\alpha \neq \delta} Z_\alpha Z_\delta e^2 \frac{(x_\alpha - x_\delta)}{R_{\alpha\delta}^3} \end{aligned} \quad (14.106)$$

式中 $R_{\alpha\delta}$ 是核 α 和核 δ 的间距。注意(14.106)不含电子坐标以及 ψ_{el} 是归一化的，我们看到(14.103)变为

$$\frac{\partial U}{\partial x_s} = - \sum_i Z_\delta e^2 \int |\psi_{el}|^2 \frac{(x_i - x_\delta)}{r_{i\delta}^3} d\tau_{el} + \sum_{\alpha \neq \delta} Z_\alpha Z_\delta e^2 \frac{(x_\alpha - x_\delta)}{R_{\alpha\delta}^3} \quad (14.107)$$

考虑(14.107)中的积分。乘 $|\psi_{el}|^2$ 的因子只与电子 i 的坐标有关，并且该积分等于(回顾 $\int d\tau$ 包含遍及所有自旋变量的求和以及所有空间坐标的积分)：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\sum_{\text{all } \tau_{el}} \right] |\psi_{el}|^2 dv'_{el} \left] \frac{(x_i - x_\delta)}{r_{i\delta}^3} dx_i dy_i dz_i \right.$$

式中 $\int dv'_{el}$ 是指对于除了电子 i 外所有电子的 $3n-3$ 个空间坐标的积分。由(13.131)式我们看出，方括号中的量等于 ρ/n ，这里 ρ 是 n 电子分子的电子几率密度。因此(14.107)简化为⁸

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial x_s} &= - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Z_\delta e^2 \int \rho(x_i, y_i, z_i) \frac{(x_i - x_\delta)}{r_{i\delta}^3} dv_i \\ &\quad + \sum_{\alpha \neq \delta} Z_\alpha Z_\delta e^2 \frac{(x_\alpha - x_\delta)}{R_{\alpha\delta}^3} \end{aligned} \quad (14.108)$$

8 回顾在 13.12 节里对于偶极矩我们利用了这种简化。

(14.108)中 n 个定积分的各个积分的积分变量是哑变量, 不管 i 值是什么, 积分具有同样的值。所以(14.108)第一个求和中各项具有同样的值, 而由于此求和中有 n 个项, 可得

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial x_\delta} = & -Z_\delta e^2 \iiint \rho(x, y, z) \frac{(x-x_\delta)}{r_\delta^3} dx dy dz \\ & + \sum_{\alpha \neq \delta} Z_\alpha Z_\delta e^2 \frac{(x_\alpha - x_\delta)}{R_{\alpha\delta}^3} \end{aligned} \quad (14.109)$$

式中我们去掉了多余的下标 i 。变量 r_δ 是核 δ 和空间点 (x, y, z) 之间的距离:

$$r_\delta = [(x-x_\delta)^2 + (y-y_\delta)^2 + (z-z_\delta)^2]^{1/2}$$

(14.109) 的意义是什么? 在波恩-奥本海默近似中, 函数 $U(x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha, x_\beta, \dots)$ 是核运动的势能函数, 核薛定谔方程是

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 + U \right] \psi_N = E \psi_N \quad (14.110)$$

因而量 $-\partial U / \partial x_\delta$ 可看作[参看(5.46)式]其它核和电子作用于核 δ 的作用力的 x 分量。除了(14.109)外, 还有两个相应的 $\partial U / \partial y_\delta$ 和 $\partial U / \partial z_\delta$ 的式子。如果 \mathbf{F}_δ 是作用于核 δ 的力, 则有

$$\mathbf{F}_\delta = -\mathbf{i} \frac{\partial U}{\partial x_\delta} - \mathbf{j} \frac{\partial U}{\partial y_\delta} - \mathbf{k} \frac{\partial U}{\partial z_\delta} \quad (14.111)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_\delta = & -Z_\delta e^2 \iiint \rho(x, y, z) \frac{\mathbf{r}_\delta}{r_\delta^3} dx dy dz \\ & + e^2 \sum_{\alpha \neq \delta} Z_\alpha Z_\delta \frac{\mathbf{R}_{\alpha\delta}}{R_{\alpha\delta}^3} \end{aligned} \quad (14.112)$$

式中 \mathbf{r}_δ 是由点 (x, y, z) 到核 δ 的矢量:

$$\mathbf{r}_\delta = \mathbf{i}(x_\delta - x) + \mathbf{j}(y_\delta - y) + \mathbf{k}(z_\delta - z) \quad (14.113)$$

而 $\mathbf{R}_{\alpha\delta}$ 是由核 α 到核 δ 的矢量:

$$\mathbf{R}_{\alpha\delta} = \mathbf{i}(x_\delta - x_\alpha) + \mathbf{j}(y_\delta - y_\alpha) + \mathbf{k}(z_\delta - z_\alpha) \quad (14.114)$$

方程(14.112)有一种简单的物理解释。让我们假想电子弥散

成密度为 $-\epsilon\rho(x, y, z)$ 的电荷分布, 电子电荷无穷小元 $-\epsilon\rho dxdydz$ 作用于核 δ 的力为[(6.64)式]:

$$-Z_{\delta}e^2\frac{r_{\delta}}{r_{\delta}^3}\rho dxdydz \quad (14.115)$$

并且(14.115)的积分表明, 由这种假想的电子弥散而作用于 δ 的总力由(14.112)右端第一项给出; (14.112)右端第二项显然是其它核与核 δ 的静电排斥作用的库仑力。

这样分子中作用于核的力可以用简单的静电学, 即如由受其它核作用的库仑力以及由求解电子的薛定谔方程得到的有电荷密度为 $-\epsilon\rho(x, y, z)$ 的假想电子云所加的库仑力之和予以计算。这种论述叫做静电定理。它通常叫做赫尔曼-费恩曼定理, 但是为避免与广义的赫尔曼-费恩曼定理(静电理论为其一种特殊情况)相混淆, 广泛使用“静电定理”这个名称。电子几率密度与确定核构型的参数有关:

$$\rho = (x, y, z; x_a, y_a, z_a; x_b, \dots)$$

静电定理由波恩-奥本海默近似而得是很合理的。因为电子的快速运动可使电子波函数和几率密度能针对核构型的变化而立即调整; 电子的快速运动使得缓动的核把电子“看”成象电荷云, 而不象分立的粒子。作用于核的力是静电力这个事实, 确证在分子中没有“神秘的量子力学力”起作用。

让我们讨论双原子分子化学成键所蕴含的静电定理。我们取核间轴作为 z 轴(图 14.4)。由于对称性, 作用于两核上的力的 x 和 y 分量为零。作用于核 a 上的力的 z 分量, 有[(14.112)式]:

$$F_{z,a} = -Z_a e^2 \left[\iiint \rho \frac{(z_a - z)}{r_a^3} dxdydz - \frac{Z_a Z_b e^2}{R^2} \right] \quad (14.116)$$

式中 R 为核间距。从图 14.4 可见(z_a 是负的); $r_a \cos \theta_a = -z_a + z_b$ 。

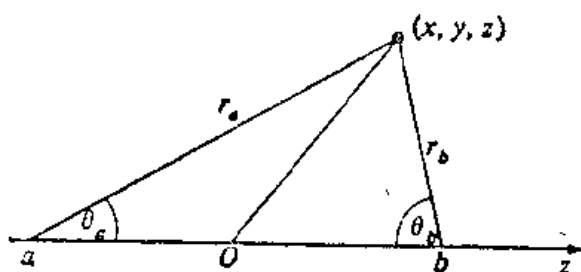


图 14.4 对于双原子分子的坐标体系。质点为 O 。

因此

$$F_{z,a} = Z_a e^2 \iiint \rho \frac{\cos \theta_a}{r_a^3} dx dy dz - \frac{Z_a Z_b e^2}{R^2} \quad (14.117)$$

相类似, 我们求得

$$F_{z,b} = -Z_b e^2 \iiint \rho \frac{\cos \theta_b}{r_b^3} dx dy dz + \frac{Z_a Z_b e^2}{R^2} \quad (14.118)$$

利用(14.42)式可得

$$F_{z,a} = -\frac{dU(R)}{dR} \frac{\partial R}{\partial z_a} = -\frac{dU}{dR} \frac{(z_a - z_b)}{R} = \frac{dU}{dR} \frac{\partial R}{\partial z_b} = -F_{z,b} \quad (14.119)$$

因此作用于核 a 和 b 的力大小相等, 方向相反。由 (14.117), (14.118) 和 (14.119) 得到

$$Z_a e^2 \iiint \rho \frac{\cos \theta_a}{r_a^3} dx dy dz = Z_b e^2 \iiint \rho \frac{\cos \theta_b}{r_b^3} dx dy dz \quad (14.120)$$

并且可以把作用于核 a 的力写为

$$F_{z,a} = \frac{e^2}{2} \iiint \rho \left(\frac{Z_a \cos \theta_a}{r_a^3} + \frac{Z_b \cos \theta_b}{r_b^3} \right) dx dy dz - \frac{Z_a Z_b e^2}{R^2} \quad (14.121)$$

从(14.117), 由于在 (x, y, z) 附近区域内的电子电荷元作用于核 a 的力的 z 分量为

$$e^2 Z_a \rho \frac{\cos \theta_a}{r_a^2} dxdydz \quad (14.122)$$

同理,该电荷作用于核 b 的力的 z 分量为

$$-e^2 Z_b \rho \frac{\cos \theta_b}{r_b^2} dxdydz \quad (14.123)$$

(14.122)或(14.123)的正值相应于 $+z$ 方向的力,即向着图 14.4 的右方。当作用于核 a 的力的代数值大于作用于核 b 的力时,则电子电荷元倾向于把 a 拉向 b ; 因而起成键作用的电子电荷是定域在这样的区域, 其中

$$e^2 Z_a \rho \frac{\cos \theta_a}{r_a^2} dxdydz > -e^2 Z_b \rho \frac{\cos \theta_b}{r_b^2} dxdydz \quad (14.124)$$

由于几率密度 ρ 非负,用 ρ 除之保持不等号的方向不变,而空间成键区是其中

$$Z_a \frac{\cos \theta_a}{r_a^2} + Z_b \frac{\cos \theta_b}{r_b^2} > 0 \quad (14.125)$$

当作用于 b 的力的代数值大于作用 a 者,电子电荷元倾向于拉 b 远离 a ; 因而空间的反键区由 (14.125) 左端具有负值所表征。(14.125)左端等于零的界面把空间分成成键区和反键区。(成键和反键区概念是由 Berlin 提出的⁹。)图 14.5 和图 14.6 示出同核和

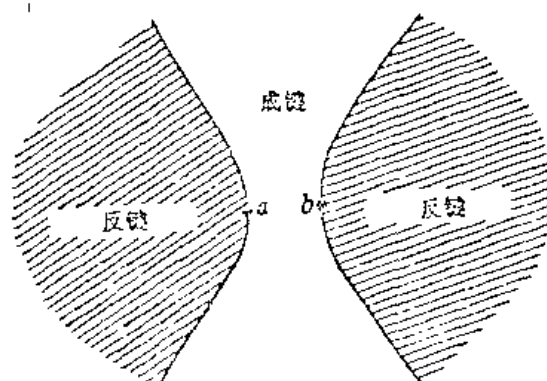


图 14.5 同核双原子分子成键区和反键区的截面。为了得到立体区,绕核间轴转动图形。

⁹ T. Berlin, *J. Chem. Phys.*, **19**, 258(1951)。

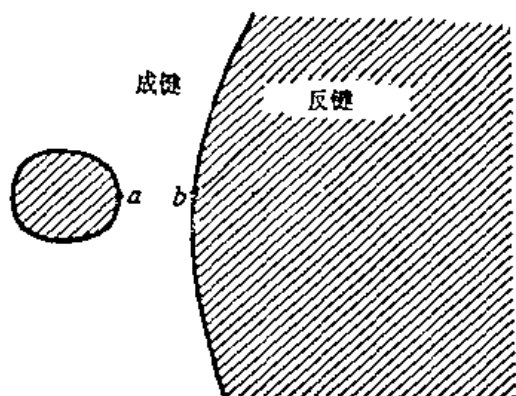


图 14.6 $Z_b > Z_a$ 的异核双原子分子的成键区和反键区。

异核双原子分子的这种分区。如所预料, 对于同核双原子分子, 成键区处于核之间。在此区内的电荷倾向于把核靠拢。我们一再地看到, 由于成键原子轨道之间的重叠, 致使成键时电荷几率密度迁移到核间区。在核“背后” (图 14.5 中 a 核的左面或 b 核的右面) 的电子电荷对与它靠近的核的吸引作用, 比对另一个核大, 所以倾向于把核拉开。

Bader, Henneker 和 Cade 曾¹⁰ 采用了哈特利-福克函数计算的同核双原子分子的电子几率密度, 减去由原子的 SCF 波函数计算的相应的分离原子的几率密度。于是他们画出了 Li_2 到 F_2 的这种密度差 $\Delta\rho$ 的等值线图。与分离原子比较, 具有正的 $\Delta\rho$ 等值线对应于有电荷的堆积。不奇怪, 他们求得了核间成键区中央部分有电荷的堆积。然而, 他们还求得了形成分子时伴随着在反键区的头部分体积内有电荷的堆积。(这种堆积的电荷, 是靠损失贴近核的区以及成键和反键区之间的界面区的电荷几率密度而得的。参看原文图 3。)当然, 核间堆积的电荷是这样的, 它对核间吸引力

10 R. F. W. Bader, W. H. Henneker, and P. E. Cade, *J. Chem. Phys.*, 48, 3341 (1967)。

的贡献,超过由于反键区电荷的堆积所产生的赫尔曼-费恩曼排斥力。在 $R=R_e$ 时,作用于每个核的力为零 $\left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)_{R_e}=0$, 假想的电子弥散必须提供净赫尔曼-费恩曼吸引力以抵消核间排斥力。如所提及的(13.16节), 哈特利-福克波函数提供了精确的电子几率密度函数。然而,分子和原子间 ρ 之差对于 ρ 的微小误差是敏感的,因此,人们可能对哈特利-福克 $\Delta\rho$ 图的精确性有疑问。对于 H_2 和 Li_2 , 当利用组态相互作用波函数代替哈特利-福克 ψ 时,发现在 $\Delta\rho$ 图中几乎没有变化,表明哈特利-福克函数可能提供精确的 $\Delta\rho$ 值[R. F. W. Bader and A. K. Chandra, *Can. J. Chem.*, 46, 953(1968)]。

在以赫尔曼-费恩曼观点讨论问题中,我们似乎只用势能来考虑化学成键,而用维里定理讨论化学成键问题时涉及势能和动能。为了用赫尔曼-费恩曼定理讨论,我们假想电子弥散为连续的电荷分布,因此我们未涉及电子动能。应用静电定理以阐明化学成键,基于它隐藏了动能在成键中的重要作用,曾受到一些量子化学家的批评。[见(13.62)式后引证的参考文献。]

习 题

14.1 下面函数哪些是齐次的? 给出其齐次数: (a) $x+3yz$; (b) 179; (c) x^2/yz^2 ; (d) $(ax^3+bx^2y)^{1/2}$ 。

14.2 令 1 和 2 是一个原子的两个状态, 且 $E_2 > E_1$, 哪个态的平均电子动能较大?

14.3 证明超维里定理可由(7.151)式得出。

14.4 排斥态 $U(R)$ 曲线可由函数 $ae^{-bR}-c$ 粗略近似之, 这里 a, b 和 c 是正的常数, 以及 $a > c$ 。(这函数忽略了范德华极小值, 且在 $R=0$ 时不能趋于无穷大。)对于此函数, 画出 $U, \langle T_e \rangle$ 和 $\langle V \rangle$ 为 R 的函数的草图。

14.5 证明在 $R=R_e$ 处 $\partial\langle V \rangle/\partial R$ 必定非负, 亦即, 当经过 $U(R)$ 曲线上的极小时, $\langle V \rangle$ 不能随 R 的减小而增加(图 14.1)。试表述和证明相应于 $\langle T_e \rangle$

的定理。

- 14.6 (a) 应用广义的薛尔曼-费恩曼定理计算氢原子束缚态的 $\langle 1/r \rangle$ 。
 (b) 欲得 $\langle 1/r^2 \rangle$ 的表达式, 按以下进行。可把 (6.70) 式写为 $\hat{H}R(r) = ER(r)$, 式中“径向哈密顿算符”由 (6.70) 左端除掉函数 R 得到。因为 \hat{H} 不受角 θ 和 φ 的影响, 可用 Y_l^m 乘上述方程得 $\hat{H}\psi = E\psi$ 。如果我们把量子数 l 看作是 \hat{H} 中的一个参数, 那么广义的薛尔曼-费恩曼定理给出

$$\left\langle \psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial l} \right| \psi \right\rangle = \frac{\partial E}{\partial l}$$

利用此式和 (6.104) 式, 证明氢原子束缚态:

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2Z^2}{(2l+1)\pi^3} \left(\frac{1}{a_0^3} \right)$$

- 14.7 (a) 计算氢原子尝试函数 (9.77) 的 $\langle T \rangle$ 和 $\langle V \rangle$ 。所需的全部积分已在第 9 章求算了。(b) 验证 $\xi = Z - 5/16$ 时满足维里定理, 而 $\xi = Z$ 时则不满足。

- 14.8 一粒子服从势能 $V = ax^4 + by^4 + cz^4$ 。如果基态能为 10 eV, 计算基态的 $\langle T \rangle$ 和 $\langle V \rangle$ 。

- 14.9 设 ψ 是分子的全波函数, 不必需作出写成 $\psi = \psi_{el}\psi_N$ 的玻恩-奥本海默近似。试问下式正确吗?

$$2\langle \psi | \hat{T}_{el} + \hat{T}_N | \psi \rangle = -\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$$

式中 \hat{T}_{el} 和 \hat{T}_N 是电子的和核的动能算符, 而 \hat{V} 是全势能算符。为你的答案提供依据。

- 14.10 HF, HCl, HBr 和 HI 的电子基态的 R_e 值分别为 0.9, 1.3, 1.4 和 1.6 Å, 在这些分子中, 包围在质子“背后”的反键区域的界面与核间轴相交于两点, 其中一点是质子的所在点。计算每个卤化氢的这两个交点间的距离。

刘尚长译

第十五章 多原子分子的电子结构

15.1 引言

寻求多原子分子的准确电子波函数主要用 MO 法。几个核的共存使得计算上的困难比双原子分子更大。而且, 双原子分子的电子波函数仅是一个参数——核间距的函数; 与之对比, 多原子分子的电子波函数同时依赖于几个参数——键距和键角。多原子分子的完全理论处理, 包括对这些参数的每一个在宽广范围内的电子波函数的计算, 而平衡键距和键角值是由这些值能使电子能量(包括核排斥能)取极小而求得。这样的计算是一项繁重的工作。多原子分子大多数的计算, 是只计算有实验测定的键距和键角的电子波函数 ψ_{ex} 。

分子的量子力学计算可分为两类: 从头计算法和半经验法。半经验计算通常用比正确的分子哈密顿算符较简单的哈密顿算符, 并在计算中结合实验数据或参数, 这些参数可调节以适合实验数据。半经验法的主要示例是共轭烃的休克尔 MO 处理(15.2 节)。该方法利用单电子哈密顿算符, 把键积分作为可调节的参数, 而不是从理论上计算的量。与之对比, 从头计算法用体系正确的哈密顿算符, 试图不用实验数据而求解。哈特里-福克自洽场计算寻求最小 $\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau$ 值的单电子函数的反对称化的乘积 φ , 这积分中的 \hat{H} 是真实的哈密顿算符, 所以它是一种从头计算法。

15.2 多原子分子电子谱项的分类

对于多原子分子, 总电子自旋角动量的平方的算符 \hat{S}^2 与电子

哈密顿算符可对易。如同双原子分子，多原子分子电子谱项按 $2S+1$ 值，可分为单重，双重，三重项，等等。（只要哈密顿算符中忽略自旋-轨道相互作用，则 \hat{S}^2 和 \hat{H}_{el} 的对易成立；对于含有重原子的分子，自旋-轨道相互作用是要考虑的，这时 S 不是一个好的量子数。）

对于线性多原子分子，总电子轨道角动量的轴分量 \hat{L}_z 与电子哈密顿算符可对易，并用与双原子分子同样的谱项分类；有这样一些可能，如 $^1\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^3\Sigma^+$, $^1\Pi$, 等等。对于有一对称中心的线性多原子分子，还有 g, u 类型。

对于非线性多原子分子，没有与电子哈密顿算符可对易的轨道角动量算符，所以不能用电子谱项的角动量的分类。与电子哈密顿算符对易的是分子的对称算符 \hat{O}_R (12.1 节)，多原子分子的电子态是根据应用这些算符时电子波函数的表现分类的。以 H_2O 为例来讨论。

水的平衡构型属于 \mathcal{C}_{2v} 群，具有下列对称操作

$$\hat{E} \quad \hat{C}_2(z) \quad \hat{\sigma}_v(xz) \quad \hat{\sigma}_v(yz) \quad (15.1)$$

我们按标准惯例¹，取分子平面为 yz 平面 (图 15.1)。我们容易发现每个对称算符与其它三个可对易，所以电子波函数可选成同时为所有四个对称算符的本征函数。因为 \hat{O}_E 是单位算符，可有 $\hat{O}_E \psi_{el} = \psi_{el}$ 。其余的每个对称算符

满足 $\hat{O}_R^2 = \hat{1}$ ，所以每一个有本征值 ± 1 和 -1 [(7.87) 式]。因而水的每个电子波函数是 \hat{O}_E 的本征

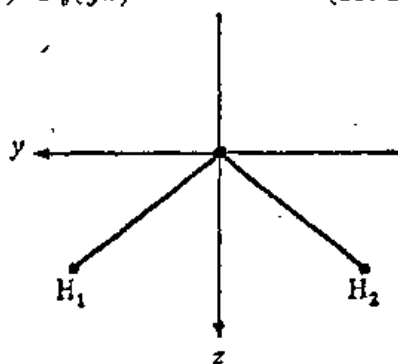


图 15.1 水分子的坐标轴。x 轴垂直于分子平面。

1 R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1907 (1955).

值为 +1 的本征函数，并且是另外三个对称算符的每个具有本征值 +1 或 -1 的本征函数。

关于水的这些对称本征值有多少不同的组合？初看，或许认为有 (1)(2)(2)(2) = 8 种可能组合。然而，正如我们即将证明的，某些组合可被排除。令对称操作 \hat{R} 和 \hat{S} 的乘积是对称操作 \hat{T}

$$\hat{R}\hat{S} = \hat{T} \quad (15.2)$$

令 ψ_{el} 是本征值分别为 r, s 和 t 的 \hat{O}_R, \hat{O}_S 和 \hat{O}_T 的本征函数。因为对称算符相乘与对称操作相乘方式相同，故有

$$t\psi_{el} = \hat{O}_T\psi_{el} = \hat{O}_R[\hat{O}_S\psi_{el}] = s\hat{O}_R\psi_{el} = rs\psi_{el} \quad (15.3)$$

除以 ψ_{el} ，得 $rs = t$ 。因此，对称算符本征值相乘必定和对称算符相乘方式相同。现在考虑水，让我们验证一下对称本征值的这样一个组合

$$1 \quad -1 \quad -1 \quad -1 \quad (15.4)$$

式中本征值是相应于 (15.1) 的顺序排列的。有 $\hat{O}_2(z)\hat{O}_v(xz) = \hat{O}_v(yz)$ ；可是 (15.4) 组合中 \hat{O}_v 和 $\hat{O}_v(xz)$ 本征值的乘积为 $(-1)(-1) = 1$ ，这与 (15.4) 中 $\hat{O}_v(yz)$ 本征值不同。所以必须废除 (15.4) 的组合。八种可能的对称本征值组合中，发现只有四种适宜相乘，这四个组合是(习题 15.3)：

	\hat{R}	$\hat{O}_2(z)$	$\hat{O}_v(xz)$	$\hat{O}_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

(15.5)

在此表中，这些组合标为 A_1, A_2, B_1 和 B_2 。字母 A 或 B 表明分子的最高阶 \hat{C}_n 或 \hat{S}_n 操作〔对于水是 $\hat{O}_2(z)$ 〕的对称本征值分别为 +1 或 -1。下标 1 和 2 区别具有同样字母标记的组合。(15.5)

中每种可能对称本征值组合叫做对称形态 (或对称型)。(群论中名为不可约表示。)把所有对称本征值皆为+1的对称形态 (H_2O 的 A_1) 叫做全对称形态。

H_2O 的每个分子电子谱项由指出该谱项的电子波函数的对称形态所标记,并以自旋多重性($2S+1$)为左上标。例如,水的有两个未成对电子及对于四个对称算符都不改变的电子波函数的电子态,属于 3A_1 谱项。(下标1不是角动量本征值,只是对称形态标记的一部分。)

我们现在考虑分子电子谱项的轨道简并性,这是与电子空间(轨道)运动有关的简并性,而与自旋简并性不同。所以线性分子的 $^1\Pi$ 和 $^3\Pi$ 谱项是轨道简并的,而 $^1\Sigma$ 和 $^3\Sigma$ 谱项是轨道非简并的。考虑一个与分子的电子哈密顿算符可对易的算符 \hat{F} , 不含自旋;故有

$$\begin{aligned}\hat{F}\hat{H}_{el}\psi_{el,i} &= \hat{F}E_{el}\psi_{el,i} \\ \hat{H}_{el}[\hat{F}\psi_{el,i}] &= E_{el}[\hat{F}\psi_{el,i}]\end{aligned}\quad (15.6)$$

所以 $\hat{F}\psi_{el,i}$ 是 \hat{H}_{el} 的一个具有本征值 E_{el} 的本征函数。令 $\psi_{el,i}$ 所属的谱项的轨道简并度为 n , 根据(15.6), $\hat{F}\psi_{el,i}$ 必定是与 $\psi_{el,i}$ 有同样 S_z 值的谱项的 n 个轨道简并波函数的某一线性组合:

$$\hat{F}\psi_{el,i} = \sum_{j=1}^n c_{j,F} \psi_{el,j} \quad (15.7)$$

式中 c 是某些常数。(这些论证以前7.4节已给出。)对于非轨道简并的能级($n=1$), (15.7)式简化为

$$\hat{F}\psi_{el,i} = c_F \psi_{el,i} \quad (15.8)$$

所以这里 $\psi_{el,i}$ 必定是 \hat{F} 的一个本征函数。对于 $n>1$, 我们可选 n 个 \hat{F} 的本征函数 $\psi_{el,j}$ 的线性组合,但是简并能级本征函数是 \hat{F} 的本征函数没有必要性。如果有两个与 \hat{H}_{el} 可对易,但彼此不可

对易的算符 \hat{A} 和 \hat{G} , 我们可选取 \hat{A} 的或 \hat{G} 的本征函数的线性组合, 但是那些本征函数一般不同时是 \hat{A} 和 \hat{G} 的本征函数。

现在考虑对称算符。对于水, 所有对称算符彼此之间可对易, 所以每个电子波函数同时是全部对称算符的本征函数。如果所有电子波函数是轨道非简并的, 则由(15.8)自然地得出它们同时是全部对称算符的本征函数。因此, 我们推想(但没有证明)水的电子波函数全是轨道非简并的。这样说法实际上是正确的。字母 A 和 B 表示轨道非简并电子谱项的对称形态。对于所有的对称算符可对易的任何分子, 其电子波函数都同时是全部对称算符的本征函数, 并且仅有的对称形态是非简并的 A 和 B 形态。

对于某些点群, 对称算符不全都可对易, 其一例是 O_h (图 12.9)。当对称算符不全都可对易时, 某些电子谱项是轨道简并的; 一对称算符运用于一轨道简并谱项的电子波函数, 把它转变为谱项的波函数的线性组合 [(15.7)式]。对称算符 \hat{O}_R 对 n 重轨道简并电子谱项的波函数的影响用 n^2 个数表述

$$c_{ijR}, \quad i=1, \dots, n, j=1, \dots, n \quad (15.9)$$

n^2 个数(15.9)按 $n \times n$ 方阵排列形成一个矩阵。如果分子点群中有 h 个对称操作, 则有(15.7)中系数的 h 个矩阵组成该式的简并谱项的波函数的对称形态(或对称型)。按轨道简并度 n , 下面的字母用以标出对称形态:

n	1	2	3	4	5	(15.10)
字母	A, B	E	T	G	H	

下标数字区别具有同样字母标记的不同对称形态。具有对称中心的分子, 添加下标 g 或 u , 取决于全部电子空间坐标反演时波函数是具有 $+1$ 或 -1 的本征值。利用群论的系统方法可以求得可能的对称形态(见 *Schonland*)。其一例是群论表明 O_h 分子的可能

对称形态为

$$\begin{array}{cccccc} A_{1g} & A_{2g} & B_{1g} & B_{2g} & E_{1g} & E_{2g} \\ A_{1u} & A_{2u} & B_{1u} & B_{2u} & E_{1u} & E_{2u} \end{array} \quad (15.11)$$

我们不提供确定这些对称形态的数 $c_{i,j,R}$, 只是注意 A_{1g} 是全对称的对称形态, 其所有的 c 都等于 1。

经验事实得知, 大多数分子在其基态时, 波函数属于(非简并的)全对称形态; 而且在基态时, 电子自旋通常是成对的, 所以基态为单态。水的电子基态是 1A_1 , 苯的电子基态是 $^1A_{1g}$ 。

我们利用了 H_2O 和 C_6H_6 的平衡几何点群。对于非平衡核构型, 对称性一般比 \mathcal{C}_{2v} 或 \mathcal{D}_{6h} 差; 然而, 适当地稍偏离平衡, 平衡几何点群应能给对称性表现以好的近似。我们还注意激发态有时与电子基态所属的平衡点群不同。例如, NH_3 几个电子激发态的点群²是 \mathcal{D}_{3h} 。

相应于给定的分子电子谱项, 通常有几个电子态。电子自旋和电子轨道运动之间, 及电子和核运动之间的相互作用, 分裂这些态的能量。这些分裂通常是小的。

15.3 多原子分子的 SCF MC 处理

多原子分子非相对论的纯电子哈密顿算符(用原子单位):

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (15.12)$$

如果忽略电子间的排斥作用, 零级波函数则是单电子空间函数(分子轨道)的乘积。可以认为由电子自旋和泡利原理给出的零级波函数, 就是分子自旋-轨道的反对称的乘积, 而每个自旋-轨道是空间分子轨道和自旋函数的乘积。具有自旋-轨道反对称乘积形式的

2 分子电子态的性质见 G. Herzberg, *Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, 1966, Appendix VI.

最近宜的变分函数是哈特利-福克 SCF 函数。[超越哈特利-福克阶段的改进需要组态相互作用(CI)。] MO 通常用基函数线性组合表示, 其系数由解罗汤方程 (13.16 节) 求得。如果利用足够大的基函数集, 那么 MO 就是哈特利-福克 MO 的准确近似。倘若利用最小基集, 则 MO 只是哈特利-福克 MO 的粗略近似, 但是仍然称为 SCF 分子轨道。

多原子 MO 是怎样分类的? 如所预料, 多原子分子 MO 显示的可能对称表现的种类与全电子波函数者相同³ (15.2 节); 因此, MO 是按分子点群对称形态来分类。例如, H_2O 的 MO 具有 (15.5) 的可能对称形态 a_1 , a_2 , b_1 和 b_2 。(用小写字母表征 MO 的对称形态。) 同样对称形态的 MO, 按它们能量增加顺序编号以资区别。所以水的最低三个 a_1 MO 叫做 $1a_1$, $2a_1$ 和 $3a_1$ 。(该命名法类似于表 13.1 中第三行的命名法。)

每个 MO 可容纳两个自旋相反的电子。具有同样能量的 MO 构成一个壳层(通常简称为壳层), 由包含一个对称形态 a 或 b 的单一 MO 构成的壳层可容纳两个电子, 由包含两个具有相同能量的 e MO 构成的壳层可容纳四个电子; 等等。对于水, 没有简并对称形态, 每个壳层可容纳两个电子。而对于苯, 有些双重简并对称形态 [见 (15.11)], 所以苯的有些具有同样能量的 MO 成对地出现。指明了每个壳层中电子的数目也就指明了分子的电子组态。如同原子和双原子分子, 给定的多原子分子的电子组态, 通常产生几个电子谱项。求可能谱项的系统方法是应用群论, 在此不予以讨论⁴。[作为一例, O_6 分子的 $(e_{1g})^2$ 组态给出谱项 ${}^1A_{1g}$, ${}^1E_{2g}$ 和 ${}^3A_{2g}$ 。] 一个闭壳层组态产生单个非简并谱项, 其多重性为 1, 且为

3 证明见 C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 161 (1951)。

4 由各种组态得出的可能谱项列表, 见 G. Herzberg, *Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, pp. 330—334, 570—573。

个对称的对称形态。大多数多原子分子具有一个闭壳层基态；这里，MO 波函数是单个斯雷特行列式。对于得自开壳层组态的状态，MO 波函数可能需要几个斯雷特行列式的线性组合。

现在我们考虑分子 SCF 计算中使用的基函数的类型。对于双原子分子，通常将原子轨道取作基函数，有些原子轨道以一个原子为中心，其余者以另一个原子为中心，而每个 AO 表示为一个或多个斯雷特型轨道 (11.16) 的线性组合，STO 的实形式用于非线性分子。我们可表述为 LC-STO MO。对于多原子分子，LC-STO 法包括以每个原子为中心的一个或多个 STO。存在两个以上的原子引起求算所需积分的困难。对于三原子分子，除了一中心和二中心积分外，还必须处理三中心积分问题。对于含有四个或更多个原子时，同样还包含四中心积分，但是在任一个积分中出现的中心数不超过四，如我们即将证明的。用 $\alpha, \beta, \dots, \epsilon$ 表示核，用 $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ 表示电子 1, 2, \dots, n 的空间分子轨道。哈密顿算符 (15.12) 只含单电子和双电子项。典型的双电子积分为

$$\begin{aligned} & \iint \cdots \int \varphi_1^* \varphi_2^* \cdots \varphi_n^* \frac{1}{r_{12}} \varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_n dv_1 dv_2 \cdots dv_n \\ &= \iint |\varphi_1|^2 |\varphi_2|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (15.13)$$

令 $f_\alpha(1)$ 是以核 α 为中心的电子 1 坐标的斯雷特型函数。例如，对于 $1s$ STO, $f_\alpha = \xi^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-\xi r_{\alpha 1}}$ 。每个 MO 是 STO 的一个线性组合：

$$\varphi_1 = c_\alpha f_\alpha(1) + c_\beta f_\beta(1) + \cdots + c_\epsilon f_\epsilon(1) \quad (15.14)$$

$$\varphi_2 = d_\alpha f_\alpha(2) + d_\beta f_\beta(2) + \cdots + d_\epsilon f_\epsilon(2) \quad (15.15)$$

式中 c 和 d 为一定的系数。[在这些等式中每个原子只应用了一个 STO，而一般每个原子要用几个 STO。] 代入积分 (15.13) 中，可看出得到几个积分，每个至多包含四中心。出现的一个典型四中心积分是：

$$c_a^{\dagger} c_b^{\dagger} d_{\gamma}^{\dagger} d_{\delta} \iint f_a^{\dagger}(1) f_b(1) f_{\gamma}^{\dagger}(2) f_{\delta}(2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (15.16)$$

可用另外两种基函数选择法以避免在应用 LC-STO MO 法中出现三中心和四中心积分的困难。这就是单中心展开法和高斯轨道法。

单中心展开(OCE)法将每个 MO 取成是一些函数(通常是 STO)的线性组合,而所有这些函数以空间同一点为中心,例如,CH₄ 的单中心 MO 计算,每个 MO 采用中心全定在碳原子上的函数的一个线性组合。用 OCE 法,所有的积分是一个中心的,但是这个方法仍存在缺点。核存在于空间一点时,在该点的电子波函数出现一个尖点(图 6.6)。把分子轨道作为中心全放在单个核上的轨道的线性组合来表示,则在其它核处适当的尖点表现就很难得出。CH₄ 单中心波函数在靠近氢核的区域是不准确的,除非利用很多的基函数。很清楚, OCE 法最适用于具有分子式 AH_n 的分子;在这里,电子几率密度大部分位于靠近 A 原子,而氢原子只使波函数出现小的尖点。OCE 法与联合原子的观点有关,与 CH₄ 相应的联合原子是 Ne,而联合原子的微扰处理可用氖基态和激发态(单中心)波函数的展开式作为甲烷的波函数。由于这个方法常无满意结果,以及有限的适用性,所以 OCE 法目前没有引起更多的重视。

为了简化分子积分的计算,1950 年 Boys 建议对于在 LCAO 波函数中的原子轨道用高斯型轨道(GTO)代替 STO。以核 a 为中心的高斯函数具有形式

$$N r^l e^{-\zeta r_a^2} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (15.17)$$

与类氢和斯雷特函数——其指数因子为 $\exp(-\zeta r_a)$ 相对比大小相同。如同用斯雷特轨道,在分子计算中利用的是球谐函数的实形,

式(习题 15.31)。这样,任何一个 s AO(不管是 $1s$, 还是 $2s, \dots$) 用几个含不同轨道指数的高斯函数的线性组合表示, 每个高斯函数具有 $\exp(-\xi r_a^2)$ 形式; 任一个 p_x 原子轨道可用 $x \exp(-\xi r_a^2)$ 形式的高斯函数的线性组合表示, 等等。[可能用(15.17) 中的 r 的更高次幂, 但发现这也无益。]高斯指数因子的特性示于图 4.1a, 此处原点为核 a 。高斯函数没有在核处所要求的尖点, 因此对于小的 r_a 值给出不良的 AO 表示。为了得到准确的 AO 表示, 必须用几个高斯函数的线性组合。因此 LC-GTO SCF MO 计算包含的积分计算比相应的 LC-STO SCF MO 计算多得多。[双电子积分的数目与基函数数目的四次幂成正比, 由(15.16) 可见。]然而, 高斯积分计算应用计算机所需的时间比斯雷特积分计算少得多。这是因为以两个不同点为中心的两个高斯函数的乘积等于以第三点为中心的一个高斯函数。这样所有三中心和四中心两电子排斥积分全简化为双中心积分。[改良的 LC-GTO 法是高斯-球法, 该法利用处于空间各点的 $1s$ 高斯函数模拟 s, p, d , 等轨道; 例如 p_x 轨道(有两个球)可由在 x 轴上核的每边各有一个中心的两个高斯函数来模拟。]

广泛地应用 GTO 基函数的一个方法是简缩高斯函数集。这里, 不是所有的基函数系数都是独立地变化; 更确切地说, 一定基函数之间的系数的比值保持固定在预定值。这就显著地节省了计算时间, 但并未失去多少准确性。

对于多原子分子最终证明究竟选高斯基函数集还是斯雷特基函数集呢, 这是尚需探讨的问题。有关原子的计算, 明显地选用斯雷特函数, 因为原子(单中心)积分, 用 STO 不比 GTO 更困难。大多数关于线性分子的 SCF 计算曾使用 STO, 因为线性几何形能够利用特定数字算法。至今, 大多数的准确的非线性多原子分子的 SCF 计算是选用高斯函数做的。

15.4 水的 SCF MO 处理

水的最小基集 MO 处理(图 15.1), 先从氧的内壳层和价壳层 AO $O1s$, $O2s$, $O2p_x$, $O2p_y$ 和 $O2p_z$, 以及氢原子的 H_11s 和 H_21s 价 AO 入手, 这 7 个 AO 基函数线性组合起来得到水的 7 个最低的 MO 的 LCAO 近似。如上节所述, 可以选分子轨道以便在分子对称算符作用下每个 MO 按照分子点群的一个对称形态进行变换。为了帮助选择正确的 AO 的线性组合, 我们研究一下 AO 的对称特性。

$1s$ 和 $2s$ 氧 AO 是球形对称的; 绕 $C_2(z)$ 轴转动并对 xz 或 yz 平面反映, 对它们没有影响; 所以它们属于(15.5)的全对称的对称形态 a_1 。 $\hat{O}_2(z)$ 转动对氧 $2p_y$ AO 的效果示于图 15.2; 该转动使 $O2p_y$ 变成其负值[亦见图 12.8]。对分子平面的反映使 $O2p_y$ 变成它自身, 而对 xz 平面的反映使它变成其负值。 $O2p_y$ 的对称本征值是 $1, -1, -1$ 和 1 ; 该 AO 的对称形态是 b_2 。类似地可求得 $O2p_x$ 和 $O2p_z$ 的对称形态分别是 b_1 和 a_1 。

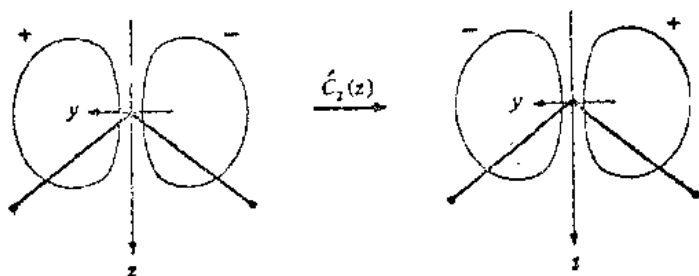


图 15.2 水中 $\hat{C}_2(z)$ 作用于氧 AO $2p_y$ 的效果。

现在看氢 $1s$ AO, 对 yz 平面的反映, 它们中每个保持不变。然而, 绕 z 轴转动 180° , 使 H_11s 变成 H_21s , 反之亦然(图 15.3); 对 xz 平面的反映相类似。 H_11s 和 H_21s 函数不是 $\hat{O}_{\sigma_v(xz)}$ 和 $\hat{O}_{\sigma_v(yz)}$ 的本征函数, 因此它们不按水的任何对称形态变换。

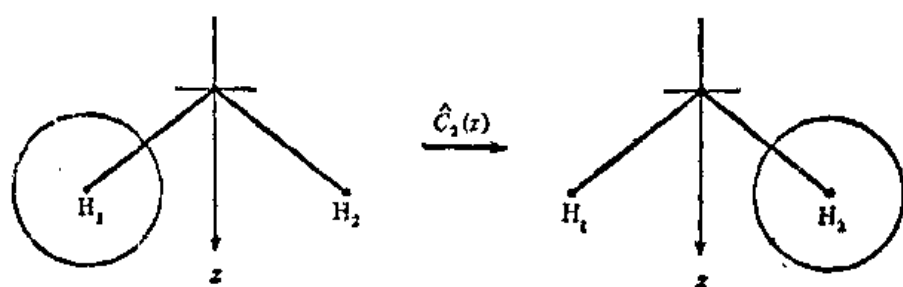


图 15.3 水中 $\hat{C}_2(z)$ 转动对于 $H_1 1s$ AO 的效是。

在探求分子的 MO 中作为一个预备步骤，下面这样做是有帮助的（但非必需的）：把原本的 AO 基函数构成这样一些线性组合，即每个线性组合按分子对称形态之一变换。这样一些线性组合叫做对称轨道。（同义词是对称性匹配轨道和群轨道⁵）。对称轨道作为展开式(13.178)中的基函数来用。用按照分子对称形态变换的基函数由于久期行列式中划成了分块对角形而简化了计算。这将在说明于下。

每个氧 AO 按水的对称形态之一变换，故可用作一种对称轨道。可是，由于两个氢 $1s$ AO 都不属于水的对称形态，必须从它们建造两个对称轨道。考虑下面的线性组合：

$$H_1 1s + H_2 1s \quad (15.18)$$

$$H_1 1s - H_2 1s \quad (15.19)$$

我们有

$$\hat{O}_{C_2(z)}(H_1 1s + H_2 1s) = H_2 1s + H_1 1s \quad (15.20)$$

$$\hat{O}_{C_2(z)}(H_1 1s - H_2 1s) = H_2 1s - H_1 1s \quad (15.21)$$

所以(15.18)和(15.19)是 $\hat{O}_{C_2(z)}$ 的分别具有本征值 $+1$ 和 -1 的本征函数。考察其它三个对称算符的作用表明(15.18)和(15.19)分

5 术语“群轨道”亦用于分子中一原子组有局部性对称性的轨道，而非对于分子对称性。例如，在甲苯中可取甲基的三个氢 $1s$ 轨道的线性组合以形成三个群轨道，每一个群轨道属于一个 e_s 的对称形态。

别属于对称形态 a_1 和 b_2 。我们不屑于归一化对称轨道(15.13)和(15.19)。7个对称轨道基函数是:

对称轨道	对称形态	
$f_1 = H_1 1s + H_2 1s$	a_1	
$f_2 = O 1s$	a_1	
$f_3 = O 2s$	a_1	
$f_4 = O 2p_z$	a_1	(15.22)
$f_5 = H_1 1s - H_2 1s$	b_2	
$f_6 = O 2p_y$	b_2	
$f_7 = O 2p_x$	b_1	

现在考虑久期行列式(13.181)。我们确认无论何时, 只要 f_j 和 f_k 属于不同对称形态, 则

$$H_{jk}^{\text{eff}} = 0 \quad (15.23)$$

该结果是由一定理(7.4节)而得出的。该定理是: 假如 f_j 和 f_k 是厄米算符 \hat{A} 的不同本征值的本征函数, 而 \hat{A} 与 \hat{B} 可对易; 则 $\langle f_j | \hat{B} | f_k \rangle = 0$ 。水的对称轨道是对称算符的本征函数, 而这些算符每个皆与电子哈密顿算符以及与有效电子哈密顿算符 \hat{H}^{eff} 可对易。对称轨道 f_j 和 f_k 属于至少有一个对称本征值有差别的不同对称形态。因此服从(15.23)。而且, 因为厄米算符的相应于不同本征值的两个本征函数是正交的, 所以, 只要 f_j 和 f_k 属于不同对称形态

$$S_{jk} = 0 \quad (15.24)$$

由(15.23)和(15.24)可见, 利用对称轨道作为基函数, 使水的久期行列式成为方块对角形, 每个方块相应于一不同的对称形态; 方块为 4×4 , 2×2 和 1×1 。[对于含有简并对称形态(E , T 等)的分子, 简并形态的对称轨道不必是对称算符的本征函数, 尽管如此, 如用群论可以证明的, 对称轨道仍然使久期行列式成为方块对

角形,]

于是联立方程组(13.179)分解为一组四个联立方程, 一组两个联立方程和一组一个“联立”方程(9.6节)。第一组所含的矩阵元只含四个 a_1 对称轨道。因此 7 个最低的水 MO 中的四个是四个 a_1 对称轨道的线性组合; 这四个 MO 必须为 a_1 对称。同样地, 有两个 b_2 对称 MO 和一个 b_1 对称 MO。对称轨道不是(一般说) MO, 但是每个 MO 必须是具有与 MO 一样的对称形态的对称轨道的线性组合。于是水的最低的 MO 的形式是:

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= c_{11}f_1 + c_{12}f_2 + c_{13}f_3 + c_{14}f_4 \\ \varphi_2 &= c_{21}f_1 + c_{22}f_2 + c_{23}f_3 + c_{24}f_4 \\ \varphi_3 &= c_{31}f_1 + c_{32}f_2 + c_{33}f_3 + c_{34}f_4 \\ \varphi_4 &= c_{41}f_1 + c_{42}f_2 + c_{43}f_3 + c_{44}f_4 \\ \varphi_5 &= c_{55}f_5 + c_{56}f_6 \\ \varphi_6 &= c_{65}f_5 + c_{66}f_6 \\ \varphi_7 &= f_7\end{aligned}\quad (15.25)$$

SCF MO 计算的下一步骤是选取七个 AO 的明确形式。随后利用罗汤方程求出对称轨道能 and 对称轨道系数。

Pitzer 和 Merrifield⁶ 做了一个 H_2O 的最小基集计算, 每个 AO 用单个 STO 表示。他们把轨道指数最佳化, 得到的是: $H1s$ 为 1.27, $O1s$ 为 7.66, $O2s$ 为 2.25, $O2p$ 为 2.21。(欲得最佳指数, 必须对于几种不同的轨道指数组重复全部的 SCF 迭代计算, 以找出给定能量最小的那一组。)求得的以哈特利为单位的轨道能为: $1a_1, -20.56$; $2a_1, -1.28$; $1b_2, -0.62$; $3a_1, -0.47$; $1b_1, -0.40$ 。这个 10 电子的分子基态电子组态是

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2 \quad (15.26)$$

6 R. M. Pitzer and D. P. Merrifield, *J. Chem. Phys.*, 52, 4782(1970); S. Aung, R. M. Pitzer and S. I. Chan, *ibid.*, 49, 2071(1968).

基态为闭壳层组态 1A_1 态。

Pitzer 和Merrifield 求得在实验几何形时五个最低的 SCF MO 是

$$1a_1 = 1.00(O1s) + 0.01(O2s_{\perp}) + 0.003(O2p_z) - 0.001(H_11s + H_21s)$$

$$2a_1 = -0.03(O1s) + 0.82(O2s_{\perp}) + 0.13(O2p_z) + 0.15(H_11s + H_21s)$$

$$1b_2 = 0.62(O2p_y) + 0.42(H_11s - H_21s)$$

$$3a_1 = -0.03(O1s) - 0.50(O2s_{\perp}) + 0.79(O2p_z) + 0.26(H_11s + H_21s)$$

$$1b_1 = O2p_x \quad (15.27)$$

(15.27)中 $O2s_{\perp}$ 轨道是正交化轨道[(13.183)式]:

$$O2s_{\perp} = (0.973)^{-1/2} [O2s - 0.231(O1s)] \quad (15.28)$$

式中 $O2s$ 是通常的 $2s$ STO:

$$O2s = 2.25^{3/2} \pi^{-1/2} 3^{-1/2} r_0 \exp(-2.25r_0) \quad (15.29)$$

式中 r_0 是与氧核的距离。 H_2O 的 MO 近似基态波函数是 10×10 的斯雷特行列式

$$|1a_1 \bar{1}a_1 2a_1 \bar{2}a_1 1b_2 \bar{1}b_2 3a_1 \bar{3}a_1 1b_1 \bar{1}b_1| \quad (15.30)$$

试看 MO 的性质, 最低的 MO $1a_1$ 基本上是纯非键的 $1s$ 氧 AO, 这没有什么奇怪。

$2a_1$ MO 的氧成分多半是 $O2s$ 混进一些 $O2p_z$ 成分。 $O2p_z$ 的混进(杂化), 沿着正 z 轴(有两个氢原子的方向——图 15.1)方向增加 $O2s$ AO 值; 沿着负 z 轴方向减少 $O2s$ 值。在 $2a_1$ MO 中, 由杂化的 $O2s$ 和 $O2p_z$ 轨道与 H_11s 和 H_21s 轨道的组合, 得到由三核包围成的区域中的电子几率密度的堆积。因此 $2a_1$ MO 对水中的成键有贡献。

再看 $1b_2$ MO, $2p_y$ 氧 AO 的正球与分子的 H_1 在一边, 所以在

$1b_2$ MO 中, $O2p_z$ 正球加到 $H_1 1s$ 上得到了 H_1 和 O 核之间的电子电荷的堆积。和类似, $O2p_z$ 负球加到 $-H_2 1s$ 上得到了 $1b_2$ MO 中 O 和 H_2 之间的电荷的堆积。因此, $1b_2$ 是一个成键 MO。比较 $1b_2$ 和 $2a_1$, 我们看出, $2a_1$ 中 H_1 和 H_2 AO 的系数值相当地小, 表明它们对成键的贡献就不如它们在 $1b_2$ MO 中的贡献那么大。

$3a_1$ 中 $2s$ 和 $2p_z$ 氧 AO 的杂化, 沿若负 z 轴离开氢的方向密集电子几率密度, 因此, 该 MO 只适中地起成键作用, 最好描述成主要是含一些成键性质的孤对 MO。(有时误认为 $3a_1$ 和 $1b_2$ MO 是水的主要成键 MO。)

$1b_1$ MO 是非键的孤对 $2p_x$ 氧 AO。

成键 MO $2a_1$ 和 $1b_2$ 的形状示于图 15.4。注意它们的对称本征值如(15.5)所给出。

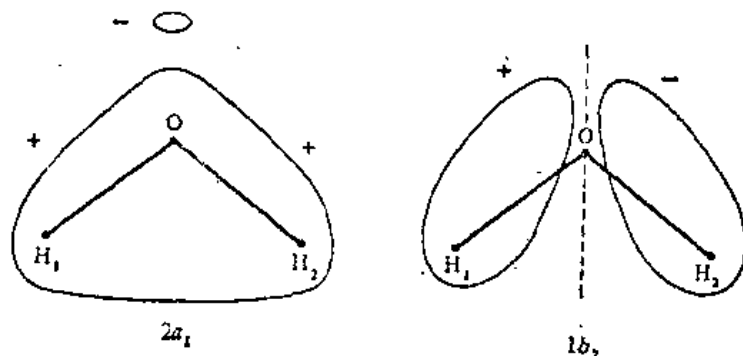


图 15.4 水的两个主要成键 MO 的示意图。

(15.27) 中每个 SCF 成键 MO 在整个分子中是离域的, 并不像一个化学键。因此读者可能对在大多数一年级化学书中介绍的图形与这些 MO 的关系感到惊奇。在那些书里一个成键 MO 指向沿 O— H_1 键, 另一个指向沿 O— H_2 键。15.5 节将讨论这个问题。

Pitzer 和 Merrifield 计算了水的未占 $4a_1$ 和 $2b_2$ MO (用非最佳化的, 斯雷特规则指数) 是:

$$\begin{aligned}
 4a_1 &= 0.08(O1s) + 0.84(O2s_z) + 0.70(O2p_z) \\
 &\quad - 0.75(H_11s + H_21s) \\
 2b_2 &= 0.99(O2p_y) - 0.89(H_11s - H_21s)
 \end{aligned} \tag{15.31}$$

这两个 MO 的氧和氢 AO 的系数符号相反，表示核间电荷减少。这些 MO 是反键的。

未占轨道(15.31)叫做虚轨道。因为它们是按电子组态(15.26)计算的，所以它们不是 \dot{H}_2O 的电子激发态中实际占有的 SCF 轨道的准确表示。当电子组态改变时，轨道间电子相互作用发生改变，因而改变了所有 SCF 轨道的形式。但是，我们可以利用这种虚轨道及其计算的能量，作为较高 SCF 轨道和能量的粗略近似。

图 15.5 示意说明了分离原子 AO 形成 H_2O 的 MO；图中虚线

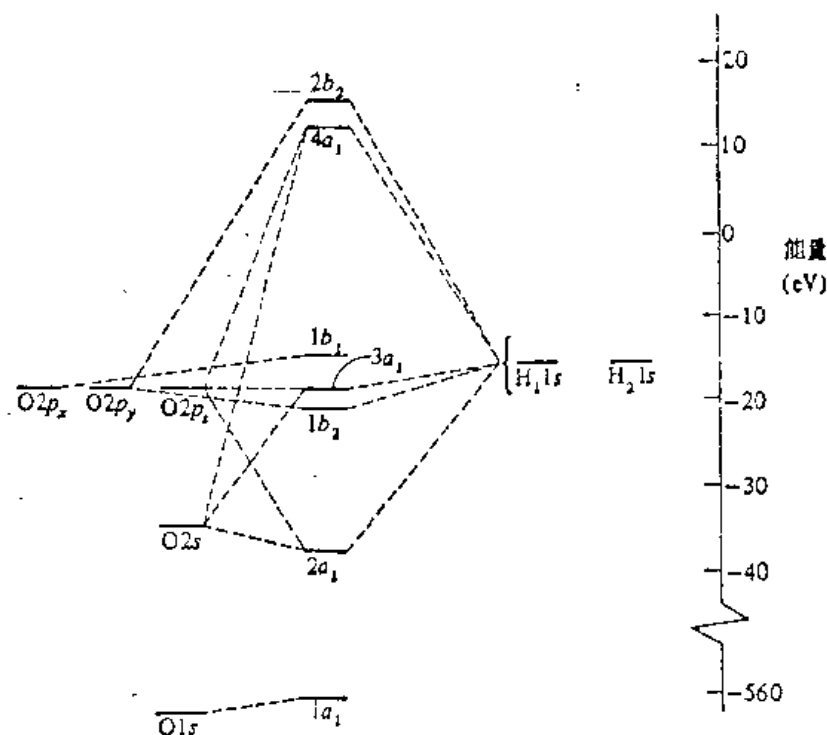


图 15.3 由最小基集 AO 形成的 H_2O 的 MO。基态计五个最低的 MO 是充满的。(注意标度的断开。)

表示出哪些 AO 对各 MO 有重要贡献。注意只有能最大体相同的 AO 才能以显著的程度组合于给定的 MO 中。[这个事实可用 (9.36) 式中 $1/(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})$ 项予以说明。]于是我们可不用做任何计算就得到一个关于 MO 的定性概念, 即运用这样一个规则: 只有同样对称形态的对称轨道才能组合, 以及只有差不多能量的 AO (图 11.2) 才能对一给定的 MO 有重要贡献。

表 15.1 列出有关 H_2O 基态的多种计算中的某一些。 H_2O 实验电子能是 -76.481 哈特利。所列的全部计算均为非相对论的。唯一有意义的相对论校正出现在氧的 $1s$ 内壳层电子中 (见 11.7 节); 因为该壳层在形成分子时基本保持不变, 我们可以利用氧原子相对论的能量校正 (曾计算过其值为 -0.04_9 哈特利) 作为 H_2O 的相对论校正。这样我们可以把 -0.04_9 加到表中列的所有计算能量中, 换言之, 我们可以把非相对论计算的能量和 H_2O 的准确的非相对论能 $-76.481 + 0.04_9 = -76.43_2$ 哈特利加以比较。

表中列的前面 8 个计算为 SCF MO 计算。所用的基函数集的数量和特性决定了逼近哈特利-福克极限的程度。Ermiler 和 Kern 曾对 45 个不同几何形做了计算, 得到在平衡几何形区域内的势能面。他们继而计算了像偶极矩这样性质的零点振动校正值, 这些校正值一般证实是小的。Montgomery, Bruner 和 Knight 用了 9.3 节末讨论过的变分微扰法, 取未微扰问题为含 (10) 非相互作用电子的 O^{2-} 离子; 于是微扰是电子间排斥和电子-质子间吸引之和; 计算了通过二级校正的能量。Schaefer 和 Bender 在他们的 CI 计算中包含了 1027 个组态。Meyer 只用了 237 个组态, 但是由于采用了特殊技术, 他能够得到 82% 的相关能。另外两个计算在本章后面再讨论。

虽然 SCF MO 计算给出良好的几何形和偶极矩, 但是给出不良的成键能。对于最小基集的 Pitzer-Merrifield 计算, 两个孤立

表 15.1 H₂O 的计算

参 考 文 献	方 法	总能量 (哈特里)	偶极矩	预示键角	预示键长
Pitzer, Merrifield	SCF 多中心 STO	-75.70(7)	1.92 D	100°	0.993 Å
Moccia	SCF - 中心 STO	-75.92(28)	2.08 D	107°	0.965 Å
Aung, Pitzer, Chan	SCF 多中心 STO	-76.03(96)	2.03 D	—	—
Fremler, Kern	SCF 多中心 GTO	-76.051(16, 34)	2.60 D	106.1°	0.911 Å
Neumann, Moskowitz	SCF 多中心 GTO	-76.039(56)	1.99 D	—	—
Dunning, Pitzer, Aung	SCF 多中心 GTO	-76.052(56; 11)	2.03 D	106.0°	0.911 Å
Dunning, Pitzer, Aung	SCF 多中心 STO	-76.063(33)	2.05 D	—	—
Clementi, Pople	SCF 多中心 GTO	-76.065	—	—	—
估计哈特里 能量		-76.068			
Montgomery, Bruner, Knight	变分微扰法	-75.99	—	—	—
Peterson, Pfeiffer	从头计算价键法	-76.02	—	106.0°	0.903 Å
Schaefer, Bender	CI, GTO	-76.21	—	—	—
Meyer	CI, GTO	-76.37	—	—	—
Miller, Kelly	多体微扰理论	-76.12 ± 0.07	—	—	—
实验值		-75.18	1.85 D	104.5°	0.977 Å

J. R. M. Pitzer and D. P. Merrifield, *J. Chem. Phys.*, **52**, 4752 (1970); R. Moccia, *ibid.*, **40**, 2196 (1964); S. Aung, R. M. Pitzer, and S. I. Chan, *ibid.*, **49**, 2671 (1968); W. C. Fremler and C. W. Kern, *ibid.*, **55**, 1971 (1971); D. Neumann and J. W. Moskowitz, *ibid.*, **49**, 2036 (1968); I. H. Dunning, R. M. Pitzer, and S. Aung, *ibid.*, **57**, 574 (1972); L. Clementi and H. Pople, *ibid.*, **57**, 1077 (1972); H. E. Montgomery, B. I. Bruner, and R. E. Knight, *ibid.*, **52**, 1407 (1970); C. Peterson and G. V. Pfeiffer, *Theor. Chim. Acta*, **26**, 321 (1972); H. F. Schaefer and C. F. Bender, *J. Chem. Phys.*, **55**, 175 (1971); W. Meyer, *Int. J. Quantum Chem.*, **5S**, 311 (1971); J. H. Miller and H. P. Kelly, *Phys. Rev. A*, **4**, 480 (1971).

2 指在真实或接近真实结构时计算的总电子能(包括核排斥), 4, 5 中为从系数的数目, 括号(46, 28)表示 46 个高斯函数系数缩到 28 个。

氢原子和一个氧原子的能量(用最小基集计算的)和计算的 H_2O 的能量之差给出成键能仅为 4.5eV , 而实验值为 10.1eV 。(用非最佳化指数, 最小基集给出 3.4eV 。)Dunning, Pitzer 和 Aung 的接近哈特利-福克计算给出成键能为 6.9eV 。如我们由双原子分子所看到的, 哈特利-福克计算的一个典型问题是解离能有比较大的误差。当由 $2\text{H} + \text{O}$ 形成 H_2O 时, 形成了两个新电子对。在同一 MO 中配对的两个电子通过同样的空间区域而运动, 因此这对电子的相关能是高的。哈特利-福克计算不考虑分子(与分离原子比较)中这种额外相关作用, 因而给出太低的成键能。

15.5 定域 MO

分子中一对原子之间的化学键的概念对化学是基本的。支持这个概念的实验证据是很多的。我们可以对各种类型键指定键能, 而把每个键的能量加起来能很好地估计大多数分子的生成热。其它分子性质(例如, 磁化率, 偶极矩)也可解析为每个键(以及孤对)贡献之和。考察含有一个 $-\text{O}-\text{H}$ 基的化合物的红外谱表明接近 3600 cm^{-1} 有一特征带, 发现所观察的不管是 HOH , HOCl 或 CH_3OH , 其 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动带出现近乎同样的频率。各个分子中的 $\text{O}-\text{H}$ 键长几乎是常数, 约为 0.96\AA 。

上节介绍的水的 MO 图示看来有重大缺陷, 因为和分子中单个键的存在似乎不一致。(15.27) 中每个成键的 MO 是离域于整个分子中。如果我们比较 HOH 和 HOCl 的成键的 MO, 就会发现他们是很不同的。但是我们知道, 这两个分子中的 OH 部分是相似的。实际上, 正如我们所要表明的, MO 理论能够说明所观察到的一个给定类型的化学键的近似不变性。

水的基态 MO 近似是一个斯雷特行列式其形式:

$$|\varphi_1\bar{\varphi}_1\varphi_2\bar{\varphi}_2\varphi_3\bar{\varphi}_3\varphi_4\bar{\varphi}_4\varphi_5\bar{\varphi}_5| \quad (15.32)$$

(15.32)我们用括弧来说,即在每一个正交归一的 MO $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ 和 φ_5 中有两个电子。不过,这种 MO 表述不是唯一的。行列式的一列的倍数加到另一列上,行列式的值不变。把(15.32)中第 7 列加到第 9 列上,第 8 列加到第 10 列上,得

$$|\varphi_1\bar{\varphi}_1\varphi_2\bar{\varphi}_2\varphi_3\bar{\varphi}_3\varphi_4\bar{\varphi}_4(\varphi_4+\varphi_5)(\overline{\varphi_4+\varphi_5})| \quad (15.33)$$

这个行列式得出的分子描述为具有 MO $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ 和 $(\varphi_4+\varphi_5)$, 每个 MO 占有两个电子。尽管描述用的话不同,波函数(15.32)和(15.33)是相等的。

[在讨论 SCF 计算时,我们用了 $a(1s)+b(2s)$ 形式的正交化的 $2s$ AO, 这里 $2s$ 是一个(无结点的) $2s$ 斯雷特型轨道。此步骤可由随意地将行列式一列的倍数加到另一列上而证明是合理的;不管所用的是 $2s$ 或正交的 $2s_{\perp}$ AO, 氧原子的行列式形的波函数是相同的。]

(15.33)可能产生一个疑议,即 MO $(\varphi_4+\varphi_5)$ 既不是归一的,也不是与 φ_4 正交的。然而,考虑斯雷特行列式

$$|\varphi_1\bar{\varphi}_1\varphi_2\bar{\varphi}_2\varphi_3\bar{\varphi}_3(b\varphi_4+c\varphi_5)(\overline{b\varphi_4+c\varphi_5})(c\varphi_4-b\varphi_5)(\overline{c\varphi_4-b\varphi_5})| \quad (15.34)$$

式中 b 和 c 是满足下式的两个任意的实常数

$$b^2+c^2=1 \quad (15.35)$$

现在我们证明(15.34)和(15.32)是相同的波函数。(15.32)的第 7 列和第 8 列乘以 b , 第 9 列和第 10 列乘以 $-b^{-1}$, 给出

$$|\cdots b\varphi_4(\overline{b\varphi_4})(-b^{-1}\varphi_5)(\overline{-b^{-1}\varphi_5})| \quad (15.36)$$

这一步是用 $b^2(-b^{-1})^2=1$ 乘以(15.32)。其次,以 $-bc$ 乘第 9 列加到第 7 列上, $-bc$ 乘第 10 列加到第 8 列上, 给出

$$|\cdots (b\varphi_4+c\varphi_5)(\overline{b\varphi_4+c\varphi_5})(-b^{-1}\varphi_5)(\overline{-b^{-1}\varphi_5})| \quad (15.37)$$

最后,用 c/b 乘第 7 列加到 9 列上, c/b 乘第 8 列加到第 10 列上,

并应用(15.35), 得

$$|\cdots(b\varphi_4+c\varphi_5)(\overline{b\varphi_4+c\varphi_5})(c\varphi_4-b\varphi_5)(\overline{c\varphi_4-b\varphi_5})| \quad (15.38)$$

这样证明完成。MO $(c\varphi_4-b\varphi_5)$ 和 $(b\varphi_4+c\varphi_5)$ 的正交归一性容易由(15.35)以及 φ_4 和 φ_5 的正交归一性得出来。所以我们可以把分子描述为具有正交归一的 MO。

$$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, b\varphi_4+c\varphi_5, c\varphi_4-b\varphi_5 \quad (15.39)$$

每个轨道可占有两个电子。

与(15.32)一致的其它MO 描述有无限多个: 令 d 和 e 是满足 $d^2+e^2=1$ 的两个任意的实常数。倘若把从(15.32)变到(15.34)用的步骤应用于(15.34)的第 5, 6, 7 和 8 行, 结果为

$$\begin{aligned} & |\varphi_1\bar{\varphi}_1\varphi_2\bar{\varphi}_2(d\varphi_3+be\varphi_4+ce\varphi_5)(\overline{d\varphi_3+be\varphi_4+ce\varphi_5}) \\ & \times (e\varphi_3-bd\varphi_4-cd\varphi_5)(\overline{e\varphi_3-bd\varphi_4-cd\varphi_5}) \\ & (c\varphi_4-b\varphi_5)(\overline{c\varphi_4-b\varphi_5})| \end{aligned}$$

这样, 我们可把电子组态描述成有正交归一的 MO

$$\begin{aligned} & \varphi_1, \varphi_2, (d\varphi_3+be\varphi_4+ce\varphi_5), \\ & (e\varphi_3-bd\varphi_4-cd\varphi_5), (c\varphi_4-b\varphi_5) \end{aligned}$$

每个轨道可占有两个电子。继续用此法, 我们可以导出MO, 其中每一个都是全部原来的MO $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5$ 的线性组合。[对于这些线性组合中的系数所必须满足的一般条件, 见 *Pilar*, p. 345.]

所以, 对于分子的一个给定的闭壳层电子态, 有许多可能的MO 描述。水的离域MO(15.27)作为 SCF 方程[(13.173)式]的解是唯一确定的:

$$\hat{H}^{\text{eff}}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i, \quad i=1, 2, \dots \quad (15.40)$$

因此, 读者可能惊奇, 为何我们能有其它的MO 集使变分积分最小。实际上, 方程(15.40)并非是使变分积分最小的MO 所满足的最一般方程; 代之, 我们发现在推导 SCF 方程中, 哈特利-福克MO

必须满足⁷

$$\hat{H}^{\text{eff}} \varphi_i = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \varphi_j, \quad i=1, \dots, N \quad (15.41)$$

式中求和遍及被占MO。 λ_{ij} 为可任意选取的服从MO正交归一条件的某些常数(拉格朗日乘子)。 λ_{ij} 的不同选择, 给出不同的MO集, 但每个这样的集均使变分积分最小。对于闭壳层组态, λ_{ij} 的一种可能的选择可表示为

$$\lambda_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij} \quad (15.42)$$

这种选择使(15.41)简化为(15.40)。满足(15.40)的离域MO[对于水是(15.27)]叫做正则SCF MO。正则MO是与分子对称算符可对易的有效哈特里-福克哈密顿算符的本征函数, 因此每个正则MO按一种可能的分子对称形态进行变换。一组像(15.39)那样的MO满足(15.41), 但不满足(15.40), 而不必需按分子对称形态变换。

对于一个开壳层组态, 我们也可以得到满足(15.40)的正则离域MO, 并按分子对称形态变换; 可是 \hat{H}^{eff} 的形式比闭壳层的情况更复杂。[见C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 179(1960)。]

由水的离域正则MO线性组合形成的可能的MO集之中, 引起化学家注意的是这样的—个集, 其每个成键的MO的电荷几率密度定域在一个O—H键区域内。有许多方法使离域MO线性组合而得这样的定域MO。满足水的两个定域成键MO的自然要求是它们彼此等价, 即水的每个定域成键MO应由 $\hat{C}_2(z)$ 对称操作变换成另一个(图15.7)。在可交换等价化学键的对称操作的作用下彼此可交换的定域MO叫做等价轨道。定域等价轨道的概念追溯到洪特(1932)和柯开逊(1942)的论文, 但是由正则MO导出等价

7 关于(15.41)和(15.42)的证明, 见例如S. M. Blinder, *Am. J. Phys.*, **33**, 431 (1965), 附录D; *Pilar*, 第13章。

MO 的系统步骤是勒纳德-琼斯于 1949 年给出的⁸。如我们所见，等价 MO 使 MO 理论与化学家的化学成键的直观图象相协调。

对于水，化学直观($\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$)指出其各等价 MO 是：一对等价成键轨道 $b(\text{OH}_1)$ 和 $b(\text{OH}_2)$ ，一个内壳层 $1s$ 氧轨道 $i(\text{O})$ (它与自身等价)，及氧上两个孤对等价 MO $l_1(\text{O})$ 和 $l_2(\text{O})$ 。实际上，关于等价 MO 的对称性要求，并不足以唯一地确定水的等价 MO，而可以构成许多可能的等价 MO。

等价轨道的概念有两个缺点。第一，不能用以确定无等价化学键分子的定域 MO，例如 HOCl ， $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{O}-\text{Cl}$ 键是非等价的，不能期望定域成键 MO 是等价的。第二，即使对于对称分子，在许多情况下等价 MO 的选择也不是唯一的(例如 HOH)。因此我们希望有一个定义，它将对任何分子指定一组唯一的定域 MO。

最“定域的”MO 是那些相互分离最开的 MO，基于此，我们意思是指定为“电荷云”的不同 MO 之间电子相互排斥作用最小的那个 MO 集。电子 1 在 MO φ_i 中和电子 2 在 MO φ_j 中电荷云间的排斥能是 (9.144) 形式的库仑积分。总的轨道间电荷云排斥能则为

$$4 \sum_i \sum_{j>i} \iint |\varphi_i(1)|^2 |\varphi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (15.43)$$

式中求和遍及占有的 MO。(因子 4 来自每对 MO 中有 4 项电子轨道间排斥)。我们定义那些使 (15.43) 最小的正交归一的 MO 为定域 MO。[实际情况是，使 (15.43) 最小，意味着使总的轨道内电子排斥最大和使 (轨道间) 交换能恒最小。] 这个定义起初由 Len-

8 J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc.*, A 198, 1, 14 (1949); G. G. Hall and J. E. Lennard-Jones, *ibid.*, A 202, 155 (1950); J. E. Lennard-Jones and J. A. Pople, *ibid.*, A 202, 166 (1950).

nard-Jones 和 Pople 提出的,由 Edmiston 和 Ruedenberg⁹ 应用于许多分子。我们称这些MO为能量定域MO。对于对称分子,我们期望能量定域MO也是等价MO。(Edmiston 和 Ruedenberg 发现 C_2 是一个明显的例外;但由于他们的计算是基于用作最佳化轨道指数的最小基集MO,不能把他们的结论看作是最后的。)所以能量定域MO是等价MO的统一化。

梁(Liang)和台劳计算了水的能量定域MO,从 Pitzer 和 Merrifield 的正则MO(15.27)入手。根据正则(离域的)MO,梁和台劳求得¹⁰:

$$\begin{aligned} i(O) &= 0.99(1a_1) - 0.12(2a_1) && + 0.06(3a_1) \\ b(OH_1) &= 0.05(1a_1) + 0.57(2a_1) + 0.71(1b_2) + 0.42(3a_1) \\ b(OH_2) &= 0.05(1a_1) + 0.57(2a_1) - 0.71(1b_2) + 0.42(3a_1) \\ l_1(O) &= 0.08(1a_1) + 0.42(2a_1) - 0.57(3a_1) - 0.71(1b_1) \\ l_2(O) &= 0.08(1a_1) + 0.42(2a_1) - 0.57(3a_1) + 0.71(1b_1) \end{aligned} \quad (15.44)$$

孤对 $1b_1$ MO ($2p_{xO}$) 是等分于等价孤对定域轨道之间。 $\left(\sqrt{\frac{1}{2}} = 0.71\right)$ 。内壳层 $1a_1$ MO 只对 $i(O)$ MO 有显著的贡献。强成键 $1b_2$ MO 等分于两个成键定域MO之间。次强成键的 $2a_1$ MO 对于两个成键定域MO有显著贡献,并且对于孤对定域MO有贡献,尽管较少,但仍是重要的。大部分属于孤对而只弱成键的 $3a_1$ MO 对于孤对定域MO有显著贡献,对于成键定域MO贡献较小。

9 C. Edmiston and K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 457(1963); *J. Chem. Phys.*, **43**, 597(1965); P.-O. Löwdin, ed., *Quantum Theory of Atoms, Molecules, and the Solid State*, Academic Press, New York, 1966, pp. 263—280.

10 J. H. Liang, 哲学博士论文, 美国俄亥俄州, 1970。我感谢 William J. Taylor 教授使我取用此著作。亦见 F. Franks, ed., *Water*, Vol. 1, Plenum, 1972, p. 42.

水的能量定域 MO 用 AO 来表出是：

$$\begin{aligned}
 i(\text{O}) &= -0.007(\text{H}_1 1s) - 0.007(\text{H}_2 1s) + 0.99(\text{O} 1s) \\
 &\quad - 0.12(\text{O} 2s_{\perp}) + 0.03(\text{O} 2p_z) \\
 b(\text{OH}_1) &= 0.50(\text{H}_1 1s) - 0.10(\text{H}_2 1s) + 0.02(\text{O} 1s) \\
 &\quad + 0.25(\text{O} 2s_{\perp}) + 0.407(\text{O} 2p_z) + 0.441(\text{O} 2p_y) \\
 b(\text{OH}_2) &= -0.10(\text{H}_1 1s) + 0.50(\text{H}_2 1s) + 0.02(\text{O} 1s) \\
 &\quad + 0.25(\text{O} 2s_{\perp}) + 0.407(\text{O} 2p_z) - 0.441(\text{O} 2p_y) \\
 l_1(\text{O}) &= -0.09(\text{H}_1 1s) - 0.09(\text{H}_2 1s) + 0.09(\text{O} 1s) \\
 &\quad + 0.63(\text{O} 2s_{\perp}) - 0.39(\text{O} 2p_z) - 0.71(\text{O} 2p_y) \\
 l_2(\text{O}) &= -0.09(\text{H}_1 1s) - 0.09(\text{H}_2 1s) + 0.09(\text{O} 1s) \\
 &\quad + 0.63(\text{O} 2s_{\perp}) - 0.39(\text{O} 2p_z) + 0.71(\text{O} 2p_y)
 \end{aligned} \quad (15.45)$$

MO 波函数

$$\frac{|i(\text{O})\overline{i(\text{O})}b(\text{OH}_1)\overline{b(\text{OH}_1)}b(\text{OH}_2)\overline{b(\text{OH}_2)}l_1(\text{O})\overline{l_1(\text{O})}l_2(\text{O})\overline{l_2(\text{O})}|}{(15.46)}$$

和(15.30)相同。

让我们分析水的这些等价 MO。 $i(\text{O})$ MO 几乎是纯的 1s 内壳层氧 AO。

两个成键定域 MO 的方向特征由氧的 $2p_y$ 和 $2p_z$ AO 的贡献决定。对于 $b(\text{OH}_1)$ ，该贡献包含因子 $0.407z_0 + 0.441y_0$ 。让我们以 $\alpha = \arctan(0.441/0.407) = 47\frac{1}{2}^\circ$ 角在 zy 平面上进行坐标转动，

如图 15.6 所示。未转动体系和转动后 $z'y'$ 体系坐标间的关系，由周知的公式给出：

$$z' = z \cos \alpha + y \sin \alpha \quad (15.47)$$

$$y' = -z \sin \alpha + y \cos \alpha$$

从(15.47)有

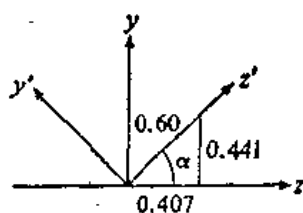


图 15.6 在 yz 平面上的坐标转动。

$$0.407z_0 + 0.441y_0 = 0.600z_0' \quad (15.48)$$

乘以 $2p$ 氧 AO 的指数因子, 则给出

$$0.107(O2p_z) + 0.441(O2p_y) = 0.60(O2p_z') \quad (15.49)$$

换言之, (15.49) 左端杂化的 $2p_z 2p_y$ AO 是与一个对 z 轴成 $47\frac{1}{2}^\circ$ 角并乘以 0.60 的 $2p$ AO 同效一样。这样, $b(OH_1)$ 和 $b(OH_2)$ 中氧的成键的 $2p_z 2p_y$ 杂化 AO 指向氢原子的通常方向。氢原子对于 $b(OH_1)$ 的贡献主要来自 $H_1 1s$, 而 $H_1 1s$ 和氧的 $2p_z 2p_y$ 杂化轨道之间的重叠形成了 $O-H_1$ 化学键。 $b(OH_1)$ 和 $b(OH_2)$ 中两个杂化氧 AO 之间的角是 95° , 而在氧原子附近这基本上是定域成键 MO 之间的角, 这个角是小于分子的键角 $104\frac{1}{2}^\circ$ 。定域成键 MO 不恰指向 $O-H$ 核间线, 而明显地向内弯曲 5° 。(关于准确地画出轮廓图, 见 F. Franks ed., *Water*, Vol. 1, Plenum, 1972, p. 46.)

$H_2 1s$ AO 对 $b(OH_1)$ 有小而有意义的贡献。(两个 AO 对一个 MO 贡献的比值基本上是由它们的系数比的平方给出。) $b(OH_1)$ MO 不完全地定域在 $O-H_1$ 键区, 而在分子的 OH_2 那边也有少量的电子几率密度(图 15.7), 即使如此, 这个 MO 远比 (15.27) 中任何一个成键正则 MO 定域得多。由于 $b(OH_1)$ 大多定域在 OH_1 区, 所以我们预料它在从 H_2O 转变到譬如说 $HOCl$ 时其

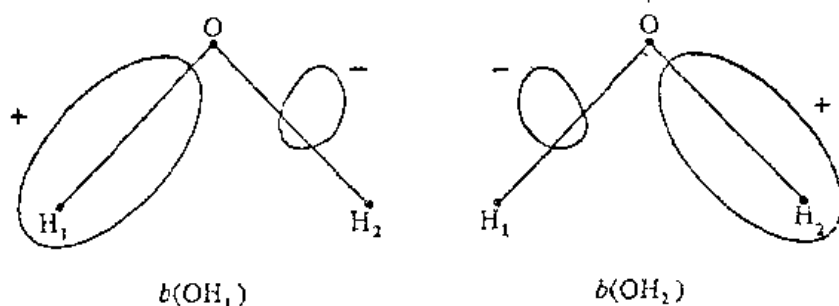


图 15.7 水中定域等价成键 MO 的粗略示意图。

形式仅略有变化。在原子中 O 原子已在不同分子中为原子不变性, 可由 MO 理论运用定域成键 MO 而予以解释。(忽略 $H_2 1s$ 对 O 原子 $2p$ 的 MO 的干扰, 则得到一个近似的定域成键 MO。

最后, 讨论一下两个孤对 MO $I_1(O)$ 和 $I_2(O)$ 。这两个 MO 主要是由 O 原子 $2p$ 轨道组成。它们的主要成分 $2p_z$ 轨道是垂直于分子平面 (yz) 平面上下(图 15.8)。 $\sigma_v(yz)$ 操作使 x 变换为 $-x$, 因此使孤对 MO 发生互换, 它们之间的夹角是

$$2\arctan(0.71/0.39) = 122^\circ$$

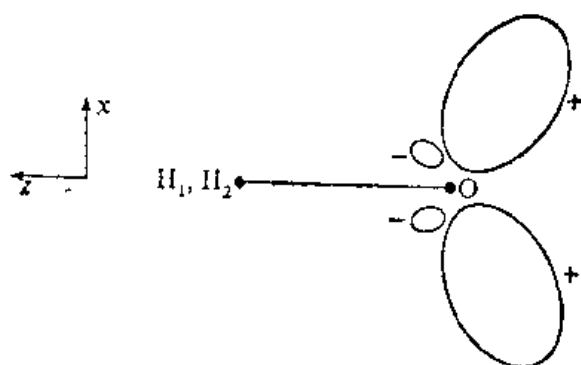


图 15.8 水的定域等价孤对 MO 的粗略示意图。

Edmiston 和 Ruedenberg 计算了几个双原子分子的能量定域 MO。考虑 Li_2 , 化学直观($Li-Li$)提出的定域 MO 是: 一个内壳层 $1s$ AO 属于 Li_a ; 一个等价内壳层 AO 属于 Li_b ; 一个成键 MO 扩展于全分子。根据 Ransil 的含有最佳轨道指数的最小基集 SCF MO(13.16 节), Edmiston 和 Ruedenberg 求得 Li_2 的能量定域 MO 为:

$$i(Li_a) = 0.703(1\sigma_g) + 0.707(1\sigma_u) - 0.074(2\sigma_g)$$

$$i(Li_b) = 0.703(1\sigma_g) - 0.707(1\sigma_u) - 0.074(2\sigma_g)$$

$$b(Li_a Li_b) = 0.105(1\sigma_g) + 0.995(2\sigma_g)$$

按 AO 表示, 我们有

$$i(\text{Li}_a) = 1.06(1s_a) - 0.02(2s_{\perp a}) - 0.006(2p\sigma_a) - 0.0001(1s_b) \\ - 0.05(2s_{\perp b}) - 0.01(2p\sigma_b)$$

$$i(\text{Li}_b) = -0.0001(1s_a) - 0.05(2s_{\perp a}) - 0.01(2p\sigma_a) \\ + 1.00(1s_b) - 0.02(2s_{\perp b}) - 0.006(2p\sigma_b)$$

$$b(\text{Li}_a\text{Li}_b) = 0.02(1s_a) + 0.52(2s_{\perp a}) + 0.11(2p\sigma_a) + 0.02(1s_b) \\ + 0.52(2s_{\perp b}) + 0.11(2p\sigma_b)$$

(15.50)

成键 MO 与 $2\sigma_g$ MO 十分相像, 孤对 MO 非常近似于每个原子的 $1s\text{AO}$ 。

对于 N_2 , 我们预示 ($:\text{N}\equiv\text{N}:$) 定域 MO 是: 一个内壳层 $1s$ AO 和一孤对 $2s$ AO 均属每个原子, 三个成键 MO 扩展于两个原子中。正则 MO 的图示是由一个 σ 键和两个 π 键构成的三重键, 如 13.6 节所述。Edmiston 和 Ruedenberg 求得的能量定域成键 MO 是互相以 120° 角分开的三个等价香蕉形键轨道; 对于定域成键 MO 有重要贡献的 AO 是每个原子的 $2s$, $2p\sigma$, $2p\pi_x$ 和 $2p\pi_y$ 轨道。求得的 $i(\text{N}_a)$ 和 $i(\text{N}_b)$ 定域 MO 几乎是纯 $1s$ 氮 AO。每个 $l(\text{N}_a)$ 和 $l(\text{N}_b)$ 定域 MO 是由有关的氮原子的 $2s$ 和 $2p\sigma$ AO 杂化而成的, 其中 $2s$ AO 对于 MO 的贡献较大; 每个孤对定域 MO 指向远离另一氮原子。

定域 MO 概念, 不如离域正则 MO 应用广泛。离域 MO 适用于任何分子。而且(如 11.5 节所述), 大多数情况下, 非闭壳层电子态的哈特利-福克波函数, 是几个斯雷特行列式的线性组合[例如见 (10.62) 和 (10.63)], 按上述定域步骤, 这些波函数是不适用于开壳层轨道。这样, 在有开壳层组态的电子激发态分子中, 非完全充满的 MO 中的电子离域于分子的大部区域中。

一对原子间化学键的概念的巨大成功是具有闭壳层组态的多数分子电子基态的事实的反映, 对于它们, 定域 MO 描述, 正如离

域MO描述是一样有效的。

对于闭壳层基态分子,只涉及基态波函数的那些性质,可用定域或离域MO描述来计算,且是一样地好。这些性质包括电子几率密度,偶极矩,几何形,生成热,等等。涉及基态波函数,也涉及开壳层激发态波函数或开壳层离子波函数时,分子性质不能用定域MO描述进行计算。这些性质包括紫外吸收光谱和分子电离能。(对于共轭和芳香分子的特殊情况见15.8节。)

除了证明化学家的成键直观图示是正确的以外,定域MO概念的意义还在于定域MO可从一分子近似地转用到另一分子。(当然这对离域MO是失实的。)譬如,对于甲烷的C—H键定域MO的计算。我们预料求得这个定域 $b(\text{CH})$ MO在任何烃中大致是一样的。Rothenberg计算了 CH_4 , 参差式和重叠式 C_2H_6 , 参差式和重叠式 CH_3OH 中的能量定域 $b(\text{CH})$ MO,发现它们基本有同样的轮廓图(类似图15.22);在这些定域MO的一对之间的重叠积分(对于重叠碳原子和重叠C—H轴计算的)都超过0.996,求得 $b(\text{CH})$ MO如键偶极矩这样的性质,在上述三个分子中几乎是一样的。对于乙烯和乙炔中能量定域 $b(\text{CH})$ MO求得有类似结果。[见S. Rothenberg, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3389(1969); *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 68(1971)。]

波函数计算的工作量随着电子和核数目的增加而急剧地增加。利用定域MO的近似可转用性,提高了从利用较小分子计算出的定域MO构成大分子MO波函数的令人兴奋的可能性。可惜的是,由正则MO计算能量定域MO是很费时间的,多数这样的计算是用最小(而非扩展的)基集进行的。

15.6 甲烷,乙烷和乙烯的SCF MO处理

CH_4 的最小基集SCF计算的AO是碳的1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$ 和

$2p_z$ AO, 与每个氢原子的 $1s$ AO。甲烷的点群为 T_d 。群论(见 Cotton 或 Schonland)给出可能的对称形态为 A_1 , A_2 , E , T_1 和 T_2 。我们不必顾虑去明确对应于每个对称形态的对称表现, 而将这些形态主要用以标记 MO。照例,

我们建立的坐标系是最高阶 C_n 或 S_n 轴与 z 轴相一致; 对于甲烷, 这是一个 S_4 轴。氢原子的坐标是: (q, q, q) , $(q, -q, -q)$, $(-q, q, -q)$ 和 $(-q, -q, q)$, 这里 $2q$ 是所述分子内接于其中的立方体的边长(图 15.9)。注意 x, y 和 z 轴是等价的。

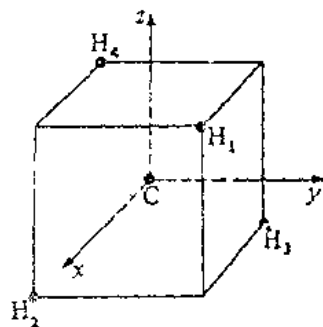


图 15.9 甲烷的坐标轴。原点在立方体的中心。

碳原子是在分子的中心: 碳 $1s$ 和 $2s$ AO, 每个在每一对称操作下各变换为它们自身; 这些 AO 按全对称形态 A_1 变换。碳的 $2p_x$, $2p_y$ 和 $2p_z$ AO 是由 x, y 或 z 乘以径向函数得到; 它们的对称表现是分别与函数 x, y 和 z 一样的。从坐标转动的式子[(15.63)式], 我们看到任一真转动使每一个函数 x, y 和 z 变换为 x, y 和 z 的某一线性组合。任一非真转动是某一真转动和一个反演的乘积(习题 12.23); 反演只是把每个坐标变换成它们的负值。因此, 三个碳 $2p$ 轨道在每一对称操作下成为它们彼此的线性组合; 这样它们必须按照一种三重简并对称形态进行变换。进一步研究(这里省略)表明 $2p$ AO 的对称形态是 T_2 。

正如水一样, 甲烷中每个 $1s$ 氢 AO 不按任何分子对称形态进行变换, 通常取 $1s$ AO 线性组合形成对称轨道。一个明显的对称轨道是

$$f_1 = H_1 1s + H_2 1s + H_3 1s + H_4 1s \quad (15.51)$$

因为每个甲烷对称算符中氢 $1s$ 轨道它们自己可交换, 所以每一对

称操作使(15.51)变换为它自身, (15.51)属于全对称形态 A_1 。我们还需要三个对称轨道。这些轨道的构成不用群论是不会显而易见的, 我们只简单写出结果。剩下的三个正交(未归一化的)对称轨道可取为

$$f_2 = H_1 1s + H_2 1s - H_3 1s - H_4 1s \quad (15.52)$$

$$f_3 = H_1 1s - H_2 1s + H_3 1s - H_4 1s \quad (15.53)$$

$$f_4 = H_1 1s - H_2 1s - H_3 1s + H_4 1s \quad (15.54)$$

在每个对称操作下, 这三个函数各转化成此三个函数的某一线性组合。例如, 绕 CH_3 键的 \hat{C}_3 转动产生下面的氢原子置换:

$$1 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 2$$

对应的 \hat{O}_c 算符使 f_2, f_3 和 f_4 分别变换为 f_3, f_4 和 f_2 。因此, 这三个对称轨道按一种三重简并对称形态变换。 f_2 函数对有正 x 坐标的氢 AO 为正的, 对有负 x 坐标的氢 AO 为负的, 所以我们预示函数 f_2 具有与函数 x 一样的对称表现。相类似, 函数 f_3 和 f_4 分别与函数 y 和 z 有一样表现。(其一例, 注意绕 CH_3 键作 120° 逆时针方向转动, 对三个单位矢量有下面的效果: $i \rightarrow j, j \rightarrow k, k \rightarrow i$; 这与函数 f_2, f_3 和 f_4 对这一转动的表现是一样的。)因此这三个对称轨道按对称形态 T_2 变换。

对称轨道则为:

对称轨道	f_1	f_2	f_3	f_4	$C1s$	$C2s$	$C2p_x$	$C2p_y$	$C2p_z$
对称形态	a_1	t_2	t_2	t_2	a_1	a_1	t_2	t_2	t_2

这九个最低 MO 是由三个 a_1 和六个 t_2 MO 组成, 六个 t_2 MO 属于三重简并能级, 于是分成两个不同壳层 $1t_2$ 和 $2t_2$; 每一该壳层含三个轨道能相等的 MO, 每个壳层可容纳六个电子。SCF 计算给出三个最低的壳层是 $1a_1, 2a_1$ 和 $1t_2$, 能量分别为 $-11.20, -0.93$ 和 -0.54 哈特里。甲烷的基态具有闭壳层组态

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^6 \quad (15.55)$$

是个 1A_1 态。

Pitzer¹¹ 用几个 CH 距离对甲烷进行了 SCF 计算, 用单个 STO 和最佳轨道指数表示每个基 AO。与实验值 1.085 Å 相比较, 他求得了键距 1.089 Å 时有最小能值。Pitzer 用实验平衡键距求得的 MO 是:

$$\begin{aligned} 1a_1 &= -0.005(H_11s + H_21s + H_31s + H_41s) + 1.001(C1s) \\ &\quad + 0.025(C2s_{\perp}) \\ 2a_1 &= 0.186(H_11s + H_21s + H_31s + H_41s) - 0.004(C1s) \\ &\quad + 0.584(C2s_{\perp}) \\ 1t_{2x} &= 0.318(H_11s + H_21s - H_31s - H_41s) \quad (15.56) \\ &\quad + 0.554(C2p_x) \\ 1t_{2y} &= 0.318(H_11s - H_21s + H_31s - H_41s) + 0.554(C2p_y) \\ 1t_{2z} &= 0.318(H_11s - H_21s - H_31s + H_41s) + 0.554(C2p_z) \end{aligned}$$

$1a_1$ MO 基本上是碳 1s AO。 $2a_1$ MO 是碳 2s AO 与对称轨道(15.51)的成键组合; 该 MO 在碳原子与四个氢原子的每个之间有电荷堆积。 $1t_{2x}$ MO 是一成键 MO; 函数(15.52)在 x 轴的正半边是正的, 在 x 轴的负半边是负的, 它与 $C2p_x$ 的重叠给出绕 x 轴的区域中电荷的堆积。同样, 成键的 $1t_{2y}$ 和 $1t_{2z}$ MO 绕 y 和 z 轴的区域中分别有电荷的堆积。

现在我们考虑甲烷的四个定域的(等价的)成键 MO。由于四面体对称性, 这些轨道每个必定指向 CH 键, 否则彼此就不等价。(对水来说不是这样的, 在水分子中满足等价要求的是任何两个成键 MO 要与 C_2 轴成同一角度。)每个定域成键 MO 是五个正则占有 MO 的某一线性组合:

11 R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 46, 4871(1967)。

$$b(\text{CH}_1) = a(1a_1) + b(2a_1) + d(1t_{2x}) + e(1t_{2y}) + f(1t_{2z}) \quad (15.57)$$

$b(\text{CH}_2)$, $b(\text{CH}_3)$, 和 $b(\text{CH}_4)$ 也有类似的表示式。(因为 $1a_1$ 是一个非键的低能内壳层轨道, 可预料 $|a| \ll |b|$ 。) $1a_1$ 和 $2a_1$ 正则 MO 是同样地指向四个氢, 所以 (15.57) 中 a 或 b 改变时, $b(\text{CH}_1)$ 并不优先地指向任一个氢。 $1t_{2x}$, $1t_{2y}$ 和 $1t_{2z}$ MO 分别指向 x , y 和 z 轴, 所以适当地调节 d , e 和 f , 就能得到 $b(\text{CH}_1)$ 主要定域在 CH_1 键区域。为了确定 d , e 和 f , 我们应用方向余弦的一些性质。

如果通过原点的直线 L 分别与 x , y 和 z 轴成 α , β 和 γ 角, 则量

$$l \equiv \cos \alpha, \quad m \equiv \cos \beta, \quad n \equiv \cos \gamma \quad (15.58)$$

就是 L 的方向余弦。如果 (x_L, y_L, z_L) 是 L 上的一点, 则显然

$$x_L = r \cos \alpha, \quad y_L = r \cos \beta, \quad z_L = r \cos \gamma \quad (15.59)$$

式中 r 是与原点的距离, 由 $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ 得到

$$l^2 + m^2 + n^2 = 1 \quad (15.60)$$

令直线 L_1 和 L_2 分别从原点到 (x_1, y_1, z_1) 和 (x_2, y_2, z_2) ; 如果 θ_{12} 为 L_1 和 L_2 之间的夹角, 则 [(5.29) 式]:

$$\cos \theta_{12} = \frac{x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2}{r_1 r_2} \quad (15.61)$$

$$\cos \theta_{12} = l_1 l_2 + m_1 m_2 + n_1 n_2 \quad (15.62)$$

方向余弦在讨论坐标轴的改变中是有用的。令 $x'y'z'$ 和 xyz 为共原点的笛卡儿坐标系, 并令 $x'y'z'$ 轴是由 xyz 轴经转动, 或反映, 或反演, 或这些操作的某一组合而得到的。令 x' 轴对 xyz 系的方向余弦为 l_1, m_1, n_1 ; 并令 l_2, m_2, n_2 及 l_3, m_3, n_3 分别为 y' 和 z' 轴的方向余弦。令矢量 \mathbf{S} 在未转动和转动后的坐标系的坐标分别是 (x, y, z) 和 (x', y', z') , 可得 $x' = \mathbf{S} \cdot \mathbf{i}'$, 式中 \mathbf{i}' 是沿 x' 轴的单位矢量; 因为 \mathbf{i}' 是单位长度, 从而根据 (15.59) 和 (15.58) 得出 xyz 系中 \mathbf{i}' 的坐标

为 l_1, m_1 和 n_1 , 因此

$$\begin{aligned}x' &= l_1x + m_1y + n_1z \\y' &= l_2x + m_2y + n_2z \\z' &= l_3x + m_3y + n_3z\end{aligned}\quad (15.63)$$

式中 y' 和 z' 两式根据 $y' = \mathbf{S} \cdot \mathbf{j}'$, $z' = \mathbf{S} \cdot \mathbf{k}'$ 得到。[(15.47)式是(15.63)的特殊情况。]因为 x', y' 和 z' 轴的任何一对之间的夹角均为 90° , 由此根据(15.62)得到

$$\begin{aligned}l_1l_2 + m_1m_2 + n_1n_2 &= 0 \\l_1l_3 + m_1m_3 + n_1n_3 &= 0 \\l_2l_3 + m_2m_3 + n_2n_3 &= 0\end{aligned}\quad (15.64)$$

现在我们再回来确定 d, e 和 f 。MO t_{1x}, t_{1y} 和 t_{1z} 是分别指向 x, y 和 z 轴, 碳 $2p_x, 2p_y$ 和 $2p_z$ AO 对这些 MO 的贡献是

$$xe^{-ir}, ye^{-ir}, ze^{-ir} \quad (15.65)$$

氢 AO 对 t_2 MO 的贡献具有更复杂的形式(氢不在坐标原点), 但是我们无需明确地考虑 MO 的氢部分; 这是因为氢对称轨道(15.52)——(15.54)与对应的碳 $2p$ AO(15.65)有相同的方向性质, 而每个氢对称轨道与碳的这些 $2p$ AO 组合于 $1t_2$ MO 中 [(15.56)式]。线性组合(15.57)作为碳 $2p$ 的贡献部分为

$$(dx + ey + fz)e^{-ir} \quad (15.66)$$

令 l_1, m_1 和 n_1 是 CH_1 线的方向余弦。我们断定, 如果选取 d, e 和 f 与这些方向余弦成正比, 那么 $b(\text{CH}_1)$ 指向 H_1 。为验证此结论, 我们设(15.66)中 $d:e:f = l_1:m_1:n_1$, 得到

$$c(l_1x + m_1y + n_1z)e^{-ir} = cx'e^{-ir} \quad (15.67)$$

式中 c 是某常数, 而 x' 轴是由 C 到 H_1 。

相类似, 选定 d, e 和 f 与其它 CH 线的方向余弦成正比, 形成了沿这些键的定域轨道。由(15.59), CH 线的方向余弦是;

$$\begin{aligned}
\text{CH}_1: & 3^{-1/2}, 3^{-1/2}, 3^{-1/2} \\
\text{CH}_2: & 3^{-1/2}, -3^{-1/2}, -3^{-1/2} \\
\text{CH}_3: & -3^{-1/2}, 3^{-1/2}, -3^{-1/2} \\
\text{CH}_4: & -3^{-1/2}, -3^{-1/2}, 3^{-1/2}
\end{aligned} \quad (15.68)$$

为了满足等价要求, (15.57) 中的 a 和 b 值对于每个成键定域 MO 必须是一样的。于是甲烷的等价定域 MO 形式是:

$$\begin{aligned}
b(\text{CH}_1) &= a(1a_1) + b(2a_1) + 3^{-1/2}c(1t_{2x} + 1t_{2y} + 1t_{2z}) \\
b(\text{CH}_2) &= a(1a_1) + b(2a_1) + 3^{-1/2}c(1t_{2x} - 1t_{2y} - 1t_{2z}) \\
b(\text{CH}_3) &= a(1a_1) + b(2a_1) + 3^{-1/2}c(-1t_{2x} + 1t_{2y} - 1t_{2z}) \\
b(\text{CH}_4) &= a(1a_1) + b(2a_1) + 3^{-1/2}c(-1t_{2x} - 1t_{2y} + 1t_{2z})
\end{aligned} \quad (15.69)$$

成键定域 MO (15.69) 的正交归一性要求

$$a^2 + b^2 + c^2 = 1 \quad (15.70)$$

$$a^2 + b^2 - \frac{1}{3}c^2 = 0 \quad (15.71)$$

因此

$$c = \frac{1}{2}\sqrt{3}, \quad (a^2 + b^2)^{1/2} = \frac{1}{2} \quad (15.72)$$

等价性, 方向性和正交归一性的要求, 使得甲烷的定域成键 MO 中除了一个参数 (a/b 比) 外, 所有的参数都固定下来了。

$1t_{2x}$ MO 同等地指向 $+x$ 和 $-x$ 方向, 同样地, $1t_{2y}$ 和 $1t_{2z}$ MO 同等地指向碳原子的两边。这对于成键定域 MO 是不正确的: $2a_1$ MO 在碳原子和氢原子之间的成键区大部分是正确的。[在极靠近碳原子的区域是负的, 这是由于 $-0.06(\text{C}1s)$ 项和正交化的 $\text{C}2s$ AO 的负的成分——见 (15.28) 式。] 线性组合 $(1t_{2x} + 1t_{2y} + 1t_{2z})$ 同等地指向 $(1, 1, 1)/\sqrt{3}$ 和 $(-1, -1, -1)/\sqrt{3}$ 方向; 如果 (15.69) 中 b 取为正值 (如同曾取 c 值一样), 则 $2a_1$ MO 加到 $1t_2$ MO 这个线性组合的正半部分, 而大量消去这个线性组合的

负半部分。当 b 和 c 有相同的符号时, $b(\text{CH}_1)$ 多半指向 $(1, 1, 1)/\sqrt{3}$ 方向, 只有少量的“尾延”在 $(-1, -1, -1)/\sqrt{3}$ 方向。

Pitzer 的 SCF 计算给出甲烷的能量定域成键 MO 和内壳层 MO 为

$$\begin{aligned} b(\text{CH}_1) &= 0.055(1a_1) + 0.497(2a_1) + \frac{1}{2}(1t_{2x} + 1t_{2y} + 1t_{2z}) \\ b(\text{CH}_2) &= 0.055(1a_1) + 0.497(2a_1) + \frac{1}{2}(1t_{2x} - 1t_{2y} - 1t_{2z}) \\ b(\text{CH}_3) &= 0.055(1a_1) + 0.497(2a_1) + \frac{1}{2}(-1t_{2x} + 1t_{2y} - 1t_{2z}) \\ b(\text{CH}_4) &= 0.055(1a_1) + 0.497(2a_1) + \frac{1}{2}(-1t_{2x} - 1t_{2y} + 1t_{2z}) \end{aligned} \quad (15.73)$$

$$i(\text{C}) = 0.994(1a_1) - 0.111(2a_1)$$

由(15.56)和(15.73), 可有

$$\begin{aligned} i(\text{C}) &= 1.002(\text{C}1s) - 0.040(\text{C}2s_{\perp}) \\ &\quad - 0.025(\text{H}_11s + \text{H}_21s + \text{H}_31s + \text{H}_41s) \\ b(\text{CH}_1) &= 0.024(\text{C}1s) + 0.292(\text{C}2s_{\perp}) + 0.569(\text{H}_11s) \\ &\quad - 0.066(\text{H}_21s + \text{H}_31s + \text{H}_41s) \\ &\quad + 0.277(\text{C}2p_x + \text{C}2p_y + \text{C}2p_z) \end{aligned} \quad (15.74)$$

碳 AO 对于每个能量定域成键 MO 的贡献近似地等于 $2s$, $2p_x$, $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道等同程度的混合, 即近似地为 sp^3 杂化轨道。(亦见 15.10 节中甲烷的 VB 讨论。)

Pitzer 求得的最佳轨道指数是: $\text{H}1s$, 1.17; $\text{C}1s$, 5.68; $\text{C}2s$, 1.76; $\text{C}2p$, 1.76。这些值可与斯雷特规则给出的值 1.0, 5.7, 1.625, 1.625(习题 15.27)相比较。(也曾对甲烷做过几个其它的 SCF MO 计算。)

其次我们讨论乙烷。乙烷最吸引人的性质是其碳-碳单键内旋转势垒。 C_2H_6 的参差式(平衡)构象是比重叠式构象稳定些,

有差值

2.9 千卡/摩 = 0.13 电子伏/分子 = 0.0047 哈特利/分子 (15.75)
该事实是于 1936 年 J. D. Kemp 和 Kenneth Pitzer 研究乙烷热力学数据时发现的。乙烷的实验电子能(包括核排斥)为 -80 哈特利 = -2200 eV。相关能占原子或分子总能量的 0.5—1%。所以我们预料乙烷哈特利-福克能与实际分子电子能相差譬如说 20 eV; 此差值远比势垒高度大得多。乍看起来, 似乎无希望预期 SCF MO 计算能够给出乙烷势垒的有意义的结果。

对于乙烷最小基集 AO 是氢 1s 轨道和碳 1s, 2s 和 2p 轨道, 共 $3(1) + 2(5) = 16$ 个 AO 基函数。为了计算乙烷中的势垒, 我们必须计算参差式和重叠式构象能, 这需要两个分别的 SCF 计算。首先要形成氢 AO 和碳 AO 的适当的线性组合以得到对称性匹配轨道。然后用迭代法求解罗汤方程以得到轨道系数和轨道能, 就求得了总分子能。我们不做详述, 只简单列出几种 SCF MO 计算的能量结果(表 15.2)。表中所列的所有计算都是多中心的。

表 15.2 乙烷的 SCF MO 计算

参考资料 ¹	基函数	重叠式能量 (哈特利)	参差式能量 (哈特利)	势垒 (千卡/摩)
Pitzer and Lipscomb	16STO	-78.98593	-78.99115	3.3
Pitzer	16STO	-79.09233	-79.09797	3.5
Clementi and Davis	8cGTO	-79.10247	-79.10824	3.6
Fink and Allen	11cGTO	-79.14377	-79.14778	2.5
Veillard	120GTO	-79.23110	-79.23899	3.07
Clementi and Popkie	150GTO	-79.25364	-79.25875	3.21
实验值			-79.84	2.93 ± 0.03

1 R. M. Pitzer and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1995(1963); R. M. Pitzer, *ibid.*, **47**, 965(1967); E. Clementi and D. R. Davis, *ibid.*, **45**, 2593 (1966); W. H. Fink and L. C. Allen, *ibid.*, **46**, 2261(1967); A. Veillard, *Theor. Chim. Acta*, **18**, 21(1970); E. Clementi and H. Popkie, *J. Chem. Phys.*, **57**, 4870(1972). 实验势垒: S. Weiss and G. E. Leroi, *ibid.*, **48**, 962(1968).

乙烷的开创性计算是 Russel Pitzer (Kenneth Pitzer 之子) 和 W. N. Lipscomb 做的。他们利用了 16 STO 最小基集; 轨道指数未最佳化, 但是按所需特规则选取的; 全部积分是准确求算的。除了轨道指数是利用的使甲烷能量最小的那些轨道指数外, Pitzer 的计算类似于 Pitzer-Lipscomb 的计算。

表中所列的前四个计算利用了参差式乙烷的实验观测的平衡几何形, 并且假定了重叠式的几何形是由一个甲基相对于另一个甲基做刚体转动而得。Veillard 变更了一种构象的键角和 CC 键长。他发现从参差式变到重叠式 CC 键长增加 0.02\AA , HCH 角减小 $\frac{1}{2}^\circ$; 这种变化影响势垒为 $\frac{1}{2}$ 千卡/度。Clementi 和 Popkie 的接近哈特利-福克计算也利用了几何形最佳化。

所有 SCF MO 计算均给出良好的乙烷旋转势垒值。为什么有此结果呢? 答案在于相关能。成对电子在同一定域轨道上运动通过同一的空间区域。因此, 这种成对电子的轨道内相关能比两个电子在不同定域 MO 的轨道间相关能要大得多。根据这点, 过去曾认为总轨道间分子相关能是比总轨道内相关能小得多。可是轨道间的成对相关比轨道内的相关要多得多。因此, 现在认为总轨道间相关不可忽略, 而且其值有时可能与总轨道内相关能相比拟。[见 E. Steiner, *J. Chem. Phys.*, 54, 1114 (1971).] 这样我们必须考虑乙烷中两种类型的相关。乙烷中甲基的转动并不改变任何键, 所以在参差式和重叠式中轨道内相关基本上相同。而且, 我们预期大多数轨道间相关在这两种形式中基本上也是不变的。特别是, 每个甲基内 C—H 键之间的相关实际上应保持相同, 同时 C—C 和 C—H 成键对之间的相关亦应如此。只有不同甲基的 C—H 对之间的相关应有改变, 这些对于轨道间相关赋予非常小的贡献。这样, 我们可以期望由参差式到重叠式的总相关能只有

微小的改变。所以对于这两种形式的 SCF 计算的误差差不多是一样的，而哈特里-福克能量的相差将得到势垒的良好估算值。表 15.2 所列的 SCF 计算没有一个实际上达到哈特里-福克极限，但是仍然得到良好的势垒值。（回顾哈特里-福克计算给出不良的解离能值。这是因为由原子到形成化学键成对电子数目变化了，从而显著地改变了相关能。）

曾用 MO 法研究了其它分子中的旋转势垒¹²，Allen 及其同事利用高斯球 SCF MO 法计算了势垒。他们结果中的一些值（用千卡/摩尔表示）是： C_2H_6 ，计算值为 2.5，实验值 2.9； C_2H_5F ，计算值为 2.6，实验值 3.3； CH_3CHO ，计算值为 0.8，实验值 1.2； CH_3NH_2 ，计算值为 2.4，实验值 2.0； CH_3OH ，计算值为 1.06，实验值 1.07。

表 15.2 表明，应用最小基集和不用最佳几何形的 SCF 计算，可以得到乙烷的相当准确的势垒，对于所研究的多数势垒是正确的。用于 H_2O_2 这种计算给出极不好的势垒结果。可是，当应用大的基集和最佳化几何形时， H_2O_2 势垒可以用哈特里-福克法进行计算，如下述结果所示 [T. H. Dunning and N. W. Winter, *Chem. Phys. Letters*, **11**, 194 (1971)]：计算的顺式势垒（两面角 0° ）为 8.4 千卡/度，实验值 7.0—7.6 千卡/度；反式势垒（两面角 180° ），计算值为 1.1 千卡/度，实验值为 1.1 千卡/度；平衡两面角的计算值为 114° ，实验值 112° 。

乙烷旋转势垒的物理起源看来是由于在重叠式乙烷中重叠定域 C—H 成键电子对间的泡利不相容原理的排斥作用（10.4 节）。[见 O. J. Sovers, C. W. Kern, R. M. Pitzer, and M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2592 (1968)]。与此大不相同，乙醛中势垒似乎是由于旋转造成较稳定的 H—重叠—O 构象中电负性

12 关于 SCF MO 势垒计算的摘要，见 W. H. Fink, D. C. Pan and L. C. Allen, *J. Chem. Phys.*, **47**, 895 (1967)；L. C. Allen, *Chem. Phys. Letters*, **2**, 597 (1968)。

的氧和甲基之间吸引作用的丧失而引起的。[W. L. Jorgensen and L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 567(1971).]

最后, 讨论乙烯的 SCF MO 处理。基态平衡几何点群为 \mathcal{O}_{2h} 。坐标轴的标准选取法示于图 15. 10。(可惜, 标准惯例常被忽视, 有人用 xz 或 xy 平面为分子平面来计算, 这就影响 MO 对称形态的名称, 所以不同作者对于相同 MO 使用不同符号。)

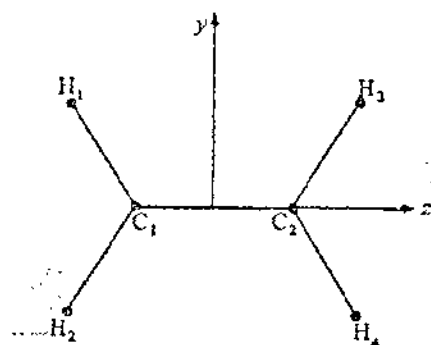


图 15. 10 乙烯的坐标轴。 x 轴垂直于分子平面。

\mathcal{O}_{2h} 有八个对称操作。每个对称操作与每个其它对称操作可对易, 所以电子波函数必定是所有对称算符的一个本征函数, 并且只有非简并的 (A 和 B) 对称形态。三个转动, 三个反映, 以及反演操作, 它们各个的平方均等于恒等操作, 因此这些对称操作必定有本征值 ± 1 。全部八个对称操作可以由反映中的 1 个, 2 个或 3 个反映(每个反映只将一个坐标变换为其负值)的乘积表示:

$$\begin{aligned} \hat{E} &= [\hat{\sigma}(xy)]^2, \quad \hat{i} = \hat{\sigma}(xy)\hat{\sigma}(xz)\hat{\sigma}(yz) \\ \hat{C}_2(x) &= \hat{\sigma}(xy)\hat{\sigma}(xz), \quad \hat{C}_2(y) = \hat{\sigma}(xy)\hat{\sigma}(yz), \\ \hat{C}_2(z) &= \hat{\sigma}(xz)\hat{\sigma}(yz) \end{aligned}$$

因为对称本征值是以与对称操作一样的方式相乘, 明确三个反映的本征值就足以确定全部八个对称本征值, 于是就有 $2^3 = 8$ 个可能的对称形态。这些标准符号是:

	$\hat{\sigma}(xy)$	$\hat{\sigma}(xz)$	$\hat{\sigma}(yz)$
A_g	+1	+1	+1
A_u	-1	-1	-1
B_{1g}	+1	-1	-1
B_{1u}	-1	+1	+1
B_{2g}	-1	+1	-1
B_{2u}	+1	-1	+1
B_{3g}	-1	-1	+1
B_{3u}	+1	+1	-1

(15.76)

下标 g 或 u 相应于对 \hat{i} 的本征值为 +1 或 -1。对于 \mathcal{O}_{2h} , 名称 A 只用以表示全部三个 \hat{O}_x 转动本征值为 +1 的对称形态。

有十四个最小基集 AO, 容易用尝试法建立对称轨道, 读者将容易地验证下面的(未归一化的)对称轨道的对称形态:

对 称 轨 道	对称形态
$H_11s + H_21s + H_31s + H_41s$	a_g
$C_11s + C_21s$	a_g
$C_12s + C_22s$	a_g
$C_12p_x - C_22p_x$	a_g
$H_11s + H_21s - H_31s - H_41s$	b_{1u}
$C_11s - C_21s$	b_{1u}
$C_12s - C_22s$	b_{1u}
$C_12p_x + C_22p_x$	b_{1u}
$H_11s - H_21s + H_31s - H_41s$	b_{2u}
$C_12p_y + C_22p_y$	b_{2u}
$H_11s - H_21s - H_31s + H_41s$	b_{3g}
$C_12p_y - C_22p_y$	b_{3g}
$C_12p_x + C_22p_x$	b_{3u}
$C_12p_x - C_22p_x$	b_{3g}

(15.77)

这样, 14 个最低的 MO 包含 4 个 a_g , 4 个 b_{1u} , 2 个 b_{2u} , 2 个 b_{3g} , 1

个 b_{1u} 和 1 个 b_{2u} MO。在基态, 这些 MO 中八个是被占有的。SCF 计算¹³ 得出 1A_g 基态的下列组态:

$$(1a_g)^2(1b_{1u})^2(2a_g)^2(2b_{1u})^2(1b_{2u})^2(3a_g)^2(1b_{3g})^2(1b_{3u})^2 \quad (15.78)$$

化学家们传统地把一个平面分子每一 MO 按照对于分子平面的反映其本征值是 +1 或 -1 而归类为 σ 或 π 。(这种用法与线性分子的 MO 的 σ , π , δ , ... 分类有些不一致。对于线性分子, 符号 σ 和 π 分别标志电子轨道角动量的轴分量为 0 和 $\pm h$; 对于非线性分子, 我们不能确指 L 沿一核间连线的分量。对于线性分子, σ MO 是非简并的而 π MO 是双重简并的; 对于非线性分子, σ - π 分类与简并度无关。)对于水的基态, 除了孤对 $1b_1$ MO 是一个 π MO 外, 全部占有的 MO 是 σ MO。

对于乙烯, 在电子基态时仅有的占有 π MO 是 $1b_{3u}$ MO, 这是最高的占有 MO。因为 (15.77) 中只有一个 b_{3u} 对称轨道, $1b_{3u}$ MO 必定等于 (除了归一化常数外) 这个对称轨道。有人求得 (利用 STO)

$$1b_{3u} = 0.63(C_1 2p_x + C_2 2p_r) \quad (15.79)$$

这个成键 MO 是由碳 $2p_x$ AO 的重叠所形成, 类似图 13.14 的 π_u MO。 $1b_{3u}$ π MO 说明了基态乙烯是平面的。一个 CH_2 基相对于另一个旋转时, 两个碳 $2p_x$ AO 之间的重叠迅速地减少而 $1b_{3u}$ MO 的能量增加; 因此, 分子对于绕碳-碳键的扭转显示相当大的阻力。

乙烯最低的未占有的 MO 是 $1b_{2g}$ 反键 π MO:

$$1b_{2g} = 0.82(C_1 2p_x - C_2 2p_r) \quad (15.80)$$

它类似图 13.14 的 π_g MO。激发的乙烯组态

$$(1a_g)^2 \dots (1b_{3g})^2(1b_{3u})(1b_{2g}) \quad (15.81)$$

13 U. Kaldor and I. Shavitt, *J. Chem. Phys.*, 48, 191 (1968).

产生两个谱项(一个单重的和一个三重的), 并且这些电子态中可能有一个非平面构型, 其一个 CH_2 基相对于另一个转动了 90° 。

乙烯的每个正则 σ MO 含有所有的 6 个原子的 AO 的贡献, 并且离域在整个分子中。采用正则 σ MO 的适宜的线性组合, 就可以形成定域 σ MO; 我们预期这些 MO 由下面的内壳层和成键 MO 构成:

$$i(\text{C}_1), \quad i(\text{C}_2) \quad (15.82)$$

$$b(\text{C}_1\text{C}_2), b(\text{C}_1\text{H}_1), b(\text{C}_1\text{H}_2), b(\text{C}_2\text{H}_3), b(\text{C}_2\text{H}_4) \quad (15.83)$$

MO $b(\text{C}_1\text{C}_2)$ 和 $1b_{3u}$ 构成了熟知的把碳-碳双键作为 1 个 σ 键和 1 个 π 键的描述(图 15.11)。但是, 我们仍然没有等价的乙烯 MO,

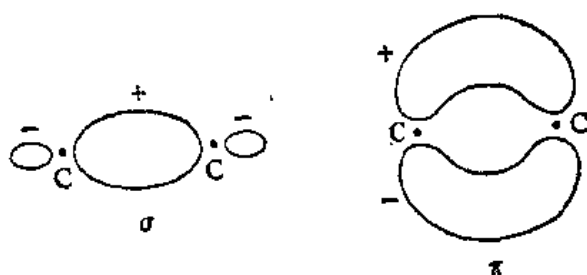


图 15.11 乙烯双键的 σ - π 描述。截面取垂直于分子的平面, 分子平面是 π MO 的结面。

因为 π MO $1b_{3u}$ 不等价于(15.83)中任何一个的 σ MO, 也不等价于其自身——经 $\hat{C}_2(z)$ 转动它变成自身之负。由 $b(\text{C}_1\text{C}_2)$ 和 $1b_{3u}$ MO 相加和相减, 可构成两个等价的定域碳-碳成键 MO:

$$b_1(\text{C}_1\text{C}_2) = 2^{-1/2}[b(\text{C}_1\text{C}_2) + 1b_{3u}] \quad (15.84)$$

$$b_2(\text{C}_1\text{C}_2) = 2^{-1/2}[b(\text{C}_1\text{C}_2) - 1b_{3u}] \quad (15.85)$$

MO(15.84)和(15.85)导致把碳-碳键描述为由两个“香蕉”键所组成(图 15.12)。

乙烯的双键最好是描述为两个等价弯曲的香蕉键, 还是描述

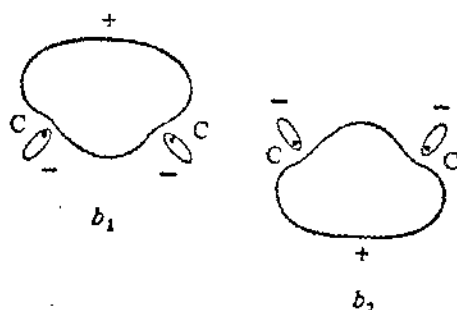


图 15.12 乙烯双键的香蕉键描述。
(截面如图 15.11 所述。)

为一个 σ 键和一个 π 键呢, 对此曾有相当的争议。Kaldor¹⁴ 用最小基集正则 SCF MO 计算了乙烯的能量定域 MO。因为没有事先定下能量定域 MO 必是等价轨道, 所以这个计算就哪个是“较好的”碳—碳双键描述提供了证据。Kaldor 求得乙烯的能量定域碳—碳键轨道为两个等价香蕉键。对于乙炔, 他求得能量定域碳—碳键轨道是 3 个等价的香蕉键, 并非是 1 个 σ 和 2 个 π 键。当然, 尽管每一个 MO 中的电子密度在香蕉键描述与 σ — π 键描述中是不同的, 但是双键或三重键中 4 个或 6 个电子的总几率密度, 在两个图象中都是一样的。

Kaldor 求得的乙烯中能量定域 C_2H_4 键 MO 为

$$0.373(C_1 2s) + 0.414(C_1 2p_x) - 0.257(C_1 2p_z) + 0.494(H_1 1s) + \dots$$

式中虚点表示来自其它 AO 的小的贡献。由习题 15.61 知, 在一个 sp^2 杂化原子轨道中, $2p_x$ 与 $2p_z$ 轨道系数比等于 1.73:1。对于 $b(C_2H_4)$ 该比为 1.61:1, 所以在此 MO 中碳的杂化非常接近于 sp^2 。 $b(C_2H_4)$ 与 C—C 轴的夹角是 $\pi - \arctan(1.61) = 122^\circ$, 基本上与实验值是一样的, 因而平面乙烯中定域 C—H 键不是弯

¹⁴ U. Kaldor, *J. Chem. Phys.*, 46, 1981 (1967).

曲的。

丁二烯和苯的定域 MO 在 15.8 节末加以讨论。

15.7 分子的几何图形

Allen 及其同事应用从头计算法来考查 SCF MO 计算对于预示分子平衡几何形的适宜性¹⁵。他们利用了 AO 的高斯球表示式作为基函数,用的 AO 是那些能给出分子中原子的哈特里-福克波函数准确表示的 AO。

求得的总分子能,即使对于分子几何形有显著的改变,也是相当不敏感的。例如,计算的 F_2O SCF 电子能(包括核排斥)作为 $F-O-F$ 角的函数为¹⁶

键 角	60°	80°	102°	120°	180°
能量(哈特里)	-273.05	-273.36	-273.41	-273.39	-273.20

在键角的变化范围内,能量的变化为 0.1%,而相比较来看,预期相关能约为 1%。求得了键长改变时 SCF 能有类似的小变化。Moskowitz 和 Harrison 求得了水在 105° 键角时:

键距(Å)	0.846	0.952	1.058
能量(哈特里)	-76.0054	-76.0336	-76.0123

尽管与 SCF 法中固有的能量误差(相关能)比较,这些变化在总能量中是小的,SCF 波函数仍可以提供平衡键角和键距的良好预示(误差 1—2%)。某些结果为¹⁶:

15 摘要见“A New Approach to Many-Electron Theory,”by L. C. Allen, *Quantum Theory of Atoms, Molecules, and solid state*, P.-O. Löwdin, ed., Academic Press, New York, 1966, pp. 39—80.

16 在 L. C. Allen, *Theor. Chim. Acta*, 24, 117(1972)的注 12 中给出了此项工作的参考资料。

分 子	H ₂ O	F ₂ O	Li ₂ O	O ₃	N ₃
预示角	110°	162°	180°	$118\frac{1}{2}^\circ$	180°
观测角	104.5°	163°	180°	117°	180°

显然, 相关能在平衡几何形范围内对于键角和键长的变化近似地保持常数, 以及 SCF 势能面, 虽然位于真实势能面之上, 但是近似地平行于它。

对有机化学家有相当兴趣的一个分子是反应中间物 CH₂, 亚甲基自由基, 实验的和理论的工作一致地认为 CH₂ 基态是三重态, CH₂ 的最初光谱观测解释为一个线形的基态; 可是准确的理论计算表明了是一弯曲分子。进一步的实验工作证明, 分子确实是弯曲的, 键角 $138^\circ \pm 10^\circ$ 。应用 617 个组态进行 CH₂ 的 CI 计算得到一个三重的基态, 键角为 134° , 估计其可靠性在 2° 以内。[见 D. R. McLaughlin, C. F. Bender, and H. F. Schaefer, *Theor. Chim. Acta*, 25, 352(1972), 以及其中引的参考资料。]

大分子的准确 SCF MO 计算是困难的, 我们想得到一个简单的方法可以合理地给出键角的准确预言。一个这样的方法就是价壳层电子对排斥(VSEPR)理论。该理论起源于 1940 年 Sidgwick 和 Powell 的工作。Gillespie 作了进一步的推广和普及¹⁷。在一年级化学关于键角的讨论, VSEPR 观点甚至代替了传统的杂化的解释(15.10 节)。

15.5 节中我们知道了水的 8 个价壳层电子的能量定域 MO 是由两个成键轨道 $b(\text{OH}_1)$ 和 $b(\text{OH}_2)$ 以及两个孤对 MO $l_1(\text{O})$ 和 $l_2(\text{O})$ 所组成; 粗略地说, 这四个 MO 是围绕氧原子成四面体排布的。(实际上, 成键 MO 以 95° 角分开, 孤对 MO 以 122° 角分开。)

17 R. J. Gillespie, *J. chem. Educ.*, 40, 295(1963); 47, 18(1970); *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 818(1961); *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 6, 819(1967)。

相类似, Edmiston 和 Ruedenberg 求得了 NH_3 价壳层电子的能量定域 MO, 是由彼此成 $104\frac{1}{2}^\circ$ 角的三个成键 MO 以及一个与每一成键定域 MO 成 114° 角的孤对 MO 所组成。再次看到, 这四个 MO 近似地成四面体排布。

VSEPR 法是考虑中心原子价壳层的成键的和孤对的电子, 以及连接的配位体的成键电子; 这些电子于是配对, 并且电子对在空间的排布要使各电子对的定域 MO 间的排斥作用减到最小。[回顾能量定域 MO 的条件是使(15.43)最小化。] 比定域电子对间的库仑排斥更重要的是迫使相同自旋电子分开的泡利排斥(10.4节); 每个定域对含有两种可能自旋值的电子, 就要在它占有的空间排除其它的电子。注意 VSEPR 法基于电子对—电子对排斥(这里所谓对, 是指键的或孤对的), 而不是配位体原子—配位体原子排斥。

对于四对电子, 最小排斥产生于 4 个 MO 围绕中心原子形成四面体排布。对于不同数目的电子对最有效的排布为(见图 15.13):

2	3	4	5	6	8
直线	等边三角形	四面体	三角双锥体	八面体	正方反棱柱*

考察一些例子。水共有 8 个价电子, 有两个成键对, 两个孤对, 呈四面体排布。键角应接近 $109\frac{1}{2}^\circ$ 四面体角。为了解释键角 $\left(104\frac{1}{2}^\circ\right)$ 与四面体角的偏差, VSEPR 近似指出, 因为孤对轨道只受 1 个核(而非 2 个)的影响, 它们比成键轨道“稍胖”(更铺展一些); 因此, 孤对电子对于邻近的对所施加的排斥比成键对施加于邻近对的排斥大。水的孤对之间的角度比四面体者大, 而成键对

* 正方反棱柱原文为 square antiprism.

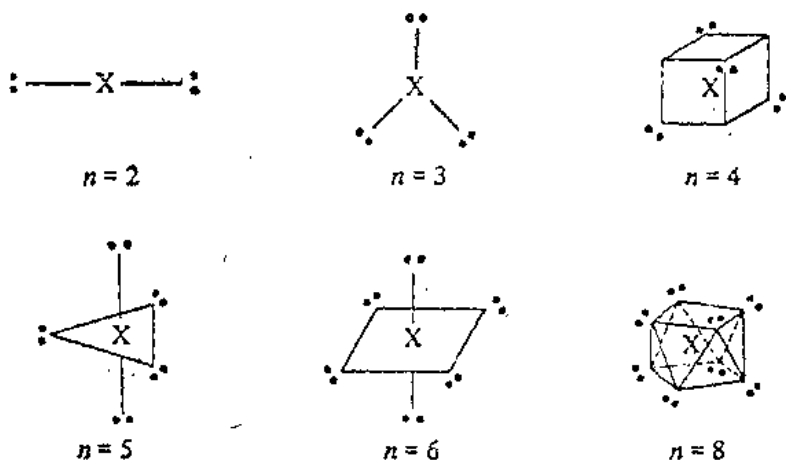


图 15.13 n 个电子对围绕一个中心原子 X 的最可取的排布。

之间的角度比四面体者小。这个观点由求得的水的孤对能量定域 MO 之间和成键能量定域 MO 之间的夹角分别为 122° 和 95° 得以证实。[孤对 MO 的“肥胖”可由 $2s$ 氧 AO 对于水的孤对 MO 的贡献比对于成键 MO 的贡献大来说明——见 (15.45) 式。] 对于氨，4 个价电子对近似于四面体排列；由于只有一个孤对而不是两个，所以成键的对推向一起的情况不像水的情况那么重，观测得到的键角 (107°) 比水更接近于四面体。

IF_5 共有 $\frac{1}{2}(7+5)=6$ 个电子对呈八面体排列。一对是孤对的，观测得到的是方形锥体结构。 XeF_4 有 $\frac{1}{2}(8+4)=6$ 个电子对呈八面体排布；两个胖的孤对反向地指向八面体的顶点，观测得到的是方形平面结构。

ClF_3 有 $\frac{1}{2}(7+3)=5$ 个电子对。两个“胖的”孤对如比也排列以使排斥作用减到最小。即这是一个三角双锥体，有三个赤道

位和两个轴向位。轴向电子对与3个相邻电子对成 90° 的角，赤道电子对只与两个邻近的电子对成 90° 角，而和另两个相邻电子对成 120° 角。排斥随着角度的增加而迅速地减小，所以， ClF_3 最有效的排列是两个孤对各都在赤道位。这就得到分子的（平面的）T 结构（图 15.14）。观测到的与 T 结构略偏 $2\frac{1}{2}^\circ$ ，这可由胖的孤对把轴向上的成键对推向赤道上的成键对而得到解释。

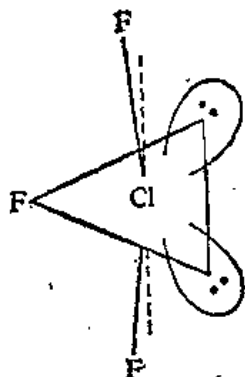


图 15.14 ClF_3 结构的 VSEPR 解释。

TaF_7^{3-} 离子共有 $\frac{1}{2}(5+3+8)=8$ 个价层电子对，为方形反棱柱结构。

对于有多重键的分子，Gillespie 推荐为简单起见把双键或叁键可看作是单一电子对。例如， $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ，因为可以认为每个碳有 3 个电子对围绕着，所以预期键角都是 120° 。观测的 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 角约 113° ，可用双键电子把单键电子对推往一起来说明。另外一种观点（它和乙烯能量定域 MO 更符合），把双键看成是形成两个香蕉键的两个电子对，这两个香蕉键是从每个碳原子以接近四面体角发出的（乙烯中能量定域香蕉键之间的夹角是 112° ）；围绕每个碳有 4 对电子，期望 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 角为 $109\frac{1}{2}^\circ$ ，观测到的角大些是由于香蕉双键轨道对子成键 $\text{C}-\text{H}$ 电子对的排斥小于两个通常四面体定向轨道的排斥。

XeF_6 有 $\frac{1}{2}(8+6)=7$ 个价层电子对围绕 Xe。7 个电子对的最有效排列并不是一定的，因为它是取决于成对电子之间有效排斥的特定形式。但是，VSEPR 近似预示有 7 个电子对的分子必不

是八面体;电子衍射结果表明 XeF_6 确实不是八面体,不过与八面体结构的偏离比 VSEPR 模型所期望的小。关于 XeF_6 结构的最后说法尚待分晓。[见 G. L. Goodman, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5038 (1972); H. H. Claassen, G. L. Goodman, and H. Kim, *ibid.*, **56**, 5042; 以及这些文章所引的资料。] IF_7 分子是有些变形的五角双锥体[W. J. James, H. B. Thompson, and L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, **53**, 4040 (1970)。]

图 15.13 的排列假定中心原子的内壳层是球形对称的,这不影响价电子对的排列。图 15.13 节)充满的和半充满的壳层给出球形对称几率密度,因此图 15.13 适用于主族元素(内壳层全充满的)和具有 d^0 , d^5 或 d^{10} 壳层的过渡元素。在有非球形 d 壳层的过渡元素中,可以观察到图 15.13 形状的变形。

VSEPR 模型平均成功率是显著地高,但也不是没有失败的。象 TeCl_6^{2-} 有 7 个电子对围绕 Te,但是观测到的结构是八面体的。其它的例外是有些碱土金属二卤化物(例如 BaF_2 , SrCl_2)是弯曲的,而不是直线形的。Gillespie 在 *J. Chem. Educ.*, **47**, 18 (1970) 中讨论了这些例外的可能原因。

预示分子几何形的另一种近似是利用轨道能对键角作图的 Walsh 图解。该方法不如 VSEPR 近似用得广泛,但可表明和 VSEPR 相当。见 L. C. Allen, *Theor. Chim. Acta*, **24**, 117 (1972)。

15.8 平面共轭分子的半经验 MO 处理

平面不饱和有机分子的正则 MO 可以分为 σ 和 π MO (15.6 节),平面共轭有机化合物的半经验处理通常是对于由 σ 电子分离出来的 π 电子进行近似处理。有时用这样的论据来说明,由于 π MO 在分子平面上有结面,所以 π 电子密度与 σ 电子密度能很好

地分开。实际上这是错误的,因为 σ 和 π 几率密度明显地重叠。柯尔逊阐述了 $\sigma-\pi$ 可分性的理由在于 σ 和 π 轨道的不同对称性,以及 π 电子的较大极化率,例如这较大极化率使得 π 电子更易感受象化学反应中发生的微扰。

在 π 电子近似中,是将 σ 电子和核的效应并入到某种有效 π 电子哈密顿算符 \hat{H}_π 中去而来分开处理 n_π 个 π 电子(回顾类似的价电子近似——13.15节):

$$\hat{H}_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} \hat{H}_{\text{core}}(i) + \sum_{i=1}^{n_\pi} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (15.86)$$

$$\hat{H}_{\text{core}}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i \quad (15.87)$$

式中 V_i 为第 i 个 π 电子在核和 σ 电子产生的势场中的势能。随后应用变分原理使变分积分 $\int \psi_\pi^* \hat{H}_\pi \psi_\pi d\tau$ 最小,求出 π 电子波函数 ψ_π 。Lykos和Parr曾讨论过 π 电子近似的正确性¹⁸,因为(15.86)不是真实分子哈密顿算符,所以本节只是半经验的处理。

可能最简单的半经验 π 电子理论是自由电子分子轨道(FE MO)处理,在1950年前后由Kuhn, Bayliss, Platt和Simpson发展的。这里,忽略了电子间的排斥 $1/r_{ij}$, σ 电子的效应用一维箱中电子势能函数表示:在一定区域内 $V=0$,而在此区域外 $V=\infty$ 。忽略电子间的排斥, \hat{H}_π 是每个 π 电子的哈密顿算符之和;因此(6.2节):

$$\hat{H}_\pi \psi_\pi = E_\pi \psi_\pi \quad (15.88)$$

$$\psi_\pi = \prod_{i=1}^{n_\pi} \varphi_i \quad (15.89)$$

$$\hat{H}_{\text{core}}(i) \varphi_i = e_i \varphi_i \quad (15.90)$$

18 见Parr, pp. 41—45, 211—218; Pilar, 18-1节。

$$E_n = \sum_{i=1}^{n_s} e_i \quad (15.91)$$

波函数(15.89)未考虑到自旋或泡利原理。要考虑时,则我们必须把每个电子放在自旋-轨道 $\lambda_i = \varphi_i \chi_i$ 中,这里 χ_i 是自旋函数(α 或 β), 然后波函数 ψ_n 写成自旋-轨道的反对称化乘积(斯雷特行列式)。因为 $\hat{H}_{\text{core}}(i)$ 不含自旋,我们得

$$\hat{H}_{\text{core}}(i) \lambda_i = e_i \lambda_i \quad (15.92)$$

在反对称化乘积函数 ψ_n 中的每一项里, 一个不同的自旋-轨道有一个电子(例子见 10.68)。当 \hat{H}_n (它近似为 $\hat{H}_{\text{core}}(i)$ 之和)作用于 ψ_n 的每个项时就给出 e_i 之和。因此, 当考虑到自旋和泡利原理时, $\hat{H}_n \psi_n$ 等于 $\sum_i e_i \psi_n$ 以及(15.91)仍是成立的。

对于共轭链分子, FE MO 近似可用一维箱中 π 电子的运动来描述, 我们有

$$e_i = \frac{n_i^2 h^2}{8m l^2}, \quad n_i = 1, 2, \dots \quad (15.93)$$

n_i 由泡利原理限制——在一个给定的空间 MO 中不能多于 2 个电子。在电子基态时, π 电子填入 $\frac{1}{2} n_s$ 个最低的自由电子 π MO。

π 电子跃迁产生的最低频率的电子吸收谱涉及一个电子从最高占有 MO 跃迁到最低空缺 MO——图 15.15。(箱中粒子的选择定则允许 FE MO 模型中一个电子的量子数按奇整数改变, 如 *Pilar*, p. 125 所证; 因此图 15.15 的跃迁是允许的。) 该跃迁的波

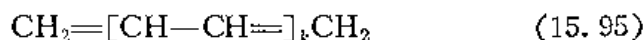


图 15.15 六个 π 电子的共轭分子 FE MO 电子跃迁的最长波长。

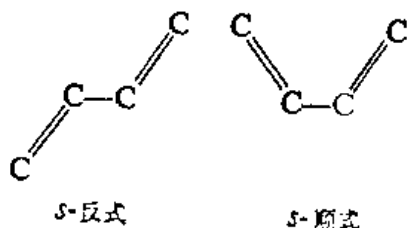
长,由 FE MO 模型给出

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc}(e_{n_s/2+1} - e_{n_s/2}) = \frac{h}{8mc l^2}(n_s + 1) \quad (15.94)$$

我们把 FE MO 应用于共轭多烯



取 l 为碳链的曲折长。(另一可能是利用端碳间的直接距离。)令 l_1 和 l_2 分别是(15.95)中碳—碳单键和双键之长。对于 s -反-1,3-丁二烯这些值为¹⁹1.46 和 1.34 Å。(名称“ s -反”是指对于单键的构型



s -反式构型是 1,3-丁二烯观测得到的构型²⁰。)我们让 π 电子的运动稍许超出碳链端而每端增加距离 $\frac{3}{4}l_1 + \frac{1}{4}l_2$ 。这大约是一个平均键长,而且考虑到这样的事实即 MO 不限于在成键原子之间的区域。可有

$$\begin{aligned} l &= kl_1 + (k+1)l_2 + \frac{3}{2}l_1 + \frac{1}{2}l_2 = \left(k + \frac{3}{2}\right)(l_1 + l_2) \\ &= \frac{1}{2}(n_0 + 1)(l_1 + l_2) \end{aligned} \quad (15.96)$$

式中 n_0 是碳原子数,利用(15.94)和(15.96)及 $n_s = n_0$,可得

19 K. Kuchitsu, F. Tsutomu, and Y. Morino, *J. Mol. Struct.*, **1**, 463 (1967)。

20 D. R. Lide, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2074 (1962)。从头算法 CI 计算[S. Shih, R. J. Buenker, and S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Letters*, **16**, 244 (1972)]指出 s -反式较稳定约 4.6 千卡/摩,这(如果准确)意味着在 25°C 大约有 0.05% 的 s -顺式。

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{h}{2mc(l_1 - l_2)^2(n_c + 1)} = \frac{1}{n_c + 1} \times 155,000 \text{ 厘米}^{-1} \quad (15.97)$$

观测²¹得到的共轭多烯(15.95)第一电子吸收带,当 k 由0到9时,从 $1/\lambda = 51,500 \text{ 厘米}^{-1}$ 单调地减少到 $1/\lambda = 22,400 \text{ 厘米}^{-1}$ 。FE MO(15.97)式正确地预示波长随链长的增加而增加的趋向,但是与实验定量地符合是很差的;预示值和观测的多烯带其标准差竟达 $15,000 \text{ 厘米}^{-1}$ 之多。由于模型的粗糙性,这种不一致不足惊奇。[第一激发 FE MO 组态产生两个电子谱项,一个单重态和一个三重态。在 FE MO 模型中,忽略电子的排斥,得到同样能量的单重态和三重态。观测得到的最长波长的电子跃迁是单重态-单重态跃迁,因为单重态-三重态跃迁是禁阻的。严格地说,我们应当把(15.97)与单重态-单重态以及单重态-三重态能量差的平均值来比较。]

多烯的 FE MO 模型可以改进。我们预料 π 电子几率密度在双键区比单键区大。基于这种认识,kuhn 把 $V=0$ 这一部分的自由电子势能函数代之以在双键中心有极小,单键中心有极大的正弦曲线,长度由(15.96)给出;在曲线的每一端点 V 趋于无穷大。对于

$$V = V_0 \sin \frac{2\pi x}{l_1 + l_2} \quad (15.98)$$

薛定谔方程不能以解析形式求解,kuhn 利用模拟计算机去求能级的数字值,多烯(15.95)最长波长跃迁值可由下式准确地重现²²:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{n_c + 1} \times 155,000 \text{ 厘米}^{-1} + \frac{0.83V_0}{hc} \left(1 - \frac{1}{n_c}\right) \quad (15.99)$$

使用 $V_0=0$ 时,(15.99)式简化为(15.97)。当用 $V_0=2.4$ 电子伏

21 见 H. Suzuki, *Electronic Absorption Spectra*, Academic Press, 1967, p. 204.

22 H. Kuhn, *Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe*, 17, 404 (1959)——这是有许多参考文献的一篇评述文章; *J. Chem. Phys.*, 17, 1198 (1949).

时, (15.99) 式给出良好的适宜多烯的数据, 标准差只有 1600 厘米⁻¹。

虽然简单的 FE MO 法应用于共轭多烯结果不好, 但是应用于有下式的多次甲离子



效果较好。这里碳—碳键长全相等。(还有一个等价的 VB 共振结构, 即碳—碳单键和双键互相交换并且电荷在另一氮上。)我们将假定这里象苯中碳—碳键长一样为 1.40 Å。我们将不问碳—氮和碳—碳键长的微小差别, 每个链端增加一个额外的键长, 令 (15.94) 中 $l = (2k+4)(1.40 \text{ Å})$ 和 $n_s = 2k+4$, 得到

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{h}{8mc(1.96 \text{ Å}^2)} \frac{2k+5}{(2k+4)^2} = \frac{(2k+5)}{(2k+4)^2} \times 155,000 \text{ 厘米}^{-1} \quad (15.101)$$

观测²³ 得到的 $1/\lambda$ 值, 随 k 由 0 变到 6 时单调地从 44,600 厘米⁻¹ 减少到 11,800 厘米⁻¹。由 (15.101) 计算的值和实验值颇好地一致, 标准差为 2300 厘米⁻¹。

FE MO 模型及其精细改进型应用于共轭环烃相当成功。讨论从略(见习题 15.32)。

最有名的半经验 π 电子理论是休克尔分子轨道(HMO)法, 于三十年代发展起来的。这里, π 电子哈密顿算符(15.86)用比较简单的形式近似之

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^{n_s} \hat{H}^{\text{eff}}(i) \quad (15.102)$$

式中 $\hat{H}^{\text{eff}}(i)$ 设法以一种平均方式把 π 电子排斥包含进来, 这种说法是相当含糊的, 实际上休克尔法并没有指定 $\hat{H}^{\text{eff}}(i)$ 任何明确的

23 见 Suzuki, *op. cit.*, p. 365.

形式。因为休克尔 π 电子哈密顿算符是单电子哈密顿算符之和, 如同 FE MO 理论一样, 分离变量是可能的。(15.89) 和 (15.91) 式成立, 其中休克尔 MO 满足

$$\hat{H}^{\text{eff}}(i)\varphi_i = e_i\varphi_i \quad (15.103)$$

因为 \hat{H}^{eff} 是未指定的, 没有试图直接解 (15.103) 的目的。代之而用变分法。

HMO 法中其次一个假定是把 π MO 近似为 LCAO。在平面共轭烃的最小基集计算中, 仅有的 π 对称性 AO 是碳 $2p\pi$ 轨道, 这里的 $2p\pi$ 意指垂直于分子平面的实 $2p$ AO。所以写为

$$\varphi_i = \sum_{r=1}^{n_C} c_{ir} f_r \quad (15.104)$$

式中 f_r 为在第 r 个碳原子上的 $2p\pi$ AO, n_C 为碳原子数。(15.104) 为一线性变分函数, n_C 个最低 π MO 最适宜的系数值满足方程 (8.85):

$$\sum_{s=1}^{n_C} [(H_{rs}^{\text{eff}} - S_{rs}e_i)c_{is}] = 0, \quad r=1, 2, \dots, n_C \quad (15.105)$$

式中 e_i 是久期方程 (3.88) 的根, 即

$$\det(H_{rs}^{\text{eff}} - S_{rs}e_i) = 0 \quad (15.106)$$

休克尔理论中的关键假定涉及 (15.106) 中的积分。假定积分 H_{rr} 在分子中对于每个碳原子均为相同值。(对于苯, 6 个碳原子是等价的这不是假定; 对于 1,3-丁二烯, 可预料端碳和中间碳的 H_{rr} 略有不同。) 而且假定 H_{rr} 对于在不同平面烃中的碳原子也是一样的。假定积分 H_{rs} 对于彼此键联的任何两个碳原子有同样的值, 而对非键联的碳为零。由于 AO 是归一化的, 积分 S_{rr} 等于 1。重叠积分 S_{rs} 对于 $r \neq s$ 者假定为零。故有

$$H_{rr}^{\text{eff}} = \int f_r^*(i) \hat{H}^{\text{eff}}(i) f_r(i) dv_i = \epsilon \quad (15.107)$$

$$H_{rs}^{\text{off}} = \int f_r^*(i) \hat{H}^{\text{eff}}(i) f_s(i) dv_i \equiv \beta, \text{C}_r \text{ 和 } \text{C}_s \text{ 键联} \quad (15.108)$$

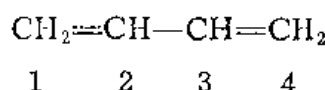
$$H_{rs}^{\text{off}} = 0, \text{C}_r \text{ 和 } \text{C}_s \text{ 非键联一起} \quad (15.109)$$

$$S_{rs} = \int f_r^*(i) f_s(i) dv_i = \delta_{rs} \quad (15.110)$$

$$f_r = \text{C}_r 2p\pi \quad (15.111)$$

积分 α 和 β 分别叫做库仑积分和键积分。(β 常叫做共振积分; 然而名称“共振”用于 VB 法比 MO 法更适宜。) 因为彼此不键联的碳原子在空间远远地分离, 所以假定 (15.109) 是合理的。可是重叠积分对于彼此键联的碳原子取为零则是一个不良的假定; 对于斯雷特轨道, 相邻碳的 S_{rs} 值介于 0.2 和 0.3 之间, 依赖于键距。把重叠积分包括进去将讨论于后。

为了阐明 HMO 法, 考虑 1, 3-丁二烯。在平面烃的简单 HMO 处理中唯一有重大关系的问题是碳原子骨架的拓朴结构; 基于此, 我们意指碳是键联一起的。不做丁二烯的 s -顺式和 s -反式形式之间的区分。碳原子的编号为



休克尔假定给出

$$H_{11}^{\text{off}} = H_{22}^{\text{off}} = H_{33}^{\text{off}} = H_{44}^{\text{off}} = \alpha$$

$$H_{12}^{\text{off}} = H_{23}^{\text{off}} = H_{34}^{\text{off}} = \beta$$

$$H_{13}^{\text{off}} = H_{14}^{\text{off}} = H_{24}^{\text{off}} = 0$$

久期方程 (15.106) 为

$$\begin{vmatrix} \alpha - e_k & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - e_k & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - e_k & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - e_k \end{vmatrix} = 0 \quad (15.112)$$

我们现在用 β 除行列式的各行。这样行列式被除以 β^4 , 且因为 $0/\beta^4=0$, 方程(15.112)变为

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (15.113)$$

式中

$$x \equiv \frac{\alpha - e_k}{\beta}, \quad e_k \equiv \alpha - \beta x \quad (15.114)$$

这久期行列式就是连行列式, 由(8.56)式给出

$$\prod_{j=1}^4 \left(x - 2 \cos \frac{j\pi}{5} \right) = 0$$

$$x = 2 \cos(j\pi/5), \quad j=1, 2, 3, 4 \quad (15.115)$$

$$x = -1.618, -0.618, 0.618, 1.618 \quad (15.116)$$

代之, 我们也可展开久期行列式得到一个有 4 个根的代数方程

$$x = (3 \pm 5^{1/2})^{1/2} / 2^{1/2}, \quad -(3 \pm 5^{1/2})^{1/2} / 2^{1/2}$$

$$x = (5^{1/2} \pm 1)/2, \quad -(5^{1/2} \pm 1)/2 \quad (15.117)$$

相应于(15.113), 丁二烯的 HMO 系数的方程为

$$\begin{aligned} xc_{j1} + c_{j2} &= 0 \\ c_{j1} + xc_{j2} + c_{j3} &= 0 \\ c_{j2} + xc_{j3} + c_{j4} &= 0 \\ c_{j3} + xc_{j4} &= 0 \end{aligned} \quad (15.118)$$

依次代入(15.116)的各个根, 我们求得(见 8.4 节)归一化的 HMO 为:

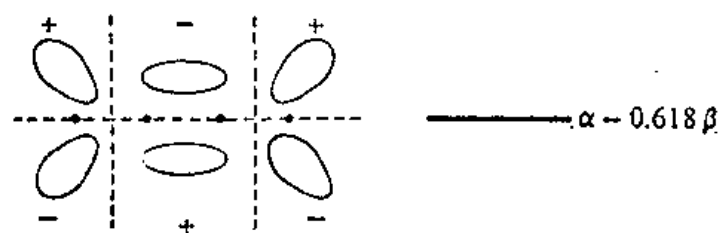
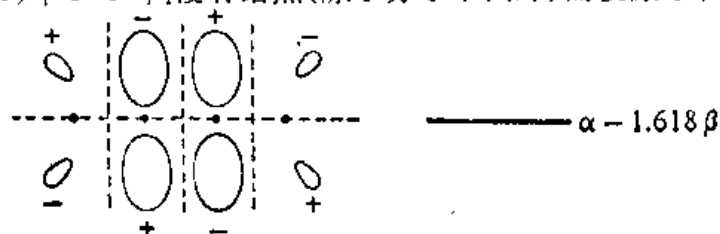
$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0.372f_1 + 0.602f_2 + 0.602f_3 + 0.372f_4 \\ \varphi_2 &= 0.602f_1 + 0.372f_2 - 0.372f_3 - 0.602f_4 \\ \varphi_3 &= 0.602f_1 - 0.372f_2 - 0.372f_3 + 0.602f_4 \\ \varphi_4 &= 0.372f_1 - 0.602f_2 + 0.602f_3 - 0.372f_4 \end{aligned} \quad (15.119)$$

HMO 能量是:

$$e_1 = \alpha + 1.618\beta, \quad e_2 = \alpha + 0.618\beta \quad (15.120)$$

$$e_3 = \alpha - 0.618\beta, \quad e_4 = \alpha - 1.618\beta$$

(15.119) 中 MO φ_1 没有结点(除了分子平面外)而使原子间有最



.....

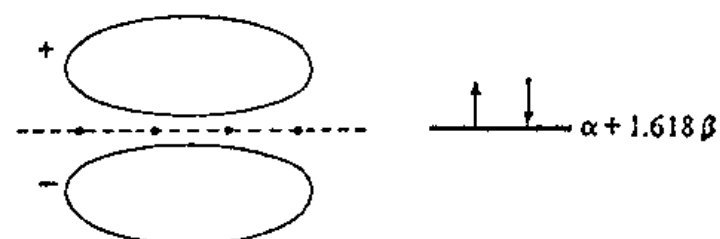
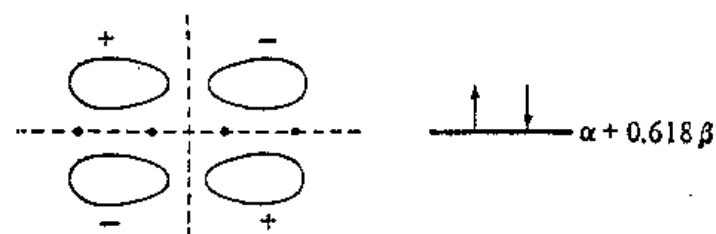


图 15.16 丁二烯的 HMO。 π MO 的结面用虚线表示。注意在 α (虚线) 之下和之上成键能级和反键能级的对称出现。示出了基态 π 电子 MO 组态。

大的电荷堆积；显然，这必定是最低能量的 π MO，其能量为 $\alpha + 1.618\beta$ ，因此键积分 β 必为负值。[亦见(13.58)式。]HMO 及其能级简绘于图 15.16。结点的样式与就丁二烯 FE MO 波函数而言是一样的；对于基态 MO，垂直的结面数为零，而每一较高 MO 则增加一个。由图显见，这些 MO 是正交的。我们可以用 $\int f_i^* \hat{H} f_i d\tau = \alpha$ 作为碳 $2p\pi$ AO 中一个电子的近似能量；HMO 按能量小于或大于 α 分为成键的或反键的。

对于含有 n_0 个碳原子的共轭多烯(15.95)，HMO 久期方程为类似(15.113)的连行列式，但为 n_0 阶；(8.56)式中使 $b=c=1$ ， $a=x$ ， $n=n_0$ ，得到 $x=2\cos[j\pi/(n_0+1)]$ ，式中 $j=1, \dots, n_0$ 。因为对于 $j=k$ 和 $j=n_0+1-k$ 时 x 的值只是彼此差一负号，所以可写为

$$x = -2\cos \frac{j\pi}{n_0+1} \quad (15.121)$$

$$e_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{j\pi}{n_0+1}, \quad j=1, 2, \dots, n_0 \quad (15.122)$$

因为 β 是负数， e_1 为最低的 π 能级。所有的 π 电子能级均是非简并的。HMO 系数为(习题 15.34)：

$$c_{jr} = \left(\frac{2}{n_0+1} \right)^{1/2} \sin \frac{jr\pi}{n_0+1} \quad (15.123)$$

在基态电子态(15.95)时，最高占有和最低空缺的 π MO 分别有 $j=\frac{1}{2}n_0$ 和 $\left(\frac{1}{2}n_0+1\right)$ 。HMO 理论预示共轭多烯电子吸收光谱的最长波长带出现在：

$$\frac{1}{\lambda} = -\frac{4\beta}{hc} \sin \frac{\pi}{2n_0+2} \quad (15.124)$$

式中利用了

$$\cos a - \cos b = -2 \sin \frac{1}{2}(a+b) \sin \frac{1}{2}(a-b) \quad (15.125)$$

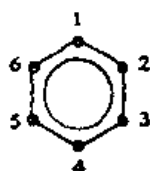
键积分 β 是个半经验参数, 并加以调节和实验数据很好相符合。如果利用观测的丁二烯吸收波长 $\lambda = 2170 \text{ \AA}$, 则可求得 $|\beta|/hc = 37,300 \text{ 厘米}^{-1}$, $|\beta| = 4.62 \text{ 电子伏}$ 。然后用此 β 值, 计算多烯 (15.95) 的波长。预示值的确表明了 λ 随 n 增加而增加的正确趋势, 但和实验值符合得不好; $1/\lambda$ 预示值表明, 对于线系的头几条谱线标准偏差为 9600 厘米^{-1} 。

共轭多烯休克尔近似的一个明显缺点是对每对相邻碳原子都用单一的 β 值。可是, 这些分子中的键长是交替的, 我们预料 β 值对于双键碳比单键碳大。勒纳德-琼斯介绍了分别用于 $\text{C}-\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 键的改进的两个多烯键积分 β_1 和 β_2 ²⁴。用两种 β 值, 数学处理变得复杂了, 所以我们将略之。用

$$\beta_1 = -3.32 \text{ eV}, \quad \beta_2 = -4.20 \text{ eV}$$

和实验值比较, 比用单一 β 的预示值有很大的改善。预示值的标准差减小到 3300 厘米^{-1} 。

我们现在考虑环共轭烃。对于苯



HMO 久期方程为

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (15.126)$$

24 J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc., A* 158, 280 (1937).

式中 x 由 (15.110) 给出, (8.53) 式给出

$$\prod_{k=1}^6 (x + e^{2\pi i k/6} + e^{-2\pi i k/6}) = 0, \quad i = \sqrt{-1}$$

式中我们利用了 $\exp(2\pi i k \cdot 5/6) = \exp(-2\pi i k/6)$ 。可有

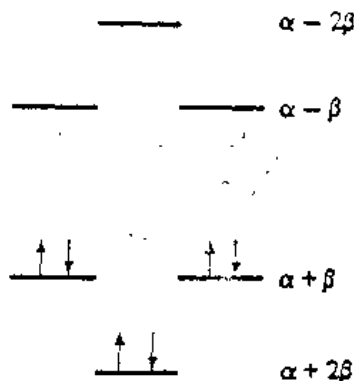
$$x = -2 \cos\left(\frac{2\pi k}{6}\right), \quad k=1, \dots, 6 \quad (15.127)$$

$$x = -1, +1, +2, +1, -1, -2$$

$$e_i = \alpha + 2\beta, \alpha + \beta, \alpha + \beta, \alpha - \beta, \alpha - \beta, \alpha - 2\beta \quad (15.128)$$

其中有两个非简并的和两个双重简并的休克尔能级, 图 15.17 示出了 HMO 基态 π 电子组态。

HMO 系数可由求解通常的联立方程组得到, 但利用分子对称性则更简便。 \hat{O}_c 对称算符和 π 电子哈密顿算符可对易, 这样我们可以选取每个 MO 为转动



60° 的本征函数。因为 $(\hat{O}_c)^6 = \hat{1}$, 图 15.17 苯的休克尔 MO 能。

则 \hat{O}_c 本征值是 1 的六个 6 次根 (习题 7.13):

$$e^{2\pi i k/6}, \quad k=0, 1, \dots, 5 \quad (15.129)$$

(因为 \hat{O}_c 含某些复数本征值, 故它一定不是厄米算符; 可是表示物理量的算符必须是厄米算符, 而 \hat{O}_c 不对应于分子的任何物理量。)我们有 [(15.104) 式]

$$\begin{aligned} \hat{O}_c \varphi_j &= e^{2\pi i k/6} \varphi_j \\ \sum_{r=1}^6 c_{jr} \hat{O}_c f_r &= \sum_{r=1}^6 c_{jr} e^{2\pi i k/6} f_r \\ \sum_{r=1}^6 c_{jr} f_{r-1} &= \sum_{r=1}^6 c_{jr} e^{2\pi i k/6} f_r \end{aligned}$$

$$\sum_{r=1}^6 c_{j,r+1} f_r = \sum_{r=1}^6 c_{jr} e^{2\pi i k/6} f_r \quad (15.130)$$

式中 $f_0 \equiv f_6$ 及 $c_{j7} \equiv c_{j1}$ 。把(15.130)中对应的 AO 的系数等起来, 我们得

$$c_{j,r+1} = e^{2\pi i k/6} c_{jr} \quad (15.131)$$

由(15.110)而得出的归一化条件是:

$$\sum_{r=1}^6 |c_{jr}|^2 = 1 \quad (15.132)$$

由(15.131)可看出, 第 j MO 中每个系数具有同样的绝对值, 因此

$$|c_{jr}| = 1/\sqrt{6}, r=1, 2, \dots, 6 \quad (15.133)$$

令 $c_{j1} = 1/\sqrt{6}$, 并应用(15.131), 可得欲求的系数。为了确定哪些系数配合于哪一能级, 我们求算变分积分:

$$\begin{aligned} \int \varphi_j^* \hat{H}^{\text{eff}} \varphi_j dv &= \sum_{r=1}^6 \sum_{s=1}^6 c_{jr}^* c_{js} \int f_r^* \hat{H}^{\text{eff}} f_s dv \\ &= \sum_{r=1}^6 |c_{jr}|^2 \alpha + \sum_{r=1}^6 c_{jr}^* c_{j,r+1} \beta + \sum_{r=1}^6 c_{jr}^* c_{j,r-1} \beta \\ &= \alpha + e^{2\pi i k/6} \sum_{r=1}^6 |c_{jr}|^2 \beta + e^{-2\pi i k/6} \sum_{r=1}^6 |c_{jr}|^2 \beta \\ &= \alpha + 2\beta \cos(2\pi k/6), k=0, \dots, 5 \end{aligned} \quad (15.134)$$

这和(15.128)一致。由(15.131), (15.133)和(15.134), 苯的休克尔 MO 和能级为

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 6^{-1/2} (f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5 + f_6) \\ \varphi_2 &= 6^{-1/2} (f_1 + e^{\pi i/3} f_2 + e^{2\pi i/3} f_3 - f_4 + e^{4\pi i/3} f_5 + e^{5\pi i/3} f_6) \\ \varphi_3 &= 6^{-1/2} (f_1 + e^{-\pi i/3} f_2 + e^{-2\pi i/3} f_3 - f_4 + e^{-4\pi i/3} f_5 + e^{-5\pi i/3} f_6) \\ \varphi_4 &= 6^{-1/2} (f_1 + e^{2\pi i/3} f_2 + e^{4\pi i/3} f_3 + f_4 + e^{2\pi i/3} f_5 + e^{4\pi i/3} f_6) \\ \varphi_5 &= 6^{-1/2} (f_1 + e^{-2\pi i/3} f_2 + e^{-4\pi i/3} f_3 + f_4 + e^{-2\pi i/3} f_5 + e^{-4\pi i/3} f_6) \\ \varphi_6 &= 6^{-1/2} (f_1 - f_2 + f_3 - f_4 + f_5 - f_6) \\ e_1 &= \alpha + 2\beta, e_2 = \alpha + \beta, e_3 = \alpha + \beta \end{aligned}$$

$$e_4 = \alpha - \beta, \quad e_5 = \alpha - \beta, \quad e_6 = \alpha - 2\beta \quad (15.135)$$

确定苯的 π MO 系数的条件(15.131)是只从对称性考虑就导出的, 而未用休克尔近似。所以 MO $\varphi_1, \dots, \varphi_6$ 是(除归一化常数外)苯的正确的最小基集 SCF π 电子 MO。(但是休克尔能 e_1, \dots, e_6 不是真实的 SCF 轨道能; 休克尔法忽略电子排斥, 而把 π 电子总能取为轨道能之和。SCF 法按平均法考虑电子的排斥, 所以总 SCF 能不是轨道能之和。) 乙烯也出现类似的情况, 这里最小基集 π MO(15.79) 和 (15.80) 只由对称性所确定。(苯的扩展基集的计算要混入 $3p\pi, 3d\pi$, 等等碳 AO, 这些 AO 的贡献必须用明显形式的 SCF 计算所确定。)

(15.135) 中的简并 π 能级 MO 是复形式的。通常是用这些 MO 的实形式。每个简并能级的两个 MO 彼此是复共轭; 这两个 MO 相加和相减就得到实形式:

$$\begin{aligned} \varphi_{2,x} &= 2^{-1/2}(\varphi_2 + \varphi_3), \quad \varphi_{3,x} = -2^{-1/2}i(\varphi_2 - \varphi_3) \\ \varphi_{2,y} &= 12^{-1/2}(2f_1 - f_2 - f_3 - 2f_4 - f_5 + f_6) \\ \varphi_{3,y} &= \frac{1}{2}(f_2 + f_3 - f_5 - f_6) \\ \varphi_{4,x} &= 12^{-1/2}(2f_1 - f_2 - f_3 + 2f_4 - f_5 - f_6) \\ \varphi_{5,x} &= \frac{1}{2}(f_2 - f_3 + f_5 - f_6) \end{aligned} \quad (15.136)$$

图 15.18 示出了苯的实形式的 π 电子 MO。注意成键 MO 核间电荷的堆积。

苯的 π MO 的对称形态为 (Schoenland, p. 210):

MO	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
对称形态	a_{1g}	e_{1g}	e_{1g}	e_{2g}	e_{2g}	a_{2g}

基态 π 电子组态为 $(1a_{1g})^2(1e_{1g})^4$ 。

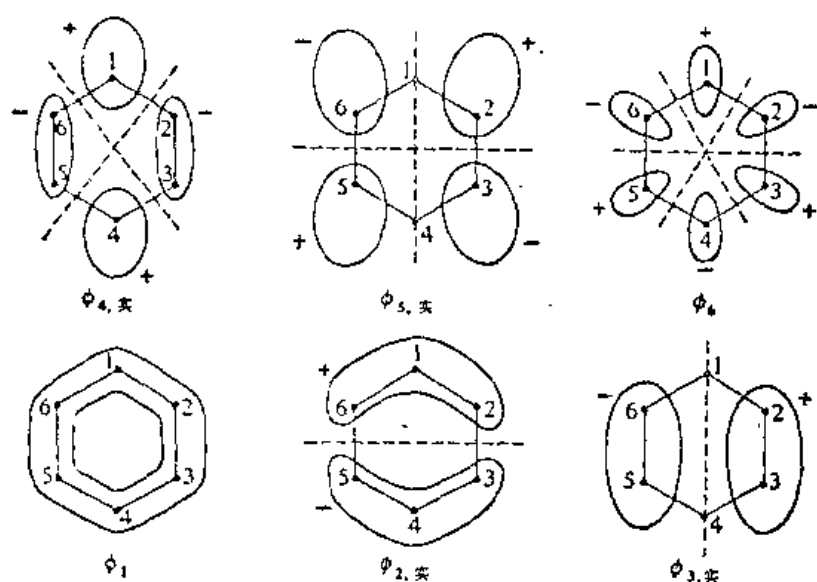


图 15.18 苯的 π MO (实形式)。为俯视图；对分子平面 (是 MO 的结面) 反映 π MO 改变符号。虚线表示垂直于分子平面的结面。

对于单环平面共轭多烯 C_nH_n ，我们照苯同样处理，在(15.134)，(15.131)和(15.133)中用“ n_0 ”取代“6”，求得 HMO 能量和系数：

$$e_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi k}{n_0}, \quad k=0, \dots, n_0-1 \quad (15.137)$$

$$c_{kr} = \frac{1}{\sqrt{n_0}} \exp \left[\frac{2\pi i r k}{n_0} \right], \quad i = \sqrt{-1} \quad (15.138)$$

$$\varphi_k = \frac{1}{\sqrt{n_0}} \sum_{r=1}^{n_0} \exp \left[\frac{2\pi i (r-1) k}{n_0} \right] f_r \quad (15.139)$$

式中 $f_r = C_r 2p\pi$ 。注意这些式中的指数 k 不是对应于 MO 的实际次序：最低的 MO 为 $k=0$ 的；其次的 MO 为 $k=1$ 和 $k=n_0-1$ 的；再次的 MO 为 $k=2$ 和 $k=n_0-2$ 的；依此类推。对于 HMO 能级 (15.137) 有一个有趣的助忆方法²⁵，我们可把一 n_0 个边的正多边

25 A. A. Frost and B. Musulin, *J. Chem. Phys.*, **21**, 572 (1953).

形内接于以 $2|p|$ 为半径的圆内, 把圆的底取为一个顶点。如果能量竖标度是令能量 α 与圆心重合, 则多边形每个顶点定出一个 HMO 能量(图 15.19)。该方法可给出环烃 C_nH_n 的正确的简并性以及休克尔能级的间距(习题 15.37)。

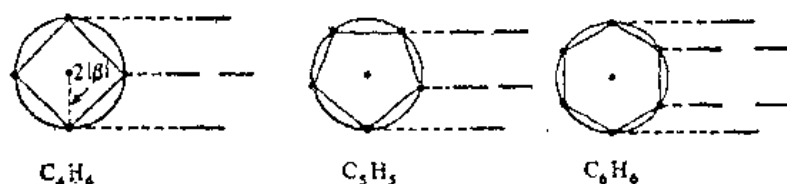


图 15.19 单环平面烃 HMO 能的助忆设计。示出了环丁二烯, 环戊二烯基和苯的能级。

考虑单环多烯 C_nH_n 的休克尔能级。最低壳层是由含两个电子的一个非简并能级所组成。其余的每个低壳层由含 4 个电子的双重简并能级所组成。(如果 n_c 是偶数, 最高 π 能级为非简并的, 但在基态时, 这个能级不被占有。)要有一个稳定的填充壳层的 π 电子组态, 其 π 电子数必须满足

$$n_\pi = 4m + 2, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (15.140)$$

这是著名的休克尔 $4m+2$ 规则, 单环共轭体系的特殊稳定性归因于满足(15.140)。含 $4m+1$ 个或 $4m-1$ 个 π 电子的化合物是自由基。含 $4m\pi$ 电子时, 有两个电子在可容纳 4 个电子的壳层上, 洪特规则预示为三重(双自由基)基态。

苯满足 $4m+2$ 规则。环戊二烯自由基 $\cdot C_5H_5$ 对于满足(15.140)缺一个电子; 环戊二烯阴离子 $C_5H_5^-$ 满足 $4m+2$ 规则; 预示阳离子 $C_5H_5^+$ 为三重基态以及有高的反应活性。这些预示得到了证实; 发现 $C_5H_5^-$ 既比 C_5H_5 也比 $\cdot C_5H_5$ 稳定得多。和类似, $C_7H_7^+$ 应比 $\cdot C_7H_7$ 或 $C_7H_7^-$ 都稳定, 已由实验得到证实; 例如, $C_7H_7^+ Br^-$ 盐是容易制得的。

预示环丁二烯是双自由基²⁶。许多试图制备 C_4H_4 未获成功之后, 曾用质谱仪检出了环丁二烯。结果表明, 环丁二烯是在室温下具有很短寿命的高活性的反应中间物²⁷。HMO 理论预示平面环辛四烯是双自由基; 实验上 C_8H_8 为单键, 双键交替的非平面的“盆状”结构。由于非平面性, 双键之间的共轭成分是少的, 离域能(该名词在本节后面给予定义)是小的。双阴离子 $C_8H_8^{2-}$, 满足 $4m+2$ 规则; $[K_2]^{2+}[C_8H_8]^{2-}$ 盐已被制得, 并证明 $C_8H_8^{2-}$ 是平面的。

在上面的讨论中, 对于中性化合物及其有关离子用了同样的 HMO。休克尔法不考虑电子间排斥, 因此, 无论是添加或者是取走 π 电子, HMO 是不变的。

$4m+2$ 规则有时应用于多环体系; 然而(15.137)样式的 HMO 能级只对单环体系成立, 而 $4m+2$ 规则用于多环体系尚未被证实。

实际上 $4m+2$ 规则不依赖于休克尔假定(15.107)——(15.110)。 $C_nH_n \pi$ MO (15.139) 是只由考虑对称性推得的, 而且是正确的 SCF 最小基集 π MO。当 $k=0$ 时, 有一 MO 全由正号的 AO 所组成; 显然, 该 MO 的能量比任何其它的低。其余的 MO, $k=j$ 和 $k=n_c-j$ 的一对彼此互为复共轭而必有相同的能量。(因为 \hat{H} 是厄米算符, 所以可有 $\int \varphi^* \hat{H} \varphi dv = \int (\varphi^*)^* \hat{H} \varphi^* dv$ 。) 激发的 MO 成对地出现(除 n_c 为偶数时 $k=\frac{1}{2}n_c$ 的 MO 为非简并的以外; 此 MO 的 AO 前有交替的正负号, 这是能量最高的 MO)。有一非简

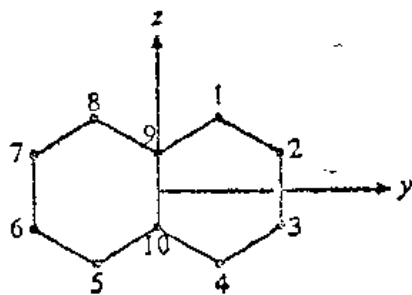
26 从头算法计算指出 C_4H_4 基态是一个三重态, 具有四方平面几何形; 见 A. Krantz, C. Y. Lin, and M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 2744 (1973)。

27 见 L. T. Scott and M. Jones, *Chem. Rev.*, 1972, 181 引用的参考文献。关于红外光谱, 见注 26 的参考文献。

并最低 π 能级和随之有双重简并 π 能级的样式适合于最小基集 SCF MO。当然, 能量(15.137)不是正确的 SCF 轨道能。

现在考虑萘的 HMO 的处理。对于丁二烯和苯我们建立久期方程时通过 $2p\pi$ AO 构成对称轨道的中间步骤上没遇什么困难; 对于这些分子的久期方程无需用对称轨道予以简化就能容易求解。对于萘, 要处理 10×10 久期行列式是困难的, 可首先去找对称轨道。萘的点群(图 15.20)是 C_{2v} 。可能的对称形态是(15.76)。

C_{2v} $2p\pi$ AO 在分子(yz)平面的反映下本征值全为 -1 。每个对称轨道将是对称反映下彼此互相交换的 AO 的一些线性组合(回顾乙烯)。为了有助于求找对称轨道, 我们考察 $\hat{\sigma}(xy)$ 和 $\hat{\sigma}(xz)$ 操



作对 π AO 的效果, 我们求得的 π AO 分为三组:

$$1, 4, 5, 8 \quad 2, 3, 6, 7 \quad 9, 10 \quad (15.141)$$

式中每组成员可由对称反映彼此交换。(当然, 这些也是化学地位上等同的碳。)每个对称轨道必须是一给定组的 AO 的某一线性组合。萘和乙烯有同样的点群, (15.77)中氢对称轨道的样式给我们提供了(15.141)中前两组 AO 组成的对称轨道。于是这些对称轨道及其容易被验证的对称形态为:

$$b_{3u}: g_1 = \frac{1}{2}(f_1 + f_4 + f_5 + f_8) \quad g_2 = \frac{1}{2}(f_2 + f_3 + f_6 + f_7)$$

$$g_3 = 2^{-1/2}(f_9 + f_{10})$$

$$a_u: g_4 = \frac{1}{2}(f_1 - f_4 - f_5 - f_8) \quad g_5 = \frac{1}{2}(f_2 - f_3 + f_6 - f_7)$$

$$b_{2g}: g_6 = \frac{1}{2}(f_1 - f_4 - f_5 + f_8) \quad g_7 = \frac{1}{2}(f_2 - f_3 - f_6 + f_7)$$

$$g_8 = 2^{-1/2}(f_9 - f_{10})$$

$$b_{1,5}: g_9 = \frac{1}{2}(f_1 + f_4 - f_5 - f_8) \quad g_{10} = \frac{1}{2}(f_2 + f_3 - f_6 - f_7) \quad (15.142)$$

如果用(15.110)给的近似, 则常数 $\frac{1}{2}$ 和 $\frac{1}{\sqrt{2}}$ 使对称轨道归一化。

代替用 f_r 为基函数, 用对称轨道为基函数建立久期方程:

$$\det[\langle g_r | \hat{H}^{\text{eff}} | g_s \rangle - \langle g_r | g_s \rangle e_k] = 0 \quad (15.143)$$

(15.143)的久期行列式是方块对角形的(15.4节), 我们要求解两个三次方程和两个二次方程。根据(15.142)和(15.110), 当 g_r 和 g_s 属于同一对称形态时得出

$$\langle g_r | g_s \rangle = \delta_{rs} \quad (15.144)$$

而且

$$\begin{aligned} \langle g_1 | \hat{H}^{\text{eff}} | g_1 \rangle &= \frac{1}{4} \langle f_1 + f_4 + f_5 + f_8 | \hat{H}^{\text{eff}} | f_1 + f_4 + f_5 + f_8 \rangle \\ &= \frac{1}{4}(\alpha + \alpha + \alpha + \alpha) = \alpha \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle g_1 | \hat{H}^{\text{eff}} | g_2 \rangle &= \frac{1}{4} \langle f_1 + f_4 + f_5 + f_8 | \hat{H}^{\text{eff}} | f_2 + f_3 + f_6 + f_7 \rangle \\ &= \frac{1}{4}(\beta + \beta + \beta + \beta) = \beta \end{aligned}$$

求算其余矩阵元, 我们求得作为 b_{3u} MO 的久期方程:

$$\begin{vmatrix} \alpha - e_k & \beta & \sqrt{2}\beta \\ \beta & \alpha + \beta - e_k & 0 \\ \sqrt{2}\beta & 0 & \alpha + \beta - e_k \end{vmatrix} = 0 \quad (15.145)$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & \sqrt{2} \\ 1 & x+1 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & x+1 \end{vmatrix} = 0$$

$$(x+1)(x^2+x-3)=0$$

$$x=-1, -\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{13} \quad (15.146)$$

剩下的三个久期方程的解留作练习(习题 15.43)。

HMO 系数通过解合适的联立方程组求得。表 15.3 给出了苯的 HMO 和能量的结果。

表 15.3 苯的休克尔 MO

$1b_{1u}: \varphi_1 = 0.301(f_1 + f_4 + f_5 + f_6) + 0.231(f_2 + f_3 + f_7 + f_8)$ $-0.461(f_9 + f_{10})$	$e_1 = \alpha + 2.303\beta$
$1b_{1g}: \varphi_2 = 0.263(f_1 + f_4 - f_5 - f_6) + 0.425(f_2 + f_3 - f_7 - f_8)$	$e_2 = \alpha + 1.618\beta$
$1b_{1g}: \varphi_3 = 0.406(f_1 - f_4 - f_5 + f_6) + 0.174(f_2 - f_3 - f_7 + f_8)$ $+ 0.347(f_9 - f_{10})$	$e_3 = \alpha + 1.303\beta$
$2b_{2u}: \varphi_4 = 0.408(f_1 + f_3 + f_5 + f_7) - 0.408(f_2 + f_4 + f_6)$	$e_4 = \alpha + \beta$
$1a_{2g}: \varphi_5 = 0.425(f_1 - f_4 + f_5 - f_6) + 0.263(f_2 - f_3 + f_7 - f_8)$	$e_5 = \alpha + 0.618\beta$
$2b_{1g}: \varphi_6 = 0.425(f_1 + f_4 - f_5 - f_6) - 0.263(f_2 + f_3 - f_7 - f_8)$	$e_6 = \alpha - 0.618\beta$
$2b_{2g}: \varphi_7 = -0.408(f_1 - f_3 - f_5 + f_7) + 0.408(f_2 - f_4 - f_6)$	$e_7 = \alpha - \beta$
$3a_{2u}: \varphi_8 = 0.400(f_1 + f_4 + f_5 + f_6) - 0.174(f_2 + f_3 + f_7 + f_8)$ $- 0.347(f_9 + f_{10})$	$e_8 = \alpha - 1.303\beta$
$2a_{1u}: \varphi_9 = 0.263(f_1 - f_4 + f_5 - f_6) - 0.425(f_2 - f_3 + f_7 - f_8)$	$e_9 = \alpha - 1.618\beta$
$3b_{2g}: \varphi_{10} = 0.301(f_1 - f_4 - f_5 + f_6) - 0.231(f_2 - f_3 - f_7 + f_8)$ $- 0.461(f_9 - f_{10})$	$e_{10} = \alpha - 2.303\beta$

共轭烃最高占有和最低空缺的 HMO 之间跃迁的预期波长为

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{|\beta|}{hc} \Delta x \quad (15.147)$$

式中 Δx 为两个 MO 的 x 值[(15.114)式]之差。苯的 $\Delta x = 1.236$, 观测值 $1/\lambda$ 为 $34,700 \text{ 厘米}^{-1}$ 。选取 β 以与苯的观测的波长相适应(因为第一激发谱项的轨道简并性, 本是不合乎典型的), 我们求得

$$|\beta|/hc = 28,000 \text{ 厘米}^{-1}, |\beta| = 3.48 \text{ 电子伏} \quad (15.148)$$

将大量的苯型烃的预示的和观测的最长吸收的波长相比较表明, 还比较满意地与实验一致, 有许多有几千厘米⁻¹的偏差。

如果我们使频率符合于一直线而通过原点, 和实验的一致性可以得到改进; 即我们用

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc} |\beta| \Delta x + \alpha \quad (15.149)$$

苯型烃数据的最小二乘法近似给出²²

$$\alpha = 8200 \text{ 厘米}^{-1}, |\beta|/hc = 21,900 \text{ 厘米}^{-1}, |\beta| = 2.72 \text{ 电子伏} \quad (15.150)$$

这些常数和实验数据很符合, 标准差为 600 厘米⁻¹ (当然, 用两个参数代替一个参数, 符合程度必然有所改善。用几个可调节参数的半经验理论给出与实验数据很符合, 这个事实并不能作为理论正确性的充分的证明。)

我们可以部分地证实(15.149)中常数项是合理的, 如下所述。休克尔法忽略了电子排斥, 因而不去区别单重谱项和三重谱项之间的不同。然而, (15.147)应当比较的是基态能量与有一电子激发到最低空缺 HMO 的组态的单重和三重项的平均能量之间的能量差。实验频率为单重-单重电子跃迁。如果我们假定芳烃第一激发组态的单重-三重态分裂可合理地看作为常数, 那么 $\alpha = 8200 \text{ 厘米}^{-1} = 1.0 \text{ 电子伏}$ 可解释为单重-三重分裂的 1/2。许多芳烃的这种分裂的实验数据²³ 是可得到的; 典型地说, 单重-三重分裂值之半为 0.7—0.8 电子伏, 与 $\alpha = 1.0 \text{ 电子伏}$ 合理地一致。

HMO 理论应用于共轭烃是有平面性的假定。有时该假定是不成立的。在气相联苯中, 由于邻氢的立体干扰, 两环相互扭转 40° 角。

由(15.105)很清楚, HMO 久期行列式的阶等于共轭碳的数

22 E. Heilbronner and J. N. Murrell, *J. Chem. Soc.*, 1962, 2611.

23 G. B. Porter and M. W. Windsor, *Proc. Roy. Soc.*, A 245, 238 (1958).

目。(学生有时误解这个阶总是等于 π 电子数。)

共轭烃有几个性质可以用 HMO 理论来定义。我们先看离域能。(VB 中相应的术语为共振能。)乙烯占有的 π HMO(15.79) 的能量为

$$\int \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 + f_2)^* \hat{H}^{eff} \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 + f_2) dv = \alpha + \beta \quad (15.151)$$

在此 MO 上有两个 π 电子, 乙烯的总体克尔 π 电子能为 $2\alpha + 2\beta$ 。

丁二烯的总体克尔 π 电子能为

$$2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta) = 4\alpha + 4.472\beta \quad (15.152)$$

如果丁二烯有两个孤立的双键, 则其 π 电子能将是乙烯的两倍, 即 $4\alpha + 4\beta$ 。数量为

$$4\alpha + 4.472\beta - (4\alpha + 4\beta) = 0.472\beta \quad (15.153)$$

可解释为丁二烯由于 π 电子的离域而有的额外稳定性, 而这是离域能。

苯的 π 电子能是

$$2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta \quad (15.154)$$

此值比三个孤立双键的能超过 2β , 2β 即为离域能。苯的“实验的”离域能可计算如下: 环己烯变成环己烷的氢化热等于 28.6 千卡/摩。倘若苯有三个孤立双键, 就可期望氢化热为 3×28.6 千卡/摩 = 85.8 千卡/摩。观测值只有 49.8 千卡/摩, 表明苯比假定有孤立的三个双键要稳定 36 千卡/摩。(类似的离域能可由 6 个 C—H 键, 3 个 C—C 键和 3 个 C=C 键的键能加起来, 并与由单质形成苯的生成热相比较而得到; 见习题 15.41。)令 $2|\beta| = 36$ 千卡/摩, 得到 $|\beta| = 18$ 千卡/摩 = 0.8 电子伏/分子。这比用光谱观测[(15.150)式]得的 2.72 电子伏/分子 = 63 千卡/摩小得多。部分的差异可解释如下: 环己烯氢化中, 碳—碳双键长变为单键长; 而估计值 85.8 千卡/摩是应用于有交替键长的 3 个孤立双键和 3 个单

键的假想分子的氢化的。因此我们还必须考虑压缩 3 个单键和拉长 3 个双键成为苯中键长所必须的应变能。即使用此校正(习题 15.40), β 的热化学值与光谱值还有明显的差别。差别是由于 HMO 法的粗糙性。我们发现, 考虑每个不同的物理性质, 需要不同的 β 值。而且, 链状和环状共轭烃的 β 的最宜值也不同。

另一个定义的量是 π 电子(电荷)密度。HMO (15.104) 中一个电子的几率密度为

$$|\varphi_i|^2 = \sum_r \sum_s c_{ir}^* c_{is} f_r^* f_s \quad (15.155)$$

(15.155) 的归一化要求给出

$$\sum_r |c_{ir}|^2 = 1 \quad (15.156)$$

式中用了(15.110)。因为 HMO 系数满足(15.156), 很自然地说 MO φ_i 中的一个电子在第 r 个原子附近的几率为 $|c_{ir}|^2$ 。如果 $n_i (=0, 1, \text{或} 2)$ 为 MO φ_i 中的电子数, 则碳原子 r 的区域中总 π 电子密度 q_r 定义为

$$q_r = \sum_i n_i |c_{ir}|^2 \quad (15.157)$$

q_r 称为“ π 电子密度”使人误解, q_r 既不是电荷密度(用静库/厘米³量度), 也不是几率密度(用电子数/厘米³量度); 而 q_r 只是一个纯数, 给出靠近原子 r 的大致的 π 电子数。对于丁二烯

$$\begin{aligned} q_1 &= 2|c_{11}|^2 + 2|c_{21}|^2 = 2(0.372)^2 + 2(0.602)^2 = 1.000 \\ q_2 &= 2|c_{12}|^2 + 2|c_{22}|^2 = 1.000 \end{aligned} \quad (15.158)$$

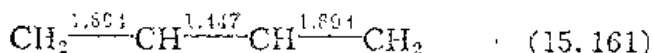
令原子 r 和 s 是互相键联的, (15.155) 中数量 $c_{ir}^* c_{is}$ 是原子 r 和 s 间键合区域中 π 电子几率密度的量度。原子 r 和 s 间键的 π 电子(或流动)键级 P_{rs} 定义为

$$P_{rs} = \sum_i n_i \frac{1}{2} (c_{ir}^* c_{is} + c_{is}^* c_{ir}) \quad (15.159)$$

式中求和遍及 π MO。定义是这样的：即每个 MO φ_i 对 p_{rs} 的贡献是实数。加上 σ 电子的单键后就给出总键级 P_{rs} 为

$$P_{rs} = 1 + p_{rs} \quad (15.160)$$

对于丁二烯，求得 $p_{12} = 0.894$, $p_{23} = 0.447$ 。总键级为



中央的键有些双键特征，端键有些单键特征。

(在 VB 理论中，解释为这是由于共振结构 $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 的贡献。)键级总和为 5.235，超过 5。[这是由于丁二烯的 π 电子能超过了两个孤立的双键——见 (15.164) 式]。求得苯的每个碳—碳键级等于 $5/3 = 1.667$ 。

自然地，我们期望碳—碳键键级和键长 R_{rs} 之间有一关系，最简单的假定是线性关系：

$$R_{rs} = a + bP_{rs} \quad (15.162)$$

式中 a 和 b 为常数。乙烯和苯的 π 电子 MO 系数完全由对称性所确定，而与休克尔近似无关。因此我们利用乙烯的和苯的键级和键长(分别为 2, 1.335 Å 和 5/3, 1.397 Å)求 a 和 b ；得

$$R_{rs} = [1.707 - 0.186 P_{rs}] \text{ Å} = [1.521 - 0.186 p_{rs}] \text{ Å} \quad (15.163)$$

(15.163) 式使用起来相当好。这样，预示的萘 1—2, 2—3, 1—9 和 9—10 键长(用 Å 为单位)与实验值(在括号中)比较分别为：1.386 (1.361); 1.409 (1.421); 1.418 (1.425) 和 1.425 (1.410)。注意环并非正六角形的。预示萘的键长，9 个中有 6 个准确到 0.01 Å，其它 3 个误差为 0.02, 0.04 和 0.35 Å。

有人曾进行过萘和蒽的全电子 SCF MO 从头算法[R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Letters*, 3, 37 (1969); 这些浩繁的计算需要 10^3 个双电子积分的运算]。萘的 SCF MO

键级正确地预示出观测的键长增大的顺序(而 HMO 键级不完全这样);可是,计算莫的 SCF MO 的键级与观测的键长关系很小。显然,在确定键长中,除了共轭之外,其它因素也是重要的³⁰。

大量研究的问题是,在很大的共轭线形多烯和环状多烯($C_{2n}H_{2n+2}$ 和 $C_{4m+2}H_{4m+2}$, m 和 n 是大的)中,碳-碳键长是相等的呢还是交替的呢。该问题仍未确定。[见 J.-M. André and G. Leroy, *Int. J. Quantum Chem.*, **5**, 557 (1971), 及其引用的参考文献。]

休克尔 π 电子能 E_π 与 π 键级 p_{rs} 及 π 电子密度 q_r 有关,事实上(习题 15.44):

$$E_\pi = \alpha \sum_r q_r + 2\beta \sum_{s=r} p_{rs} \quad (15.164)$$

式中第一项求和遍及碳原子,第二项求和遍及碳-碳键。例如,丁二烯

$$E_\pi = \alpha(1+1+1+1) + 2\beta(0.894+0.447+0.894) = 4\alpha + 4.47\beta$$

这和(15.152)一致

另外一个定义量是柯尔逊的自由价指标 F_r , 对于在平面共轭有机化合物中的碳原子 r :

$$F_r = 3 + \sqrt{3} - \sum_s' P_{rs} = \sqrt{3} - \sum_s' p_{rs} \quad (15.165)$$

式中求和遍及所有与碳原子 r 键联的原子(包括氢)。量 $3 + \sqrt{3} = 4.732$ 是双自由基 $C(CH_2)_3$ 的中心碳的 $\sum' P_{rs}$ 值,当初以为这是该总和的最大值。现在知道了双自由基 $HC=C=CH$ 的中心碳的该总和值为 $2 + 2^{3/2} = 4.828$ 。[见习题 15.47 和 C. Finder, *J. Org. Chem.*, **32**, 1672 (1967)。]对于丁二烯:

30 关于碳-碳键长的讨论见 D. R. Lide, Jr., *Tetrahedron*, **17**, 125 (1962); B. P. Stoicheff, *ibid.*, **17**, 135; L. S. Bartell, *ibid.*, **17**, 177; E. B. Wilson, Jr., *ibid.*, **17**, 191.

$$\sum_s P_{1s} = 1 + 1 + 1.89 = 3.89$$

$$F_1 = F_4 = 4.73 - 3.89 = 0.84 \quad (15.166)$$

$$F_2 = F_3 = 4.73 - 4.34 = 0.39$$

F_r 为原子 r 尚未利用的成键能力的量度,作为一给定原子受中性自由基进攻的敏感性的粗略指标;丁二烯中端碳优先受自由基的进攻。

交替烃是一个重要的概念,它是一种平面共轭烃,在这种烃中碳原子可分为星号位和无星号位,有星号碳只和无星号碳键联,反之亦然(图 15.21)。除了含有奇数碳的环者外,所有平面共轭烃全是交替烃。根据 n_0 是偶数还是奇数,交替烃分为偶交替烃(例如,苯)和奇交替烃(例如,苄基)。

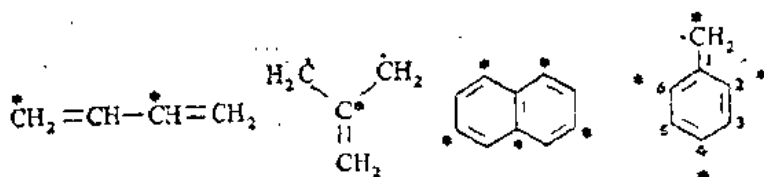


图 15.21 某些交替烃。

确定具有能量 $e_r = \alpha - x_r \beta$ 的轨道 φ_r 的HMO系数的方程为:

$$(\alpha - e_r) c_{1,r} + \beta \sum_{s \rightarrow r} c_{1,s} = 0$$

$$x_r c_{1,r} + \sum_{s \rightarrow r} c_{1,s} = 0, \quad r = 1, \dots, n_0 \quad (15.167)$$

式中求和遍及与碳 r 键联的。令烃为交替烃。由交替烃的定义可见,如果 r 是星号原子,则(15.167)中 s 为无星号原子,反之亦然。我们用左上标 $*$ 和 $^\circ$ 分别表示星号和无星号碳的系数。对于无星号的那些原子 r ,把(15.167)重写为

$$(-x_i)(-{}^{\circ}c_{ir}) + \sum_{s \rightarrow r} ({}^*c_{is}) = 0 \quad (15.168)$$

对于 r 是星号的, (15.167) 乘以 -1 得

$$(-x_i)({}^*c_{ir}) + \sum_{s \rightarrow r} (-{}^{\circ}c_{is}) = 0 \quad (15.169)$$

如果我们令

$$x_j = -x_i, \quad {}^*c_{jr} = {}^*c_{ir}, \quad {}^{\circ}c_{jr} = -{}^{\circ}c_{ir}, \quad r = 1, \dots, n_0 \quad (15.170)$$

可将 (15.168) 和 (15.169) 合并为一个等式

$$x_j c_{jr} + \sum_{s \rightarrow r} c_{js} = 0 \quad (15.171)$$

(15.171) 和 (15.167) 式具有同样形式, 所以 (15.171) 表明, 相对于每个具有 x 值为 x_i 的交替烃 HMO φ_i , 有一个具有 x 值为 $-x_i$ 的 HMO φ_j , 并且其中的系数与 φ_i 者相同, 但是无星号原子的系数的正负号要改变。交替烃的 HMO 是成对的, 一对的能量分别为 $\alpha + x\beta$ 及 $\alpha - x\beta$ 。交替烃反键 HMO 系数可只由改变与其成对的成键 HMO 中无星号原子系数的符号就得到。这些结果可用丁二烯、苯和萘来核对。对于奇交替烃, 具有能量 α 的 HMO 与其自身成对, 而 (15.170) 意味着这种 HMO 的无星号原子的系数为零。

由联立方程式 (15.167) [相应于 (15.105)] 既求 x_j 又求 c_{jr} 的上述推导过程可能使读者迷惑, 而通常的步骤是由行列式的久期方程 (15.106) 求 x_j , 继而解联立方程 (15.105) 以求系数。实际上由 (15.105) 求 x_j 和 c_{jr} 的步骤是完全正确的。只有那些满足久期方程 (15.106) 的 x_j 值才能使 (15.105) 有非平凡解 (见 8.4 节)。是凡求得使 (15.170) 的 c_{jr} 为非平凡解的 x_j 值, 我们可确信它满足 (15.106)。方程 (15.106) 只是一种手段倘若我们能用另一种方法求解 (15.105), 方程 (15.106) 可以免除。

苯基(图 15.21)为具有 7 个共轭碳因而具有 7 个 HMO 的奇交替烃; 基于上述讨论, 其中三个是成键的, 三个是反键的, 一个是非键的($c_4 = -\alpha$)。成键 MO 充满六个 π 电子, 未成对电子在非键 MO 中。我们无需求解久期方程就可求得非键 MO 的系数。当 $\omega_r = 0$ 时, (15.167) 式变为

$$\sum_{s \sim r} c_{js} = 0, \quad r = 1, \dots, n_C \quad (15.172)$$

式中求和遍及与碳 r 键联的碳。苯基的 CH_2 碳只与 1 号碳键联, 而对于非键 MO, (15.172) 给出 $c_{11} = 0$ 。因为 C_2 与 C_3 及 C_1 键联, 有 $c_{13} = 0$; 类似地, $c_{15} = 0$ 。余下的四个系数容易求得——见习题 15.45 和 15.63。

对于中性交替烃的基态, 所有 π 电子密度 q_r 为 1。(见 *pilar*, p. 660。)

至今, 我们只能把 HMO 法应用于烃。对于含有非碳原子 π 成键的平面共轭分子, 适用于杂原子的库仑积分和键积分必须从碳的值作相应的修改。对于杂原子 X 和 Y, 可写为

$$\begin{aligned} \alpha_X &= \alpha_C + h_X \beta_{CC} \\ \beta_{XY} &= k_{XY} \beta_{CC} \end{aligned} \quad (15.173)$$

式中 h_X 和 k_{XY} 为某些常数, 这些常数的最佳值是变化的, 取决于欲考虑的分子性质, 根据理论和推测相结合确定利用值。一套数值 (*Streitwieser*, 第 3 章) 为:

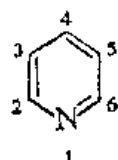
原子	$-\text{N}=\text{}$	$-\text{N}-$	$=\text{N}^+-$	$-\text{O}-$	$=\text{O}$	$-\text{F}$	$-\text{Cl}$	$-\text{Br}$
h_X	0.5	1.5	2	2	1	3	2	1.5

(15.174)

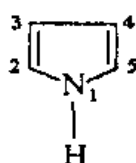
键	$\text{C}-\text{N}-\text{CN}$	$\text{C}-\text{N}^+-$	$\text{N}-\text{O}-$	$\text{C}-\text{O}-$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}-\text{F}$	$\text{C}-\text{Cl}$	$\text{C}-\text{Br}$
k_{XY}	0.8	1	1	0.7	0.8	1.0	0.7	0.4

这些值不必取得太严格, 例如, 不同作者推荐 $h_{=0}$ 的取值范围可从 0.15 到 2。

考虑吡啶和吡咯为例。



吡啶



吡咯

吡啶有六个 π 电子, 其中一个是由氮供给的; 吡咯也有六个 π 电子, 其中两个是由氮供给的。倘若我们用 (15.174) 的值, 吡啶的 HMO 久期行列式除了第一行和第一列的元 x 由 $x+0.5$ 代替外, 和 (15.126) 苯的行列式是相同的。吡咯 HMO 久期方程是:

$$\begin{vmatrix} x+1.5 & 0.8 & 0 & 0 & 0.8 \\ 0.8 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0.8 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

我们也可以在吡咯中对于碳—碳单键和双键用不同的 β 值: Streitwieser 推荐

$$\beta_{C-C} = 0.9\beta_{CC}, \quad \beta_{C=N} = 1.1\beta_{CC} \quad (15.175)$$

式中 β_{CC} 是对芳烃中碳—碳键的值(例如, 苯的)。

HMO 法可应用于离子 (15.100); 但是 FE MO 法用起来更简单, 我们略去 HMO 计算——见习题 15.52。[分子 (15.100) 是非平面的。然而, 甲基中质子出了平面只不过是平面分子的一个小的微扰, 而 $\sigma-\pi$ 分类保持很好的近似。]

含有杂原子的分子, (15.164) 式变为

$$E_s = \sum_{\text{原子}} q_r \alpha_r + 2 \sum_{\text{键}} p_{rs} \beta_{rs} \quad (15.176)$$

由于方法的简单, 进行 HMO 计算成为有机化学家的喜爱的乐事, 已得数百种化合物 HMO 计算的结果列成表³¹。HMO 方法广泛地用于包含共轭体系的有机反应历程的合理化和预示。鉴于 HMO 近似的粗略性, 该方法能做到这么好, 这一事实是令人吃惊的, 而还没有完满的解释。

除了利用单电子哈密顿算符(15.102)外, 或许简单 HMO 法的最严重的近似是把所有重叠积分当作零。惠兰德(Wheland)建议键联在一起的碳的重叠积分 S 取非零的值。包含重叠积分就把 HMO 久期方程(15.106)中每个元 β 以 $\beta - Se$ 来代替。包含重叠积分时, 苯的 HMO 久期方程变为

$$\begin{vmatrix} w & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & w & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & w & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & w & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & w & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & w \end{vmatrix} = 0 \quad (15.177)$$

这里

$$w = \frac{\alpha - e_i}{\beta - Se_i} \quad (15.178)$$

$$e_i = \alpha - \frac{w(\beta - S\alpha)}{1 - Sw} = \alpha - \frac{w}{1 - Sw} \gamma \quad (15.179)$$

$$\gamma = \beta - S\alpha \quad (15.180)$$

因为(15.177)和(15.126)形式一样, 所以 w 值如同(15.127)的 x

31 C.A. Coulson and A. Streitwieser, Jr., *Dictionary of π -Electron Calculations*, Freeman, San Francisco, 1965; A. Streitwieser, Jr., and J. I. Brauman, *Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations*, Pergamon Press, New York, 1965; Hoenbrenner and Straub, *Hückel Molecular Orbitals*, Springer-Verlag, New York, 1966.

这一样无需另做计算。只要在一给定分子中任何两个键联碳用共同的 S 值, 那么这种情况就适用于任何平面共轭烃。为了得到含有重叠积分的 HMO 能级, 我们用 (15.179) 式, 式中 w 取与忽略重叠时解 HMO 久期方程所得的 x 值一样的值。惠兰德近似中的 HMO 系数, 与重叠积分为零时所得者只是在归一化常数上不同 (习题 15.57)。

为估算 S 值, 我们对于有轨道指数 ξ 的两个 $2p\pi$ STO 之间的重叠积分用以下的式子 (习题 15.24):

$$S_{2p\pi-2p\pi} = e^{-\xi R} \left[1 + \xi R + \frac{2\xi^2 R^2}{5} + \frac{\xi^3 R^3}{15} \right] \quad (15.181)$$

式中 R 为核间距, 以玻尔为单位。斯雷特规则给出碳 $2p$ AO 的 $\xi = 1.625$ 。(因为斯雷特 ξ 是有效核电荷除以 n , 该值相当于 $Z_{\text{eff}} = 3.25$ 。) 可有

$R(\text{\AA})$	1.20	1.335	1.397	1.53
S	0.338	0.272	0.246	0.195

(15.182)

在苯键距等于 1.397\AA 时, 重叠积分为 0.25。

苯的惠兰德轨道能 (S 取 0.25) 为

$$\alpha + 1.33\gamma, \alpha + 0.80\gamma, \alpha + 0.80\gamma$$

$$\alpha - 1.33\gamma, \alpha - 1.33\gamma, \alpha - 4.0\gamma$$

包含了重叠积分破坏了简单 HMO 理论中对于交替烃成立的能级在 α 上下对称间隔的那种情况。

令 w_{lv} 和 w_{ho} 分别为最低空缺和最高占有 π MO 的 w 值。这两个惠兰德 MO 之间的跃迁频率为:

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{\gamma w_{\text{lv}}}{1 - S w_{\text{lv}}} - \frac{\gamma w_{\text{ho}}}{1 - S w_{\text{ho}}}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\gamma}{hc} \frac{(w_{\text{lv}} - w_{\text{ho}})}{[1 + S^2 w_{\text{lv}} w_{\text{ho}} - S(w_{\text{lv}} + w_{\text{ho}})]} \quad (15.183)$$

对于交替烃, $w_{1N} + w_{1n} = 0$, 于是(15.183)变为

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc} \times \frac{\Delta w}{1 - \frac{1}{4} S^2 (\Delta w)^2} \quad (15.184)$$

式中 Δw 值等于无重叠积分时计算的 Δx 值。因为大多数 Δw 值接近1, 可得 $\frac{1}{4} S^2 (\Delta w)^2 \approx 1/64 \ll 1$, 除了比例常数用 $\beta - S\alpha$ 而不用 β 表述外, (15.184) 与 (15.147) 非常接近为同一公式, 而且, 由于大多数芳烃的重叠校正粗略地相同 ($\approx 64/63$), 常谨慎地利用 γ 的经验值。所以包含重叠积分用于预示跃迁频率只有微小的变化。

包含重叠时, π 电子密度和键级的 (15.137) 和 (15.139) 的定义必须修改。用修改的定义可以证明, 对于烃, 包含重叠后所给出的电荷密度和键级与忽略重叠的一样³²。(这结论不适用于有杂原子分子。)

尽管计入重叠并不困难, 但是 π 电子体系的简单 LCAO 计算时通常忽略重叠。这对于烃的键级和电荷密度的计算不产生误差, 但用于预示交替烃最长波长跃迁时略有改变。因此在简单的半经验计算中计入重叠没有很多用处。(可是, 计入重叠得到的 γ 的光谱值和热化学值之间的一致性, 比忽略重叠时求得的 β 的两个相应值之间的一致性较好; 见习题 15.50。)

尽管休克尔理论可用于预示芳烃的最长波长谱带, 但是试用 HMO 理论预示芳烃的全电子光谱会是无希望的。例如, 休克尔理论忽略了电子间的排斥, 因而给不出同一组态产生的单重和三重电子谱项之间的差别。实验上表明, 这些项之间的差别观测值为 1 或 2 电子伏。发展了几种半经验 π 电子理论考虑了电子排斥, 因而改进了休克尔方法。这些理论中得到最广泛应用的是 Pariser

32 B. H. Chirgwin and C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc., A* 201, 196 (1950).

Parr-Pople (ppp) 法。该法中用了包括电子排斥的 π 电子哈密顿算符(15.86), 以及 π 电子波函数为自旋-轨道函数的反对称化乘积。 π MO 取 LCAO, 对于烃用碳 $2p\pi$ 轨道。罗汤方程用于求 SCF π MO。然而, 代替试以严格的 SCF 计算, Pariser-Parr-Pople 法对于有些积分做了某些近似以及利用实验数据求算其它积分。如同休克尔理论那样, 重叠忽略时:

$$S_{rs} = \langle f_r(1) | f_s(1) \rangle = \delta_{rs} \quad (15.185)$$

式中 δ_{rs} 为克罗内克 δ 。键积分

$$\beta_{rs}^{\text{core}} = \langle f_r(1) | \hat{H}_{\text{core}}(1) | f_s(1) \rangle \quad (15.186)$$

取作对于两个键联原子的一个经验参数; 假定非键联原子的 β_{rs}^{core} 为零。积分

$$\alpha_r^{\text{core}} = \langle f_r | \hat{H}_{\text{core}} | f_r \rangle \quad (15.187)$$

对于不同原子可有不同值, 并用某一近似公式求算。而且可得电子排斥积分:

$$\iint f_r^*(1) f_s(1) \frac{1}{r_{12}} f_t^*(2) f_u(2) dv_1 dv_2 \equiv (rs | tu) \quad (15.188)$$

(15.188) 这种广泛使用的标记法, 不应错误地解释为重叠积分。与 (15.185) 相一致, Pariser-Parr-Pople 法引入 零微分重叠 (ZDO) 假定:

$$\int f_r(1) f_s(1) dv_1 = 0, \quad r \neq s \quad (15.189)$$

由此近似, 从而得出

$$(rs | tu) = \delta_{rs} \delta_{tu} (rr | tt) = \delta_{rs} \delta_{tu} \gamma_{rt} \quad (15.190)$$

式中利用了(15.188)的记法, γ_{rt} 定义为 $(rr | tt)$ 。所以此法忽略了许多电子排斥积分, 但未全部忽略。积分 γ_{rt} 常作为经验参数处理, 而不进行理论求算。用这些近似, 迭代求解罗汤方程直至达到自洽。对于交替烃, $q_r = 1$ 的结果以及 MO 能量和系数成对出现的性质在 ppp 理论中成立。可把组态相互作用包括进去以改善结

果。ppp 处理可对许多但非全部芳烃的电子光谱给予好的说明³³。

π 电子体系的量子力学研究的文献是大量的，主要由于这样的分子相对地容易进行半经验处理。部分的很大的关心来自共轭分子在生物学上的重要性。

遗传和蛋白质合成是由基因控制，基因的活性组分是脱氧核糖核酸(DNA)。DNA 是长的聚双股螺旋，每股包含交替的糖(脱氧核糖)和磷酸酯基的骨架；每个糖键合一个含氮的碱基。通过碱基之间的氢键把两股螺旋联在一起。在 DNA 中出现的碱基为腺嘌呤，鸟嘌呤，胞嘧啶和胸腺嘧啶。由于立体条件，只有腺嘌呤和胞嘧啶之间，鸟嘌呤和胞嘧啶之间才能形成氢键。当细胞分裂时，DNA 螺旋体的两股分开，并且每股作为模版来合成其互补的股，因而将遗传物质传至每个子细胞。DNA 双股螺旋的分开也用于控制蛋白质的合成；这里，DNA 的一股作为模版去合成信使核糖核酸(mRNA)，mRNA 类似于一个 DNA 股，只是它含有核糖代替脱氧核糖，腺嘧啶代替胸腺嘧啶。然后 mRNA 作为模板去合成转移 RNA (tRNA)。tRNA 分子的一端是一个三碱基序列，此序列必须配合得与 mRNA 中的一个三碱基序列互补；在另一端是一个相应的氨基酸。这样，氨基酸按特定顺序排列而形成欲需的蛋白质。每个氨基酸是按 DNA 中某一定的三碱基序列“编码的”³⁴。

DNA 和 RNA 中形成基因密码的五个碱基为共轭 π 电子体系，许多其它生物分子亦有共轭体系。

胡萝卜素类色素含共轭双键体系： β -胡萝卜素(胡萝卜中的橙

33 此法的进一步讨论见 *Para*, 等 I 章; *Pilar*, 第 19 章。

34 关于进一步的细节见 J. Watson, *Molecular Biology of the Gene*, 2d ed., Benjamin, New York, 1970; *The Double Helix*, Atheneum, New York, 1968.

色色素)有 11 个共轭双键。人体分解 β -胡萝卜素生成维生素 A, 它含有 5 个共轭双键; 人体把维生素 A 转化成亦有 5 个共轭双键的 11-顺-视黄(视黄素); 视黄素与视蛋白结合形成在动物的视网膜中可找到的感光色素视紫红质。当光照射到视紫红质上, 把 11-顺-视黄异构化为全-反-视黄, 后者与视蛋白不能“适合”而从它解离下来。

大多数有机染料的颜色是由于 π 电子跃迁的结果。如果在可见光区只有一个强吸收带, 则观察的化合物的颜色与最大电子吸收波长的关系如下:

$\lambda(\text{\AA})$	4000	4250	4500	4900	5300	5900	6400	7300
化合物的颜色	绿黄	黄	橙	红	紫	蓝	蓝绿	绿

卽类分子(含共轭 π 电子体系)有广布的生物来源; 取代的卽叫做卽啉。血红蛋白有四个血红素基; 每个血红素基是卽啉铁络合物。叶绿素是卽啉锰络合物; 低空缺 MO 的存在是共轭 π 电子体系的特征, 这使叶绿素能吸收可见光。

A. 和 B. Pollman 认为共轭分子的生物重要性归结为两个因素: 与电子离域作用有关的特殊稳定性, 以及共轭 π 电子体系提供官能的促进。

Löwdin 提出了自然地出现的突变可由于 DNA 氢键的一个或几个质子从一股上的一碱基到另一股的成对碱基的隧道效应而引起。

Clementi 及其同事对 DNA 的鸟嘌呤和胞嘧啶($C_5H_6H_6O-C_4N_3H_5O$)碱对进行了全电子 SCF MO 从头计算。[E. Clementi, J. Mehl, and W. von Niessen, *J. Chem. Phys.*, 54, 508(1971).] 计算了 27 个不同几何形以确定氢键中氢原子运动的势能函数。对于这个 126 个电子 29 个核的体系, 利用的基函数集为 334 个

GTO; 求算了 7×10^{10} 个双电子排斥积分, 计算用了 8 天计算机时间。不幸, 尽管此计算规模庞大, 但是用的基函数集还不是大到足以接近哈特利-福克极限, 关于 Löwdin 见解的肯定性结论还不能得出。

曾利用 π 电子理论研究了某些芳烃的致癌性。

MO 理论现在用于帮助药物设计。[见 *Molecular Orbital Studies in Chemical pharmacology*, L. B. Kier, ed., Springer-Verlag, 1970。]

量子化学的重要生物学应用正在不断增加³⁵。

量子力学和智力之间的关系主要是推测。Wigner 认为, 当一个测量的结果进入观测者的意识时, 发生波函数的收缩。这样, “在量子力学中有意识的人必定比无生命的测量装置有不同的作用。”他认为似乎有意识的人比无生命体服从不同的自然法则, 并建议科学家注意意识对物质的非凡作用。[E. P. Wigner, “Remarks on the Mind-Body Question,” in *The Scientist Speculates*, I. J. Good, ed., Capricorn, 1965, P. 284; *Proc. Amer. phil. Soc.*, **113**, 95 (1969); *Found. phys.*, **1**, 35 (1970)。]施米特根据 Sr^{90} 放射性衰变(一个几率性的量子力学过程)制造出了一个电子随机数发生器, 而显出了人们预知的数据以及显出精神力对该装置发生的数目的影响。然而, 用类似装置对于传心术的试验得到负的结果。[H. Schmidt, *New Scientist*, **50**, 757 (1971); *J. Parapsychol.*, **33**, 99 (1969); **34**, 175 (1970); J. Beloff and D. Bate,

35 某些文献为: P.-O. Löwdin, *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 2, Academic Press, New York, 1965, pp. 213—360; B. Pullman and A. Pullman, *Quantum Biochemistry*, Wiley, New York, 1965; A. Burger, ed., *Medicinal Chemistry*, 3rd ed., Wiley-Interscience, 1970, pp. 164—192; A. Pullman, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **23**, 31 (1972)。

J. Soc. Psych. Res., 46, 21 (1971).]

对于非共轭闭壳层分子(例如 H_2O)我们把电子既可看成居于离域正则 MO 中,亦可看成居于能量定域键,内壳层以及孤对轨道中。后一图象使我们能把分子成键能准确近似为键能之和。对于共轭分子(例如, 1,3-丁二烯, 苯), 分子成键能由于离域能而超过键能之和。因此, 我们预料共轭体系能量定域成键 MO 不像非共轭体系中定域得好。Newton 和 Switkes 从全电子最小基集 SCF 正则 MO 入手, 计算了 *s*-反-丁二烯和苯的能量定域 MO。[M. D. Newton and E. Switkes, *J. Chem. Phys.*, 54, 3179 (1971).]他们求得丁二烯定域双键是弯形香蕉键(如同 kaldor 对于乙烯所求得的), 而不是 σ - π 键。他们定义能量定域键 MO 的离域百分率 d 作为以不是成键原子对的原子为中心的轨道贡献于键 MO 的程度的量度。丁二烯能量定域双键 MO 的 d 为 $8\frac{1}{2}\%$, 比乙烯定域双键 MO 的 d 值 6% 稍大些。所以丁二烯的共轭只使定域双键轨道的离域性稍有增加。

苯的能量定域方法得出两个等价的解, 各个解中单键和双键交替(如同在凯库勒结构中那样), 而每个双键由两个弯香蕉键组成。(在一定域 MO 波函数中的总电子密度必须与从正则 MO 计算的 MO 有同样的对称性; 对于一个类-凯库勒的定域苯波函数, 定域双键 MO 的尾部大到足以保持 D_{6h} 对称性。)苯中每个能量定域双键 MO 求得的 $d=19\%$, 表明除成键对原子外的原子的 AO 有大的贡献。当然高度的离域是预料的。苯的另一个值得注意的问题是, 弯香蕉键只稍优于(从能量定域上说) σ - π 双键 MO。

15.9 非平面分子的半经验 MO 处理

半经验 MO 理论分为两类: 一类运用单电子项之和的哈密顿算符, 另一类运用除了单电子项外还包括双电子排斥项的哈密顿

算符。休克尔法是单电子理论，而 Pariser-Parr-Pople 法是双电子理论。

对于非平面分子，分开处理 π 电子的简化近似是不合适的，必须一起考虑全部价电子。最重要的非平面分子单电子半经验 MO 法是推广的休克尔理论；一种较早的形式是 Wolfsberg 和 Helmholtz 处理无机络离子用的；此法由 Hoffmann 进一步发展并广泛应用³⁶。

推广的休克尔法 (EH) 是将价电子从其它电子分出来处理的近似入手 (13.15 节)。价电子哈密顿算符取单电子哈密顿算符之和：

$$\hat{H}_{\text{val}} = \sum_i \hat{H}_{\text{eff}}(i) \quad (15.191)$$

式中 $\hat{H}_{\text{eff}}(i)$ 没有明显的确定。MO 近似为原子的价 AO f_j 的线性组合：

$$\varphi_i = \sum_j c_{ij} f_j \quad (15.192)$$

在平面烃的简单休克尔理论中，每个 π MO 是包含每个碳的一个 $2p\pi$ AO 的贡献；在非平面烃的推广的休克尔处理中，每个价 MO 包含每个碳原子的 4 个 AO (一个 $2s$ 和三个 $2p$) 的贡献以及每个氢原子的一个 $1s$ AO 的贡献。用的 AO 通常是含确定的轨道指数的斯雷特型轨道。对于简化了的哈密顿算符 (15.191) 问题分成几个单电子问题：

$$\hat{H}_{\text{eff}}(i) \varphi_i = e_i \varphi_i \quad (15.193)$$

$$E_{\text{val}} = \sum_i e_i \quad (15.194)$$

36 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39, 1397 (1963); *ibid.*, 40, 2745, 2474, 2480 (1964); *Tetrahedron*, 22, 521, 539 (1966). M. Wolfsberg and L. Helmholtz, *J. Chem. Phys.*, 20, 837 (1952).

把变分原理用于线性尝试函数(15.192), 给出的为久期方程和 MO 的系数方程:

$$\det(H_{jk}^{\text{eff}} - e_i S_{jk}) = 0 \quad (15.195)$$

$$\sum_k (H_{jk}^{\text{eff}} - e_i S_{jk}) c_{jk} = 0$$

$$j = 1, 2, \dots, \quad (15.196)$$

这都类似于简单休克尔理论。但是推广的休克尔理论不忽略重叠。而是要用选定的 AO 的形式以及计算时所用的核间距来明显地求算全部的重叠积分。(可取用 STO 的重叠积分的公式。³⁷) 所以非对角形 e_i 出现于久期行列式中, 利用计算机求解 (15.195)。

因为 $\hat{H}_{\text{eff}}(i)$ 不确定, 就有积分 H_{jk}^{eff} 用什么的问题。一般地说, $j=k$ 时, 积分用适宜的原子价态电离势的负值来近似。(可与 SCF 理论的 Koopmans 定理——Pilar, p. 350——类比而认为是合理的)。价态电离势不同于通常的原子电离势; 它们将在 15.10 节定义。碳和氢原子价态电离势的参数化法给出

$$\begin{aligned} \langle C2s | \hat{H}_{\text{eff}} | C2s \rangle &= -20.8 \text{ eV}, \\ \langle C2p | \hat{H}_{\text{eff}} | C2p \rangle &= -11.3 \text{ eV} \\ \langle H1s | \hat{H}_{\text{eff}} | H1s \rangle &= -13.6 \text{ eV} \end{aligned} \quad (15.197)$$

当 $j \neq k$, Wolfsberg 和 Helmholtz 把非对角矩阵元 H_{jk}^{eff} 写为

$$H_{jk}^{\text{eff}} = K \frac{H_{jj}^{\text{eff}} + H_{kk}^{\text{eff}}}{2} S_{jk} \quad (15.198)$$

式中 K 为一个数值常数(曾用取值范围为 1—3), 其余的量如上求算。因为 H_{jj}^{eff} 和 H_{kk}^{eff} 通常是负的, 故 (15.198) 给出的 H_{jk}^{eff} 是负的。两个差不多大小的量的算术平均与几何平均差别不大, 代替

37 D. M. Bishop, M. Randić, and J. R. Morton, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1550 (1966); 此文章的脚注 12—18 给出了所采用的参考文献。

(15.198), Ballhausen 和 Gray 用了

$$H_{jk}^{eff} = -K(H_{jj}^{eff} H_{kk}^{eff})^{1/2} S_{jk} \quad (15.199)$$

(15.199)和(15.198)式是使用最广泛的近似,但是许多其它近似亦曾建议用。与简单休克尔理论不同, H_{jk}^{eff} 对于所有的轨道对均为非零(除非 S_{jk} 由于对称性原因而为零)。

一旦 H_{jk}^{eff} 和 S_{jk} 积分求出来,可由久期方程求解轨道能,而后求得 MO 系数。总的价电子能量由(15.191)给出。为了利用推广的休克尔法预示分子几何形,人们在键距和键角的某范围内进行一系列的计算,并寻求使(15.191)极小的核构型。注意(15.194)忽略了电子—电子排斥和核—核排斥,可以想见该理论用于预示分子几何形是无用的,但却并非如此。

Allen 和 Russell 比较了 12 种分子的 EH 和从头算法 SCF 计算的结果。他们用了(15.199),其中用了 $K=1.5$ 。他们发现,对于键不是高度极性的化合物,推广的休克尔理论的(15.194)对键角的图,以及 SCF MO 总能(包括核排斥)对键角的图,两者在基本上相同的键角时有极小。因为 SCF MO 法得到一般地准确的键角,所以对于低极性化合物,推广的休克尔法也可做到这点。推广的休克尔法失败场合(H_2O , Li_2O , $LiOH$, FOH)都是包含高极性键的。理论论据曾提出以说明为何比较粗糙的推广的休克尔法在预示键角上如此成功³⁸。

Allen 和 Russell 求得用推广的休克尔法预示的 MO 能量顺序,对于低极性化合物一般是可信的。(苯的 Hoffmann 推广的休克尔计算预示最低的 π MO 即 $1a_{2u}$ MO 在某些占有的 σ MO 即 $3e_{2g}$ 和 $1b_{2u}$ MO 的下面。Ermiler 和 Kern 进行了苯的近似哈特里-福克计算表明, $1a_{2u}$ π MO 能级比 $1b_{2u}$ MO 高,但非常小地低于

38. L.C. Allen and J.D. Russell, *J. Chem. Phys.*, 46, 1029 (1967); S. D. Peyerimhoff, R.J. Buenker, and L.C. Allen, *ibid.*, 45, 734 (1966).

成对的 σ MO $3e_p$ ³⁹。下是 Hoffmann 的预示得到部分地证实。)

对于键长, Allen 和 Russell 指出用含有键半径的经验公式比推广的休克尔法更可靠。

Allen 和 Russell 求得的推广的休克尔 MO 系数显著地偏离从头算法的波函数的系数。所以,不能期望推广的休克尔法能象 SCF MO 法给出如偶极矩和旋转势垒这样的性质的准确预示。

EH 法已广泛用于预示有机化合物的构象,可以认为用于此工作中还是相当可靠的。但是苯的仔细的 EH 研究表明,根据 EH 理论预示 ϕ_{6h} 苯几何形相应于核运动势能面上出现一个鞍点(而非一个真正的极小);实际上, EH 理论错误地预示苯不稳定而相应地离解成三个乙炔。因此, EH 理论用于构象研究的可靠性尚存在问题。[见 W. L. Bloemer and B. L. Bruner, *Chem. Phys. Letters*, **17**, 452(1972)。]

曾发展了关于非平面分子的几个双电子半经验 MO 理论;这些是推广的 Pariser-Parr-Pople 理论。Pople, Santry 和 Segal 于 1965 年发展了全略微分重叠(CNDO)法;1967 年 Pople, Beveridge 和 Dobosh 发展了间略微分重叠(INDO)法⁴⁰。(如果你弄清楚是够多的缩写,你就会被许多人确信你了解量子化学)此两种方法都只明显地处理价电子。价电子哈密顿算符有如(15.86)一样的形式:

$$\hat{H}_{val} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (15.200)$$

式中 n 为价电子数, V_i 为价电子 i 在核和内壳层电子场中的势能;

39 W.C. Ermler and C.W. Kern, *J. Chem. Phys.*, **58**, 3158(1973)。

40 J.A. Pople, D.P. Santry, and G.A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, 5129(1965); J.A. Pople and G.A. Segal, *ibid.*, **43**, 5136; **44**, 3289(1966); J.A. Pople, D.L. Beveridge and P.A. Dobosh, *ibid.*, **47**, 2026(1967)。

括号中的量为 $\hat{n}_{core}(i)$ 。两种方法均是 SCF 法, 只是对于积分的某些近似, 用哈密顿算符 (15.200) 迭代求解哈特里-福克-罗汤方程。

CNDO 法用每个原子有固定轨道指数的价基 AO 的最小基集。当每个 MO 用 AO 的线性组合表示时, 在解罗汤方程中出现的分子库仑积分和交换积分变为遍及原子轨道的双电子排斥积分 $(rs|tu)$ [(15.188) 式] 的线性组合, CNDO 法对于双电子积分中全部 AO 对做了零微分重叠近似 [(15.189) 式]。所以 CNDO 中仅有的非零排斥积分为 $(rr|tt)$ 形式, 因为在这些积分中只出现两个 AO, 所有的三中心和四中心积分忽略了。在共轭烃 PFP 处理中, 每个原子只有一个基 AO—— $2p\pi$ AO。在 CNDO 法中, 每个原子 (除氢外) 有几个价基 AO; 而 ZDO 近似导致忽略了包含乘积 $f_r(1)f_s(1)$ 的电子排斥积分, 这里 f_r 和 f_s 是以同一原子为中心的不同 AO。CNDO 法也忽略了重叠积分 [(15.185) 式]。原子实哈密顿算符积分 (18.186) 和 (15.187) 可用如原子电离势和电子亲合势的数据, 以及取其某些为可调节的半经验参数来近似, 这样则 CNDO 计算将给出与从头算法 SCF 计算完满地相符合的结果。CNDO 的起始型式叫做 CNDO/1; 用了改进的参数化法型式叫做 CNDO/2。

INDO 法是在 CNDO 法上的一种改进; 这里在单中心电子排斥积分中, 同一原子的 AO 间的微分重叠不予以忽略, 但是在双中心电子排斥积分中的微分重叠仍忽略。所以, 与 CNDO 比较, 忽略的双电子积分较少, 否则, 这两种方法就一样了。INDO 法在 CNDO 的结果上有所改进, 特别对于在电子自旋分布是重要的方面 (例如, 在计算电子自旋共振谱中)。

对于结果来说, CNDO 和 INDO 法给出一般地准确的分子键角, 相当好的键长和偶极矩 (少数例外), 但不好的解离能。(关

于 CNDO 和 INDO 法的全部详情, 见 *Pople and Beveridge*.)

Pople 及其同事在 CNDO 和 INDO 法中的目的是为了尽可能好地重现从头算法 SCF MO 计算结果的理论, 而这些理论比从头算法处理所需的计算功夫少得多。所以, 他们的结果有从头算法 SCF MO 波函数的好的和不好的特色: 几何形和偶极矩一般是好的; 成键能是不好的。杜瓦(Dewar)及其同事提出了和 INDO 理论十分相似的几个半经验 SCF MO 理论。不过, 杜瓦的目的不是为了重现从头算法 SCF 波函数, 而是为了有一理论会给出具有化学准确性(在 1 千卡/摩尔之内)的分子成键能, 以及可应用于大分子而无需大量计算。似乎不大可能人们能提出包含着对于从头算法哈特利-福克步骤的近似的一种 SCF 理论, 而此理论在哈特利-福克理论失灵的地方(成键能)却成功。可是, 恰当地选择半经验 SCF 理论中的参数, 能实际上得到比从头算法 SCF 计算较好的结果, 因为选择适宜的参数可以补偿从头算法 SCF 理论中电子相关部分的忽略。

1967 年, 杜瓦和 Klopman 发表了 PNDO (部分忽略微分重叠)理论; 1969 年, Baird 和杜瓦公布了 MINDO/1 (修改的 INDO 的第一型式)理论⁴¹。这些理论中参数是如此选取以使计算出的分子生成热与实验数据尽可能好地符合。尽管这些理论用于生成热是好的, 但是用于确定几何形上非常不好。因此, 1970 年杜瓦和 Haselbach 提出了 MINDO/2 理论⁴²。在 MINDO/2 中很精心地选取参数能一般地给出分子几何形的准确计算, 以及非常准确的

41 M. J. S. Dewar and G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3089 (1967); N. C. Baird and M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1262 (1969); N. C. Baird, M. J. S. Dewar, and R. Sustmann, *ibid.*, **50**, 1275 (1969).

42 M. J. S. Dewar and E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 590 (1970); N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget, and E. Haselbach, *ibid.*, **92**, 3854.

生成热。因为 MINDO/2 在偶极矩上给出大的误差(约 50%)以及在有氢原子的键长中有大的误差(是短 0.1 或 0.15 Å), 1972 年发表了 MINDO/2' [N. Bodor, M. J. S. Dewar, and D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5303(1972)]。这种改进的型式给出好的 C—H 键长以及使偶极矩误差减少到 20% 左右。

MINDO/2' 法已对含 C, H, O 和 N 的化合物[也包括对含 C, H, F 的化合物, 见 M. J. S. Dewar and D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5296(1972)]参数化。已用于象甾族化合物 $C_{19}H_{28}O_2$ 大分子的计算。在预示生成热($\Delta H_{f,298}^\circ$)上的典型误差为 3 千卡/摩。用 MINDO 计算得到分子的原子化热; 人们然后利用从标准状态下的单质(石墨, H_2 , O_2 和 N_2)得到的 C, H, O 和 N 原子的生成热的实验数据来计算 $\Delta H_{f,298}^\circ$ 。注意, $\Delta H_{f,298}^\circ$ 包含了转动和振动的贡献(13.1 节)。这些贡献是由在计算中所用参数的选择而考虑的, 而不是直接地去计算的。尽管误差比杜瓦所定目标大 3 千卡/摩, 但仍然是一项重要成就。(MINDO 用于小环化合物时不怎么好; 这时由于应变能的作用, ΔH 误差可达 10 或 20 千卡/摩。)键长的典型误差为 0.01 Å, 可是对于有氮和有氧的键长误差可能更大。

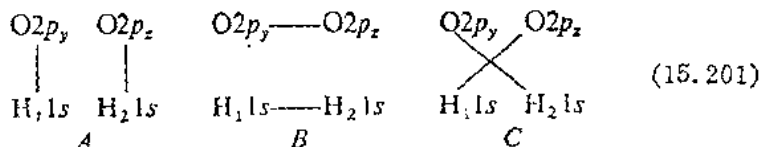
MINDO/2 和 MINDO/2' 进一步的应用包括以下方面。用于有机化合物构象的研究给出良好的结果 [N. Bodor and M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4270(1970)]。环丁二烯计算预示出基态为矩形几何形的单重态, 与红外光谱观测的不一致——注 26 和 27 [M. J. S. Dewar, M. C. Kohn, and N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3437(1971)]。预示亚甲基(碳烯)有键角为 142° 的三重基态, 与从头算法 CI 得的角 $134^\circ \pm 2^\circ$ 及实验角 $138^\circ \pm 10^\circ$ 颇好地一致(15.7 节)。[N. Bodor, M. J. S. Dewar, and J. S. Wasson, *ibid.*, **94**, 9093(1972).]

当然, 本节的所有的半经验处理均可应用于平面(以及非平面)化合物, 并且它们代表在半经验 π 电子理论上的改进, 因为他们明显地考虑了 σ 价电子的影响。MINDO, INDO 和 CNDO 半经验 SCF 理论的发展使 Murrell 和 Harget 得出结论: “休克尔理论大体上老到无用的地步。”关于半经验 SCF 理论的好的评述有 Murrell 和 Harget 合写的一本书。

15.10 多原子分子的价键法处理

多原子分子的价键法处理是与结构的化学的概念密切相联系的⁴³。以原子开始, 它形成分子并把未成对电子配对而形成化学键。通常有几种配对电子的方法, 每一个配对图式给出一个 VB 结构。对于每个结构, 分子波函数取作海特勒-伦敦型函数(叫做键本征函数)的线性组合, 以及应用了变分原理。VB 波函数称作是各种结构的共振杂化体; 每个共振结构的权重通常取作正比于它在分子波函数中的系数的平方。由于键本征函数不彼此正交, 所以电子几率密度不等于各种结构的几率密度的权重之和, 且共振结构的权重有点缺乏物理意义。

以水为例来考虑。氧的基态组态为 $1s^2 2s^2 2p^4$, 在 $2p_y$ 和 $2p_z$ AO 各有一个未成对电子。所以我们假定这些 AO 与氢的 $1s$ AO 形成电子对键。有三种可能的方式使这四个 AO 配对得到其价键结构:



⁴³ 关于 VB 理论的综述, 见 M. Simonetta, "Forty Years of Valence Bond Theory," in A. Rich and N. Davidson, eds., *Structural Chemistry and Molecular Biology*, Freeman, San Francisco, 1968.

令

$$s_1 \equiv H_1 1s, \quad s_2 \equiv H_2 1s, \quad p_y \equiv O 2p_y,$$

$$p_z \equiv O 2p_z$$

对应于结构 A 的归一化 VB 函数为:

$$\begin{aligned} \Phi_A = N | \cdots \widehat{p_y s_1} \widehat{p_z s_2} | = N | \cdots p_y \bar{s}_1 p_z \bar{s}_2 | - N | \cdots \bar{p}_y s_1 p_z \bar{s}_2 | \\ - N | \cdots p_y \bar{s}_1 \bar{p}_z s_2 | + N | \cdots \bar{p}_y s_1 \bar{p}_z s_2 | \end{aligned} \quad (15.202)$$

式中符号是由 13.13 节规则确定; 虚点表示 $O 1s \bar{O} 1s \bar{O} 2s \bar{O} 2s \bar{O} 2p_x$ 相类似

$$\Phi_B = N | \cdots \widehat{p_y p_z} \widehat{s_1 s_2} |, \quad \Phi_C = N | \cdots \widehat{p_y s_2} \widehat{p_z s_1} | \quad (15.203)$$

然后取一尝试变分函数 ψ 为结构 A, B 和 C 的键本征函数的一个线性组合。但是, 函数 Φ_A , Φ_B 和 Φ_C 不是线性独立的; 可有(习题 15.59):

$$\Phi_C = -(\Phi_A + \Phi_B) \quad (15.204)$$

因而包括全部三个结构是不必要的; 为此我们将不管结构 C, 取

$$\psi = c_A \Phi_A + c_B \Phi_B.$$

对于有 n 个价 AO 要配对的分子, 且 n 为偶数, Rumer 在 1932 年指出, 下述的步骤可得出单重态的线性独立的共价结构: 把 n 个 AO 排列在一个环上, 在 AO 对之间画出线来; 那些线不交叉的结构是线性独立的。这些是分子的 VB 正则共价结构。有线交叉的任何结构是与正则结构线性相关, 并从 VB 波函数中略去之。在一个圆圈上 n 个点之间画出 $\frac{1}{2}n$ 条非交叉线的方式数为⁴⁴:

$$\frac{n!}{\left(\frac{1}{2}n\right)! \left(\frac{1}{2}n+1\right)!} \quad (15.205)$$

44 (15.205) 的证明见 J. Barriol, *Elements of Quantum Mechanics with Chemical Applications*, Barnes and Noble, 1971, pp. 281-282.

对于水有 $4!/2!3! = 2$ 个正则共价结构, 这些是 *A* 和 *B*。(实际上, 取哪一个结构为正则结构是任意的, 因为在环上轨道可按各种方式排列。)为了应用 Rumer 法, 当要配对的轨道数是奇数时, 就增加一个“幻想”轨道, 这个轨道的贡献在计算終了再减去。

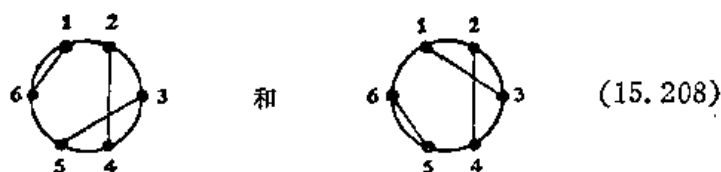
Rumer 法是容易证明的。令 $\Phi(| \quad |)$, $\Phi(\square)$ 和 $\Phi(\times)$ 为三个含任意数目 AO 的键本征函数, 但他们仅在把某一四个 AO 的子集配成对的方式上不同——这些函数中的每一个对应着此四个 AO 三种不同配对方式之一[见(15.201)]。将(15.204)稍加推广, 就得

$$\Phi(\times) = -[\Phi(| \quad |) + \Phi(\square)] \quad (15.206)$$

包含交叉线的任一配对图式, 可由重复应用(15.206)而表明都是无交叉线结构的线性组合。例如, 考察下面六个轨道的配对图式:

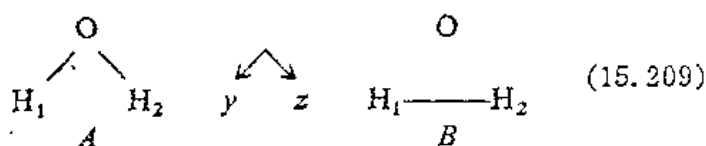


把(15.206)应用于四个 AO 1, 5, 3, 6 这个集, 表明(15.207)是下面的线性组合



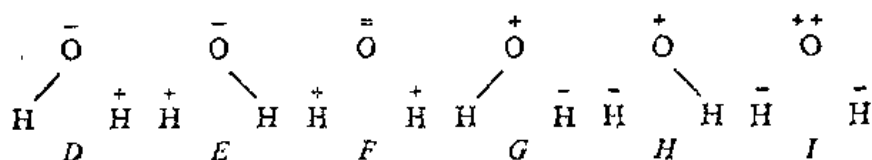
利用(15.206), 继而表明(15.208)中每个结构是两个无交叉线结构的线性组合。于是(15.207)归结为正则结构的线性组合。

相应于(15.201)中水的配对图式 *A* 和 *B* 的结构为



H_1 和 H_2 之间的间距比 O 与每个氢之间的间距大得多；氢 $1s$ AO 之间的小的重叠使得结构 A 远比结构 B 重要得多。由于 $2p_y$ 和 $2p_z$ AO 在成 90° ，则 VB 结构 A 预示键角为 90° ，因为这样能使成键的氧和氢 AO 之间有最大的重叠。观测的角为 $104\frac{1}{2}^\circ$ ，可由考虑氢原子（离子结构）间的静电排斥，以及允许 $2s$ 氧 AO 与两个成键的 $2p$ AO 的某些混合（杂化）而合理地说明。

H_2 的海特勒-伦敦函数可由计入离子结构的小的贡献而改进。由于 O 和 H 之间的电负性有相当差别，可以预料 H_2O 的离子结构是重要的。〔然而，回顾 (15.209) 的“共价”结构 A 包括某些离子特征一见 13.18 节。〕水的离子结构包括



由于氧的电负性比氢大得多，故 G 、 H 和 I 的作用可忽略。水的一个合理的变分函数为

$$c_A\Phi_A + c_B\Phi_B + c_D\Phi_D + c_E\Phi_E + c_F\Phi_F \quad (15.210)$$

离子函数可按类似于 (13.192) 写出，例如，

$$\Phi_D = \{ \cdots \bar{p}_1 s_1 \bar{p}_2 \bar{p}_2 | = | \cdots \bar{p}_1 \bar{s}_1 \bar{p}_2 \bar{p}_2 | - | \cdots \bar{p}_1 s_1 \bar{p}_2 \bar{p}_2 | \} \quad (15.211)$$

线性变分函数 (15.210) 导致久期方程

$$\det(H_{ij} - ES_{ij}) = 0 \quad (15.212)$$

譬如说，将 AO 表示为 STO，函数 Φ_A, \dots, Φ_F 之间的矩阵元以及

重叠积分是可计算的。那么，久期方程的最低的根就是近似基态能(较高的相对应于激发单重态)，求算对应的系数给出 VB 基态波函数。利用实验数据求算某些积分，就可半经验地进行计算。矩阵元的计算是复杂的，常常做出近似；例如，忽略不同 AO 间(但不是不同结构间)的重叠积分，以及忽略那些包括多于两个电子的坐标交换的交换积分。求算矩阵元的系统步骤曾有所阐述⁴⁵。

多原子分子的一个少有的从头计算法全电子 VB 计算，即 Peterson 和 Pfeiffer 关于水的计算(表 15.1)。他们利用了高斯球 AO 基集并在他们的波函数中包含 10 个共价的和 39 个离子的 VB 结构。(大数目的结构起因于他们考虑了有氧的 $1s^2 2s^2 2p^4$ 组态还有 $1s^2 2s 2p^5$ 和 $1s^2 2p^6$ 这样的组态而产生的结构。)求得离子结构的贡献为 62%。而且，他们还对 OH 和 O 进行了计算，以致计算 H_2O 的第一和第二键解离能；计算的解离能与实验符合得不怎么好。

考虑甲烷的 VB 处理。碳基态组态 $1s^2 2s^2 2p^2$ 含有两个未成对电子，似乎表明为两价。为了得到众所周知的四价碳，我们假定一个 $2s$ 电子进到空的 $2p$ 轨道给出 $1s^2 2s 2p^3$ 组态。如果我们假定一个键是由 $2s$ 电子形成，三个键是由 $2p$ 电子形成，则这些键不是如所知道的那样它们全是等价的。因此鲍林提出了 L -壳层 s 和 p 函数线性组合形成 sp^3 杂化轨道，形式为

$$b_i(C2s) + d_i(C2p_x) + e_i(C2p_y) + f_i(C2p_z) \quad i = 1, \dots, 4 \quad (15.213)$$

为了最大的重叠，我们想必每个函数指向四面体的一个顶点。基于(15.57)式后的讨论，常数 d_i ， e_i 和 f_i 与(15.68)中的方向余弦成正比。而且每个轨道有相同的 b_i 值，所以四个杂化轨道是等价

45 L. Pauling, *J. Chem. Phys.*, 1, 280(1933); M. Simonetta and V. Schomaker, *ibid.*, 19, 649(1951)。

的。于是轨道(15.213)是(15.69)形式的, 具有 $a=0$, 以及用 $C2s$, $C2p_x$, 等等代替了 $2a$, $1t_{2x}$, 等等。如果我们加上杂化AO 是正交归一的要求, 可得

$$b^2 + c^2 = 1, \quad b^2 - \frac{1}{3}c^2 = 0 \quad (15.214)$$

$$c = \frac{1}{2}\sqrt{3}, \quad b = \frac{1}{2} \quad (15.215)$$

因而四个等价的 sp^3 杂化碳 AO 为:

$$\begin{aligned} te_1 &= \frac{1}{2}[C2s + C2p_x + C2p_y + C2p_z] \\ te_2 &= \frac{1}{2}[C2s + C2p_x - C2p_y - C2p_z] \\ te_3 &= \frac{1}{2}[C2s - C2p_x + C2p_y - C2p_z] \\ te_4 &= \frac{1}{2}[C2s - C2p_x - C2p_y + C2p_z] \end{aligned} \quad (15.216)$$

式中“te”代表四面体。图 15.22 示出了一个典型的 sp^3 杂化 AO 轮廓图。(绕通过碳的水平轴转动得到三维图形。) 碳的 sp^3 和 sp 杂化 AO 具有类似的形状。[见 I. Cohen and T. Bustard, *J. Chem. Educ.*, 43, 187(1966)。]

甲烷有许多正则共价 VB 结构, 以及离子结构。然而, 化学直观告诉我们主要贡献于波函数的是如下的共价结构:

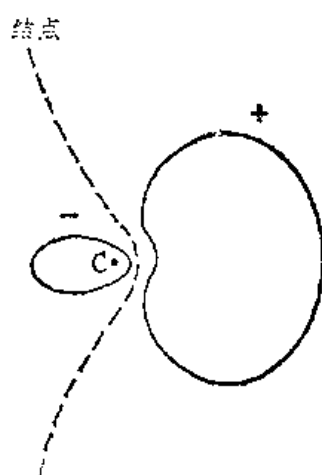


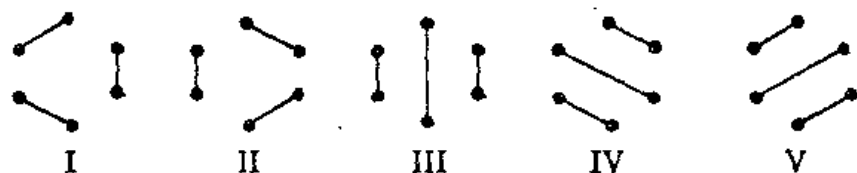
图 15.22 碳 sp^3 杂化轨道。

$$\{Cl\overline{s}Cl\overline{s}s_1\overline{te}_1s_2\overline{te}_2s_3\overline{te}_3s_4\overline{te}_4\} \quad (15.217)$$

式中 $s_1=111s$, 等等。结构(15.217)是 $2^4=16$ 个行列式的线性组合。

乙烯的 VB 法, 利用 sp^2 杂化碳 AO 与 $1s$ 氢 AO 重叠形成 σ 键; 每个碳剩余一个 p 轨道以形成 π 键。预示 HCH 键角为 120° , 这和观测的 116° 或 117° 合理地一致。对于乙炔, 每个碳为 sp 杂化。

现在考虑苯。我们用 π 电子近似。 σ 键是由 sp^2 碳杂化 AO 与 $1s$ 氢轨道形成的; 每个碳剩余一个 p 轨道以形成 π 键。对于配为 π 轨道有 $6!/3!4!=5$ 个正则共价结构, 这些是:



结构 I 和 II 为凯库勒结构, III, IV 和 V 是杜瓦结构。(曾合成出的折叠化合物二环[2, 2, 0]己-2, 5-二烯, 叫做“杜瓦苯”。苯的 VB 杜瓦“结构”是 AO 中电子配对的形式上的方式; 每个 VB 杜瓦“结



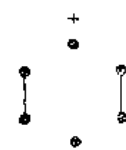
构”是基于碳原子的一个正六边形排列, 而不同于化合物“杜瓦苯”。同样, 结构 I 和 II 对应于碳的正六边形, 不同于具有交替键长的假想环己三烯。每个 VB 共振“结构”是基于同样的核间距但不同的电子配对图式。)

下面各型的单重极离子结构出现:

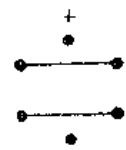




IX



X



XI

VI 形式的结构有 12 个(正号可带在六个碳的每个上,而负号可带
在正号碳的前面或后面的碳上。)VII 形式的有 12 个, VIII 形式的
有 12 个, IX 形式的有 12 个, X 形式的有 6 个, XI 形式的有 6 个。
还有从双重极和三重极结构来的贡献。当然,我们只计入线性独立
的离子结构;离子结构包含交叉线者是无交叉线的离子结构的线
性组合因而略去之。为了简化起见,我们只包括有最大贡献的那
些离子结构;因而略去双重极和三重极离子结构;而且象 XI 的 6
个单重极结构也将略去,因为它们含有非相邻碳之间的两个“长”
键。

Simonetta⁴⁶ 进行了苯的半经验计算,包含 5 个正则共价结构
和 54 个单重极离子结构(VI—X)。如同对 H_2 (13.9 节)那样,多原
子分子的 VB 计算包括库仑积分和交换积分。Simonetta 取这些
积分作为半经验参数,调节这些值以适合 π 电子体系的如电子光
谱和热力学上确定的共振能这样一些实验数据。他求得苯的基态
 π 电子 VB 波函数为:

$$\begin{aligned}
 &0.56(I+II) + 0.24(III+IV+V) \\
 &\quad + 0.11(VI+11 \text{ 个其它的}) \\
 &\quad + 0.05(VII+11 \text{ 个其它的}) \\
 &\quad + 0.02(VIII+11 \text{ 个其它的}) \\
 &\quad + 0.02(IX+11 \text{ 个其它的}) \\
 &\quad + 0.02(X+5 \text{ 个其它的})
 \end{aligned}$$

46 M. Simonetta, *J. Chem. Phys.*, 49, 68(1952).

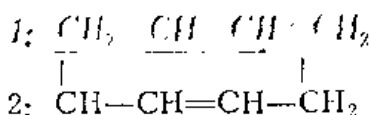
凯库勒结构给出的最大贡献。尽管每个离子结构的系数是小的,大量的离子结构使得它们的贡献显著。

回顾增加线性变分函数 $\sum c_i f_i$ 中 f_i 函数的数目可改进变分函数;即降低变分积分值。如果我们只考虑结构 I, 那么得到的能量比考虑几个 VB 结构高得多。结构 I 的能量与当考虑了所有的 VB 结构时求得能量之差是苯的共振能, 共振能就是 VB 中类似于 MO 离域能的能量。有人说苯是“由共振而稳定”, 然而当然共振不是真实现象。

诸如“组态相互作用”, “共振”, “交换”, “杂化”, 等等概念, 均非真实的物理现象, 而只是在计算中用的近似法的人为产物。即使轨道的概念也只是一种近似描述, 而严格说来, 轨道是不存在的。1950 年左右, 共振论受苏联某些化学家抨击为“有毒的”, “荒诞的”, “资产阶级的”, 等等; 抨击的根据认为 VB 共振结构和共振“现象”没有物理真实性; 因而, 认为共振论与马克思列宁的辩证唯物主义毫不相容⁴⁷。

环丁二烯 C_4H_4 的只包含两个正则共价 π 电子结构的 VB 处理给出相当可观的共振能, 因而预示出分子的稳定性; 然而, 当包含单重极和双重极离子结构时, VB 法却预示它缺乏稳定性⁴⁸。

对于丁二烯用 π 电子近似, 可有 $4!/2!3! = 2$ 个正则共价 VB 结构:



有 12 个单重极离子结构(习题 15.64), 其中两个有中间双键。Sim-

47 进一步的讨论见 I. M. Hunsberger, *J. Chem. Educ.*, 31, 504(1954)。关于苏联抨击共振论的译文集, 见 I. S. Bengelsdorf, *J. Chem. Educ.*, 29, 2, 13 (1952)。

48 R. McWeeny, *Proc. Roy. Soc., A* 227, 288(1955)。

onetta 的 14 个结构半经验计算⁴⁹得到的中间键的部分双键特征主要是由于结构 2 所体现。

萘的 π 电子有 $10!/5!6! = 42$ 个正则共价结构。其中有 3 个凯库勒结构(无“长”键), 16 个杜瓦结构(一个长键), 19 个带两个长键的结构, 以及 4 个带三个长键的结构(图 15.23)。长键数叫做 VB 结构的激发度; 凯库勒结构是未激发的, 杜瓦结构是单激发的, 等等。(VB 结构的激发度与分子的激发电子态之间没有什么联

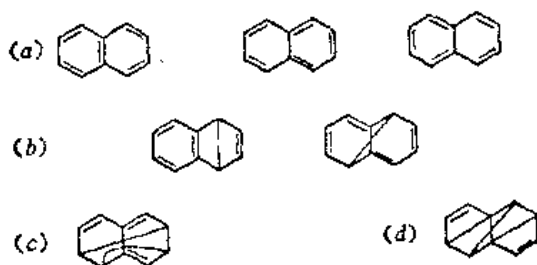


图 15.23 萘的一些 VB π 电子结构。(a) 三个凯库勒结构。(b) 两个杜瓦结构。(c) 一个双度激发结构。(d) 一个三度激发结构。

系。)激发度愈大, 对于结构的贡献愈小。萘的每个 VB π 电子结构是 $2^5 = 32$ 个行列式的线性组合, 以及要涉及 42 个共价结构或许同样还有某些离子结构之间的矩阵元的计算。显然, 芳烃的 MO 近似在计算上比 VB 法简单得多。萘的离子结构通常在计算中略去, 这不是因为它们的贡献可忽略, 而是因为包括它们就使计算十分困难。一个包括萘的 42 个共价结构和无离子结构的半经验计算⁵⁰表明, 图 15.23(a) 中的第一个凯库勒结构是重要的一个。

如同在 MO 法中那样, 我们可以定义 VB π 电子键级, 自由

49 M. Simonetta, *J. Chem. Phys.*, 49, 68(1952); 亦见 M. Simonetta, E. Gianinetti, and I. Vandoni, *J. Chem. Phys.*, 48, 1579(1968)——本文阐述非单重态的 VB 理论。

50 T. H. Goodwin, *Theor. Chim. Acta*, 2, 315(1964)。

价, 等等。

有机化学家发现 VB (共振)理论的概念对于使有机结构和反应的事实以简单的方式有理化是有价值的; 无疑读者从有机化学课程中熟悉这样的应用。但是 VB 法的定量应用比 MO 法困难得多。在大多数情况下, 单行列式哈特利-福克 MO 波函数(或对它的 SCF 准确近似)提供了分子基态的良好描述; 可是, VB 基态波函数常常必须取用许多共价结构和离子结构的线性组合。用于定量计算, MO 法使 VB 法失去光彩。VB 共振近似也许是最适宜于定性地讨论分子结构⁵¹。

VB 法常常被说成在以成键和结构惯用的化学概念为基础是有优越性的。而正则 MO 与化学键无关也是事实, 但能量定域 MO (可取用之分子数多起来)确提供了以化学键表示的一种方便的描述。

最后, 我们考虑原子的价态的概念。我们所谓对于给定的分子电子态中原子的价态, 是意味着原子存在于分子中的状态。因为孤立的原子在分子中实际是不存在的, 价态概念是一种近似的概念。VB 近似法是由孤立原子波函数构成分子波函数; 我们用 VB 波函数来定义一个原子的价态为这样一个波函数, 即把所有其它的原子移至无限远而同时保持分子波函数的形式不变所得的波函数。(此过程完全是假想的, 且价态一般不是原子的一个定态。)

最简单的例子是 H_2 基态, 海特勒-伦敦函数为

$$N[1s_a 1s_b] = N[|1s_a \overline{1s_b}| - |\overline{1s_a} 1s_b|]$$

除去氢原子 b 后还剩(当大的核间距时, 每个斯雷特行列式的归一化常数变为 $1/\sqrt{2}$ 。):

51 见 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd. ed., Cornell University Press, Ithaca, 1960; G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1953.

$$2^{-1/2}1s_a - 2^{-1/2}1s_b \quad (15.218)$$

可得一氢原子共有 $1s$ 空间函数以及有自旋 α 或 β 各为 50% 的几率。这样, 氢的价态电离势为 13.6 电子伏, 如(15.197)所示。

一个较不寻常的例子是水, 键本征函数(15.202)对于 VB 波函数有最大的贡献。由(15.202)中除去氢原子, 给出

$$N[\cdots 2p_x 2p_x | - | \cdots \overline{2p_x} 2p_x | - | \cdots 2p_y \overline{2p_y} | + | \cdots \overline{2p_y} 2p_y |] \quad (15.219)$$

(15.219)中每个行列式属于氧的组态 $1s^2 2s^2 2p^4$ 。该组态给出谱项 3P , 1D 和 1S (表 11.2)。首末两个行列式分别是 \hat{S}_z 的具有本征值 $+1\hbar$ 和 $-1\hbar$ 的本征函数, 因此, 这两个行列式必然对应于 3P 项 ($S=1$) 的态。另外两个行列式的分析(省略之)表明, 它们各为属于谱项 1D 和 3P 的态的等同混合(系数 $1/\sqrt{2}$)。所以价态是谱项 1D 和 3P 的态的混合, 因而肯定不是原子的定态。价态波函数 ψ_{vs} 不是原子哈密顿算符的本征函数; 然而我们可以计算平均能:

$$\langle E \rangle_{vs} = \int \psi_{vs}^* \hat{H} \psi_{vs} d\tau / \int \psi_{vs}^* \psi_{vs} d\tau$$

由 $\psi_{vs} = c_1 \psi(^3P) + c_2 \psi(^1D)$, 可得

$$\langle E \rangle_{vs} = \frac{|c_1|^2 E(^3P) + |c_2|^2 E(^1D)}{|c_1|^2 + |c_2|^2}$$

由上述论证, 我们得到在非归一化的价态波函数中的 c_1 和 c_2 :

$$\begin{aligned} |c_1|^2 &= 1^2 + (2^{-1/2})^2 + (2^{-1/2})^2 + 1^2 = 3 \\ |c_2|^2 &= (2^{-1/2})^2 + (2^{-1/2})^2 = 1 \end{aligned}$$

于是价态能为

$$\langle E \rangle_{vs} = \frac{3}{4} E(^3P) + \frac{1}{4} E(^1D) \quad (15.220)$$

因而 $\langle E \rangle_{vs}$ 可用 Moore 原子能级表(11.6 节)予以计算。

如果在水的 $2p$ 成键氧轨道中含有 $2s$ 杂化, 则求得的氧价态⁵² 是包含组态 $1s^2 2s^2 2p^4$, $1s^2 2s 2p^5$ 和 $1s^2 2p^6$ 的谱项的线性组合。杂化给出在价态中的组态混合。

甲烷中碳的价态相当重要。有时不小心地说碳的 sp^3 价态对应于碳原子 $2s 2p^3$ 组态的 5S 项, 这是不正确的。 $2s 2p^3$ 的支项 5S_2 $M_s=2$ 的态有一个 $2s$ 和三个 $2p$ 电子, 这四个电子全为自旋 α 。确实我们可用 15.5 节的步骤构成 $2s$ 和 $2p$ 轨道的线性组合, 因此把 5S_2 $M_s=2$ 的态的四个外层电子每个放到一个 sp^3 杂化 AO 中而不改变波函数。可是每个如此杂化的 AO 仍有自旋 α 。另一方面当我们从 CH_4 VB 波函数(15.217)除去氢 AO 时, 剩下 16 个行列式的线性组合, 其中每个 sp^3 杂化 AO 在 8 个行列式中有自旋 α , 在另外 8 个行列式中有自旋 β 。所以, 碳价态不同于 $2s 2p^3$ 5S_2 $M_s=2$ 的态, 以及实际上也不同于该谱项的其它态。从 (15.217) 除去 H AO 而得的价态实际上是 $2s 2p^3$ 原子组态的 5S , 3D 和 1D 谱项的态的混合。[当包含除(15.217)外的其它的 CH_4 VB 结构时, 还得到来自 $2p^4$ 和 $2s^2 2p^2$ 组态的谱项对 C 价态的贡献⁵³。]碳价态的能量相当地高于 $2s^2 2p^2$ 组态的基态谱项 3P 的能量, 但是由形成四个键而非两个键所获得的能量比补偿形成价态所需的能量多得多。

价态电离势用于估计半经验算法中诸如推广的休克尔法和 Pariser-Parr-Pople 法中的积分。 sp^3 杂化碳原子中一个 $2p$ 电子的价态电离势[(15.197)式]是 sp^3 杂化 C 价态与 sp^2 杂化 C^+ 价

52 M. Kotani, K. Ohno, and K. Kayama, "Quantum Mechanics of Electronic Structure," in S. Flugge, ed., *Encyclopedia of Physics/Handbuch der Physik*, Springer, Berlin, 1961, vol. 37, pp. 110—115.

53 H. H. Voge, *J. Chem. Phys.*, 4, 581(1936).

态间的能量差。有价态电离势表是可利用⁵⁴。价态电离势和电子亲和势亦用以计算慕利肯以价态电离势和电子亲和势总和之半所定义的电负性。

15.11 化学反应

化学反应的历程是由核运动势能函数 $U(q_s)$ (13.1 节) 所确定, 这里 q_s 表示反应物分子的 N 个核的坐标。对于两个原子趋近以形成双原子分子, U 只是核间距 R 这一个变量的函数, 而 $U(R)$ 是通常的势能曲线。对于更多有意义的化学反应, U 是 $3N-6$ 个变量的函数; 减 6 是因为体系的 3 个平动和 3 个转动自由度保持 U 不变。(对于双原子体系, 只有 2 个转动自由度。) U 给出关于反应的所谓的势能面。如果 U 与两个变量有关, 则作 $U(q_1, q_2)$ 三维图就给出在通常的三维空间的面。变量的数目大时, 则 $U(q_s)$ 为在 $3N-5$ 维的抽象“空间”中的一个“面”。为了求 $U(q_s)$, 必须解有大量核构型的电子薛定谔方程, 这确实是一个繁难的任务。

U 一经求得, 就可找到连接反应物和产物 U 的最小势能途径。这个最小能的途径叫做反应途径(或反应坐标)。对于逆反应, 其势能面 U 和正反应是相同的, 但反应途径按逆方向通过。反应途径上势能 U 的最大点叫做过渡态(或活化络合物); 这是 U 面上的一个鞍点, 因为它是最小能途径上的最大点。过渡态不是一种稳定分子, 以及由反应物过渡到产物是一种平稳过渡。(然而, 在某些反速率理论中, 适合于赋予过渡态以诸如熵, 自由能, 振动频率, 等等的分子性质。)过渡态和反应物之间的能量差叫做正反应的势垒高度。

54 J. Hinze and H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 510(1962); G. Pilcher and H. A. Skinner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 937(1962); L. C. Cusachs, J. W. Reynolds, and D. Barnard, *J. Chem. Phys.*, **44**, 5-5(1966).

当势能面 U 已知时,就有可能(至少在原则上)计算作为温度的函数的反应速率常数 k 。这种计算是极为困难的。我们必须考虑到量子力学的穿过势垒的隧道效应。而且,分子有显著的几率在有些偏离最小能途径的途径上通过反应面。这样,我们必须施行对所有各种可能途径的平均。(换句话说,必须考虑反应物分子的不同途径,计算反应以每种途径发生的几率,然后把这些几率适宜地平均之。)所以,反应速率常数不仅依赖于势垒高度,而且还与反应势能面的整个形状有关。(用热力学上的话来说,要考虑活化能也要考虑活化熵。)定性的讨论可以利用这样的事实:大的势垒高度意味着速率常数小;而势垒低意味着一个快反应。

通过实验测定作为温度的函数的速率常数 k ,就可以确定实验的活化能 E_a ,这里 $k=A\exp(-E_a/RT)$ 。实验量 E_a 与 U 面上的势垒高度不同。[见 I. Shavitt, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4048 (1968); M. Menzinger and R. Wolfgang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **8**, 438 (1969)。]但是,这两个量之间的差通常应是相当小的,而可以利用实验活化能来核对理论计算的势垒高度。

曾用休克尔理论导出了有机反应的种种的反应性指标(例如,自由价)。这些预示的结果相当混淆,提请读者在各处要弄清细节。(见 Murrell, Kettle 和 Tedder, 第 17 章; Streitwieser, 第 11—15 章。)

在六十年代,几位学者应用轨道对称性规则预示化学反应历程。最有成果的应用来自于伍德沃德-霍夫曼(Woodward-Hoffmann)规则,这个规则预示出许多重要类型的有机反应的最优途径和立体化学。作为应用这些规则的一例,考虑取代的 s -顺-丁二烯环化成取代的环丁烯。反应有两种可能的空间历程可取,描述为顺旋或对旋,由按端基同向旋转还是对向旋转进行反应而定。注意图 15.24 中产物的不同。

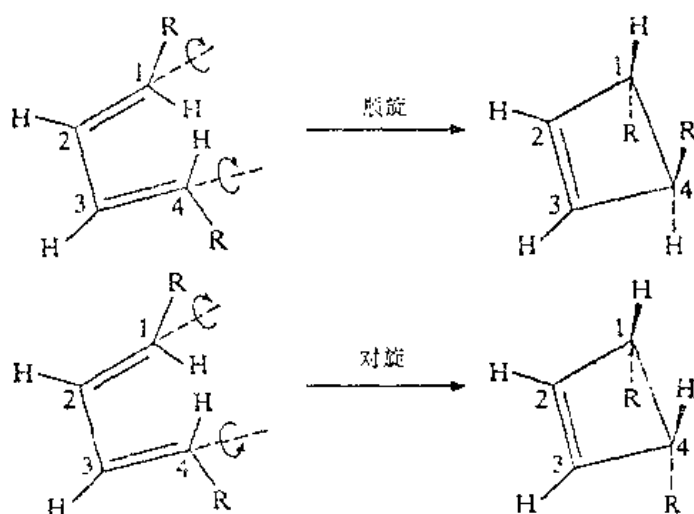


图 15.24 顺旋和对旋环化。除了用虚线和黑线键表示的原子外，所有的原子处于同一平面。

人们发现，当反应为热诱导时丁二烯环化过程为顺旋；而当反应为光化学诱导时，其过程为对旋。为了说明这些事实，伍德沃德和霍夫曼考察了取代的 *s*-顺-丁二烯最高占有 MO 的对称性，这是图 15.16 中的 π MO φ_2 。图 15.25 表明，对于 φ_2 ，碳 1 和碳 4 的 π AO 的顺旋运动造成 $C_1 2p\pi$ 的正球和 $C_4 2p\pi$ 的正球重叠；这种重叠给出这些 AO 的成键相互作用，因而导致环丁烯的 1-4 σ 键的形成。反之，这两个 AO 的对旋运动，造成一个 π AO 的正

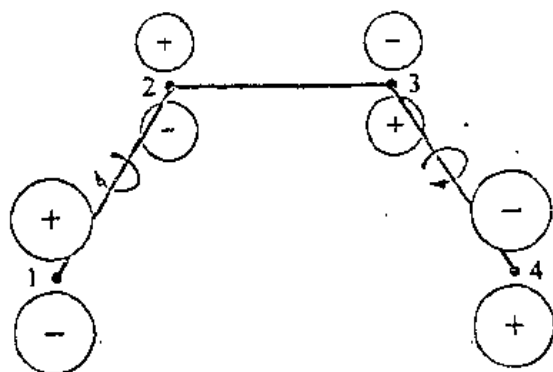


图 15.25 最高占有丁二烯 MO 中 AO 的相对的相。

球和另一个 π AO 的负球重叠, 这时给出反键的相互作用。所以我们预料, 顺旋过程的活化能比对旋的小, 比对旋占优势。作为进一步的核对, 我们注意顺旋运动导致在最低 π MO φ_1 中碳 1 和碳 4 π AO 间的反键相互作用; 这时 φ_1 中其余的碳 2 和碳 3 的 π AO 形成环丁烯中的 2—3 π 键。(注意, 如果丁二烯不如在图 15.24 中那样的对称取代, 那么顺时针和反时针顺旋运动导致生成两种产物的混合物。)

当上述反应以光化学诱导时, 吸收一个光子把丁二烯的 φ_2 的一个电子激发到 π MO φ_3 上(图 15.16)。这时 φ_3 成为最高占有的 MO, 在此 MO 中, 碳 1 和碳 4 的 $2p\pi$ AO 具有相同的相(而不像 φ_2 中那样的反相), 对旋运动产生这些 AO 之间的正的成键重叠。所以我们预示对旋环合, 和观测的一样。同理可正确预示其它多烯环合的历程(习题 15.71)。

只要反应物和产物能量相差不大, 则正反应的高势垒意味着逆反应(其反应途径是以反向通过)的高势垒。所以上述理由也适用确定逆反应即开环反应的历程。

关于伍德沃德-霍夫曼规则的进一步的细节及其在各种有机反应中的广泛应用见 R. B. Woodward and R. Hoffmann, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 8, 781(1969); *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, 1970; R. E. Lehr and A. P. Marchand, *Orbital Symmetry*, Academic Press, 1972。

Pearson 把轨道对称概念用于无机反应。当两种反应物分子趋近时, 电子开始从一种最高占有分子轨道(HOMO) 流向另一种最低未占 MO(LUMO)。这样两个 MO 叫做前线轨道。对于小的活化能, 要求这两个 MO 之间有正的重叠。

一个例子是 $\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$ 反应。考虑一个拟议的机理, 其中两个分子侧面碰撞, 给出一个四中心过渡态。 H_2 的 HOMO 为

$\sigma_g 1s$ MO; F_2 的 LUMO 为 $\sigma_u^* 2p$ MO (13.5 节和 13.6 节)。电子从 $H_2 \sigma_g 1s$ 流向 $F_2 \sigma_u^* 2p$ 会导致 H—H 键的断裂和 2 个 H—F 键的形成。然而, 图 15.26a 表明, 这两个 MO 没有正的重叠。因此电子从 H_2 流到 F_2 是对称禁阻的。图 15.26b 表明 F_2 的 HOMO 和 H_2 的 LUMO。这里有正的重叠, 但是电子从反键的 π_u^* MO

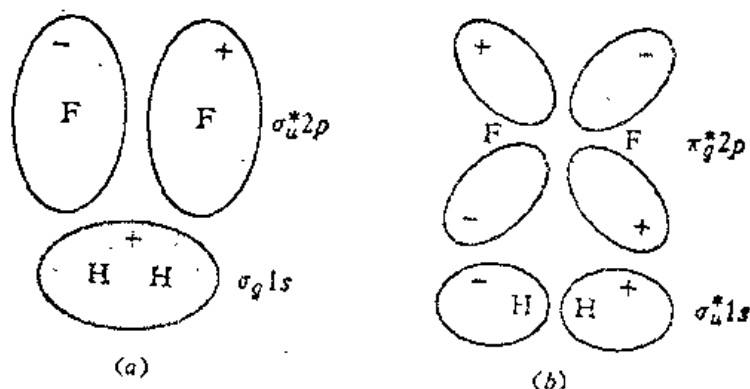


图 15.26 H_2 和 F_2 的 HOMO 和 LUMO。已占有电子的 MO 是暗的。

流出会加强而不是削弱 F—F 键。结论是, 这个双分子一步机理有高的活化能, 因而不利的。同理适用于著名的 $H_2 + I_2$ 反应。从 1898 到 1967 年, 人们一直误会成这个反应为简单的一步双分子反应机理, 细致的工作表明, 实际上这个机理包含 I_2 起始离解成 I 原子, 继而与 H_2 反应。见 *Annual Review of Physical Chemistry*, 1970, pp. 376—380。

轨道对称性原理进一步应用于无机反应可见: R. G. Pearson, *Chem. Eng. News*, Sept. 28, 1970, p. 66; *Accounts Chem. Res.*, 4, 152 (1971); *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 8287 (1972)。

我们现在考虑反应面的从头算法的计算。如我们所知, 哈特利-福克法一般不能正确地描述分子解离过程; 因此 (某些特殊情况除外), 必须在动力学计算中包括 CI。大量的变量在一起使得

$U(q_s)$ 的计算是一个很困难的课题。尽管如此,1970 年左右,富有意义的从头算法的动力学计算开始成为可行。

$F + H_2 \longrightarrow FH + H$ 反应已用分子束和激光光谱进行了实验研究。Bender 及其同事用了一个大的基函数集对该反应进行了从头算法 CI 的计算。初步计算表明,反应途径为线形的,即 F 原子沿 H—H 核间线趋近。Bender 等考察了 150 多个线性几何形面确定了该反应途径。发现鞍点较早地在反应历程中出现,在此点, H—H 距离稍从其计算的平衡值 0.75 \AA 拉长到 0.77 \AA ; 鞍点的 F—H 距离为 1.53 \AA , 而在 HF 中为 0.93 \AA , 所以过渡态与 H_2 要比与 HF 象得多。实验的活化能为 1.7 千卡/摩。哈特利-福克计算给出势垒为 34 千卡; 这样大的误差,当然是意料到的。用一个 338 个组态的波函数, Bender 等求得的势垒高度为 1.7 千卡, 与实验值 E_a 一致。(完全的一致可能是碰巧的), 因为, 如早先所提到的, 这两个量可预料有些差别。) 这些作者断言, 他们的势能面可能是十分逼真的。因为反应途径是线形的, $U(q_s)$ 是两个变量的函数, 即可取为 H—H 和 F—H 距离的函数, 所以 U 可以方便地用三维的图绘出。亦可作 U 的二维等值线图(如对轨道作的那样)。Bender 及其同事给出了该反应的 U 的一些漂亮的三维图。见 C. F. Bender, P. K. Pearson, S. V. O'Neil, and H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, **56**, 4626 (1972); *Science*, **176**, 1412 (1972); Schaefer, pp. 272—281。

Hsu, Buenker 和 Peyerimhoff 进行了环丁烯和 *s*-顺-丁二烯相互转化的从头算法的 CI 研究。他们用的波函数含到 260 个组态, 但是由于分子的大小关系, 他们的基函数集并不如想象的那么好。势能面为 24 维, 所以显然只好考虑限制几何形的变化。他们计算了对应于 CH_2 基的顺旋(及对旋)的点, 以及对应于 1—4 碳—碳间距 R_{14} 的改变的点。这些显然是在反应历程中发生最大

变化的几何参数。他们求得顺旋途径是有利的一个途径，这与实验以及伍德沃德-霍夫曼规则一致；对旋途径的势垒比顺旋高 14 千卡/摩。他们求得的最小能量途径有一个有趣的分步过程。对于开环，首先 R_{14} 增大到约为环丁烯和丁二烯的中间值；随后 CH_2 基按顺旋方式突然地旋转 90° ；最后， R_{14} 增大到它在丁二烯中的值。早先曾认为 CH_2 基是随 R_{14} 的变化逐渐地而连续地转动的。[K. Hsu, R. J. Bender, and S. D. Peyerimhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2117(1971).]

也许最有名的反应面是 $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ 的。 H_3 面曾用 CI 波函数计算到高度准确。从这个面曾计算了速率常数。(见 Schaefer, pp. 316—319)。

半经验法中能最好地重现分子几何形，生成热以及力常数的是 MINDO/2(及 2')。因此，该方法可用以计算反应途径。曾进行了几个 MINDO/2 反应研究，计算了 CH_2 与甲烷， CH_2 与乙烯反应的反应途径和活化能。[N. Bodor, M. J. S. Dewar, and J. S. Wasson, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9095(1972).] MINDO/2 计算给出了 CH_3 和乙烯反应的势垒高度为 9.1 千卡/摩，可与一个观测的活化能 7.8—8.9 千卡/摩相比较。[J. R. Hoyland, *Theor. Chim. Acta*, **22**, 229(1971).] MINDO/2 用于环丁烯 \rightarrow s-顺-丁二烯反应的研究给出顺旋势垒高为 $49\frac{1}{2}$ 千卡/摩，而观测的活化能为 32 千卡/摩；回顾 MINDO/2 用于小环化合物并不好。[J. W. McIver and A. Komornicki, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2625(1972).]

为了改进 MINDO/2 在动力学方面的适用性，Bingham 和 Dewar 在 MINDO/2 基态波函数上加一单激发组态给出 MINDO/CI。[R. C. Bingham and M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*,

94, 9107(1972)。] 由于从头算法用于反应面的计算遇到巨大的困难, 就非常需要有一个半经验法能给出可靠的反应面结果, 说 MINDO/CI 法是否将满足这个需要为时尚早。

15.12 计算机与量子化学

从头算法计算中等大小分子的波函数可包含 10^6 个积分的求算和高阶久期行列式的解; 显然, 计算机是不可缺少的。

数学计算机利用电子线路实施算术和逻辑运算。计算机的优点在于算术运算的高速与准确性。要用计算机完成的任何任务(无论是求算积分还是语言翻译)必须归结为算术和符号的操作问题。在一问题能够设计计算机程序之前, 我们必须了解用手算如何求解此问题。

存储程序使数学计算机得到最适宜的利用。程序是输送给计算机的指令序列。当程序存储之后, 输入欲需计算的数据, 而所需的计算按照程序的指令执行。计算机只能“识别”录成机器语言的指令, 在指令语言中, 将执行的每步都是按照一定的编码明确地指定。记录机器语言程序是极为麻烦的, 并受误差的支配; 而且, 机器语言是随所使用的计算机类型而特有的。为了避免处理机器语言的困难, 设计了各种其它的语言(例如, FORTRAN, PL/1, ALGOL), 这些表面上类似于普通代数学, 并使得复杂的程序容易地记录下来。在美国, FORTRAN (公式翻译) 是科学中计算机应用的通用语言, FORTRAN 程序(或者稍许改变)可用于大多数计算机。FORTRAN 中的陈述并不能用计算机识别, 在记入之后, FORTRAN 程序就可用计算机(利用厂家供给的辅助程序)翻译成机器语言。

计算机计算值典型地是达到 7 或 8 位有效数字(虽然通常可利用提供的“双精度”16-位计算值)。象解高阶久期方程这样的计

算包括很多算术步骤,虽然每个步骤执行到 8 位准确,但是由于舍入误差积累所致,最后的答案只可准确到 5 位。

尽管计算机高速和准确,它们只能按指令去做,并不能行使独立判断去补偿程序或输入数据中的人为误差。有一种倾向认为,计算机完成的计算好像有某些特殊的效能,超过了手算所能达到的。然而,计算机的每一步计算都是按程序中给出的指导来完成的。而且结果不会比输入数据和程序更好或更坏。计算机并不是取代人的智慧思考。(文献中有几种量子化学的计算机计算,由于使用程序的错误而完全错了。)计算机程序装置的满意准则为 GIGO——无用输入,无用输出。

有兴趣于做分子计算的读者可以(合适的费用)向印第安大学化学系量子化学程序交易所索取程序。(Indiana University, Bloomington, Indiana 47401。)可取用的程序有 HMO, EH, PPP, CNDO, INDO, MINDO, 以及从头算法 SCF MO 法等。

计算机对于完成冗长计算的实用意义是毫无疑问的。但是在某些其它领域,它们的能力有时给夸大了。尽管在把一种语言译成另一种语言的程序设计上付出了巨大的努力,在 1966 年,在关于这方面的评述文章⁵⁵中结论说:“没有[有用的]一般科学原文的机器翻译…”此后计算机有所发展,于 1973 年新闻周报一篇文章⁵⁶中报导了计算机翻译科学原文有用程序的实用性已在眼前。不过计算机翻译科学原文仍是尚未解决的一个问题。已提出了国际跳棋比赛的计算机程序⁵⁷。除对少数人外,它全能得胜。不过,跳棋毕竟是一种简单的游戏,其比赛历史已久,即基本上一切

55 *Language and Machines*, National Academy of Sciences, National Research Council, Washington, D.C., 1966.

56 *Newsweek*, Feb. 26, 1973, p. 49.

57 A.L. Samuel, *IBM J. Res. Develop.*, 3, 211(1959); 11, 651(1967).

似乎合理的跳法已被棋手探索多年了，而且大多数位置上最好的跳法是已经清楚的。两个跳棋名手之间的比赛几乎总是平局。（为了避免这种情况，在跳棋比赛中，开局的三步依据抽签强迫比赛者使用较不保险的开局，即使如此，跳棋能手的比赛仍成平局。国际象棋是比国际跳棋高级得多的比赛，尽管1957年预言⁵⁸在十年内计算机将成为世界国际象棋的冠军，目前的国际象棋程序是一个好的棋手，但是仍然相当低于大师的水平⁵⁹。这不是说计算机决不能成为国际象棋主要大师或者翻译小说。这样的成就可能会达到的。然而，这些将是由于人们设计了程序，而不是想象的计算机的“智力”。

尽管至今关于人工“智能”(AI)上的工作结果是较不令人信服的，麻省理工学院的 Marvin Minsky 在1970年说⁶⁰“在三年到八年内，将有具有人们平均有的一般智力的机器”。毕竟，人的头脑恰象由肉构成的一架计算机。”究竟机器智力能否成为现实仍是个热烈争议的问题⁶¹。在此领域内要获得客观性是难的，因为 AI 关系到更大的问题：人是机器吗？

少数人悲叹在科学和数学中引入计算机，认为创造性的思想因而受到窒息。但也确实，有时滥用了计算机，其实计算机只不过

58 H. A. Simon and A. Newell, *Operations Research*, 6, 1(1958)。

59 计算机国际象棋程序 MacHack Six 有一个比赛记录（对业余爱好者）3胜，12负和3平；有关一些比赛，见 R. D. Greenblatt, D. E. Eastlake, and S. D. Crocker, *Proceedings of the Fall Joint Computer Conference*, 31, 801 (1967). *Newsweek*, Aug. 28, 1972. 关于全计算机国际象棋比赛的报告。亦见 A. L. Zobrist and F. R. Carlson, *Scientific American*, June 1973, p. 93; D. Levy, *Chess Life and Review*, 28, 723(1973)。

60 *Life*, Nov. 20, 1970, p. 58B. Minsky 是展望2001年电影的一位技术顾问，片中最引人注目的角色是名为 HAL 的计算机。

61 见 H. Dreyfus, *What Computers Can't Do*, Harper and Row, 1972; I. Benson, *New Scientist*, 51, 525 (1971); K. Gunderson, *Mentality and Machines*, Doubleday Anchor, 1971.

为获得准确的分子波函数提供了可能性。计算机用于处理光谱实验数据⁶²中也变得重要了。

15.13 量子化学的未来

在五十年代,一般地认为,所有的分子除了很小的分子外,分子性质的有意义的从头算法计算是根本不可能的。这一时期所著的量子化学书中有这样的陈述:“我们永不能期望得到[关于有机化合物]满意的从头算法计算”以及“一开头就放弃任何得到比氢分子离子更复杂的体系的薛定谔方程精确解的试图是明智的。”1959年,慕利肯和罗汤验证了阻挡在多原子分子上做准确量子力学计算的“难关”为求算多中心积分的困难⁶³。这种难关已被打开,准确求算三中心积分和四中心积分的计算机程序已可取用。许多(并非所有的)量子化学家的语气已变成谨慎的乐观者。诸如中等大小分子象乙烷的势垒等这样一些性质的从头算法计算的显著成功,使这种乐观有了依据。目前,人们能对多大的分子做准确的从头算法 SCF MO 计算的主要限度,是受所用电子计算机的存储容量和速度所影响的;当发展了更大更快的计算机时,处理较大分子将是可行的⁶⁴。(回顾早先提及的蔡,莫,鸟嘌呤-胞嘧啶的从头算法的处理。)而且,杜瓦的 MINDO 法表明,用适当的参数化法,半经验 SCF 法能大大地克服哈特利-福克法在计算解离能上的缺

62 见 S. P. Perone and D. O. Jones, *Digital Computers in Scientific Instrumentation*, McGraw-Hill, 1973.

63 R. S. Mulliken and C. C. J. Roothaan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 45, 331(1959).

64 关于本书出版以后引用的计算参考文献,查阅 *Annual Review of Physical Chemistry* 的量子化学卷中的综述文章。一部有用的引绳是: W. G. Richards, T. E. H. Walker, and R. K. Hinkley, *A Bibliography of Ab Initio Molecular Wave Functions*, Oxford U. Press, 1971.

点。

虽然用 GTO 时多中心积分可快而准确地计算,但是需要用大量的 GTO 基函数才能准确地代表一个 AO, 这导致巨大数目的电子排斥积分。Clementi 指出把很少的积分计算到高准确度就要浪费计算机时间。他补充了一个程序,在这个程序中,用计算机检验电子排斥积分,在计算它们之前得到它们的数量级,小于 10^{-7} 原子单位(a. u.)的积分全部忽略; 10^{-7} 到 10^{-5} a. u. 间的积分以中等准确度计算;大于 10^{-5} a. u. 的积分,以充分准确度计算。这样就大量地减少了计算时间,而对整个的 SCF 计算的准确度不致有明显的损失。例如,假定有人把一个电子排斥积分 $(ij|kl)$ 中的四个 AO 的每个 AO 皆以五个 GTO 的线性组合表示;则他要计算 $5^4=625$ 个积分以求算 $(ij|kl)$;但是,如果 $(ij|kl)$ 是在 10^{-7} 到 10^{-5} a. u. 范围内, Clementi 用单个高斯函数近似每个 AO, 只须计算一个积分就把 $(ij|kl)$ 计算到欲求的中等精确度。这些用于近似 AO 的单高斯函数形成伴随基集(adjointed basis set);积分计算中利用两个基集(伴随集和准确集)得到一个动力学基集(dynamical basis set)。Clementi 用动力学基集求算对于 $C_{20}N_4O_7H_{14}$ (三硝基萘酮-咪唑络合物)的积分,这是一个 50-原子, 248-电子的体系,用一个 618 个 GTO 基集简缩到 194 个线性组合,计算机时间只需 $6\frac{1}{2}$ 小时。除了削减了计算时间外,还减小了所需的计算机存储空间,因为小于 10^{-7} a. u. 积分没有存储,以及 10^{-7} 和 10^{-5} a. u. 之间的积分比那些以充分准确度计算的积分存储较少几位有效数字。[见 E. Clementi, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 69, 2942(1972).]

一种近似法称为 SCF X. 散射波 (SCF-X_s-SW)法,它利用数字积分(而不象罗汤方程中的解析方法)求算类哈特里-福克方

程的近似解。无需求算多中心积分,所以用比惯用的 SCF 法较少的计算时间就能获得接近哈特利-福克准确性。SCF-X α -SW 计算乙烷给出势垒 9.3 千卡/摩, 计算机时间只有几分钟。该法应用的量至今还不小, 但它显得有前途。[见 U. Wahlgren and K. H. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3715(1972)及其引文; 不同观点的见 E. Clementi, H. Kistenmacher, and H. Popkie, *ibid.*, **58**, 4699(1973)。]

虽然接近哈特利-福克波函数可以准确计算许多平衡分子性质(平衡几何形, 偶极矩, 旋转势垒), 但是它必定与真实波函数仍有相当大的偏差。应用于中等大小分子组态相互作用的计算机程序已获发展, 用于多原子分子的有效 CI 波函数程序现在开始出现, 至少对于相当小的多原子是如此。(以前提及的例子有 H₂O, CH₂, C₄H₆。)化学动力学开始得益于反应面的从头算法 CI 计算(15.11 节)。

组态相互作用应用于多原子-分子 SCF MO 波函数, 在计算上是困难的, 因为必须包含许多组态以得到波函数的重大改进。因此提出了其它许多技术用以处理电子相关。定域 MO 彼此充分分离, 这样使它们之间的排斥最小; 所以如早先已指出的, 同一 MO 中两个电子之间的相关是最大的。于是 Hurley, Lennard-Jones 和 Pople 建议了分立-对近似 (separated-pair approximation); 这里分子波函数不是近似为单电子函数(慕利肯叫做轨道)的一个反对称化乘积, 而是近似为定域双电子函数[Shull 叫做结对函数 (geminal)]的反对称化乘积; 用结对函数把许多在 MO 波函数中忽略的电子相关考虑进去。预期对于不同的分子, 一个给定的化学键(例如, O—H)的结对函数是近乎不变的。曾做了结对函数的一些应用⁶⁵, 结对是 MO 和 VB 近似的综合。

65 Pilar, 17-8 节; Parr, 18 节; Schaefer, pp. 190—197.

Linnett 提出了一个不同于 MO 和 VB 法构成近似分子波函数的方法。他的近似法,即非配对-空间轨道 (NPSO) (nonpaired-spatial-orbital) 法已很成功地用于几个相当小的分子的计算。但是,计算十分困难(和非正交性有关)阻碍了 NPSO 法对大分子的应用, Linnett 还发展了基于 NPSO 法的概念的一种吸引人的化学键的定性描述(double-quartet 理论)⁶⁶。

物理学家 Brueckner 和 Goldstone 发展了多体微扰理论 (MBPT) 法处理核波函数计算中的相关。Kelly 把该法推广用于原子和分子波函数的计算。这种计算是困难的。1971 年 Miller-Kelly 首先把 MBPT 用于三原子分子 H_2O 的计算(表 15.1)。一个有关的近似法是 Sinanoğlu 和 Nesbet 发展的对相关理论(pair correlation theory)。对相关理论⁶⁷ 假定原子和分子的相关能可以很好地近似为电子的所有对的相关能之和。(对于 $\text{Be } 1s^2 2s^2$ 组态来说,对相关能为 $1s\alpha-1s\beta$ 和 $2s\alpha-2s\beta$ 轨道内相关,以及 $1s\alpha-2s\alpha$, $1s\alpha-2s\beta$, $1s\beta-2s\alpha$, $1s\beta-2s\beta$ 轨道间相关。)因此,试计算出这些对相关能,每对计算一次,然后加和以得总相关能。(前述的分立-对近似考虑了轨道内相关,但未考虑轨道间相关;因此就忽略了相关中重要的一部分。)可惜在一些小分子(HF , CO , H_2O)上的计算表明,对相关之和过分估计了真实相关能。(如果用的只是定域的,而不是正则的 MO, 这个过高估计值可能减小。)此二作之详情,见 Schaefer, pp. 182—190, 323—325。

电子波函数依赖于 $3n$ 个空间坐标和 n 个自旋坐标。因为哈密顿算符(15.12)只含单电子和双电子空间函数项,所以能量可以

66 关于 NPSO 法, 见 R. Pauncz, *Alternant Molecular Orbital Method*, Saunders, Philadelphia, 1967, 第 10 章。关于 double-quartet 理论见 J. W. Linnett, *The Electronic Structure of Molecules*, Wiley, New York, 1964。

67 Parr, 19 节; Pilar, pp. 373—374; Time, May 31, 1963, p. 38。

用只含 6 个空间坐标的积分写出来(习题 15.66)。在某种意义上,多电子分子波函数包含的知识比所必需的知识更多些,然而,缺乏直接的物理意义。这就促进了对共函数的研究,这样的函数,含的变量比波函数少而可用于计算能量和其它性质。分子能量可以用一级无自旋密度矩阵(它是三个空间坐标的函数)和二级无自旋密度矩阵(它是六个空间坐标的函数)表示。可惜是,没有发现适宜的原理(类似变分原理用于计算波函数)能够不先计算波函数而直接计算这些密度矩阵⁶⁸。

已经证明,分子的基态能量不是唯一地由电子密度 $\rho(x, y, z)$ 所确定,后者只是 3 个变量的函数。[P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, B864(1964).]

Clementi 提出了根据 Wigner 的一个近似统计学公式来计算相关能;该公式包含有确定的电子密度 ρ 的某一函数的积分;该积分不用花过多的计算机时间。Clementi 最初应用时得到了令人鼓舞的结果。他认为用简缩的高斯基集,动力学基集以及 Wigner 公式,似乎在大分子上做准确的从头算法计算是“程序上可能的而可实用的。”[见 E. Clementi, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 69, 2942(1972).]

在结束之前,我们指出本章未曾讨论的电子结构的某些领域。应用于过渡金属络离子的 MO 理论称为配位场理论,并成功地用于解释这些络离子的电子吸收光谱。(见 Murrell, Kettle, and Tedder, 第 13 章; Offenhartz, 第 9 章。)有一倾向认为配位场理论是价理论的第三个分支,与 MO 和 VB 理论分开;实际上,配位场理论只不过是 MO 理论应用于含有 d (或 f) 价电子原子的化合物。配位场理论卓有成效地取代了较早的 VB 法,后者利用象金属原

68 关于密度矩阵的更多了解见 Pilar, 13-4 节。

子轨道的 d^2sp^3 杂化的概念说明络离子。

MO 理论对硼氢化物中的成键作用提供了良好的说明。这些化合物中含有少于 $2(n-1)$ 个价电子，这里 n 为原子数。所以原子间没有足够电子形成 $(n-1)$ 个电子对键。根据 VB 观点，这样的化合物为反常的，所谓缺电子的。然而，人们期望要有 $n-1$ 个电子对键，这是化学上的偏见（而不是量子力学上的要求）。硼氢化物的 MO 处理证明，在基态时所有成键 MO 是完全充满的，所谓“缺电子”实际上是不合适的。 B_2H_6 中定域成键 MO 的计算证明，有两个定域 MO 每个皆扩展于三个核（两个硼和一个氢）上，形成了两个三中心键⁶⁹。这些三中心定域 MO 象等电子分子乙烯的香蕉轨道；我们可把 B_2H_6 看为这样地得自于 C_2H_4 ，即象 C_2H_4 的每个碳核上拿走一个质子而把此质子放到一个香蕉轨道的正中。较高级硼氢化物含三个硼原子的三中心键。（见 *Murrell, Kettle and Tedder*, 第 14 章。）

1929 年，狄拉克曾写道：“…整个化学的数学理论所必需的基本物理定律是完全清楚了，困难仅在于正确的应用这些定律导致求解方程太复杂。”高速数字计算机应用于量子化学中，曾在显著的程度克服了狄拉克所谈的困难。轨道对称性规则正提供以洞察化学反应的历程。当然，仅有一小部分化学上重要的问题已用量子力学成功地处理了。但前景是光明的。总起来说，我们引证 Parr⁷⁰ 的话：“分子的电子结构的准确阐述落在我们身上。”

习 题

13.1 下述的论据偶而用于“证明”得到准确的多电子体系波函数的不可能性：一个 n 电子体系的电子波函数取决于 $3n$ 个空间坐标（及 n 个自旋

69 E. Switkes, R. M. Stevens, W. N. Lipscomb, and M. D. Newton, *J. Chem. Phys.*, 51, 2085 (1969).

70 Parr, p. 123.

坐标)。为了准确地制出波函数表,我们必须用对于每个空间坐标的,譬如说,100个不同的值来详细说明 ψ 。对于一个3D电子体系,就需要一个表含有 $100^{60}=10^{120}$ 个在表中列的值。这个数目比玻恩能观测的宇宙中的原子数还大(在到地球 10^{10} 光年范围内,宇宙或许有 10^{11} 个银河;一个典型的银河有 10^{11} 个星;一个典型星重 10^{33} 克)。因此,不可能得到准确的多电子波函数。请指出该论据中的谬误。

15.2 令 $\hat{A}=n\delta(x_1-x)\delta(y_1-y)\delta(z_1-z)$,式中 x_1, y_1, z_1 为电子1的坐标, (x, y, z) 为空间任一点, n 为分子中的电子数以及 δ 为狄拉克 δ 函数。如果求算 $\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$,得到的物理上可观测量是什么?

15.3 验证(15.5)为 ψ_{2p} 的可能对称形态。

15.4 定出 ψ_2 的可能的对称形态。

15.5 对于甲醛: (a)定出最小基集计算时的对称轨道,给出每个对称轨道的对称形态。(选取 z 轴垂直于分子平面。)(b)由最小基集计算时产生多少 σ 和多少 π 正则MO?基态有多少占有的 σ 和占有的 π MO? (c)对于8个能量定域MO的每个,说出它的哪些AO给出显著的贡献。(d)在最小基集正则MO中出现的最大规模的久期行列式是什么?

15.6 定出顺-1, 2-二氯乙烯的最小基集对称轨道以及它们的对称形态。(选取 z 轴垂直于分子平面。)

15.7 画出水 $1a_1, 3a_1, 1b_1, 4a_1$ 和 $2b_1$ MO的草图。

15.8 给出下列者的点群: (a) 参差式 C_2H_6 ; (b) 重叠式 C_2H_6 ; (c) C_2H_6 的一个既非重叠也非参差的构象; (d) *s*-反-丁二烯; (e) *s*-顺-丁二烯。

15.9 分别给出 C_2H_4 的一个 CH_2 基团相对于另一基团的扭转角为 0° , 30° 和 90° 时的点群。

15.10 与图15.10相比较,乙炔 π 和 π^* 轴常相交换,这引起MO符号发生怎样的变化? [保留(15.78)的对称形态的命名。]

15.11 解释为何平面分子的MO能量一般有以下顺序:成键 σ <成键 π <反键 π <反键 σ 。

15.12 有多少独立的分子波函数对应于: (a) 一个 3E 谱项; (b) 一个 1E 谱项?

15.13 给出对称轨道(15.18)和(15.19)的归一化常数的形式。

15.14 假定基态计算给予我们M分子的某些虚轨道。在下面形态中哪

一个由一个激发电子占有的 MO 可用 M 基态的虚轨道很好地近似? (a) M_1 ; (b) M_1^+ ; (c) M_1^- 。试说明之。

15.15 (a) 试问(15.56)的 $1a_1$ 甲烷 MO 中的 Cls 的系数大于 1.0 违背 MO 归一化的条件吧? 试说明之。(b) 利用习题 13.28 的结果, 以非正交的 $2s$ STO 表示(15.56)的 $2a_1$ 甲烷 MO。(c) 验证(b) 部分求得的 $2a_1$ MO 是归一化的。[需要的重叠积分可以插在下述资料的表中找到: R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff, and H. Orloff, *J. Chem. Phys.*, 17, 1248 (1949)。]

15.16 把(15.77)中乙烯的对称轨道按顺序叫做 g_1 到 g_{14} 。对于(15.78)中 8 个正则乙烯 MO 的每个, 你尽可能好地决定哪些对称轨道给出主要的贡献; 给出每个这样的对称轨道在 MO 表示式中的符号。(提示: 判定有多少内壳层和多少成键正则 MO; 组合对称轨道以致构成成键 MO 核间电荷密度堆积。作为进一步提示, (15.77)中第三个对称轨道对于 $3a_g$ 没有重要贡献。)画出正则 MO 草图。假定利用了正交化的 $2s$ 轨道。

15.17 给出下列计算的哈特里-福克能(哈特里单位):

F	H ₂	F ₂	HF
-99.409	-1.1336	-198.768	-100.070

(a) 由在 $H + F \rightarrow HF$ 反应中各物种的哈特里-福克能计算 HF 的解离能。(b) 实验的 HF 解离能为 6.11 电子伏。说明为何(a)中步骤给出重大误差。(c) 说明为何利用哈特里-福克能计算 $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$ 反应中能量变化应可给出比(a)中反应较小的误差。进而用上面的数据和 H_2 及 F_2 的实验解离能(分别为 4.747 和 1.65 电子伏)计算 HF 的 D_e , 并与实验结果比较。(d) 说明为什么象步骤(a)这样计算的 D_e 应比真实 D_e 小。

15.18 预示下列者基态的几何形: (a) $SnBr_2$; (b) $HgBr_2$; (c) $TeCl_2$; (d) OF_2 ; (e) XeF_2 ; (f) H_2S ; (g) I_2 ; (h) $HOCl$ 。

15.19 预示下列者基态的几何形: (a) GaI_3 ; (b) BrF_3 ; (c) PF_3 ; (d) BF_3 ; (e) H_3O^+ 。

15.20 预示下列者基态的几何形: (a) BrF_4^- ; (b) SnH_4 ; (c) SeF_4 ; (d) XeF_4 ; (e) BiH_3 。

15.21 预示下列者基态的几何形: (a) PF_3Cl_2 ; (b) $SbCl_3$; (c) BrF_5 ; (d) SF_6 ; (e) S_2F_{10} 。

15.22 给出习题 15.20 和 15.21 中每个分子的点群。

15.23 预示下列每个分子的基态的几何形。把在一个多系式中的电子作为占一个“大轨道”的配对来考虑: (a) ONF; (b) NO₂; (c) SO₂; (d) CO₂; (e) ClO₂; (f) NO₂; (g) F₂CO; (h) SO₃; (i) HNO₂; (j) XeO₃; (k) SOBr₂; (l) POCl₃; (m) FClO₃; (n) F₂IO₂; (o) XeO₄; (p) XeOF₄; (q) SOF₄; (r) IOF₃。

15.24 推导(15.181)式。利用共焦群坐标系, 但注意双原子分子和平面多原子分子之间在轴的选取上的不同。

15.25 试问(15.70)式是乙烯的哈特利-福克 $1b_{3u}$ MO 的准确表达式吗? 说明之。

15.26 当扩展 STO 基组用于计算 H₂O 的近似哈特利-福克算时, 有人包含了氧的 $3d$ 函数。不用对称性论据判定下面 $3d$ 氧 AO 的哪一个对于占有的 H₂O 基态 MO 必没有贡献: $3d_{z^2}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$ 。

15.27 用于求得 K -, L - 和 M -壳层斯雷特 AO 的近似轨道指数的斯雷特规则如下: 轨道指数 ξ 取为 $(Z - s_{nl})/n$, n 为主量子数, Z 为原子序数。屏蔽常数 s_{nl} 计算如下: AO 分为下面各组:

$$(1s) \quad (2s, 2p) \quad (3s, 3p) \quad (3d)$$

为求 s_{nl} , 综合如下贡献: (a) 被考虑组的外面的组, 其电子的贡献为零。(b) 在被考虑的同组中每个其它电子的贡献为 0.35, 只是在 $1s$ 组中用 0.30。(c) 对于 s 或 p 轨道, 具有的 n 比被考虑轨道的 n 小 1 的每个电子的贡献为 0.85, 再靠内的每个电子的贡献为 1.00。对于 d 轨道, 其里面一组的每个电子的贡献为 1.00。

根据斯雷特规则计算原子 H, He, C, N, O, S 和 Ar 的轨道指数。已计算了当把 AO 近似为单个 STO 时所用的 ξ 的最佳估计, 将这些值与斯雷特规则求得的值相比较。

15.28 FE MO 模型通常取其较多填充的 π 电子作为在一维箱中运动, 较好的图式为长而窄的矩形三维箱。请对于三维箱模型回答下列问题: (a) 为了得到所需的 π 对称性必须对轨道量子数加以怎样的限制? (b) 试证该模

71 E. Clementi and D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2686 (1963); E. Clementi, D. L. Raimondi, and W. P. Reinhardt, *ibid.*, **47**, 1306 (1967). [对于 $n=4$, 斯雷特取 ξ 为 $(Z - s_{nl})/3.7$; 然而, 对于 $n \geq 4$, 斯雷特规则一般是不可靠的。]

量仍然给出最长跃迁波长的(15.94)表示式。

15.29 计算电子跃迁的最长波长:

(a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$;

(b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$;

(c) β -胡萝卜素。对于以上的每一种形态,或者利用 FE MO 模型或者利用加上正弦势函数的 FE MO 模型,究竟哪个比较适宜,预示以上每个形态的颜色。

15.30 计算 $n \rightarrow \infty$ 时多烯(15.95)最长跃迁波长的极限值,利用: (a) 简单 FE MO 模型; (b) 加上正弦势函数的 FE MO 模型。

15.31 示出作为复函数 Y_l^m 的线性组合的球谐函数的实形式。需要三个独立方程。

15.32 由解限于圆周运动的粒子的薛定谔方程,把 FE MO 模型用于苯。(只有一个变量即角 φ)。画 π 电子 FE MO 能量图,并与休克尔法比较。选择合适的半径值,计算苯的最长波长谱带的位置;并与实验值 2038 \AA 相比较。

15.33 写出 H_2 的最小基集计算的对称轨道。

15.34 (a) 验证 HMO 系数(15.123)满足 HMO 联立方程组。[提示: 利用恒等式 $\sin a + \sin b = 2 \sin \frac{1}{2}(a+b) \cos \frac{1}{2}(a-b)$ 。] (b) 验证系数(15.123)给出归一化的 HMO。[为了计算需要的求和,将正弦函数表示为指数函数,然后利用几何级数的求和公式。]

15.35 计算丁二烯最低激发态的 HMO 总键级和 π 电子密度。

15.36 因为在 HMO 法中只有碳骨架的拓扑是重要的,所以在 HMO 法中不需要用 s -反-丁二烯的充分的对称性以得到可能的最大简化;代之是,只利用 C_2 轴就足够了。(a) 写出 φ_2 群的两种可能的对称形态。(b) 构造丁二烯的 π 电子对称轨道,按照 φ_2 的对称形态分类。(c) 利用 (b) 的对称轨道作为基函数建立并解出丁二烯的两个休克尔久期方程。

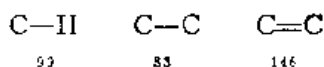
15.37 验证图 15.19 的几何结构给出环多烯 C_nH_n 的正确的 HMO 能:

15.38 对于烯丙基自由基 $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, 求出: (a) HMO 和能量; (b) 流动的键级; (c) π 电子密度; (d) 自由价; (e) 离域能。

15.39 对于烯丙基阳离子和阴离子,即 $[\text{CH}_2\text{CHCH}_2]^+$ 和 $[\text{CH}_2\text{CHCH}_2]^-$, 通过习题 15.38 的 (c) 计算 (a)。预示哪个离子比较稳定?

15.40 计算压缩3个碳-碳单键和伸长3个碳-碳双键到苯键长1.397 Å 时所需的能量。假定键的伸缩为谐振子势能函数。典型碳-碳单键和双键长分别为1.53和1.335 Å; 碳-碳单键和双键的典型的伸缩力常数分别为5和9.5 毫达因/Å。(b) 利用(a)的结果去计算对于从(15.154)式后面提到的苯的 β 值的改进值。

15.41 典型键能(单位千卡/摩)为:



由6个氢和6个碳原子构成苯的生成热为1323千卡/摩。利用这些数据计算苯的“实验”离域能, 首先忽略应变能校正, 而后计入它来计算。(因为键能从一个化合物到另一个化合物的变化为几千卡, 所以这种方法是很粗略的。)

15.42 估算下列各物中的碳-碳键长: (a) $C_6H_6^+$; (b) $C_7H_7^+$; (c) $C_8H_8^+$ 。

15.43 建立并解系的 a_u , b_u 和 b_g HMO久期方程; (b) 求出苯最低HMO的系数。

15.44 推导(15.164)式。提示: 先从 E_s 为轨道能之和入手, 且利用 $e_i = \langle \varphi_i | \hat{H}^{(0)} | \varphi_i \rangle$ 。

15.45 定出苯基非成键HMO的系数。

15.46 画出苯的HMO的草图, 用虚线表明结面。

15.47 (a) 对于双自由基三亚甲基甲烷 $C(CH_2)_3$, 通过习题15.38的(e)计算(a)。(简并的MO既可取实的, 也可取复的, 类似于苯的简并MO。)(b) 与(a)一样计算双自由基 $HC \equiv C = CH_2$, 为节省时间, 可用习题15.38的结果。注意这种线性分子有两组空间垂直的 π MO。

15.48 利用表15.3计算苯的键级, 自由价, 离域能, 并预示键长。

15.49 头几个多并苯的电离势(单位电子伏)为

苯	萘	蒽	并四苯
9.4	8.3	7.6	7.0

a 利用这些数值结合HMO法计算 α 和 β 值; 与得自(15.150)的 β 值比较。(b) 预示并五苯的电离势。(这些多并苯的HOMO和LUMO的HMO Δx 值分别为2.0, 1.236, 0.828, 0.590及0.439。)

15.50 (a) 若在HMO法中包含重叠积分时, 计算乙烯的 π 电子能。(b) 若在HMO法中包含重叠积分时, 计算苯的离域能, 以 γ 表示之。(c) 利用习

题 15.40 的步骤求算 α 与光谱值 2.72 电子伏 [(15.150) 式] 比较。

15.51 写出下列各分子的简单 HMO 久期行列式: (a) 酚; (b) 菲; (c) 呋喃。

15.52 求出 $k=0$ 的聚次甲离子 (15.100) 的 HMO 能; 利用 (15.174) 中的平均值; 为了简化计算, 利用对称轨道。为了拟合观测的最低的跃迁能, 要求 β 值为多少?

15.53 (a) 当 P_{rr} 等于 1 和 3 时, 将 (15.163) 式预示的键长值与实验的碳-碳单键和三键的键长相比较。(b) 查出 (从在 15.8 节中提及的一些列表之一) 英的休克尔键级, 并将预示的键长与实验值比较。[实验数据可在下述资料中找到: R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Letters*, 3, 37 (1969)。]

15.54 (a) 什么是环丁二烯的 HMO 离域能? (b) 计算环丁二烯的 HMO 总键级。

15.55 试证

$$\sum_r q_r = n_\pi$$

15.56 计算丁二烯的惠兰德 π MO 能; 采用 $S=0.25$ 。

15.57 试证共轭烃的惠兰德 MO 系数 b_{jr} 与 HMO 系数以下式相联系

$$b_{jr} = \frac{c_{jr}}{(1 - Sw_j)^{1/2}}$$

15.58 应用推广休克尔法于 H_2 , 利用 $K=1.5$; 利用 13 章的 S 作为 R 的函数的表示式; 绘出价电子能作为 R 的函数的图。将预示的 R_e 值与实验值比较。(为了避免解久期方程, 利用对称轨道。)用 1.0 为轨道指数。

15.59 验证 (15.204) 式。

15.60 (a) 不利用对称轨道, 建立甲烷在平衡构型时的 8×8 推广休克尔久期行列式。取 $K=1.5$; 利用 (15.198); 利用轨道指数的斯莱特规则 (习题 15.27); 由习题 15.15 的参考资料求算重叠积分。(b) 与 (a) 相同, 但现在利用对称轨道。

15.61 碳的三个等价 sp^2 杂化 AO 指向等边三角形三个角。假定正交归一性, 推导它们的表达式。

15.62 推导两个等价 sp 杂化碳 AO 彼此互成 180° 角。

15.63 画出具有奇数电子在 CH_2 碳上, 邻位碳上, 间位碳上和对位碳

上的苯基自由基的 VB 共振结构。说明为什么奇数电子在间碳上的结构贡献必很小,试问这和 MO 结果(习题 15.45)一致吗?

15.64 画出 12 个丁二烯的单重极离子结构。

15.65 (a)用共振法预示苯中哪个键最短?(b)用共振法预示苯中哪个键最长?(只考虑凯库勒结构。)

15.66 试用含不多于 6 个空间坐标的积分示出分子的电子能。

15.67 考虑如下陈述⁷²:“半经验量子化学以考虑反证可能性的方式表达石法的后果,损害了科学理论的准则。”提出论据支持或是反对这种陈述。

15.68 令 AO i 和 k 是分子中的同一原子上的,而令 AO s 是另一不同的原子上的,则问 CNDO 法中忽略了下面的哪些积分? INDO 法中忽略了哪些?(a) $(ii|kk)$; (b) $(ik|ik)$; (c) $(ii|ss)$; (d) $(is|is)$; (e) $(ii|is)$ 。

15.69 计算的六个 Be 基态的对相关能,其中四个为 0.00081, 0.00212, 0.04183, 0.04535 哈特利。未给出的那两个对相关能,共每一个有上列四个值中之一的值。(a)这些数中,哪个是 $1s\alpha-2s\beta$ 的对相关能?(b)这些值中,哪个是 $1s\alpha-2s\alpha$ 的对相关能?(c)未给出的那两个对相关能是多少?

15.70 考察含有 n 个电子占有 $n/2$ MO 的闭壳层波函数。(a)有多少轨道内的对相关?(b)有多少轨道间的对相关?(c)对相关的总数为多少?

15.71 考察 1,3,5-己三烯 \rightarrow 1,3-环己二烯的热反应。(a)利用多烯的 HOMO 的对称性预示反应途径是顺旋还是对旋。(HMO 无需明显求出;所需要的是 HOMO 中 AO 的符号,这可由注意 HMO 的结点方式与 FE MO 的结点方式相同而求得。)(b)同(a)一样但当发生光化学反应时。(c)试述含有 n_π 个 π 电子的多烯(15.95)环化的一般规则。

15.72 考察前线轨道并决定下列每个基元反应对于 4 中心侧碰撞反应途径应有高活化能呢还是应有低活化能。(a) $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$; (b) $N_2 + O^+ \rightarrow 2NO$; (c) $F_2 + Br_2 \rightarrow 2FBr$; (d) $H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$ 。

刘尚长译

72 H. Primas, *Int. J. Quantum Chem.*, 1 493(1967)。

附录

表 A-1 物理常数¹

常 数	符 号	数 值	误差 限度 ²
真空中的光速	c	$2.99792458 \times 10^{10}$ 厘米/秒	4
原子电荷	e	4.80324×10^{-10} 静库	4
阿佛加德罗常数	N_A	6.02204×10^{23} 摩 ⁻¹	9
电子静质量	m_e	9.10953×10^{-28} 克	14
质子静质量	m_p	1.672648×10^{-24} 克	26
中子静质量	m_n	1.674954×10^{-24} 克	26
普朗克常数	h	6.62618×10^{-27} 尔格·秒	11
	$\hbar = h/2\pi$	1.054589×10^{-27} 尔格·秒	17
法拉第	$F = N_A e$	2.892534×10^{14} 静库/摩	25
	F	9.64846×10^4 库/摩	8
精细结构常数	$\alpha = e^2/\hbar c$	7.297351×10^{-3}	18
	$1/\alpha$	137.03604	33
玻尔半径	$a_0 = \hbar^2/m_e e^2$	0.5291771×10^{-8} 厘米	13
玻尔磁子	$\beta_B = e\hbar/2mc$	9.27408×10^{-21} 尔格/高斯	11
核磁子	$\beta_p = e\hbar/2m_p c$	5.05082×10^{-24} 尔格/高斯	6
电子 g 值	g_e	2.002319313	11
质子 g 值	g_p	5.585691	7
气体常数	R	8.3144×10^7 尔格/开·摩	8
玻耳兹曼常数	$k = R/N_A$	1.38066×10^{-16} 尔格/开	13
重力常数	G	6.672×10^{-8} 达因·厘米 ² /克 ²	12
无限核质量的里德堡常数	$R_\infty = e^4/2a_0\hbar c$	$109,737.32$ 厘米 ⁻¹	2

1 E. R. Cohen and B. N. Taylor, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2, 563 (1973).

2 给出的误差限度是三种标准差并用于所引用数值的最后几位数上。

表 A.2 标准与其对应的量的规定

量	规 定
米	Kr ⁸⁶ 的橙红线在真空中波长的 1,650,763.73 倍
公斤	在法国 Sèvres 保藏的国际千克原器的质量
秒	Cs ¹³³ 基态能级 $^2S_{1/2}$ 的两个支能级 $F=4, M_F=0$ 与 $F=3, M_F=0$ 之间的超精细跃迁的周期的 9,192,631,770 倍
开尔文	以假定水的三相点为 273.16 K (水的冰点 = 273.15 K = 0°C) 来定义的热力学温标
阿佛加德罗数	与正好是 12 克 C ¹² 中的原子数相同的数
热化学卡	4.1840×10^7 尔格
升	1000 厘米 ³

表 A.3 能量换算因子

尔 格	电 子 伏	厘 米 ⁻¹
1 尔格 = 1	6.2415×10^{11}	5.0340×10^{13}
1 电子伏 = 1.6022×10^{-12}	1	8065.5
1 厘米 ⁻¹ = 1.9865×10^{-16}	1.23984×10^{-4}	1
1 千卡/摩尔 = 6.9478×10^{-14}	4.3364×10^{-2}	349.75
1 哈特利 = 4.3598×10^{-11}	27.212	219,471.6
千 卡 / 摩	哈 特 利	
1 尔格 = 1.4393×10^{13}	2.2937×10^{16}	
1 电子伏 = 23.060	3.6749×10^{-1}	
1 厘米 ⁻¹ = 2.8591×10^{-3}	4.55634×10^{-4}	
1 千卡/摩 = 1	1.5936×10^{-3}	
1 哈特利 = 627.15	1	

表 A·4 给出在 SI 制与高斯制单位中的相应的量。表 A·5 可供将一公式从 SI 制换算为高斯制；此时在 SI 列里的量要以在高斯制列里的量代之。例如，在 SI 中的库仑定律是

$$F = q_1 q_2 / 4\pi\epsilon_0 r^2$$

将 ϵ_0 以 $1/4\pi$ 代之，给出在高斯制中的库仑定律。

表 A·4 单位换算表¹

量	SI	高斯制
质量(m)	1 公斤 = 10^3 克	
长度(l)	1 米 = 10^3 厘米	
时间(t)	1 秒 = 1 秒	
力(F)	1 牛顿 = 10^5 达因	
能量(E)	1 焦耳 = 10^7 尔格	
功率(P)	1 瓦特 = 10^7 尔格/秒	
电荷(q)	1 库仑 = 3×10^9 静库	
电流(I)	1 安培 = 3×10^9 静安	
电场强度(E)	1 伏特/米 = $(1/3) \times 10^{-6}$ 静伏/厘米	
电势(V)	1 伏特 = $(1/3) \times 10^{-6}$ 静伏	
电位移(D)	1 库仑/米 ² = $3 \times 4\pi \times 10^5$ 静伏/厘米 ²	
磁感应强度(B)	1 韦伯/米 ² = 10^4 高斯	
磁场强度(H)	1 安培/米 = $4\pi \times 10^{-3}$ 奥斯特	

1 符号“3”代表 2.9979...，光速中的数字。

表 A·5 符号换算表¹

量	SI	高斯制	量	SI	高斯制
介电常数	ϵ	$1/4\pi$	电势	V	V
导磁率	μ_0	$4\pi/c^2$	磁矢势	A	A/c
电场强度	E	E	坡印廷矢	S	S
电位移	D	D/4π	磁化强度	M	cM
磁感应强度	B	B/c	磁偶极矩	μ	cμ
磁场强度	H	cH/4π			

1 c 是光速。

表 A·6 积分

$$\int x \sin bx dx = \frac{1}{b^2} \sin bx - \frac{x}{b} \cos bx \quad (\text{A} \cdot 1)$$

$$\int x e^{bx} dx = \frac{e^{bx}}{b^2} (bx - 1) \quad (\text{A} \cdot 2)$$

$$\int x^2 e^{bx} dx = e^{bx} \left(\frac{x^2}{b} - \frac{2x}{b^2} + \frac{2}{b^3} \right) \quad (\text{A} \cdot 3)$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-qx} dx = \frac{n!}{q^{n+1}}, \quad n \geq -1, \quad q > 0 \quad (\text{A} \cdot 4)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-bx^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{b} \right)^{1/2} \quad (\text{A} \cdot 5)$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-bx^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdots (2n-1)}{2^{n+1}} \left(\frac{\pi}{b^{2n+1}} \right)^{1/2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A} \cdot 6)$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} e^{-at} \left(1 + at + \frac{a^2 t^2}{2!} + \cdots + \frac{a^n t^n}{n!} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{A} \cdot 7)$$

宁世光译

参考书目选

量子化学

- Anderson, J. M., *Introduction to Quantum Chemistry*, Benjamin, New York, 1969. 运用波动力学和矩阵力学。
- Atkins, P. W., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, London, 1970. 包括其他教科书常略去的分子电性和磁性的论述。
- Bethe, H. A., and E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*, Academic Press, New York, 1957. 氢和氦的非相对论和相对论量子力学的一本很透彻的论述。
- Davis, J. C., Jr., *Advanced Physical Chemistry*, Ronald Press, New York, 1965. 讨论量子化学, 统计力学和光谱学。
- Dewar, M. J. S., *Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1969. 半经验 MO 法的一本有价值的介绍。
- Eyring, H., J. Walter, and G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, Wiley, New York, 1944. 量子化学, 统计力学以及反应速率的量子力学理论的一本简明论述。
- Gatz, C. R., *Introduction to Quantum Chemistry*, Merrill Columbus, Ohio, 1971. 量子化学和光谱学的简明介绍。
- Hanna, M. W., *Quantum Mechanics in Chemistry*, Second Edition, Benjamin, New York, 1969. 大学生用的一本好而短的教科书; 讨论电子结构和分子光谱。
- Karplus, M., and R. N. Porter, *Atoms and Molecules*, Benjamin, New York, 1970. 量子化学和光谱学的大学生水平的论述。
- Kauzmann, W., *Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, 1957. 讨论了电子结构以及辐射与物质的相互作用。
- La Paglia, S. K., *Introductory Quantum Chemistry*, Harper and

Row, New York, 1971。前面简明的论述。

Murrell, J. N., and A. J. Harget, *Semi-empirical Self-Consistent-Field Molecular Orbital Theory of Molecules*, Wiley-Interscience, London, 1971. ppp, CNDO, INDO 以及 MINDO 理论的一本细致的述评。

Murrell, J. N., S. F. A. Kettle, and J. M. Tedder, *Valence Theory*, Second Edition, Wiley, London, 1970。有机与无机化合物的 MO 和 VB 法的一本良好的介绍。

Offenhardt, P. O'D., *Atomic and Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, 1970。包罗哈特利-福克, PPP 以及 CNDO 理论。

Parr, R. G., *Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, Benjamin, New York, 1963。包括 π 电子体系的广泛讨论以及一章相关问题; 还包括电子结构的转载。

Pauling, L., and E. B. Wilson, Jr., *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1935。尽管较早, 此先驱量子化学教科书仍很有用。

Pilar, F. L., *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1968。是一本关于电子结构的广泛的研究生水平的论述, 带有许多参考文献。

Pople, J. A., and D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, 1970。CNDO 和 INDO 法的一本好的介绍。

Salem, L., *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, Benjamin, New York, 1966。处理 π 电子体系的初级和高级方法的一本好的介绍; 包括 NMR 和 ESR 谱的结果的讨论。

Schaefer, H. F., *The Electronic Structure of Atoms and Molecules*, Addison Wesley, Reading, 1972。从头计算法结果的一本优秀的综述。

Slater, J. C., *Quantum Theory of Atomic Structure*, vol. I and II, McGraw-Hill, New York, 1960。带有许多有用的参考表的原子结构的一本好的论述; 包括研究论文的广泛参考目录。

Slater, J. C., *Quantum Theory of Molecules and Solids*, vol. 1, Ele-

Atomic Structure of Molecules, McGraw-Hill, New York, 1963. 分子计算的从头算法的一本细致的讨论, 整个书着重化学成键的物理概念而数学细节归在一系列附录里。

Streitwieser, A. Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, 1961. 休克尔 MO 法的一本广泛的介绍。

量子力学

Bates, D. R. ed., *Quantum Theory*, 3 vols., Academic Press, New York, 1961. 一本全面的论述。卷 I 论述非相对论量子力学; 卷 II 论述群论, 原子, 分子, 固体以及液体; 卷 III 论述相对论量子力学, 辐射以及核结构。每章的作者不同。

Bethe, H. A., and R. W. Jackiw, *Intermediate Quantum Mechanics*, Second Edition, Benjamin, New York, 1968. 包罗原子结构, 相对论量子力学以及原子碰撞。

Blokhintsev, D. I., *Principles of Quantum Mechanics*, Allyn and Bacon, Boston, 1964. 一本好的普通课本。

Dixie, R. H., and J. P. Wittke, *Introduction to Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, 1960. 一本简明课本。

Dirac, P. A. M., *The Principles of Quantum Mechanics*, Fourth Edition, Oxford University Press, London, 1958. 一本精致的, 抽象的介绍; 可能对多数化学家太难。

Fong, P., *Elementary Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, 1962. 若重量子力学物理解释的一本好的导论性课本。

Hamcka, H. F., *Introduction to Quantum Theory*, Harper and Row, New York, 1967. 一本简明而有用的论述。

Landau, L. D., and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics; Non-Relativistic Theory*, Second Edition, Addison-Wesley, Reading, 1965. 提供很多物理见解的一本优秀课本; 论述了物理学家著作中常忽略的分子的量子力学领域。

Merzbacher, E., *Quantum Mechanics*, Second Edition, Wiley, New York, 1970. 一本写得好的广泛采用的课本。

Park, D., *Introduction to the Quantum Theory*, McGraw Hill, New York, 1961, 适于大学物理学生的一本透彻的启发性的论述。

Powell, J. L., and B. Crasemann, *Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, 1961。一些标准课题的一本好的论述。

Schif, I. L., *Quantum Mechanics*, Third Edition, McGraw-Hill, New York, 1968, 一本受物理学家欢迎的课本。

群 论

Cotton, F. A., *Chemical Applications of Group Theory*, Second Edition, Wiley, New York, 1970, 具有 MO 理论和分子振动的应用的一本普及的导论。

Hall, L. H., *Group Theory and Symmetry in Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1969, 一本全面的论述; 包括分子的立体图象。

Hamermesh, M., *Group Theory*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1962, 一本写得好而较高级的论述; 给出主要为物理学家关心的一些应用。

Jaffé, H. H., and M. Orchin, *Symmetry in Chemistry*, Wiley, New York, 1965, 具有 MO 理论, 分子振动以及晶体对称性的应用的一本初等的非数学的论述。

Schönland, D. S., *Molecular Symmetry*, Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1965, 对化学家的一本杰出的导论性课本, 对困难问题有仔细讨论; 应用于 MO 理论, 电子光谱以及分子振动。

Tinkham, M., *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1964, 给出化学家和物理学家都关心的应用, 但对许多化学家来说, 论述得稍太高些。

其它方面的

Anderson, J. M., *Mathematics for Quantum Chemistry*, Benjamin, New York, 1966, 有正交函数, 矩阵以及经典力学等章的一本小书。

Annual Review of Physical Chemistry, Annual Reviews, Palo Alto, California, 物理化学中前些年进展的优秀述评文章。

- Coulson, C. A., *Electricity*, Fourth Edition, Oliver and Boyd, Edinburgh, 1956。电和磁的一本紧凑论述。
- Davidson, N., *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1962。一本好的透彻的论述。
- Halliday, D., and R. Resnick, *Physics*, part I and II, Wiley, New York, 1966。一本广泛采用的导论性的普通物理课本。
- Jammer, M., *The Conceptual Development of Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1966。量子力学起源与概念的学术性的讨论。
- Margenau, H., and G. M. Murphy, *The Mathematics of Physics and Chemistry*, Second Edition, Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1956。理论化学和物理中有用的高等数学课题的全面介绍; 也包括量子力学和统计力学方面的几章。
- Mathews, J., and R. L. Walker, *Mathematical Methods of Physics*, Second Edition, Benjamin, New York, 1970。大致包罗了与 Margenau and Murphy 一书同样的课题, 但着重于解题。
- Sokolnikoff, I. S., and R. M. Redheffer, *Mathematics of Physics and Modern Engineering*, Second Edition, McGraw-Hill, New York, 1966。涉及物理应用上有用的数学领域的一本大书; 一个重要的省路是群论。
- Taylor, A. E., and W. R. Mann, *Advanced Calculus*, Second Edition, Xerox, Lexington, 1972。一本标准课本。

宁世光译

习题答案选

1.1 (a) 克·厘米/秒²; (b) 克·厘米²/秒²; (c) 克^{1/2}·厘米^{3/2}/秒。
 1.2 4.0×10^4 达因; 1.3 (a) 3.32 \AA ; (b) 相对论的。
 1.4 $x = F(t - t_0)^2/2m + v_0(t - t_0) + x_0$; 1.5 无; 1.7 2.24,
 0.0126; 1.8 13/25; 1.9 2.22×10^{-6} 度; 1.10 3.1 \AA ; 1.13
 (a) 1, $\pi/2$; (c) $5^{1/2}$, 296.6° 。

2.1 $-y = ae^x + be^{-x}$; 2.2 (b) $y = ae^x + bxe^x$; 2.3 3.0×10^{15} ;
 2.4 (b) 3; (c) $1/4$; 2.5 (b) $1.1 \times 10^3 \text{ \AA}$; (c) 紫外区。

3.3 (b) \hat{A} 和 \hat{B} 是线性的且可对易; 3.4 $\hat{1}$; 3.5 (a) 线性的;
 (b) 非线性的; (c) 线性的; (d) 非线性的; (e) 线性的。
 3.6 (a) 复共轭; (b) 提示: 考虑 $\hat{1}$ 为算符的乘积的算符。
 3.9 $2a + (4ax + 2b)d \cdot dx$ 。
 3.11 (a) $i\hbar$; (b) $2\hbar^2 \partial^2 / \partial x$; (c) 0; (d) 0; (e) $(\hbar^2/m) \partial / \partial x$ 。
 3.12 (a) 是; (b) $1/p$; (c) $1/(p-a)$; 3.13 (a) 是;
 (b) $1-2x_0$; 3.15 (a) 是, 1; (b) 不是; (c) 是, -1; (d) 是,
 -1; (e) 是, -1; 3.16 (a) $a, 2$; (b) $b/2, c/2$; (c) 0;
 (d) $(1-3/2\pi^2\pi^2)(a^2/3)$, 不是, 是; 3.17 (a) 非简并的; (b) 6;
 (c) 4; 3.19 (a) 厘米^{-1/2}; 3.20 (a), (c), (d), (g); 3.21 (b),
 (c); 3.22 (a) 不是; (b) 是; (c) 是; (d) 是; (e) 不是。
 3.26 (a) $i\hbar^2 \partial^2 / \partial y^2$ 。

4.1 $\hbar\nu/4, \hbar\nu/4$; 4.2 (a) 奇; (b) 偶; (c) 奇; (d) 非
 奇也非偶; 4.5 $\left(v_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\nu_x + \left(v_y + \frac{1}{2}\right)\hbar\nu_y + \left(v_z + \frac{1}{2}\right)\hbar\nu_z$ 。
 4.13 (a) 4.77 毫达因/埃; 4.16 用宇称考虑; 4.19 (c) 是。

5.2 $\Delta x = (\hbar/8\pi^2 m \nu)^{1/2}$, $\Delta p_x = (m\hbar\nu/2)^{1/2}$; 5.5 $|A| = 7$,

$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = 13$; $\mathbf{A} \times \mathbf{B} = -32\mathbf{i} - 18\mathbf{j} + 10\mathbf{k}$. 5.8 $\nabla^2 f = 6$. 5.9 3.

5.12 35.3° , 65.9° , 90° , 114.1° , 144.7° . 5.13 1, 0.707.

6.1 (a) 1.13 \AA 6.2 (a) 0.24; (c) $2.66a_0$ 6.3 14. 6.4

(a) $3a/2Z$; (b) a/Z ; (c) $5a/Z$. 6.5 在原点(核). 6.8

$-c^2/a$, $e^2/2a$, $-\frac{1}{2}$. 6.9 -6.8 eV . 6.14 是. 6.16 $1/137.0$.

6.17 是. 6.19 s 态. 6.20 -108.8 eV . 6.21 (a) 原点为中心的

球; (b) m . 6.23 (f) 1, 3, 6. 5.28 (a) 所有的; (b) \hat{H} , \hat{L}^2 ;
(c) 所有的.

7.1 (a) 错误; (b) 正确; (c) 错误; (d) 错误; (e) 错
误; (f) 正确; (g) 错误; (h) 错误. 7.4 id/dx , $4d^2/dx^2$.

7.8 $\pi^2/32 = 1 - 1/3^2 + 1/5^2 - 1/7^2 + \dots$. 7.10 (c) 是. 无. 7.13

1 的 n 个 n 次根. 7.14 (b) 和 (c). 7.17 (c) 和 (d). 7.21 (a) 0,

1, 0; (b) $\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$. 7.23 (a) 1; (b) 0; (c) 1; (d) 0.

7.28 可能的结果: $n^2 h^2 / 8ml^2$. 几率: n 为偶数时为零, n 为奇数时为
 $960/n^6 \pi^6$. 7.29 $\pi^6/960$.

8.3 $3h^2/2\pi^2 ml^2$. 8.5 (a) $c = 8/9\pi$, 15% 误差; (b)

$c = 8/720\pi$. 8.7 -81 . 8.9 (a) $x = y = z = 0$. 8.10 n_1 . 8.13
1.3%, 6.4%.

9.2 -12.86 eV . 9.4 $3b$, $15b$, 其中 $b = dh^2/64\pi^2 v^2 m^2$. 9.5

s , s 两个非简并能级; $1s3p$, 两个三重简并能级; $1s3d$, 两个五重简并能
级. 9.7 $E^{(0)} = -77.5 \text{ eV}$; $E^{(1)} = 0$. 9.9 -27.2 eV . 9.10 一次

激发. 9.11 $0, 0, \pm 3e\mathcal{E}a_0$; $2p_{+1}$, $2p_{-1}$, $2^{-1/2}(2s \mp 2p_0)$. 9.14

$1.2 \times 10^{-8} \text{ eV}$.

10.1 基态: $1s(1)1s(2)1s(3)$. 10.3 (a) $2^{-1/2}(\hat{1} - \hat{P}_{12})$. 10.6

$2J_{1,22} + J_{1,11}$. 10.8 54.7° (注意 xy 平面上的分量大于 z 分量). 10.9

(1) 不完全对称也不完全反对称; (2) 反对称的; (3) 对称的。

10.11 (a) $\pm \frac{1}{2} \hbar$ 。

11.1 (a) $2n^2$; (b) $4l+2$; (c) 2; (d) 1。 11.2 $^2S_{1/2}$,

1S_0 , $^2S_{1/2}$, 1S_0 , $^2P_{1/2}$, 3P_0 , $^4S_{3/2}$, 3P_2 , $^7P_{3/2}$, 1S_0 。 11.3 1F , 1G ,

1H , 3F , 3G , 3H 。 11.8 (a) 13° 。 11.10 无。 11.11 $15A^2/4$,

$\frac{1}{2} \hbar$ 。 11.13 22。 11.16 钴。 11.17 (a) 15; (b) 36。

11.18 $4.5 \times 10^{-5} \text{eV}$ 。 11.19 $7.7 \times 10^{-6} \text{eV}$ 。 11.20 至少有五个这样

的组态。 11.22 B, N, F。

12.1 解答了此问题以后, 考虑用雪茄(一端钝, 一端尖)代替硬币的情况。 12.2 (a) $2\sigma_g$, C_{2v} ; (b) $3\sigma_g$, C_{3v} ; (c) 无。 12.3 (a) 可;

(b) 不可; (c) 可。 12.4 (b) 位于 C_2 轴上; (c) 为零; (g) 没有告诉什么。 12.6 (a) 正四面体。 12.8 \mathcal{C}_1 , \mathcal{C}_2 , \mathcal{C}_3 , \mathcal{C}_{3v} 。

12.9 \mathcal{C}_1 , \mathcal{C}_2 , \mathcal{C}_3 , \mathcal{C}_4 , \mathcal{C}_6 , \mathcal{C}_{12} 。 12.10 (b) 2, 6, 10, 14, ...; (c) 3, 5, 7, ...。 12.11 (a) \mathcal{C}_{4v} ; (b) \mathcal{C}_{3v} ; (c) \mathcal{C}_{2v} ; (d) \mathcal{C}_{3v} ; (e)

\mathcal{C}_{4v} ; (f) \mathcal{C}_{4v} ; (g) \mathcal{C}_{4v} ; (h) \mathcal{C}_{3v} 。 12.13 (a) \mathcal{C}_{3v} ; (b)

\mathcal{C}_{2v} ; (c) \mathcal{C}_{2v} ; (d) \mathcal{C}_{2v} ; (e) \mathcal{C}_{2v} 。 12.15 (a) \mathcal{C}_{4v} ; (b)

\mathcal{C}_{4v} ; (c) \mathcal{C}_{2v} ; (d) \mathcal{C}_{4v} ; (e) \mathcal{C}_{3v} ; (f) \mathcal{C}_{2v} 。 12.17 答案不是 \mathcal{C}_{2v} 。 12.18 (a) \mathcal{C}_{4v} ; (b) \mathcal{C}_{3v} ; (c) \mathcal{C}_{4v} ; (d) \mathcal{C}_{4v} ;

(e) \mathcal{C}_{4v} ; (j) 答案不是 \mathcal{C}_{2v} 。 12.19 (b) 否, 因为它的本征值不都是实的。 12.23 $\overline{10}, \overline{3}, \overline{14}$ 。

13.1 (a) 1836.1; (b) -1; (c) 2π ; (d) -2; (e)

4.134×10^{15} (时间的原子单位 $= \hbar m_0 / e^2 = 2.419 \times 10^{-17}$ 秒); (f) 137.04;

(g) -0.49973; (h) 0.3934。 13.4 (a) 回转椭圆; (c) 半平面。

13.9 $-(3k^2/\pi)^{1/2} e^{-kr} \cos \theta$ 。 13.11 $R^4/(1-e^{-R})$ 。 13.14 (a) Li_2 ;

(b) C_2 ; (c) O_2^+ ; (d) F_2^+ 。(事实上, Li_2 的解离能大于 Li_2^+ 的。)

13.15 (b) 3; (d) 2。 13.17 $j+k$ 为偶数。 13.24 (a) 错误;

(b) 错误。 13.26 VB。

14.1 (b) 0; (c) -2; (d) $\frac{3}{2}$ 。 14.2 态 1。 14.8 $\langle V \rangle = \frac{1}{5} \text{eV}$ 。 14.10 1.8, 4.1, 6.9 和 10\AA 。通式: $R_s[(Z_s Z_o)^{1/2} - Z_o]$ 。

15.5 (a) $a_1: H_1 1s + H_2 1s, C 1s, C 2s, C 2p_x, O 1s, O 2s, O 2p_x$;
 $b_1: C 2p_x, O 2p_x, b_2: C 2p_y, O 2p_y, H_1 1s - H_2 1s$ 。 (b) $10\sigma, 2\pi; 7\sigma, 1\pi$ 。
 (c) 7×7 。 15.6 有九个 a_1 , 九个 b_2 , 两个 b_1 和两个 a_2 轨道。 15.8
 (c) \mathcal{Q}_3 ; (d) \mathcal{Q}_{24} ; (e) \mathcal{Q}_{20} 。 15.10 对于 b 对称形态交换下标 1
 和 3。 15.12 (b) 2_0 。 15.14 (c)。 15.15 (a) 不。 15.18 (a)
 键角比 120° 稍小些; (b) 直线形; (c) 键角比 $109\frac{1}{2}^\circ$ 稍小些。 15.19
 (a) 平面形, 键角 120° ; (b) 平面形, T 形, 两键角稍小于 90° 。 15.20
 (a) 平面正方形; (b) 四面体形。 15.22 SeF_4 —— \mathcal{Q}_{2v} ; XeF_4 ——
 \mathcal{Q}_{4h} 。 15.23 (a) 键角近于 120° ; (b) 直线形; (g) FCF 角稍小于
 120° 。 15.25 不是。 15.26 $3d_{xy}$ 。 15.27 $\text{N}: 1s$ ——6.7; $2s$ ——
 1.95; $2p$ ——1.95。 15.29 (a) $30, 100 \text{ 厘米}^{-1}$, 无色; (b) $21, 500 \text{ 厘米}^{-1}$,
 橙红; (c) $22, 000 \text{ 厘米}^{-1}$, 橙。 15.30 (a) 6 厘米^{-1} ; (b) $16, 100$
 厘米^{-1} 。 15.32 $E = J^2 \hbar^2 / 2ml^2$, 其中 $J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 以及 l 是周长;
 $51, 300 \text{ 厘米}^{-1}$ 。 15.38 (a) $\alpha + 2^{1/2}\beta, \alpha, \alpha - 2^{1/2}\beta$; (b) 0.707, 0.707;
 (c) 1, 1, 1; (d) 1.025, 0.318, 1.025; (e) 0.828β 。 15.39 (a) 如
 上题同; (b) 0.707, 0.707; 0.707, 0.707。 15.40 (a) 27 千卡/摩;
 (b) 1.4eV。 15.41 42 千卡/摩, 69 千卡/摩。 15.42 (a) 1.40\AA 。
 15.45 邻位和对位碳, $7^{-1/2}$; CH_2 碳, $2/\sqrt{7}^{1/2}$; 其它碳, 0。 15.48 自由
 价; 1, 0.452; 2, 0.404; 9, 0.104; 离域能, $3.683|\beta|$ 。 15.49 (a) $\alpha =$
 -6eV ; $\beta = -4\text{eV}$ 。 15.58 预期 $R_s = 0$ 。 15.61 $\left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} 2s + \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}$
 $2p_x, \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} 2s - \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} 2p_x \pm \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} 2p_z$ 。 15.62 $2^{-1/2}(2s \pm 2p_x)$ 。
 15.65 (a) 1—2, 7—8, 3—4, 5—6。 15.68 CNDO: (b), (d), (e);
 INDO: (d), (c)。 15.70 (a) $n/2$; (b) $\frac{1}{2}n^2 - n$; (c) $\frac{1}{2}$
 $n(n-1)$ 。 15.71 (a) 对旋; (b) 顺旋。 15.72 (a) 高的。

索引

一 画

一氧化碳, 436, 438—439
乙烷, 503, 510—514
~的 MO 计算的表, 511
乙烯, 514—518, 523, 546, 575
乙炔, 518, 575
乙醛, 513

二 画

丁二烯:
~的环化, 583—585, 587
~的能量定域 MO, 56.
~的 FE MO 处理, 527—528
~的 HMO 处理, 531—535, 516,
547, 548, 549—550
~的 SCF MO CI 处理, 527(注)
~的 VB 处理, 577
二茂铁, 355
二氯化氮, 520
二硼烷, 597
人工智能, 391
力, 60, 105, 168—170
力矩, 82, 143
力常数, 61
几率, 9, 11—16, 171
几率振幅, 172
几率密度, 9, 16, 42—43, 417—420,
396
几何形, 分子的, 519—524, 534,

565—568

三 画

三中心键, 597
三重态谱项, 313, 475, 523, 545
三氯化氮, 522—523
三硝基茚酮-咪唑, 590
久期方程, 212, 241—247, 550
久期行列式, 241, 243, 244—247,
285, 286

四 画

分子轨道(MO)法:
双原子分子的~, 370—408,
413—415, 417—418,
423—428, 429—442
H₂的~, 404—408, 413—416, 418
多原子分子的~, 479—483
~与 VB 法, 413—415, 579—581
分子轨道命名:
双原子分子的~, 368, 392, 438
多原子分子的~, 478—480
分离原子, 382, 385, 392—393
分离变量, 11, 44, 111—112
分块对角形式, 203
反馈区, 470—471
反馈轨道, 380, 396—397
反对称函数, 271—273, 278—281
反对称化算符, 289
反物质, 263

反应, 化学的, 582—589
反应坐标, 582
反应途径, 582
中心力近似, 105—107
幻态轨道, 571
反应的势垒高度, 582, 583
化学键(见键, 化学的)
化学反应(见反应, 化学的)
牛頓第二定律, 6, 186
从头计算法, 474, 586—589, 590,
594

(亦见哈特利-福克法; 组态相互
作用)

水:

~的定域 MO, 498—501, 520
~SCF MO 处理, 484—493
~的对称形态, 475—477, 479
~的计算表, 492
~中 O 的价态, 580, 581
~的 VB 法, 569—573

方差, 74

方向余弦, 507—508

计算机, 589—592

六氯化钨, 523

内在角动量(见自旋)

中子, 1, 265

不可预言, 181—182

(亦见测不准原理)

不可约表示, 477

不连续性, 53, 213—214

不相容原理, 270—274, 281—282

支项:

原子的~, 313, 326—327
分子的~, 404
厄米算符, 148—154, 158, 178—
180, 268, 536
厄米多项式, 68, 71
元素周期表, 300—303
双原子分子:
~的电子结构, 357—443
~的转动, 115
~的振动, 69
支壳层, 296, 397—399, 480

五 画

平均值, 48—52, 148, 170, 179, 186

平均值的时间导数, 186

平方可积, 53, 91(注), 122, 178

可观测量, 75

右矢, 160

本征值, 33—34

厄米算符的~, 151—152

本征函数, 33—34

(亦见谐振子等)

角动量的~, 87—96

可对易算符的~, 72—76

厄米算符的~, 151—154, 158—
160, 179

动量算符的~, 39, 172—173

宇称算符的~, 164—166

位置算符的~, 174—177

正电子, 144, 263

正交性, 27

本征函数的~, 152—154

自旋函数的~, 266

正交归一性, 27, 266

正交化的斯雷特函数, 433, 445,
488, 495

正则 MO, 496

正则 VB 结构, 570

正常态, 65

正常支项, 326, 404

对易子, 32, 72—76

对应原理, 26

对易关系:

角动量的~, 81—84, 97, 306—
307

坐标和动量的~, 31—32, 73—74

自旋的~, 264

对易算符, 本征函数的, 72, 74—76,
160—164

对角线形式, 202

对称面, 334, 336, 318

对称轴:

非真转动~, 336—337

真转动~, 334

转动-反演~, 356

对称中心, 335

对称元素, 333—335

对称操作, 333—342

对称性, 分子的, 333—353

对称形态, 177, 185, 538

对称轨道, 486—487, 504—509,
515, 542—544

对称点群, 345—353

~图解, 352

对称函数, 271—273, 280(注)

对称性匹配轨道(亦见对称轨道)

对偶理论, 595

代数余子式, 198—199

矢量, 76—81

矢量加和系数, 308

矢量的叉积, 79

矢量的点积, 78

付里叶级数, 154—158

付里叶变换, 159

生成热, 567

鸟嘌呤-胞嘧啶, 558—559

台劳级数, 57, 70

电子, 1, 3, 10, 116, 140, 263—264,
272—273, 288—289

电场, 420

电荷云, 140, 423, 468

电子伏特, 127

电离电势, 278(注)503, 602

电子排斥积分, 483, 557, 566, 593

电子哈密顿算符, 358

甲烷:

~的 SCF MO 处理, 503—510

~的 VB 处理, 573—574

叶绿素, 559

主对角线, 202

半径, 原子的, 289

半经验计算, 474, 524—558, 561—
569, 573, 604

穴, 316

归一化, 16, 24, 43, 52, 89, 266—267

球谐函数的~, 94—95, 132,
290—291

边界条件, 14, 21, 24, 52 54

卢瑟福散射, 1

史登-盖拉赫实验, 290(注)

六 画

共振, 381, 414, 569, 577

共振能, 577

共振杂化体, 569

共振积分, 374, 381, 531

共振分子, 524—561

共振变量, 35

成键区, 470—471

成键轨道, 379, 397, 440, 488—
489, 498

轨道:

原子~, 117, 134—139, 292—
300

键~, 501

正则~, 495

能量定域~, 496—503, 506—510
518, 561, 579, 596—597

等价~, 496, 506—510, 517—
518, 573

群~, 485

哈特利-福克~(见哈特利-福克法)

杂化~, 383, 435, 510, 573—574

定域~, 493—503, 506—510

(亦见能量定域轨道)

分子~(见分子轨道法)

对称~, 485—486, 504—506,
513, 542—543

虚~, 490

轨道简并, 477

轨道能量, 293—296, 301—302

轨道指数, 232, 298, 487

轨道对称性, 583—586

轨道角动量(见角动量)

动量, 3—6, 35—36, 81

动量本征函数, 38, 172—173

动量算符, 36, 80, 172—173

动力学基集, 593

过氧化氢, 513

过渡状态, 582, 588

亚甲基, 520, 568

有效核电荷, 232, 373

扩展基集, 432

机器翻译, 590

交换, 256, 577

交换简并, 155

交换积分, 251, 254, 392, 412

交换算符, 430, 445

交替烃, 550—551, 557

宇宙, 膨胀, 116

宇称, 68, 164—168

~与角动量, 185

原子中的~, 322

~与谐振子, 67

分子中的~, 369, 403

宇称算符, 164—167

守恒体系, 35

齐次函数, 448—449

齐次线性方程, 206—207

齐次微分方程, 20—21

亥维赛阶梯函数, 175—176, 213

色, 559

行列式, 197—204, 214—215, 230

斯雷特~, 283—284

价态, 579—582

价键(VB)法:

双原子分子的~, 408—416,

423—427, 442—443

H₂的~, 408—416, 418—419

~中的离子结构, 413—414,

442—443, 572, 573—576

~与 MO 法, 413—416, 578—579

多原子分子的~, 569—582

价键结构, 569—572

价电子近似, 423, 562, 565—566

价态电离势, 563, 580—581

休克尔分子轨道(HMO)法, 529—

537, 569, 583

休克尔 $4m+2$ 规则, 540—541

自旋, 263—291, 311, 318—319,

398, 403, 475

自旋磁矩, 283—289

自旋-轨道, 281

自旋-轨道相互作用, 323—329,

403, 475

自旋-自旋相互作用, 330

自由粒子, 28, 172—173

自由价指标, 549

自由电子分子轨道(FE MO)法,

525—529

自洽场法(见哈特利-福克法)

多重性, 313, 398, 403, 477

多重态, 326

多组态 SCF 法, 437—438

多端基物的, 527—529, 534,

548—549

多体微扰理论, 595

多次甲基离子, 529, 553

杂化, 382—383, 435, 510,

572, 573—574, 577

红外光谱, 69

约束变分法, 257

伦敦力, 457

伍德沃德-霍夫曼规则, 583—585,

588

因果律, 7—8, 181—182

因式分解, 126

尖点, 129, 482—483

光, 2, 3

光子, 2, 3, 117

光学, 10

光学活性, 343—344

光电效应, 2

光谱:

共轭分子的~, 526—529, 534,

544—545, 555—556, 559

氢原子的~, 2—3, 125, 144

转动~, 115

振动~, 69

刚性转子, 113—116

阶梯算符:

角动量的~, 97—102, 290—291

电子自旋的~, 267—269

谐振子的~, 103

氢原子的~, 126

全对称形态, 477

七 画

求和, 求算, 126, 146, 601
求积符号, 202
两粒子问题, 103—112
连行列式, 202
连续函数, 53
连续本征值, 28—29, 38, 119
连续谱函数, 119, 126, 159, 225
连带拉盖尔多项式, 145
连带勒让德多项式, 93—95
运动常数, 340
克莱姆规则, 205—207
克罗内克 δ , 27, 156
折合质量, 69, 109—110, 113, 118, 128
壳层, 296
杜瓦结构, 575, 578
苯基, 552
角动量, 81—102
 ~相加, 305—310
 原子中的~, 310—313
 经典的~, 81—82, 84
 ~对易关系, 82—84, 97, 306
 ~守恒, 81—82, 84
 ~本征值, 95, 102, 307, 310
 分子中的~, 365, 368, 398, 403, 475
 ~算符, 82, 87, 97, 306
 轨道~, 81—102, 106—107
 ~本征函数的宇称, 185
 自旋~, 263, 281, 288—289, 311, 317—320, 475

~与对称性, 339

总~, 312, 326, 328—329

~的测不准关系, 92

角动量的回旋, 143

余子式, 198, 199

位置:

~的本征函数, 174—177

~的测量, 8—9, 181

(亦见玻恩假设)

狄拉克 δ 函数, 174, 177, 213

纯电子哈密顿算符, 358

传心术, 560

坐标的反演, 164, 185, 337, 339, 387

完备集, 158—160, 179, 225

库仑穴, 303

库仑算符, 430, 445

库仑定律, 14, 116—117, 607

库仑积分, 250, 254, 373, 411

时间, 75

里德堡常数, 125

里德堡单位, 363

阻碍内旋转, 510—514

八 画

吡啶, 553

吡咯, 553

苯:

~的能量定域 MO, 561

~的推广休克尔处理, 564

~的 HMO 处理, 535—540, 546, 548, 555

~的 SCF 处理, 564

~的 VB 处理, 575—576

环丁烯, 583—585, 588

环戊二烯, 510, 538, 577

环戊二烯, 540

环辛四烯, 510

拉盖尔多项式, 145

拉普拉斯算符, 41, 80, 106, 365

退化度, 421

态:

原子的~, 328

经典力学的~, 7

量子力学的~, 8, 171, 177, 180—

181

态函数, 8, 177, 180

(亦见波函数)

态的迭加, 169—174

奇异性, 71

奇函数, 67, 168

函数的展开, 154—160

势能, 8, 61, 80, 226, 380, 418—461

势能曲线, 分子的, 359—360, 367,
369, 456—461, 582

势能面, 582, 587

转动轴(见对称轴)

转动惯量, 114—116

欧拉定理, 449

范德华力, 421, 457

组态:

原子的~, 317, 328

分子的~, 391—404, 480

组态相互作用:

原子中的~, 230, 234, 304—305

双原子分子中的~, 407, 437—

438

多原子分子中的~, 491, 586—

588, 594

变分法:

最发达的~, 195—196, 208—213

基态的~, 190—192, 208—213

氢的~, 231—236

线性~, 208, 215

锂的~, 287—288

~中的上限, 195

~微扰理论, 231—232, 257

变分-微扰法, 230—231, 491

波长, 德布罗意, 3

波-粒二象性, 3

波动力学, 6

波动方程(见薛定谔方程)

凯库勒结构, 575, 577, 578

波函数, 3—91, 3—14, 42, 177,

183—184

~的条件, 16, 52—54

~的说明, 8—9, 140, 170—172

单位, 14, 142, 362—363, 606—607

单值性, 71

单位算符, 31

单位矢量, 77—78

单重态谱项, 313, 528, 545

单中心展开法, 482

非等价电子, 314, 399

非齐次微分方程, 20

非齐次线性方程, 205

非配对空间轨道(NPSO)理论, 595

罗汤方程, 431—433

罗森-桑德斯耦合, 311—322, 328—330

经典力学, 6, 35, 60—61, 186

经典禁区, 69, 460

线动量(见动量)

线性独立, 48

线性算符, 32, 178

线性微分方程, 20

线性联立方程, 204—207

线性变分函数, 208—213

径向本征函数, H 的:

~公式, 126—127, 145

~表, 130

径向分布函数, 132

径向薛定谔方程, 107, 119—124

质子, 265, 289

参数, 461—466, 535, 545, 566, 567

物理常数, 表, 605

国际象棋, 590

国际象棋, 591

定标, 435

定态, 13, 51, 173—174, 183

定域轨道, 493—503, 503—510

(亦见能量定域轨道)

泡利排斥, 273, 395, 513, 521

泡利不相容原理, 270—275, 281—282

能量与时间的~, 75

~的证明, 188

九 画

玻尔(长度单位), 363

玻尔半径, H 原子的, 128

玻尔理论, H 原子的, 2—3

玻尔磁子, 142

玻尔对应原理, 26

玻恩假设, 9, 42—43, 74, 177, 183, 417

玻恩-奥本海默近似, 357—362, 468

玻色子, 273

相, 17, 25, 237

相关, 电子, 303—305

双原子分子中的~, 437—438

多原子分子中的~, 512, 593—594

相关图, 237, 392—393

相关能, 304, 438, 491, 512, 520, 594—595

相对坐标, 108

相对论量子力学, 11 (注), 263, 288—289, 323, 328—330, 491

胡萝卜素, 559

柏拉图体, 349

标量, 76

标准差, 74

括号记法, 147—148

速度, 81

速率常数, 583

药物, 560

屏蔽常数, 300, 600

费米子, 273

费米穴, 303

氢原子, 116—143, 261, 269, 330

~与维里定理, 450

氢原子波函数, 126—140

实 \sim , 133, 134
 \sim 表, 135
 类氢原子, 117
 (亦见氢原子)
 类氢轨道, 135—140
 氢分子, 393, 404—416, 418—419
 427—429
 氢分子离子, 363—391
 复数, 16—18
 复共轭, 17
 绝对值, 17
 香蕉键, 517, 523, 561
 结, 25, 68, 127, 145, 293, 533
 结对函数(定域双电子函数), 594
 结合性, 31
 重叠积分, 208, 375, 440, 531, 554—
 555, 556—557, 563, 566
 选择定则, 69, 115, 125, 526, 528
 氟分子, 396, 434, 435, 438
 氟化氢, 441—442
 尝试变分函数, 190—192
 (亦见变分法)
 恒等操作, 341
 哈特利法, 293—297
 哈特利单位, 363
 哈特利-福克方程, 297, 430—433,
 495
 哈特利-福克法:
 原子的 \sim , 297—299, 302—303
 双原子分子的 \sim , 406, 429—412
 多原子分子的 \sim , 429—433, 474,
 470—518, 548, 559—561, 594

\sim 与赫尔曼-费恩曼定理, 464
 \sim 与维里定理, 456
 哈密顿函数, 35, 41
 哈密顿算符, 35, 37—39, 75, 183,
 292, 357, 430
 品优函数, 54
 变变量, 58
 点群, 345—353
 \sim 图解, 352
 活化能, 583
 活化络合物, 582
 洪特规则, 321
 弯键, 500
 突变, 559
 测量: \sim 与本征值, 37—40,
 169—174, 178—181
 位置的 \sim , 7—9, 181
 (亦见玻恩假设)
 \sim 与态的叠加, 169—174, 180,
 270, 390
 \sim 与测不准原理, 3—6, 72—75,
 84
 测不准原理, 3—6, 8, 66, 74—75,
 92, 180, 270, 327
 角动量的 \sim , 92
 \sim 与化学成键, 459—460
 坐标与动量的 \sim , 3—6
 双原子分子中的 \sim , 407, 437—
 438
 多原子分子中的 \sim , 493, 520,
 587, 594
 施米特正交化, 153

类星体, 263(注)

恒正行列式, 289

十 画

配位场理论, 596

振动, 发原子分子的, 69

核运动:

原子中的~, 128, 261, 330

分子中的~, 361

氧分子, 396, 427

氮, 521, 522

氮原子, 225—236, 247—256, 273—

277, 283—284, 298

氮分子, 393, 423

铍, 304

缺电子化合物, 597

矩阵, 147, 178

矩阵元, 147

积分(亦见键积分, 库仑积分, 交换

积分, 重叠积分以及共振积分)

~的表示法, 43, 147—148, 267,

557

~表, 608

倒置支谱项, 326, 404

高斯消元法, 207

高斯单位, 14, 119, 606—607

高斯轨道, 482—483, 593

高斯-球法, 483

诱导偶极, 421

离域能, 546, 561

离子结构, 413, 412—443, 572, 575

递推关系式, 59

递升算符, 97, 267

递降算符, 97, 267

原子:

多电子~(亦见氮, 锂), 292—331,

450

单电子(见氢原子),

原子单位, 362—363, 443

原子实电子, 429

原子实哈密顿算符, 430

朗德 g 因子, 328

海特勒-伦敦处理, H_2 的, 408—413,

434, 456

能量:

动能~, 35—37, 380, 447—461,

472

势能~, (见势能)

能级:

自由粒子的~, 28—29

谐振子的~, 65—66

氢原子~, 119, 124—126, 127

箱中粒子~, 24

刚性转子~, 115

能量算符, 37, 75

(亦见哈密顿算符)

能量定域轨道, 497—523, 506—

509, 518, 561, 579, 597

哥本哈根解释, 182

海森伯测不准原理(见测不准原理)

爱伦费斯特定理, 186—187

换算因子, 表, 607

十一 画

蔡:

~HMO 处理, 542—544, 548

~SCF 处理, 548
 ~VB 处理, 578
 非, 548
 球极坐标, 81, 89
 球谐函数, 93, 131, 231, 297
 球状闪电, 263(注)
 梯度, 80
 辅助方程, 21
 推广的休克尔法, 562—565
 渐近状态, 119
 旋度, 104
 旋转势垒, 510—514
 密度差, 471
 偶极矩, 电的, 111, 342, 420—423,
 436, 492, 508
 偶极矩, 磁的, 141—142
 偶极矩函数, 422
 偶极矩算符, 422
 偶函数, 66, 167
 密度矩阵, 596
 谐振子, 60—69, 103, 450, 461, 461
 维里定理, 447—461
 对原子的~, 450
 对分子的~, 450—461
 ~与成键, 456—461
 ~与定标, 455
 维生素 A, 559
 脱氧核糖核酸, 558
 勒让德多项式, 94
 虚轨道, 490
 唯约辩证法, 577
 隐变量, 182

基态, 65
 基函数, 298, 431—433, 481—483,
 593
 十二面
 联合原子, 382, 391, 482
 联立线性方程, 204—208
 联苯, 545
 放度, 80
 超精细结构, 330
 超维里定理, 447
 惠兰德 MO 理论, 574—556
 范尼则, 85
 锂原子, 236, 277—282, 285—287
 锂分子, 394, 423, 435, 501
 氮分子, 396, 426, 437, 439, 502
 等价电子, 314
 等价轨道, 498, 506—510, 517—
 518, 575
 等同粒子, 270—273
 期望值, (见平均值)
 斯雷特规则, 300, 600
 斯雷特轨道, 298, 300, 433—435,
 481, 483
 斯雷特行列式, 283—284
 斯塔克效应, 261, 421
 智力, 560
 循环行列式, 201
 黑体辐射, 2
 量子数, 24, 25, 46, 264
 量子力学假设, 8—10, 177—184,
 264—267, 272
 量子化学程序交易所, 590

量子力学的统计本性(见玻恩假设, 测量)

普朗克常数, 2, 8

最小基集, 432

最佳化价键组态法, 437

十 三 画

零点能, 24, 66, 71

零算符, 31

零微分重叠, 557, 566

稠分子, 395

稠氯化物, 597

瑞利-薛定谔方程, 224

氯化钠, 436, 443

氯化铯, 443

微波谱, 115

微分方程, 20—21

~的幂级数解, 57—60

微扰理论:

简并~, 236—247

非简并~, 218—225

H₂的~, 409, 416

氮的~, 215—231, 247—257

锂的~, 285—286

~用变分法的解, 230—231

~技巧, 257—258

~与变分法, 231, 257

置换, 214

置换算符, 271—272

椭圆坐标, 364

意见, 560

解离能, 360, 407, 436—438, 493, 599

~表, 394

简并性, 47, 48, 7

氢原子中的~, 1

多电子原子中的~,

分子的~, 368, 397—5
478

箱中粒子的~, 47

简并微扰理论, 236—247

简缩高斯函数集, 483

群, 345

群, 对称性, 345—351

群论, 316, 345, 478

群轨道, 485

塞曼效应, 141—143, 328—329

键, 化学的, 379, 493, 500, 503, 594

键能, 360, 493

键角(见几何形, 分子的)

键长, 394, 548—549, 564, 566, 568

键级, 547—548

键积分, 374, 531, 534, 546, 553

键轨道, 501

键本征函数, 569

十 四 画

碳, 价态, 581

碳分子, 396, 498

静电定理, 465—472

磁场, 141—143, 223, 328

磁矩, 141—142

磁矩, 自旋, 288—289

磁单极, 141

磁量子数, 143

赫尔曼-费恩曼定理, 461—468
~及微扰理论, 174
算符, 30—40, 178—180
角动量~, 82, 87, 97, 306
反对称化~, 289
~的对易, 32, 72—76
哈密顿~(见哈密顿算符)
厄米~, 148—154, 268, 536
阶梯~(见阶梯算符)
线性~, 32, 178
动量~, 36, 80, 172—173
置换~, 271—272
势能~, 36
量子力学~, 25—40, 178—180
SCF~, 297, 430, 496
自旋~, 264—265, 267—269
对称~, 337—340
矢量~, 80—103
精神力, 560
精细结构, 265, 326
精细结构常数, 288
谱项:
原子的~, 312—322, 328
原子的~, 表, 317
分子的~, 379—404, 476—479
分子的~, 表, 403
十五画以上
德拜, 436
德布罗意波长, 3, 11
箱中的粒子:
一维~, 21, 27, 526—529
三维~, 43—47

碱, 548
薛定谔方程:
与时间有关的~, 8, 11, 40, 180
与时间无关的~, 11—13, 40—
42, 183
字母起首的
Å, 1
Ciebsch-Gordan 系数, 308
CNDO 法, 565—567
Del, 89
Delta 函数, 175—177, 213
Double-quartet 理论, 395
FORTRAN, 589
g-因子, 238, 328
INDO 法, 565—567
j-j 耦合, 330
Koopmann 定理, 563
A-型双重化, 401
LCAO 近似, 370—390, 407, 413—
415, 434, 439—442
L-S 耦合, 310—322, 329—330
MINDO 法, 567—569, 588, 592
 μ 介子, 291
Pariser-Parr-Pople 法, 556—557,
562, 565
 π 电子近似, 525
 π 电子键级, 547—549, 553, 556
 π 电子密度, 547, 549, 553, 555
 τ 电子能量, 549, 553
 π 轨道, 516, 524
 π 介子, 265, 273
PNDO 法, 567

Positronium, 144
 Rumer 图, 570--571
 SCF 法(见哈特利-福克法)
 SCF $X\alpha$ 法, 593
 σ 轨道, 516, 524
 SI 单位, 14, 606--607
 Thomas-Fermi-Dirac 法, 300
 Unsöld 定理, 297
 VSEPR 法, 520, 524
 Walsh 图解, 524
 Weinbaum 函数, 407, 414
 Wigner 系数, 308

人 名

(译文内有中译名者此处亦
 注出。)

Aharonov, Y., 75
 Allen, L. C., 513, 519, 564
 Bader, R. F. W., 471
 Baird, N. C., 567
 Ballhausen, C. J., 564
 Balmer, J. J. (巴麦耶), 144
 Bayliss, N. S., 525
 Bender, C. F., 471, 587--588
 Berlin, T., 470
 Beveridge, D. L., 565
 Bingham, R. C., 588
 Bohm, D., 75, 182
 Bohr, N. (玻尔), 2, 182
 Bondi, H., 116
 Born, M. (玻恩), 8, 363
 Bose, S. N., 273
 Boys, S. F., 482

Brueckner, K. A., 595
 Bruner, B. L., 491
 Buecker, R. J., 587
 Clementi, E., 289, 559, 593, 596
 Coolidge, A. S., 408
 Coulson, C. A. (柯尔逊), 406, 496,
 525, 549
 Dargarno, A., 260
 Das, G., 437
 Davisson, C., 3
 de Broglie, L. (德布罗意), 3, 182
 Dewar, M. J. S. (杜瓦), 567, 588
 Dirac, P. A. M. (狄拉克), 147,
 263, 288, 597
 Dobosh, P. A., 565
 Edmiston, C., 498, 501, 521
 Einstein, A. (爱因斯坦), 2, 182
 Ermiler, W. C., 491
 Ewen, H. I., 330
 Feinberg, M. J., 380
 Fermi, E., 273
 Feynman, R. P. (费恩曼), 465
 Finkelstein, B. N., 373
 Fork, V. (福克), 297
 Germer, L., 3
 Gillespie, R. J., 520, 523
 Goddard, W. A., 380
 Goldstone, J., 595
 Goudsmit, S., 263
 Gray, H. B., 564
 Hagstrom, S., 407
 Hamilton, W. R. (哈密顿), 35

- Harget, A. J., 569
 Harrison, M. C., 519
 Hartree, D. R. (哈特利), 293, 300
 Hartree, W., 300
 Haselbach, E., 567
 Heisenberg, W. (海森伯), 182, 256
 Heitler, W. (海特勒), 408
 Hellmann, H. (赫尔曼), 465
 Helmholtz, L., 562, 563
 Hoffmann, R. (霍夫曼), 562, 564, 583
 Horowitz, G. E., 373
 Hsu, K., 587
 Hund, F. (洪特), 416, 496
 Hurley, A. C., 554
 Halleraas, E., 231, 235
 James, H. M., 408
 Kaldor, U., 518
 Kelly, H. P., 595
 Kemp, J. D., 511
 Kern, C. W., 491
 Kickwood, J. G., 259
 Klopman, G., 567
 Knight, R. E., 251, 491
 Kolos, W., 407, 408
 Kuhn, H., 523, 528
 Laplace, P. S., 7
 李振道 (Lee, T. D.), 343
 Lennard-Jones, J. E., (勒纳德-琼斯), 416, 497, 535, 594
 梁 (Liang, J. H.), 498
 Linnett, J. W., 595
 Lipscomb, W. N., 512
 London, F. (伦敦), 408, 457
 Löwdin, P.-O., 533
 Lykos, P. G., 525
 Lytleton, R. A., 116
 Margenau, H., 182
 Merrifield, D. P., 487
 Meyer, W., 491
 Minsky, M., 591
 Montgomery, H. E., 491
 Moore, C. E., 327
 Moskowitz, J. W., 519
 Mulliken, R. S., (莫利肯), 416, 532, 592, 594
 Murrell, J. N., 569
 Nesbet, R. K., 591
 Newton, M. D., (牛顿), 561
 Oppenheimer, J. R. (奥本海默), 361
 Parr, R. G., 525, 597
 Pauli, W. (泡利), 272, 463
 Pauling, L., (鲍林), 408
 Pearson, R. G., 586—587
 Pekeris, C. L., 236
 Peterson, C., 573
 Peyerimhoff, S. D., 578
 Pfeiffer, G. V., 573
 Pitzer, K. S., 511
 Pitzer, R. M., 487, 503, 510, 512
 Plack, M. (普朗克), 2
 Platt, J. R., 525
 Pople, J. A., 565, 594

- Powell, H. M., 520
 Pullman, A., 559
 Pullman, B., 559
 Purcell, E. M., 330
 Ransil, B. J., 433
 Roothaan, C. C. J. (罗汤), 298,
 407, 408, 431, 592
 Rosen, N., 413
 Rotenberg, S., 503
 Ruedenberg, K., 380, 498, 501, 521
 Rumer, G., 570
 Russell, J. D., 564
 Rutherford, E. (卢瑟福), 1, 2
 Santry, D. P., 565
 Schaefer, H. F., 491
 Scherr, C. W., 231, 254
 Schmidt, H. (施米特), 560
 Schroedinger, E. (薛定谔),
 8, 13(注)140, 182
 Schwartz, C., 236
 Segal, G. A., 565
 Shull, H., 594
 Sidgwick, N. V., 520
 Simonetta, M., 576
 Simpson, W. T., 525
 Sinaroglu, O., 595
 Slater, J. C. (斯雷特), 259, 283,
 300, 408, 455
 Stern, O., 3
 Sugiura, Y., 412
 Switkes, E., 561
 Taylor, W. J. (台劳), 498
 Thomas, L. H., 324
 Thomson, J. J., 1, 19, 363
 Uhlenbeck, G., 263
 Veillard, A., 512
 Wahl, A. C., 435, 437
 王守竞(Wang, S. C.), 413
 Wheland, G. W. (惠兰德), 554
 Wigner, E. P., 560, 596
 Wilson, C. W., 380
 Wolfsberg, M., 562, 563
 Wolniewicz, L., 408
 Woodward, R. B. (伍德沃德), 583
 Wyler, A., 289
 杨振宁(Yang, C. N.), 343

宁世光译

封面页
书名页
版权页
前言页
目录页
序言

第一章 薛定谔方程

- 1.1 量子力学的历史背景
- 1.2 测不准原理
- 1.3 含时间的薛定谔方程
- 1.4 不含时间的薛定谔方程
- 1.5 几率
- 1.6 复数

第二章 箱中的粒子

- 2.1 微分方程
- 2.2 一维箱中的粒子
- 2.3 一维自由粒子

第三章 算符

- 3.1 算符
- 3.2 本征函数与本征值
- 3.3 算符与量子力学
- 3.4 三维多粒子的薛定谔方程
- 3.5 三维箱中的粒子
- 3.6 简并性
- 3.7 平均值
- 3.8 合理波函数的要求

第四章 谐振子

- 4.1 微分方程的幂级数解
- 4.2 一维谐振子

第五章 角动量

- 5.1 几种物理性质的同时测定
- 5.2 矢量
- 5.3 一粒子体系的角动量
- 5.4 角动量的阶梯算符法

第六章 氢原子

- 6.1 中心力问题
- 6.2 两粒子问题约化为一粒子问题
- 6.3 两粒子刚性转子
- 6.4 氢原子
- 6.5 氢原子束缚态波函数
- 6.6 类氢轨道
- 6.7 塞曼效应

第七章 量子力学的定理

- 7.1 引言
- 7.2 厄米算符
- 7.3 按本征函数的展开
- 7.4 可对易算符的本征函数
- 7.5 宇称
- 7.6 测量与态的叠加
- 7.7 位置的本征函数
- 7.8 量子力学公设

第八章 变分法

- 8.1 变分原理
- 8.2 变分法的推广
- 8.3 行列式
- 8.4 联立线性方程组
- 8.5 线性变分函数

第九章 微扰理论

- 9.1 引言
- 9.2 非简并微扰理论
- 9.3 氢原子基态的微扰处理
- 9.4 氢原子基态的变分处理
- 9.5 简并能级的微扰理论
- 9.6 久期方程的简化
- 9.7 氢第一激发态的微扰处理
- 9.8 变分法与微扰法的比较
- 9.9 微扰理论的技巧

第十章 电子自旋和泡利原理

- 10.1 电子自旋

- 10.2 阶梯算符用于电子自旋
- 10.3 自旋与氢原子
- 10.4 泡利原理
- 10.5 氢原子
- 10.6 锂原子
- 10.7 斯雷特行列式
- 10.8 锂基态的微扰处理
- 10.9 锂基态的变分处理
- 10.10 自旋磁矩

第十一章 多电子原子

- 11.1 哈特利 - 福克自治场法
- 11.2 轨道与周期表
- 11.3 电子相关
- 11.4 角动量的相加
- 11.5 多电子原子中的角动量
- 11.6 自旋 - 轨道相互作用
- 11.7 原子的哈密顿算符

第十二章 分子的对称性

- 12.1 对称元素与对称操作
- 12.2 对称操作的乘积
- 12.3 对称性与偶极矩
- 12.4 对称性与光学活性
- 12.5 对称点群

第十三章 双原子分子的电子结构

- 13.1 玻恩 - 奥本海默近似
- 13.2 原子单位
- 13.3 氢分子离子
- 13.4 $H + 2$ 电子基态的近似处理
- 13.5 $H + 2$ 激发态的分子轨道
- 13.6 同核双原子分子的分子轨道组态
- 13.7 分子的电子谱项
- 13.8 氢分子
- 13.9 H_2 的价键法处理
- 13.10 MO与VB理论的初步比较
- 13.11 电子几率密度
- 13.12 偶极矩
- 13.13 同核双原子分子的MO和VB波函数
- 13.14 H_2 的激发态
- 13.15 价电子近似
- 13.16 双原子分子的SCF波函数
- 13.17 异核双原子分子的MO处理
- 13.18 异核双原子分子的VB处理

第十四章 维里定理和赫尔曼 - 费恩曼定理

- 14.1 维里定理
- 14.2 维里定理与化学成键
- 14.3 赫尔曼 - 费恩曼定理
- 14.4 静电定理

第十五章 多原子分子的电子结构

- 15.1 引言
- 15.2 多原子分子电子谱项的分类
- 15.3 多原子分子的SCFMO处理
- 15.4 水的SCF MO处理
- 15.5 定域MO
- 15.6 甲烷, 乙烷和乙烯的SCF MO处理
- 15.7 分子的几何图形
- 15.8 平面共轭分子的半经验MO处理
- 15.9 非平面分子的半经验MO处理
- 15.10 多原子分子的价键法处理
- 15.11 化学反应
- 15.12 计算机与量子化学
- 15.13 量子化学的未来

附录

参考书目选

习题答案选

索引

附录页