

量子化学基础

刘若庄 等 编

科学出版社

1983

内 容 简 介

本书是量子化学原理、方法及应用的初步介绍。全书共八章。内容包括量子力学基础知识,原子结构的量子理论,分子轨道理论及其应用,配位场理论,以及价键理论的简介。内容由浅入深,着重阐明物理观念,使初学者易于掌握,并通过典型实例说明理论的应用。

本书可作为高等院校化学系高年级学生的参考书、本科选修量子化学的教科书、无机和有机化学专业的教师及科研人员的入门读物。

量 子 化 学 基 础

刘若庄 等 编

责任编辑 白明珠

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983年9月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1983年9月第一次印刷 印张: 9 7/8

印数: 0001—10,200 字数: 260,000

统一书号: 13031·2371

本社书号: 3247·13—4

定价: 1.85 元

目 录

第一章 量子力学基础知识	1
§ 1.1 Schrödinger 方程及其来源	1
§ 1.2 Schrödinger 方程的算符形式	4
§ 1.3 算符和物理量	9
§ 1.4 一维势箱中的粒子	14
§ 1.5 在半径为 r 的圆环上运动的粒子	20
参考文献	23
第二章 原子结构	24
§ 2.1 角动量	24
§ 2.2 类氢原子体系	31
§ 2.3 多电子原子	45
§ 2.4 量子力学的两种近似方法——变分法和微扰法	58
§ 2.5 原子轨道的自洽场方法简介	63
参考文献	68
第三章 简单分子轨道理论(电子独立运动模型)	69
§ 3.1 简单分子轨道法	69
§ 3.2 氢分子	71
§ 3.3 分子轨道法成键三原则	77
§ 3.4 N_2 分子的结构	80
§ 3.5 异核双原子分子	86
§ 3.6 乙烯和乙炔中 π 键强度的差异	89
§ 3.7 三中心键	91
§ 3.8 定域分子轨道和离域分子轨道	95
§ 3.9 分子轨道理论的图示方法——生成轨道 (GO) 法	100
参考文献	107
第四章 共轭分子的结构与性能	108
§ 4.1 Hückel 分子轨道法 (HMO 法)	108
§ 4.2 分子的对称性和群论的应用	120
§ 4.3 化学平衡和分子的反应性能	144
§ 4.4 微扰分子轨道理论	151

§ 4.5 分子轨道的图形理论.....	158
参考文献	158
第五章 分子轨道对称守恒原理.....	160
§ 5.1 周环反应.....	160
§ 5.2 分子轨道对称守恒原理.....	162
§ 5.3 分子轨道对称守恒原理的新发展.....	174
§ 5.4 键对称规律及其应用.....	178
参考文献	188
第六章 自洽场分子轨道法简介.....	189
§ 6.1 多电子体系(分子)的近似波函数——“轨道近似”.....	189
§ 6.2 多电子体系(分子)的能量表达式.....	190
§ 6.3 Hartree-Fock 自洽场方程	194
§ 6.4 LCAO-MO 的自洽场方程——Roothaan 方程.....	197
§ 6.5 单组态(单行列式波函数)自洽场方法的局限性——相关能.....	202
§ 6.6 自洽场分子轨道理论的从头算法与半经验法间的关系...	203
参考文献	211
第七章 价键法简介及其与分子轨道法对比.....	212
§ 7.1 氢分子(价键法)	212
§ 7.2 氢分子(LCAO-MO 法)	220
§ 7.3 价键法与分子轨道法的初步对比.....	223
§ 7.4 多原子分子——VB 法与 MO 法对比	225
参考文献	228
第八章 配位场理论.....	229
§ 8.1 自由原子的结构.....	229
§ 8.2 有关群论和量子力学的补充知识.....	240
§ 8.3 谱项能量的计算.....	251
§ 8.4 晶体场理论.....	259
§ 8.5 配位场理论.....	289
参考文献	303
附录 I Laplace 算符的变换	304
附录 II 几种点群的特征标表	307

第一章 量子力学基础知识

量子化学就是应用量子力学的基本原理及方法去研究和解决化学问题的学科。因此对于初学者，有必要学一点量子力学的基础知识。

这一章给出了学习量子化学所必需的量子力学基础知识。鉴于本书读者对于高等数学大多不很熟悉，在有的地方我们不追求数学的严格性，甚至略去数学证明。有兴趣的同志可参考章末所列的文献。对于已有量子力学基础的读者，完全可以不读本章。

§ 1.1 Schrödinger 方程及其来源

在经典力学中，讨论体系性质的出发点是牛顿的运动方程（或后来从它发展成的其它形式，例如 Lagrange 形式、Hamilton 形式）。由于微观粒子的运动不服从经典力学规律，而服从量子力学的规律，即 Schrödinger 方程（或其它表述形式，如矩阵力学等），因此，这里首先简单地回顾一下 Schrödinger 方程及其来源。

20 世纪初，人们通过对光本性的研究，知道光既具有波动性又具有微粒性，且表示波动性的波长 λ 与表示微粒性的动量 p 之间存在下列关系：

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.1)$$

式中 h 为 Planck 常数。

到 20 世纪二十年代，对于微观粒子本性的进一步研究，例如原子的线状光谱，已无法用经典物理学来解释了。1923—1924 年，De Broglie 提出了微观粒子也具有波粒二象性的观点，并预言微观粒子的波长 λ 也符合关系式(1.1)，即

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.2)$$

m 为微粒的质量, v 为微粒的速度. 不久 (1927—1928), 电子衍射实验就证实了这个关系. 几乎与此同时, Schrödinger 在 de Broglie 的启发下, 提出了量子力学的基本方程, 即 Schrödinger 方程¹⁾. 下面以一个在 x 轴上运动 (一维运动) 的粒子为例, 来说明 Schrödinger 方程的来源.

由于处于定态 (能量固定的状态) 的粒子, 只有在有限空间运动, 其波性与驻波有相似之处, 在考虑其波动规律时可以从驻波的关系开始. 一个在 x 轴上传播的简谐驻波的方程是

$$\phi(x) = A \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} \quad (1.3)$$

$\phi(x)$ 是在坐标 x 处的波的振幅, A 是最大振幅. 在 (1.3) 式中求 $\phi(x)$ 对 x 的二阶导数, 可得

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \phi(x) \quad (1.4)$$

把联系波长与动量的关系式 (1.2) 代入上式, 得到

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \phi(x) = 0 \quad (1.5)$$

对于一个粒子, 其动能 T 与总能量 E 及势能 V 之间有关系

$$E = T + V$$

或

$$T = E - V$$

因有动能

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (p \text{ 为动量 } mv)$$

故

$$m^2 v^2 = p^2 = 2m(E - V) \quad (1.6)$$

将 (1.6) 式代入 (1.5) 式, 得

1) 关于量子力学的发展过程, 可参阅 Schrödinger 1927 年的四次讲演的中译本, 文献[1].

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2m(E-V)}{h^2}\psi(x) = 0 \quad (1.7)$$

也可写成

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

这就是粒子“一维运动的 Schrödinger 方程”¹⁾

推广到在三维空间中运动的粒子, Schrödinger 方程的形式为

$$-\frac{h^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi(x, y, z) + V(x, y, z)\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

式中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, 或者, 上式可简写成

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) + V(x, y, z)\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (1.8)$$

式中 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, 称为 Laplace 算符.

在 Schrödinger 方程中, ψ 称为粒子的波函数. 它的物理意义可以从与光的对比看出. 光子的密度(单位体积中光子的数目)与光波(电磁波)的振幅 ψ 的绝对值平方 $|\psi|^2$ 成正比. 因此, 对于微粒波 $|\psi|^2$ 应正比于微粒的密度. 进一步的考虑, 可以认为对于每一个粒子的 $|\psi|^2$ 与粒子的几率密度(即在单位体积中粒子出现的几率)成正比, 且 $|\psi|^2 d\tau$ 为体积元 $d\tau$ 内粒子出现的几率. 这种解释是和电子衍射实验结果一致的.

由于 $|\psi|^2$ 表示粒子的几率密度, 因此 ψ 必须符合某些条件的限制, 主要有:

- (1) ψ 必须是单值的(即对于一组 x, y, z 值, ψ 只能有一个值).
- (2) ψ 必须是有限的和连续的. 在某些有限点函数值及导数

1) 在量子力学中, 势能函数 $V(x)$ 的形式与经典物理学相同. 例如, 两个点电荷 e_1 和 e_2 相距 x , 则相互作用的势能是 $V(x) = k \frac{e_1 e_2}{x} (k=1)$.

可以为无穷大,但要保证 ϕ 必须是平方可积的。即对变量的整个区域积分 $\int \phi^* \phi d\tau$ 为有限值。

以上限制条件是对 ϕ 的统计解释的必然要求。如果 ϕ 不服从(1),则在同一点,可能有两个以上的几率密度的数值,显然是不合理的;如果 ϕ 不服从(2),则 $|\phi|^2$ 就失去了几率密度的意义,因为在整个空间粒子出现的几率为1(当 $\int \phi^* \phi d\tau$ 为定值时,可通过下面讲的归一化办法使积分值为1)。由于波函数 ϕ 要服从这些限制条件,因而在Schrödinger方程中 E (粒子的能量)值只能是一些分立的值 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n$ (这是对于束缚态的粒子而言的)¹⁾。这就得到能量量子化的必然结果。在以后讨论各类问题时体现出来。

对于多粒子体系,体系的波函数与每个粒子的坐标有关

$$\phi = \phi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots; x_n, y_n, z_n)$$

其Schrödinger方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 - \dots - \frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla_n^2 \right] \phi + V\phi = E\phi \quad (1.9)$$

m_1, m_2, \dots, m_n 为各粒子的质量。

这时, $|\phi|^2 d\tau$ 的形式为

$$|\phi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots; x_n, y_n, z_n)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n$$

它表示在 (x_1, y_1, z_1) 处的体积元 $d\tau_1$ 内找到第一个粒子,同时在 (x_2, y_2, z_2) 处的体积元 $d\tau_2$ 内找到第二个粒子, ... 在 (x_n, y_n, z_n) 处的体积元 $d\tau_n$ 内找到第 n 个粒子的几率。

§ 1.2 Schrödinger 方程的算符形式

前面已经给出一个粒子在一维空间运动的Schrödinger方程(1.7)

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

上面方程中左边[]中的部分,通常以算符 \hat{H} 表示,字母上的符号

1) 一般说来,对于一个给定的体系,本征能量值可以是一组分立值,也可以是一组组成一个连续区间的值,或者兼有两种情况,而这里所说的是束缚态的情况。

“ \wedge ”是算符的记号。这样，一个粒子的一维运动的 Schrödinger 方程可简写为

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.10)$$

\hat{H} 称为 Hamilton 算符(或能量算符)。

下面,我们讨论算符的一般定义和它的运算。

1. 算符

(1) 算符的定义及示例

一个算符是一个演算符号,它作用到一个函数上,使得它变成另一个函数。例如,开平方这个演算以算符 $\sqrt{\quad}$ 表示,当 $\sqrt{\quad}$ 这个算符作用到函数 $x^2 + a$ 时,我们得到一个新函数 $\sqrt{x^2 + a}$ 。下面列出几个常见的算符及其作用到函数 $x^2 + a$ 上的结果。

演 算	算 符	对 $x^2 + a$ 的作用结果
乘以常数 c	c	$cx^2 + ca$
取其平方	$(\quad)^2$	$x^4 + 2ax^2 + a^2$
对 x 求导数	$\frac{d}{dx}$	$2x$
对 x 求积分	$\int(\quad)dx$	$\frac{1}{3}x^3 + ax + c$
加以 x	$x +$	$x^2 + x + a$

因此,算符的作用可以表示为

$$(\text{算符})(\text{函数}) = (\text{新函数})$$

我们若以 \hat{A} 表示算符, $U(x)$ 表示原来的函数, $V(x)$ 表示 \hat{A} 作用于函数 $U(x)$ 后所得新函数,则以上演算关系可表示为

$$\hat{A}U(x) = V(x) \quad (1.11)$$

(2) 算符的运算法则

(a) 算符相等 如果两个算符 \hat{A} 和 \hat{B} ,对任意函数 U 都有

$$\hat{A}U = \hat{B}U \quad (1.12)$$

则称算符 \hat{A} 和算符 \hat{B} 相等,记为 $\hat{A} = \hat{B}$ 。

(b) 算符加法 如果两个算符 \hat{A} 和 \hat{B} 分别作用到任意函数 U 上然后再加和,其结果与另一算符 \hat{C} 作用到 U 上的结果相等,

即有

$$\hat{A}U + \hat{B}U = \hat{C}U \quad (1.13)$$

则称算符 \hat{C} 是算符 \hat{A} 与算符 \hat{B} 之和, 记为 $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$.

例如, 若 $\hat{A} = k$ (常数), $\hat{B} = \frac{d}{dx}$, 则有

$$\hat{A}U + \hat{B}U = kU + \frac{d}{dx}U = \left(k + \frac{d}{dx}\right)U$$

于是

$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B} = \left(k + \frac{d}{dx}\right)$$

(c) 算符乘法 如果算符 \hat{B} 作用到任意函数 U 上得结果 $\hat{B}U$, 紧接着再用算符 \hat{A} 作用到这个结果上, 得出另一个新的结果 $\hat{A}(\hat{B}U)$, 若能找到另一算符 \hat{C} , 使得 $\hat{C}U = \hat{A}(\hat{B}U)$, 则称算符 \hat{C} 为 \hat{A} 和 \hat{B} 的积, 记为

$$\hat{C} = \hat{A}\hat{B} \quad (1.14)$$

例如, 设 $\hat{A} = x$, $\hat{B} = \frac{d}{dx}$, 则有

$$\hat{A}(\hat{B}U) = x\left(\frac{d}{dx}U\right) = x\frac{dU}{dx}$$

这样

$$\hat{C} = \hat{A}\hat{B} = x\frac{d}{dx}$$

一般说来, $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$. 这很容易在上例中得到验证

$$\hat{B}(\hat{A}U) = \frac{d}{dx}(xU) = U + x\frac{dU}{dx}$$

显然

$$\hat{A}(\hat{B}U) \neq \hat{B}(\hat{A}U) \quad (\text{对于任意 } U)$$

但是, 有的算符 \hat{A} 和 \hat{B} , 却能满足关系

$$\hat{A}\hat{B}U = \hat{B}\hat{A}U \quad (\text{对于任意 } U) \quad (1.15)$$

此时, 则称算符 \hat{A} 和 \hat{B} 可对易, 亦即 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$. 关于可对易算符的例子, 以后会碰到, 这里不再细述.

(d) 线性算符 满足下列条件的算符称为“线性算符”

$$\hat{A}(c_1U_1 + c_2U_2) = c_1\hat{A}U_1 + c_2\hat{A}U_2 \quad (1.16)$$

式中 c_1 和 c_2 为常数, U_1 和 U_2 为任意函数. 例如, $\frac{d}{dx}$ 是线性算符, 因有

$$\frac{d}{dx}(c_1 U_1 + c_2 U_2) = c_1 \frac{d}{dx} U_1 + c_2 \frac{d}{dx} U_2$$

而“开平方”算符 $\sqrt{\quad}$ 是非线性算符, 因有

$$\sqrt{c_1 U_1 + c_2 U_2} \neq c_1 \sqrt{U_1} + c_2 \sqrt{U_2}$$

含有一个变量 x 的 n 阶线性微分方程, 具有以下形式:

$$A_n(x)y^{(n)} + A_{n-1}(x)y^{(n-1)} + \cdots + A_0(x)y = g(x) \quad (1.17)$$

式中 $A_n(x), \cdots, A_0(x)$ 是 x 的函数, y 是 x 的函数, $y^{(n)}$ 是 $y(x)$ 对 x 的 n 阶导数.

若 $g(x) = 0$, 则 (1.17) 式称为齐次线性微分方程. 一个粒子的一维 Schrödinger 方程是一个二阶齐次线性微分方程, 对比 (1.7) 式和 (1.17) 式, 得出

$$A_2(x) = 1$$

$$A_1(x) = 0$$

$$A_0(x) = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V)$$

但是, 线性微分方程具有以下性质: 若 $y_1(x), y_2(x)$ 同时是某个线性微分方程的解, 则 $c_1 y_1(x) + c_2 y_2(x)$ 也是这个微分方程的解. 其中 c_1 和 c_2 是任意常数. 所以, 若 $\phi_1(x)$ 是 (1.7) 式的解, $\phi_2(x)$ 是 (1.7) 式对应同一个 E 值的另一个解, 那么, $c_1 \phi_1(x) + c_2 \phi_2(x)$ 也是 (1.7) 式对应于这个 E 值的解.

用符号 \hat{D}^n 表示 $\frac{d^n}{dx^n}$, 则 (1.17) 式可改写为

$$[A_n(x)\hat{D}^n + A_{n-1}(x)\hat{D}^{n-1} + \cdots + A_0(x)]y(x) = g(x) \quad (1.18)$$

可以验证, [] 中的算符是线性算符. 而 Schrödinger 方程 [(1.7) 式] 是线性微分方程的一个特例, 故算符 \hat{H} 也是线性算符. 以后我们会看到, 量子力学中的算符都是线性算符^[2].

2. 本征函数和本征值

一般说来,算符 \hat{A} 作用于一个函数 U 后,得到一个新函数 V . 但在特殊情况下,即对于某些特殊的函数(相对于某个演算的算符来说),算符 \hat{A} 作用于 U 所得的新函数 V 等于一个常数 a 乘以原来的函数 U , 即

$$\hat{A}U = aU \quad (1.19)$$

式中 a 为常数. 例如

$$\frac{d}{dx} e^{2x} = 2e^{2x}$$

这里, $\hat{A} = \frac{d}{dx}$, $U = e^{2x}$. 算符 \hat{A} 作用到 U 上以后,得出的函数 $V = 2e^{2x} = 2U$. 我们称 (1.19) 式为本征方程,称 U 为算符 \hat{A} 的本征函数,而 a 为这个本征函数的本征值.

对于本征函数 U 作些限制条件,能够影响本征值所能采取的值. 例如,若限制 $U(x)$ 在区间 $-\pi \leq x \leq \pi$ 是单值、连续和有限的函数,而且 $\hat{A} = \frac{d}{dx}$, 则本征函数的形式是 e^{kx} (k 可以是实数或复数), 因为

$$\frac{d}{dx} e^{kx} = k e^{kx} \quad (k = \text{实数或复数})$$

但若进一步要求 $U(x = \pi) = U(x = -\pi)$, 则本征函数为 e^{imx} , m 为整数,即本征值 $k = im$.

从上面的讨论中可以清楚地看出, Schrödinger 方程 (1.10) 是本征方程,波函数 ψ 就是本征函数,能量 E 就是本征值.

当属于一个能量本征值 E 只有一个本征函数 ψ 时,我们称波函数 ψ 是非简并的. 当属于一个能量本征值 E 时,则有 n 个独立的波函数 $\{\psi_i\}$, 我们称这组波函数 $\{\psi_i\}$ 是 n 重简并的. 因此,求解 Schrödinger 方程就是一个求 \hat{H} 算符的本征函数及本征值的问题.

下面来讨论两个算符 \hat{A} 和 \hat{B} 有共同本征函数的条件. 我们可以证明,若两个算符 \hat{A} 和 \hat{B} 可对易,则它们可以有一组共同的本

征函数集合;反之,若算符 \hat{A} 和 \hat{B} 有一组共同的本征函数集合,则 \hat{A} 和 \hat{B} 可对易。

先来证明第一个结论,即当 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ 时则存在 \hat{A} 和 \hat{B} 算符的共同本征函数集合 $\{\phi_i\}$ 。我们这里只证明 \hat{B} 的本征值是非简并的情况,我们有

$$\begin{aligned}\hat{B}\phi_i &= t_i\phi_i \quad (\text{每一个 } t_i \text{ 只对应一个 } \phi_i) \\ \hat{A}(\hat{B}\phi_i) &= \hat{A}t_i\phi_i\end{aligned}$$

因为根据已知条件 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, 所以

$$\hat{B}(\hat{A}\phi_i) = \hat{A}(\hat{B}\phi_i) = \hat{A}t_i\phi_i = t_i\hat{A}\phi_i$$

因此 $\hat{A}\phi_i$ 也是算符 \hat{B} 的对应本征值为 t_i 的本征函数。故可令

$$\hat{A}\phi_i = c\phi_i \quad (\text{即 } \hat{A}\phi_i \text{ 只是 } \phi_i \text{ 的 } c \text{ 倍, } c \text{ 为常数})$$

从上式可以看出, ϕ_i 也是算符 \hat{A} 对应本征值为 c 的本征函数。所以, $\{\phi_i\}$ 为 \hat{A} 和 \hat{B} 算符的共同本征函数集合。

再来证明后一个结论,即有 $\{\phi_i\}$ 为 \hat{A} 和 \hat{B} 算符的共同本征函数集合,则 \hat{A} 和 \hat{B} 可对易。根据已知条件有

$$\hat{A}\phi_i = s_i\phi_i, \quad \hat{B}\phi_i = t_i\phi_i$$

$\{\phi_i\}$ 是一完全集合。因此任一函数 f , 可展开为 ϕ_i 线性组合, 即 $f = \sum c_i\phi_i$ 。则有

$$\begin{aligned}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})f &= \hat{A}(\hat{B}f) - \hat{B}(\hat{A}f) \\ &= \hat{A}(\hat{B}\sum c_i\phi_i) - \hat{B}(\hat{A}\sum c_i\phi_i) \\ &= \hat{A}\sum c_i\hat{B}\phi_i - \hat{B}\sum c_i\hat{A}\phi_i \\ &= \hat{A}\sum c_it_i\phi_i - \hat{B}\sum c_is_i\phi_i \\ &= \sum c_it_is_i\phi_i - \sum c_is_it_i\phi_i \\ &= \sum c_is_it_is_i\phi_i - \sum c_is_it_is_i\phi_i \\ &= 0\end{aligned}$$

因此, $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$, 即 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, 算符 \hat{A} 和 \hat{B} 是可对易的。

§ 1.3 算符和物理量

1. 从算符计算物理量的原则

Schrödinger 方程是具有波动性的微粒的运动方程。波函数 ψ 的统计意义已在前面说明了。根据这种解释, 可以把在原子中运动的电子在各处的 $|\psi|^2$ 求出, 然后按照其值的大小画出电子云密

度图。这种画法提供了一种直观图象，即运动速度很快的电子在空间形成云状电荷分布，此电荷在任一点的密度与 $|\psi|^2$ 成正比，在 $|\psi|^2$ 的值最大的地方云电荷的密度最大，找到电子的机会最多。

此外，从 Schrödinger 方程的解 ψ 出发，还可以求出体系在这个态时的物理量^[2]。在量子力学中每一物理量和一个算符相对应，即该物理量的值相当于将算符作用于波函数 ψ 的结果。显然，存在两种不同的情况。一种情况是，算符 \hat{A} 作用于 ψ ，得到一个常数 a 乘 ψ

$$\hat{A}\psi = a\psi \quad (1.20)$$

亦即 ψ 是 \hat{A} 的本征态，这时本征值 a 就是测量得到的与 \hat{A} 对应的某物理量的恒定值。这类物理量常归为具有 A 类性质的物理量，如原子体系的能量和角动量等。另一种情况是

$$\hat{B}\psi = \phi \quad (\phi \neq \psi) \quad (1.21)$$

即 \hat{B} 作用于 ψ 后得到了另一个新的函数 ϕ ，表明 ψ 不是 \hat{B} 的本征态。这时，测量算符 \hat{B} 所对应的物理量得不到恒定值，而只能求得平均值。量子力学给出平均值的计算公式

$$\bar{B} = \int \psi^* \hat{B} \psi d\tau \quad (\psi^* \text{ 为 } \psi \text{ 的共轭函数}) \quad (1.22)$$

这后一类物理量归为 B 类，如原子中电子与核的平均距离 \bar{r}

$$\bar{r} = \int \psi^* \hat{r} \psi d\tau \quad (1.23)$$

2. 算符的写法

以上介绍了知道波函数 ψ 后 (ψ 表示体系的一个定态)，如何原则上求得体系在 ψ 态中的各物理量 $A_1, A_2, \dots, A_n; B_1, B_2, \dots, B_m$ 的数值。在具体进行计算时，则需要知道每一物理量和算符的具体对应关系。

我们还是从一个粒子一维运动的情况开始具体介绍怎样写出物理量 F 所对应的算符 \hat{F} 。

已经知道一个粒子的一维 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

式中

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (1.24)$$

\hat{H} 算符是与体系的总能量对应的，而体系的总能量又是动能和势能的加和。所以，也可以把算符 \hat{H} 看做是动能算符(记为 \hat{T})和势能算符(记为 \hat{V})的加和，即 $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ ，把它同(1.24)式对比，得出

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

又因动能 T 和动量 p 之间存在一定的关系

$$T_x = \frac{p_x^2}{2m} \quad (1.25)$$

下标 x 表示一个沿 x 轴运动的粒子的有关量。把(1.25)式与算符 \hat{T} 比较，得出动量 p_x 的算符为

$$p_x = \sqrt{2m\hat{T}_x} = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d}{dx} \quad (1.26)$$

照此，可推广到一个粒子在三维空间的情况

$$p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (1.27)$$

另一方面，势能函数 $V(x)$ 的算符为

$$\hat{V} = V(x) \quad (1.28)$$

因此，在势能算符中坐标 x 的算符就是 x 本身。例如， $\hat{x} = x$ ， $\hat{x}^2 = x^2$ ，等等。

根据经典物理学的知识，粒子的任何物理性质，总是可以表示成动量 p 及坐标 q 的函数。因此，物理量 $F = f(p_q, q)$ (这里 q 代表空间坐标的全体，而 p_q 代表每个空间坐标所对应的动量) 的算符 \hat{F} 为

$$\hat{F} = f(p_q, q) = f\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}, q\right) \quad (1.29)$$

所以，一般说来，对于在三维空间运动的 n 个粒子的体系，有势能算符

$$\hat{V}(q) = V(q) \quad (q = x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)$$

而体系的任何物理量 F , 总是 $3n$ 个坐标 q 及 $3n$ 个动量 p_q 的函数, 即

$$F = F(q, p_q) \quad (1.30)$$

而与 F 相应的算符为

$$\hat{F} = F(\hat{q}, \hat{p}_q) \quad (1.31)$$

即把动量算符 $\hat{p}_q = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$ 代替 p_q , 而以 \hat{q} 代替 q 到原来的函数 F 中去。

进一步的讨论表明, 物理量 F 所对应的算符都是 Hermite 的。所谓 Hermite 算符是指满足关系

$$\int U^* \hat{A} V d\tau = \int (\hat{A} U)^* V d\tau \quad (\text{其中 } U \text{ 和 } V \text{ 是任意函数})$$

的算符 \hat{A} 。量子力学之所以要求算符是 Hermite 的, 是因为从物理上考虑, 相应于物理量算符 \hat{A} 的本征值必须是实数。容易证明, Hermite 算符的本征值一定是实数。

若 \hat{A} 为 Hermite 算符, 且本征值为 a , 即

$$\hat{A} V = a V$$

对于等式两边取共轭

$$\hat{A}^* V^* = a^* V^*$$

于是

$$\int V^* (\hat{A} V) d\tau = a \int V^* V d\tau$$

并有

$$\int V (\hat{A}^* V^*) d\tau = a^* \int V V^* d\tau$$

但 \hat{A} 是 Hermite 的, 故有

$$\int V^* \hat{A} V d\tau = \int V (\hat{A} V)^* d\tau$$

于是

$$a \int V^* V d\tau = a^* \int V V^* d\tau$$

$$a = a^*$$

即 a 为实数。

3. 两类物理量 A 及 B 和算符 \hat{A} 及 \hat{B}

前面已述及物理量分为 A 和 B 两类。现在来讨论这两类物理量所对应的算符的性质。

假若体系的 Schrödinger 方程 (1.10) 已经解出, ψ_n 为对应于 E_n 的本征态。既然 A 类物理量每次实验观测都有确定值 a , 那么与 A 对应的算符 \hat{A} 作用于 ψ_n 时, 必有

$$\hat{A}\psi_n = a\psi_n$$

同时考虑到 ψ_n 是 \hat{H} 的本征函数, 即

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

这就是说, 算符 \hat{A} 和 \hat{H} 有共同的本征函数。根据 §1.2 中所讨论的对易性是算符具有共同本征函数的条件, 得知只有物理量 A 相应的算符 \hat{A} 与能量算符 \hat{H} 对易时, 物理量 A 才在态 ψ_n 中有确定的值。

至于 B 类物理量, 则对态 ψ_n 的每次测量不能得到确定值, 但通过一系列测量却能得到一个确定的平均值。这样, 与 B 类物理量对应的算符 \hat{B} 作用到态函数 ψ_n 上, 不会得出某个固定的常数 b 乘以态函数 ψ_n , 而是得到另一个函数 ϕ , 即

$$\hat{B}\psi_n = \phi$$

那么, 怎样求得物理量 B 的值呢? 我们规定了求 B 的平均值的方法, 即

$$\bar{B} = \int \psi^* \hat{B} \psi d\tau \quad (1.32)$$

这个规定是从一般实验中如何求得平均值的方法启发而来的。例如, 我们对一个体系进行 N 次测量, 测量物理量 F 的数值分别为 f_1, f_2, \dots, f_N 。则 F 的平均值为

$$\bar{F} = \frac{\sum_{i=1}^N f_i}{N} \quad (1.33)$$

实际上, 有很多次测量的数值是相同的。例如, 测得值为某个 f 的次数为 n_f , 则平均值

$$\bar{F} = \frac{\sum_f n_f f}{N}$$

进一步可改写为

$$\bar{F} = \sum_i \left(\frac{n_i}{N} \right) f$$

当测量的次数很大时, $\frac{n_i}{N}$ 表示测得 f 值的几率 P_i , 故平均值 \bar{F} 可写为

$$\bar{F} = \sum_i P_i \cdot f \quad (1.34)$$

将 (1.34) 式与 (1.22) 式对比, 看出它们有相似之处, 所不同的是在 (1.22) 式中算符要写在 ψ^* 及 ψ 的中间。

§ 1.4 一维势箱中的粒子

我们通过一个粒子组成的体系为例来说明如何利用量子力学原理讨论问题。现在考虑一个质量为 m 的粒子, 在一条直线上运动, 运动范围在 $x = 0$ 至 $x = l$ 内。因为粒子只在限定的区间内

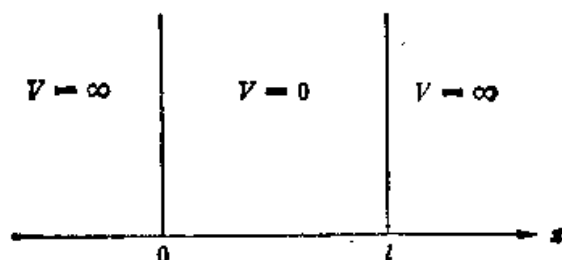


图 1.1 一维势箱中的粒子势能图

运动, 可以认为粒子在 $0 \leq x \leq l$ 时, 势能 $V = 0$, 在 $x > l$ 或 $x < 0$ 时, 势能 $V = \infty$ 。我们说这个粒子是处于一维势箱中, 在箱内(即在 $0 \leq x \leq l$ 区间内), 粒子的 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (1.35)$$

这个二阶微分方程的解为

$$\psi = A \sin kx + B \cos kx \quad (1.36)$$

其中

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (1.37)$$

考虑到边值条件，在 $x = 0$ 处找到粒子的几率为零，因而有 $|\psi(x)|^2 = 0$ ，即 $\psi(x) = 0$ 。根据 (1.36) 式，有 $\psi(0) = B$ ，这样得到 $B = 0$ ，于是 (1.36) 式可简化为

$$\psi(x) = A \sin kx$$

同样地，根据边值条件， $x = l$ 时， $\psi(x) = 0$ ，则有

$$\psi(l) = A \sin kl = 0$$

显然应有 $kl = n\pi$ 或 $k = \frac{n\pi}{l}$ (其中 n 为整数)。故本征函数为

$$\psi_n(x) = A \sin \frac{n\pi}{l} x \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1.38)$$

且由 (1.37) 式得到本征值

$$E = k^2 \frac{\hbar^2}{2m}$$

将 $k = \frac{n}{l} \pi$ 代入上式，得到

$$E = n^2 \frac{\hbar^2}{8ml^2} \quad (1.39)$$

由 (1.38) 和 (1.39) 式得出这个粒子可以存在的能级的能量值及相应的波函数

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{\hbar^2}{8ml^2} & \psi_1 &= A \sin \frac{\pi}{l} x \\ E_2 &= \frac{4\hbar^2}{8ml^2} & \psi_2 &= A \sin \frac{2\pi}{l} x \\ E_3 &= \frac{9\hbar^2}{8ml^2} & \psi_3 &= A \sin \frac{3\pi}{l} x \\ &\dots\dots\dots & & \dots\dots\dots \end{aligned}$$

由于粒子在 0 到 l 间出现的几率总和为 1，故有

$$\int_0^l \psi_n^* \psi_n d\tau = 1 \quad (1.40)$$

从这个条件可求出 $\psi_n(x)$ 中的常数 $A = \sqrt{\frac{2}{l}}$ ，因而

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi}{l} x \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1.41)$$

要求波函数 ϕ_n 满足 (1.40) 式, 称为归一化条件。当 $\phi_n(x)$ 归一化以后, $|\phi(x)|^2$ 就能表示电子处于 ϕ_n 态时在 x 处的几率密度了, 未归一化前几率密度只是正比于 $|\phi(x)|^2$ 。

凡是从 Schrödinger 方程解出的粒子波函数(精确解)都是“正交的”, 它的意义是这些波函数是彼此完全独立的。例如, 利用 (1.17) 式可以证明

$$\int_0^l \phi_n^* \phi_m dx = \frac{2}{l} \int_0^l \sin \frac{n\pi}{l} x \cdot \sin \frac{m\pi}{l} x dx = 0$$

(当 $m \neq n$ 时) (1.42)

图 1.2 画出各态的能级图(a)和波函数的值(b) (其中“+”、“-”号表示 ϕ_n 的值是正或负), 及几率密度的值(c)。从图 1.2 中可以看出, 在能量最低的第一个能级, 波函数 ϕ_1 和几率密度 $|\phi_1|^2$ 均无节点, 而在第二个能级, ϕ_2 有一个节点, 第三个能级 ϕ_3 有两个节点, 能量愈高, 节点数愈多。节点是 $\phi(x) = 0$ 的点¹⁾。

通过这个简单例子, 可以初步体会到量子力学处理问题的方法并涉及一些基本概念。这个例子也是早期 Sommerfeld 提出的金属中电子运动的模型。下面再用估算多烯烃光谱的实例进一步说明这种物理模型的应用。

在直链多烯烃分子中, $2n$ 个 π 电子为 $2n$ 个碳原子所共有形成共轭 π 键



- 1) 读者可能会问, 既然在节点处 $|\phi(x)|^2 = 0$, 电子如何从节点处通过的。这个问题可以理解为, 实际上电子本身是有体积的, 可视电子的大小为 Δx (一个小的微线段元, 这里对一维空间而言), 在节点附近的 Δx 范围内 $|\phi|^2$ 值并不处处为 0, 因此在这个小范围内出现电子的几率并不为 0, 只不过很小罢了。有人计算过一维势箱中的粒子的情况, 在节点附近 Δx 中电子出现的几率为 $\Delta P = \frac{8\pi^2(\Delta x)^3}{3l^3}$, Δx 取值越小, 在其中电子出现的几率也越小, 但不

论 Δx 的值多么小, ΔP 都不为零。对于其它多维体系, 当 ϕ (或 $|\phi|^2$) 出现节面时, 情况也是类似的(参阅文献[3])。

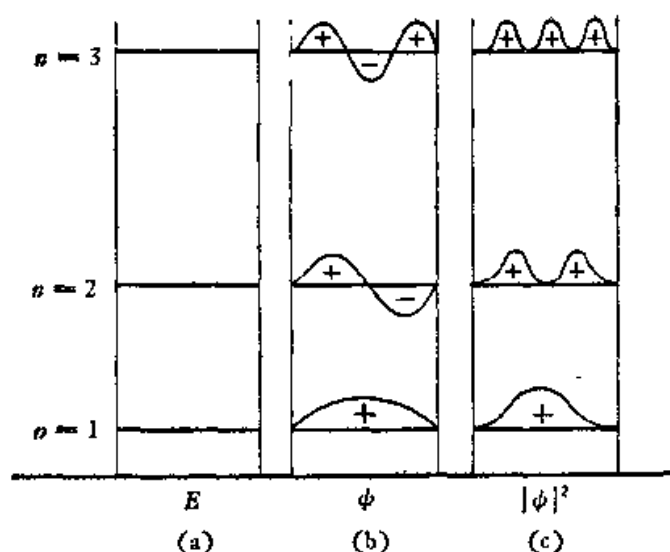


图 1.2 一维势箱中粒子的能级 E ，波函数 ϕ 和几率密度 $|\phi|^2$

对于这个体系， π 电子运动的最简单模型就是假定 π 电子在整个链长 L 上运动，近似地认为原子核及其它电子所产生的总势能是固定的。设 d 为两个碳原子的核间距，则 $L = (2n + 1)d$ (这里假定 π 电子运动范围超出端点碳原子 d)。用上面一维势箱中的粒子模型来处理 π 电子，得到的可能状态函数

$$\phi_r(x) = \sqrt{\frac{2}{(2n+1)d}} \sin \frac{r\pi x}{(2n+1)d} \quad (1.43)$$

$$E_r = \frac{r^2 h^2}{8md^2(2n+1)^2} \quad (r = 1, 2, \dots) \quad (1.44)$$

每个多烯烃分子中有 $2n$ 个 π 电子充满能量低的 n 个能级 (每个能级容纳两个电子)。当外层电子跃迁到较高能级时，所吸收的能量 ΔE 可由 (1.44) 式得出。例如丁二烯，有四个碳原子， $n = 2$ ，共有四个 π 电子占据两个能级，受激时有一个电子从 E_2 跃迁到 E_3 ，则有

$$\Delta E = E_3 - E_2 = \frac{h^2}{8md^2} \cdot \frac{3^2 - 2^2}{5^2} \quad (1.45)$$

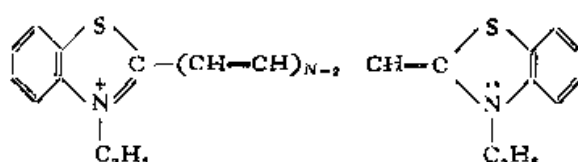
取 $d = 1.4 \text{ \AA}$ ，则可以计算丁二烯的吸收光谱的波长 (从基态到第一激发态的跃迁)

$$\Delta E = h\nu \quad (\nu \text{ 为频率})$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{\Delta E} = 3200 \text{ \AA} \quad (c \text{ 为光速})$$

实验值为 2200 \AA 。这种一维势箱的模型处理方法是比较粗糙的，势能沿着烯烃链的变化未能反映出来，因此结果不够精确。在上述模型处理中，有一个明显不合理之处就是忽视了碳-碳键长的交替变化，而一致认为键长为 d 。但是对于酞菁类染料，其离子是个 C—C 键等长的共轭体系，则用以上模型处理就更为适用。

酞菁染料一价正离子的结构通式为



实验值与理论计算值的比较见表 1.1。

表 1.1 酞菁染料正离子吸收光谱 λ_{\max} 的实验值与计算值对比

N	2	3	4	5	6	7
λ_{\max} (实验值)	4250	5600	5900	7100	8200	9300
λ_{\max} (计算值)	3280	4510	5800	7060	8330	9600

单位: \AA

从上面的讨论可以看出，势箱中粒子的能量的量子化是受波函数的几个条件限制（即对 $|\psi|^2$ 的统计解释所要求的条件）的结果。下面我们再来看看如何从状态函数 ψ_n ，用算符来计算一维势箱中的粒子体系的各种物理量。

(1) 求粒子的坐标 x (即粒子的位置)

先写出 x 的算符 \hat{x}

$$\hat{x} = x$$

因为

$$\hat{x}\psi_n \neq c\psi_n \quad (c \text{ 为常数})$$

故在定态 ψ_n 时， x 无定值(算符 \hat{x} 显然和 \hat{H} 不对易)。

求 x 的平均值 \bar{x}

$$\bar{x} = \int_0^l \phi_n^* x \phi_n dx = \frac{2}{l} \int_0^l x \cdot \sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx$$

利用关系式

$$\sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right) = \frac{1}{2} \left[1 - \cos\left(\frac{2n\pi x}{l}\right) \right]$$

得出

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{1}{l} \int_0^l x dx - \frac{1}{l} \int_0^l x \cos\left(\frac{2n\pi x}{l}\right) dx \\ &= \frac{1}{l} \left[\frac{x^2}{2} \right]_0^l - \frac{1}{2n\pi} \int_0^l x d \sin\left(\frac{2n\pi x}{l}\right) \\ &= \frac{l}{2} \end{aligned}$$

上式积分中第二项为零。从物理意义上去考虑， $\bar{x} = \frac{l}{2}$ 这个结果是显然的，即粒子的平均位置在势箱的中央。

(2) 求粒子的动量 p_x

p_x 的算符为

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

很容易验证 $\hat{p}_x \phi_n(x) \neq c \phi_n(x)$ (算符 \hat{p}_x 与 \hat{H} 不对易)，所以 p_x 只能有平均值

$$\begin{aligned} \bar{p}_x &= \int_0^l \phi_n^* \hat{p}_x \phi_n dx \\ &= \frac{2}{l} \int_0^l \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx \\ &= 0 \end{aligned}$$

从物理意义上来分析，处于势箱中的粒子总不可能向其中一个方向运动的倾向大于另一个方向，因此平均动量应为 0。

(3) 求粒子的动量的平方 p_x^2 的值

p_x^2 的算符

$$\hat{p}_x^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$$

因为

$$\begin{aligned}
\hat{p}_x^2 \phi_n(x) &= -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \left[\sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \right] \\
&= -\hbar^2 \frac{d}{dx} \left[\frac{n\pi}{l} \cdot \sqrt{\frac{2}{l}} \cdot \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \right] \\
&= -\hbar^2 \cdot \left(-\frac{n^2 \pi^2}{l^2} \right) \sqrt{\frac{2}{l}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \\
&= \frac{n^2 \hbar^2}{4l^2} \phi_n(x)
\end{aligned}$$

可见,粒子的 p_x^2 有确定的值 $n^2 \left(\frac{\hbar^2}{4l^2} \right)$, ϕ_n 同时是能量算符 \hat{H} 及动量平方的算符 \hat{p}_x^2 的本征态。

§ 1.5 在半径为 r 的圆环上运动的粒子

一个在三维空间运动的粒子的 Schrödinger 方程 [(1.8) 式]

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) + V(x, y, z) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

其中 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. 在有些问题中,用笛卡儿坐标是不方便的,而要选择球极坐标或柱坐标,这就需要知道 Laplace 算符 ∇^2 在这些坐标系中的具体形式¹⁾.

在球极坐标中

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (1.46)$$

在柱坐标中

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.47)$$

对于在半径为 r 的圆环上运动的粒子,显然可以看做是 $z=0$, $r = \text{常数}$ 的以柱坐标为运动坐标系的例子,此时 $\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{d^2}{d\phi^2}$. 因

1) ∇^2 具体形式的推导见本书附录。

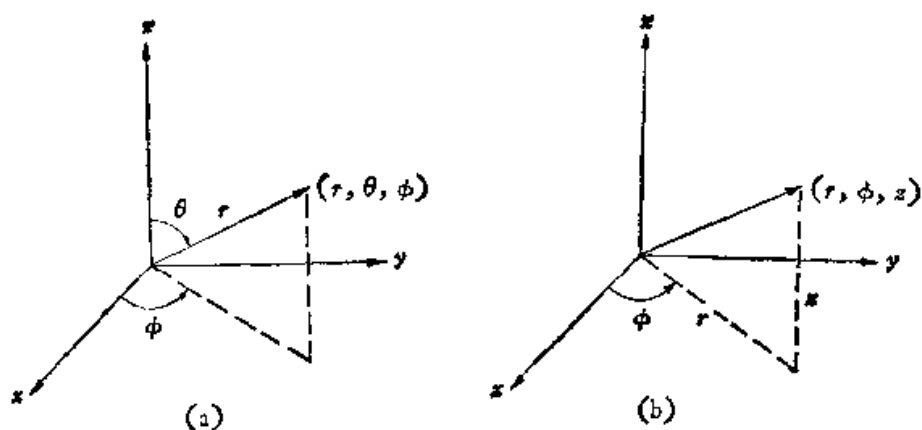


图 1.3 (a) 球极坐标参量 r, θ, ϕ 的确定
(b) 柱坐标参量 r, ϕ, z 的确定

为只有一个变量 ϕ , 故偏微分符号 $\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$ 可写成 $\frac{d^2}{d\phi^2}$. 将 ∇^2 代入方程 (1.8), 得到

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{r^2} \frac{d^2}{d\phi^2} + V(r) \right] \phi = E\phi \quad (1.48)$$

假若势能 V 只与 r 有关, 而与方向无关, 即 $V(r) = \text{常数}$ (因在本例中, 规定粒子的 r 不变), 为了简便起见, 可以取此常数为零. 于是, 将 (1.48) 式作些整理, 得出

$$\frac{1}{r^2} \frac{d^2 \phi}{d\phi^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \phi = 0 \quad (1.49)$$

考虑到势能 $V = 0$, 那么, 运动粒子的总能量 $E > 0$, 由此, 可令

$$n^2 = \frac{2mEr^2}{\hbar^2} \quad (1.50)$$

则 (1.49) 式可简化为

$$\frac{d^2 \phi}{d\phi^2} + n^2 \phi = 0 \quad (1.51)$$

这是一个常系数二阶微分方程. 按照线性微分方程解的一般讨论, 很容易知道它的通解为

$$\phi = A \cos(n\phi) + B \sin(n\phi) \quad (1.52)$$

因为粒子的波函数 ψ 必须是单值的, 故粒子的圆周运动要满足

$$\psi(\phi) = \psi(\phi + 2\pi) \quad (1.53)$$

于是

$$\begin{aligned} \psi(\phi + 2\pi) &= A \cos [n(\phi + 2\pi)] + B \sin [n(\phi + 2\pi)] \\ &= A \cos n\phi \cdot \cos 2n\pi - A \sin n\phi \cdot \sin 2n\pi \\ &\quad + B \sin n\phi \cdot \cos 2n\pi + B \cos n\phi \cdot \sin 2n\pi \end{aligned}$$

要使 (1.53) 式得到满足, 必须有

$$\begin{cases} \cos 2n\pi = 1 \\ \sin 2n\pi = 0 \end{cases}$$

同时成立, 因此 n 必须为零或整数 ($n = 0, 1, 2, \dots$). 由 (1.50) 式可得出能量表达式

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2mr^2} n^2 \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (1.54)$$

可见, 圆环上运动的粒子的能量是量子化的, 而且对于同一个 n (当 n 不为零时) 有两个线性独立的解

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \cos n\phi \quad (1.55)$$

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \sin n\phi \quad (1.56)$$

这里系数 $\sqrt{\frac{1}{\pi}}$ 是归一化常数, 它是由 $\int |\psi_1|^2 d\tau = \int |\psi_2|^2 d\tau = 1$ 定出来的.

这就是说, 在 $n \neq 0$ 的情况下, 对应一个 n 值, 有一个确定的能量值 E_n , 但是, 却同时存在着两个独立的本征态 ψ_1 和 ψ_2 , 换句话说, ψ_1 和 ψ_2 这两个态具有相同的能量, 我们称之为二重简并态

(对 $n = 0$ 只有 $\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$, 是个常数, 而 $\psi_2 = 0$). 如果以粒子运动的圆环为平面, 将态函数的数值在柱面上表示出来, 可画出 $n = 1, n = 2, \dots$ 的波函数图形(图 1.4).

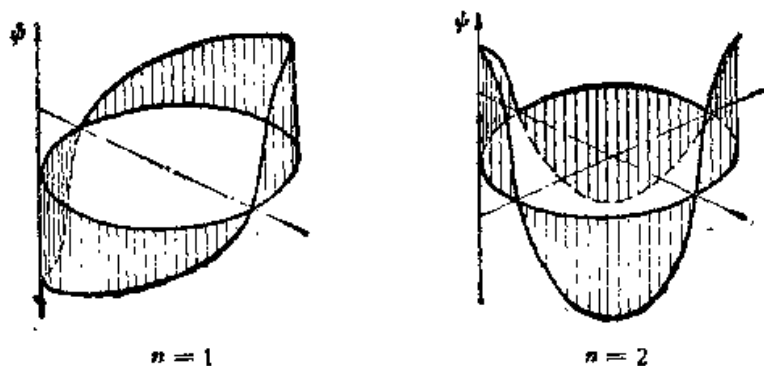


图 1.4 在圆环上运动的粒子 $n = 1, n = 2$ 时波函数的图形

参 考 文 献

- [1] E. 薛定谔著, 代山译,《关于波动力学的四次讲演》,商务印书馆(1965).
- [2] 周世勋编,《量子力学》,上海科学技术出版社, 92(1961).
- [3] F. O. Ellison and C. A. Hallingworth, *J. Chem. Educ.*, **53**, 767 (1976).

第二章 原子结构

§ 2.1 角 动 量

在微观粒子的体系中,角动量是一个很重要的物理量,同时与以后讨论类氢原子有直接的联系,故在本章开始加以讨论. 首先,我们来讨论原子中电子的角动量算符及其本征函数和本征值.

设电子的空间坐标为 (x, y, z) , 其速度 v 在 x, y, z 三个方向的组分为 v_x, v_y, v_z . 在经典力学中,质量为 m 的质点的角动量的定义

$$\mathbf{M} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v} \quad (2.1)$$

其中 \mathbf{r} 代表质点在空间的矢径, \mathbf{v} 代表其运动速度, \mathbf{M} 为角动量, 并且约定 $(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \mathbf{M})$ 三个矢量组成右手系, 如图 2.1.

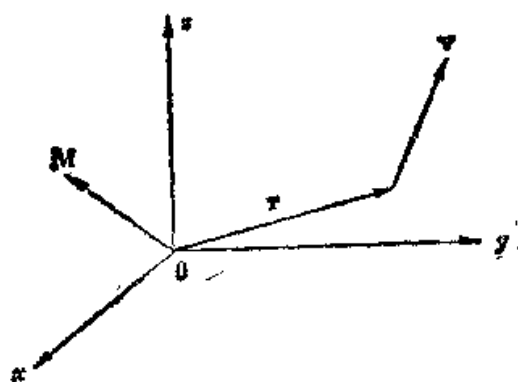


图 2.1

在笛卡儿坐标系中

$$\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$$

$$\mathbf{v} = v_x\mathbf{i} + v_y\mathbf{j} + v_z\mathbf{k}$$

式中 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ 分别为 x, y, z 方向的单位矢量. 根据矢量的运算

$$\mathbf{i} \times \mathbf{j} = \mathbf{k}$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{i} = \mathbf{j}$$

$$\mathbf{j} \times \mathbf{k} = \mathbf{i}$$

$$\mathbf{i} \times \mathbf{i} = \mathbf{j} \times \mathbf{j} = \mathbf{k} \times \mathbf{k} = 0$$

于是, \mathbf{M} 在笛卡儿坐标中的具体形式是

$$\mathbf{M} = (yp_z - zp_y)\mathbf{i} + (zp_x - xp_z)\mathbf{j} + (xp_y - yp_x)\mathbf{k} \quad (2.2)$$

其中, $p_x = mv_x$, $p_y = mv_y$, $p_z = mv_z$. 从 (2.2) 式, 我们立即可得 \mathbf{M} 在 x, y, z 三个方向的组分

$$\begin{aligned} M_x &= yp_z - zp_y \\ M_y &= zp_x - xp_z \\ M_z &= xp_y - yp_x \end{aligned} \quad (2.3)$$

于是, 我们可以根据第一章所介绍的方法, 很容易写出角动量的各方向分量的算符

$$\begin{aligned} \hat{M}_x &= \hat{z}p_y - \hat{y}p_z \\ &= x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \\ &= \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \end{aligned} \quad (2.4)$$

同样地

$$\begin{aligned} \hat{M}_x &= \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \\ \hat{M}_y &= \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \end{aligned} \quad (2.5)$$

描述角动量, 还有一个重要的物理量是角动量的平方, \mathbf{M}^2 , 根据前面所述的矢量运算规则

$$\begin{aligned} \mathbf{M}^2 &= \mathbf{M} \cdot \mathbf{M} = (M_x\mathbf{i} + M_y\mathbf{j} + M_z\mathbf{k}) \cdot (M_x\mathbf{i} + M_y\mathbf{j} + M_z\mathbf{k}) \\ &= M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \end{aligned} \quad (2.6)$$

因此, 我们可得到角动量平方的算符

$$\hat{\mathbf{M}}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 \quad (2.7)$$

根据附录所介绍的笛卡儿坐标和球极坐标之间的变换关系, 我们可以将角动量算符简化为球极坐标的形式

$$\hat{M}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (2.8)$$

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (2.9)$$

我们可以证明, \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 是可对易的, 即有

$$\hat{M}_z \hat{M}^2 - \hat{M}^2 \hat{M}_z = 0 \quad (2.10)$$

这是一条很重要的结论, 这说明, \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 有共同的本征函数集合。

下面来讨论如何求解 \hat{M}^2 和 \hat{M}_z 的共同的本征函数。注意观察算符 \hat{M}^2 和 \hat{M}_z , 会发现它们只与 θ, ϕ 有关, 而与 r 无关。为此, 我们可设它们的共同本征函数的形式为 $Y(\theta, \phi)$ 。这样我们就得到方程组

$$\begin{cases} \hat{M}_z Y(\theta, \phi) = c_1 Y(\theta, \phi) \\ \hat{M}^2 Y(\theta, \phi) = c_2 Y(\theta, \phi) \end{cases} \quad (2.11)$$

式中 c_1 和 c_2 分别为 \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 的本征值。

首先来求解方程组 (2.11) 中的第一个方程。由于 \hat{M}_z 中只包含对 ϕ 求一次导数的算符而与 θ 无关, 因此可令

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

代入 (2.11) 的第一个方程中, 得

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \Theta(\theta) \Phi(\phi) = c_1 \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

$$\Theta(\theta) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \Phi(\phi) = \Theta(\theta) c_1 \Phi(\phi)$$

上式两边消去 $\Theta(\theta)$, 得到

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \Phi(\phi) = c_1 \Phi(\phi) \quad (2.12)$$

由于上面方程中只有一个变量 ϕ , 故由偏微分方程变为常微分方程

$$\frac{d\Phi(\phi)}{d\phi} = \frac{ic_1}{\hbar} \Phi(\phi)$$

求得它的解为

$$\Phi(\phi) = N e^{\frac{ic_1}{\hbar} \phi}$$

式中 N 为积分常数。下面根据波函数的限制条件来求解系数 N 和 c_1 。首先根据波函数必须是单值的要求, 应有

$$\phi(\phi + 2\pi) = \phi(\phi)$$

因此有

$$\begin{aligned} N e^{\frac{ic_1}{\hbar}(\phi+2\pi)} &= N e^{\frac{ic_1}{\hbar}\phi} \\ e^{\frac{ic_1}{\hbar}\phi} \cdot e^{\frac{ic_1}{\hbar}2\pi} &= e^{\frac{ic_1}{\hbar}\phi} \\ e^{\frac{ic_1}{\hbar}2\pi} &= 1 \end{aligned}$$

根据 Euler 公式, 则得

$$e^{\frac{ic_1}{\hbar}2\pi} = \cos \frac{c_1}{\hbar} 2\pi + i \sin \frac{c_1}{\hbar} 2\pi = 1$$

所以求得

$$\begin{aligned} \frac{c_1}{\hbar} &= m \\ c_1 &= m\hbar \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \end{aligned} \quad (2.13)$$

通过上述讨论, 我们看到由于对波函数的限制, \hat{M}_z 的本征值 c_1 必然为量子化的取值。即我们测量体系的角动量的 z 方向分量时, 只能得到量子化的精确值。

再根据波函数的归一化条件来确定系数 N , 应有

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} |\phi(\phi)|^2 d\phi &= 1 \\ \int_0^{2\pi} |\phi(\phi)|^2 d\phi &= \int_0^{2\pi} |N|^2 e^{-im\phi} e^{im\phi} d\phi \\ &= |N|^2 \cdot 2\pi = 1 \end{aligned}$$

故

$$|N|^2 = \frac{1}{2\pi}$$

取实系数

$$N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

所以得到

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (2.14)$$

即求得了 \hat{M}_z 的本征函数。再将 $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$ 代入

(2.11) 的第二个方程, 通过数学处理, 最后根据对波函数平方可积的限制, 得到 (2.11) 中第二个方程的解, 即 \hat{M}^2 的本征函数

$$\Theta_{lm}(\theta) = \sin^{|m|}\theta \sum_j^{l-|m|} a_j \cos^j \theta \quad (j = 0, 2, 4, \dots) \\ \text{或 } j = 1, 3, 5, \dots) \quad (2.15)$$

同时得到 \hat{M}^2 的本征值

$$c_2 = l(l+1)\hbar^2 \quad (2.16)$$

在 (2.15) 和 (2.16) 式中 l 的取值,

$$l \geq |m| \quad (l = 0, 1, 2, \dots)$$

于是, 我们得到

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \Phi(\phi)\Theta(\theta) \\ = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\sin^{|m|}\theta \sum_j^{l-|m|} a_j \cos^j \theta \right) e^{im\phi} \\ = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.17)$$

式中 $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ 称为连带 Legendre 多项式, $Y_l^m(\theta, \phi)$ 为 \hat{M}_z 和 \hat{M}^2 的共同的本征函数, 称为球谐函数, 它受到 l 和 m 这两个量子数的限制⁹⁾。

下面举几个例子来熟悉球谐函数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 。

例一 求由 $l = 0, |m| = 0$ 所确定的态函数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 。

解 根据 (2.15) 式, 有

$$\Theta_{00}(\theta) = \sin^0(\theta) a_0 = a_0$$

又根据归一化条件

1) l 和 m 这两个量子数下一节还要提到。

$$\int_0^\pi |\Theta_{00}(\theta)|^2 \sin \theta d\theta = 1$$

得到

$$a_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

根据 (2.14) 式, 得

$$\Phi_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i0\phi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

所以

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \Theta_{00}(\theta) \Phi_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

例二 求由 $l=1, |m|=0$ 所确定的态函数 $Y_l^m(\theta, \phi)$

解 同样地有

$$\Theta_{1,0}(\theta) = \sin^0(\theta) \cdot a_1 \cos \theta = a_1 \cos \theta$$

通过归一化, 得到

$$a_1 = \sqrt{\frac{3}{2}}$$

故

$$Y_1^0(\theta, \phi) = \Theta_{1,0}(\theta) \Phi_0(\theta) = \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta \frac{1}{\sqrt{2\pi}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

例三 求由 $l=1, |m|=1$ 所确定的态函数 $Y_l^m(\theta, \phi)$

解

$$\Theta_{1,1}(\theta) = \sin \theta \cdot a_0 = a_0 \sin \theta$$

通过归一化, 得到

$$a_0 = \sqrt{\frac{3}{2}}$$

$$\Phi_1(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$$

$$\Phi_{-1}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$$

所以

$$Y_l^l(\theta, \phi) = \Theta_{l,l}(\theta) \cdot \Phi_l(\phi) = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}$$

$$Y_l^{-l}(\theta, \phi) = \Theta_{l,l}(\theta) \cdot \Phi_{-l}(\phi) = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$$

$Y_l^m(\theta, \phi)$ 作为 \hat{M}^2 和 \hat{M}_z 的共同本征函数，它描述了微观粒子角动量的状态。根据 Born 的几率解释， $|Y_l^m(\theta, \phi)|^2 d\omega$ 表明在空间立体角元 $d\omega$ 内，找到角动量的平方值为 $l(l+1)\hbar^2$ ，同时在 z 方向的角动量分量为 $m\hbar$ 的粒子的几率。我们对角动量由 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 所描述的体系，测量其角动量的平方值，一定得到 $l(l+1)\hbar^2$ ，测量角动量的 z 方向分量，一定得到 $m\hbar$ 。但是测量角动量本身及其在 x 方向及 y 方向的分量，则得不到确定的值。

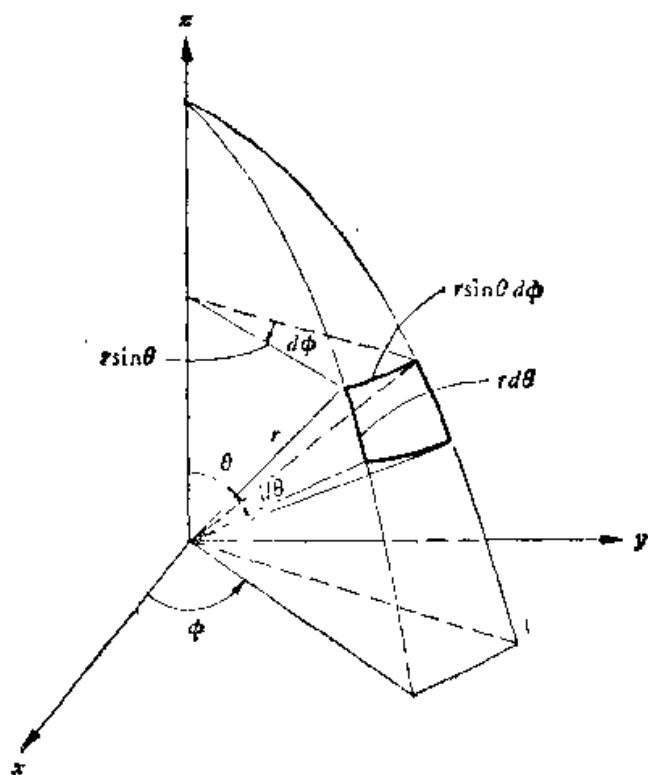


图 2.2 立体角元 $d\omega = \sin\theta d\theta d\phi$ 的导出。取一半径为 r 的圆球，在球面取一面元 ds ，其一边长为 $rd\theta$ ，另一边长为 $r\sin\theta d\phi$ ，故 $ds = r^2 \sin\theta d\theta d\phi$ 。根据空间立体角定义，立体角元 $d\omega = \frac{ds}{r^2} = \sin\theta d\theta d\phi$ ，故推导出式中所给结果

§ 2.2 类氢原子体系

类氢原子体系是量子力学处理的最简单的原子分子体系，以后我们将会看到，在解决较复杂的体系时，往往要借助类氢原子模型，使问题得以简化。

1. 类氢原子的 Schrödinger 方程的解

所谓类氢原子是由一个带 z 个正电荷的原子核和一个带一个负电荷的核外电子组成的双粒子体系。例如，氢原子、一价氢离子、二价锂离子等都是属于类氢离子。在类氢离子中，由于原子核的质量比电子的质量大得多，相对于电子来说，核的运动速度是很慢的，因此可近似认为核是固定不动的，即核的动能等于零，体系的动能只包括电子围绕核运动的动能，这就是所谓 Born-Oppenheimer 近似。以后在处理多电子原子和分子体系时都将采取这种近似。

根据 Oppenheimer 近似，类氢原子的双粒子体系的问题就转化为单粒子的问题，即只考虑一个电子在原子核所产生的势场中运动的问题。根据静电学知识，我们知道电子运动于带正电的原子核所形成的 Coulomb 场(中心力场)中，电子所受核的 Coulomb 引力只与电子到核的距离 r 有关，因此电子的势能只是 r 的函数(图 2.3)

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (2.13)$$

这样，我们很容易写出体系的 Hamilton 算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad (2.19)$$

式中 m 是电子的质量¹⁾， $\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$ ， h 为 Planck 常数， Z 为核电荷数， e 为电子电量， ∇^2 为 Laplace 算符。

1) 有的书上用约化质量 μ 代替 m ， $\mu = \frac{Mm}{M+m}$ ， M 为核的质量，因 $M \gg m$ ，故 $m \approx \mu$ 。

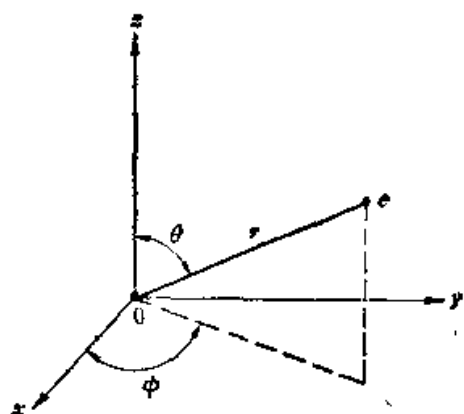


图 2.3 类氢原子电子坐标(原子核在原点)

类氢原子的 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (2.20)$$

将 \hat{H} 的具体形式写出后,则得到

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (2.21)$$

为了求解方便,需要将笛卡儿坐标变换为球极坐标,在附录 1 中,我们得到

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2} \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (2.22)$$

在 § 2.1 中,有

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

将上式代入 (2.22) 式中,得到

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{M}^2 \quad (2.23)$$

由此,体系的 Hamilton 算符变为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} \hat{M}^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad (2.24)$$

注意到, Hamilton 算符中包括 r 的函数及对 r 的求一阶和二

阶偏导数的算符和一个角动量平方的算符,于是,我们可以设体系的解为

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.25)$$

这样,体系的 Schrödinger 方程为

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} \hat{M}^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi(r, \theta, \phi) \\ & = E\psi(r, \theta, \phi) \\ & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} \hat{M}^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] R(r)Y_l^m(\theta, \phi) \\ & = ER(r)Y_l^m(\theta, \phi)Y_l^m(\theta, \phi) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) \right. \\ & \quad \left. - \frac{Ze^2}{r} \right] R(r) + R(r) \frac{1}{2mr^2} \hat{M}^2 Y_l^m(\theta, \phi) \\ & = Y_l^m(\theta, \phi) ER(r) \end{aligned} \quad (2.26)$$

其中 $\hat{M}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi)$, 代入 (2.27), 然后两边消去 $Y_l^m(\theta, \phi)$, 得到

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) + \left(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} \right) R = ER$$

整理后

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2mE}{\hbar^2} + \frac{2mZe^2}{\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (2.28)$$

令 $a = \frac{\hbar^2}{me^2}$, (2.28) 式简化为

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2E}{ae^2} + \frac{2Z}{ar} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (2.29)$$

这是一个二阶齐次微分方程,通过求解(注意到波函数必须是平方可积的限制)同时得到本征值和本征函数(参阅文献[1])

$$E = -\frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{e^2}{2a} \right)$$

1) $a = 0.529 \text{ \AA}$.

$$R_{nl}(r) = r^l e^{-\frac{Zr}{na}} \sum_{j=0}^{n-l-1} b_j r^j \quad (2.30)$$

式中 $n \geq l+1$, $n = 1, 2, 3, \dots$, 常数 b_j 由系数的递推公式及 $R_{nl}(r)$ 的归一化条件求得. 可见 n 的取值也是量子化的, 因而体系的能量是不连续的.

我们得到类氢原子的解

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.31)$$

显然本征方程 (2.20) 的每一个特解是由 n, l, m 这三个量子数的一组值确定. n 称为主量子数, 它决定了体系的能量, l 称为角量子数, m 称为磁量子数. l 和 m 的物理意义, 在讨论角动量已经提过了. 在以后的讨论中, 我们将会看到 l 还决定原子轨道的形状, m 决定原子轨道的伸展方向. n, l, m 三个量子数是相互制约的. 在一组值中, 它们之间的关系为

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

以氢原子为例, 核电荷 $Z = 1$, 氢原子的基态能量为

$$E_1 = -\frac{1^2}{1^2} \left(\frac{e^2}{2a} \right) = -13.6 \text{ (eV)}$$

波函数为[根据 (2.31) 式]

$$\phi_{100} = R_{10} \cdot Y_0^0$$

其中 $R_{10} = b_0 e^{-\frac{r}{a}}$ [根据 (2.30) 式]. 如果通过归一化条件,

$$\int_0^\infty |R_{10}|^2 r^2 dr = 1, \text{ 得到 } b_0 = \frac{2}{a^{3/2}}, \text{ 则 } R_{10} = 2a^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a}}, \quad Y_0^0 =$$

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}. \text{ 故有}$$

$$\phi_{100} = \pi^{-\frac{1}{2}} a^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a}}$$

光谱学中规定, 由 $l = 0$ 所确定的体系的状态称为 s 态. 故态函数 ϕ_{100} , 也可写为 ϕ_{1s} . 下表列出 l 与光谱学符号的对应关系.

l	0	1	2	3	4	5	6	7
光谱学 符号	s	p	d	f	g	h	i	k

2. 类氢原子的原子轨道

由 n, l, m 所确定的原子体系的 Schrödinger 方程的解 ϕ_{nlm} , 我们称为原子轨道(AO)。关于波函数的物理意义, 在第一章已作介绍。这里再强调说明, $|\phi_{nlm}|^2$ 是描写原子核外电子几率密度分布的函数。换句话说, $|\phi_{nlm}|^2 d\tau$ 表明在核外 $d\tau$ 体积元内找到电子的几率。因此所谓原子轨道就是这样一些单电子波函数, 它们的绝对值平方表明了电子的几率密度分布。

在前一节的讨论中, 我们知道类氢原子轨道可普遍写成 [即 (2.31) 式]

表 2.1 类氢原子轨道的径向部分

轨 道	R'_{nl} (归一化到1)
1s	$2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a}$
2s	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a}\right) e^{-Zr/2a}$
2p	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a}$
3s	$\frac{2}{3\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a} + \frac{2Z^2 r^2}{27a^2}\right) e^{-Zr/3a}$
3p	$\frac{8}{27\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} - \frac{Z^2 r^2}{6a^2}\right) e^{-Zr/3a}$
3d	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a}$

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R'_{nl}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

其中 $R_{nl}(r)$, 我们称为原子轨道 ϕ_{nlm} 的径向部分, 称 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 为角度部分。显然, 径向部分函数 $R_{nl}(r)$ 只与电子到核的距离 r 有关, 而与角度 θ, ϕ 无关。 $|R_{nl}(r)|^2$ 表明在距核为 r 的大圆

表 2.2 类氢原子轨道的角度部分¹⁾

轨 道	$Y_l^m(\theta, \phi)$	轨 道	$Y_l^m(\theta, \phi)$
s	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	d_{xz}	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\theta \cos \phi$
p_x	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	d_{yz}	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\theta \sin \phi$
p_z	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$	$d_{x^2-y^2}$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
p_y	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$	d_{xy}	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi$
d_{z^2}	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$		

- 1) 原子轨道 $\psi_{100} = \psi_{11}$, $\psi_{200} = \psi_{21}$, 这是很显然的。而根据前面的讨论, $\psi_{110} = ce^{-r/2a} r \cos \theta$ (其中 c 为归一化常数), 又根据球极坐标的变换关系 $r \cos \theta = z$, 故可写作 $\psi_{110} = ce^{-r/2a} z$, 因而我们可记 $\psi_{110} = \psi_{1p_z}$ 。但是, $\psi_{211} \neq \psi_{2p_x}$, $\psi_{21\bar{1}} \neq \psi_{2p_y}$, 实际上, ψ_{2p_x} , ψ_{2p_y} 是 ψ_{211} 和 $\psi_{21\bar{1}}$ 的线性组合。我们有

$$\psi_{211} = ce^{-r/2a} r \sin \theta e^{i\phi}$$

$$\psi_{21\bar{1}} = ce^{-r/2a} r \sin \theta e^{-i\phi}$$

这是两个复函数表示的轨道, 我们通常采用实函数表示的轨道。根据微分方程理论, 方程的独立解的线性组合仍是原方程的解。因而 ψ_{211} 和 $\psi_{21\bar{1}}$ 的重新线性组合仍是 \hat{H} 算符对应的本征值为 E_2 的解。我们令

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{211} + \psi_{21\bar{1}}) = \frac{1}{\sqrt{2}} ce^{-r/2a} r \sin \theta (e^{i\phi} + e^{-i\phi})$$

根据 Euler 公式, 有 $\cos \phi = \frac{1}{2} (e^{i\phi} + e^{-i\phi})$, 所以

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} ce^{-r/2a} r \sin \theta \cos \phi$$

又从笛卡尔坐标与球极坐标的变换, 有 $x = r \sin \theta \cos \phi$, 因此

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} ce^{-r/2a} x$$

同样地, 令 $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}i} (\psi_{211} - \psi_{21\bar{1}})$, 可以得到

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} ce^{-r/2a} y$$

这样我们得到两个实函数轨道 ψ_1 和 ψ_2 , 我们可称 ψ_1 为 ψ_{2p_x} , ψ_2 为 ψ_{2p_y} 。表中所列的原子轨道的角度部分 p_x , p_y , 就是相应 ψ_{2p_x} , ψ_{2p_y} 等原子轨道的角度部分。其它 d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} 等也是根据类似道理得来的。

球面上电子的几率,显然, $|R_{nl}(r)|^2 \cdot 4\pi r^2 dr$ 表明在距核为 r 厚度为 dr 的球壳内找到电子的几率。角度部分 $Y_l^m(\theta, \phi)$, 只与角度有关,而与 r 无关。 $|Y_l^m(\theta, \phi)|^2$ 表明在立体角 $\omega(\theta, \phi)$ 处的几率密度¹⁾, 显然, $|Y_l^m(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi$ 表明在 θ, ϕ 方向上由 $d\theta, d\phi$ 所确定的立体角 $\sin \theta d\theta d\phi$ 内找到电子的几率 (见图 2.2)。

表 2.3 氢原子的原子轨道

主量子数 n	角量子数 l	磁量子数 m	轨道名称	原子轨道 $\phi_{nlm}(r, \theta, \phi)$
1	0	0	1s	$\pi^{-1/2} a^{-3/2} e^{-r/a}$
2	0	0	2s	$(32\pi)^{-1/2} a^{-3/2} (2 - ra^{-1}) e^{-r/2a}$
2	1	0	$2p_x$	$(32\pi)^{-1/2} a^{-5/2} e^{-r/2a} r \cos \theta$
2	1	± 1	$2p_y$ $2p_z$	$(32\pi)^{-1/2} a^{-5/2} e^{-r/2a} r \sin \theta \cos \phi$ $(32\pi)^{-1/2} a^{-5/2} e^{-r/2a} r \sin \theta \sin \phi$

从体系的能量表达式, $E = -\frac{Z}{n^2} \left(\frac{e^2}{2a} \right)$, 可以看出 E 只与主量子数 n 有关。从三个量子数之间关系的讨论, 可知, 对应同一个 n 值, l 可有 $n-1$ 个值, 而对应每一个 l 值, m 可有 $2l+1$ 个值。因此对应于同一个 n 值, 即对应于同一能量值 E, n, l, m 数组共有 $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1)$ 种取值方式, 即有这样多的简并度。例如, 对应于主量子数 $n=1, n, l, m$ 数组只有一种取值方式 $(1, 0, 0)$, 因此 $n=1$ 的能级是非简并的。对应主量子数 $n=2, n, l, m$ 数组有四种取值方式 $(2, 0, 0; 2, 1, 0; 2, 1, 1; 2, 1, -1)$, 因此 $n=2$ 的能级是四重简并的。也就是说, $2s, 2p_0, 2p_1, 2p_{-1}$ 或 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 这一组轨道的能量是相同的。

- 1) 几率密度是在空间单位体积中找到电子的几率, 因为几率密度与 r 有关, 所以体积单位必须取极小。实际上 $\lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta p}{\Delta v}$ 才是真正的几率密度 (Δp 为在 Δv 中找到电子的几率)。

3. 原子轨道和电子云的图示方法

所谓“电子云”其实是核外电子几率密度分布的一种形象化的描述。在许多教科书上,为了直观起见,画出了如图 2.4 的图形来表示电子云。但要注意,图中的小黑点并不代表电子,它仅反映了这样一个事实,小黑点越密的地方是电子出现的几率密度 ($|\psi|^2$) 越大的地方。

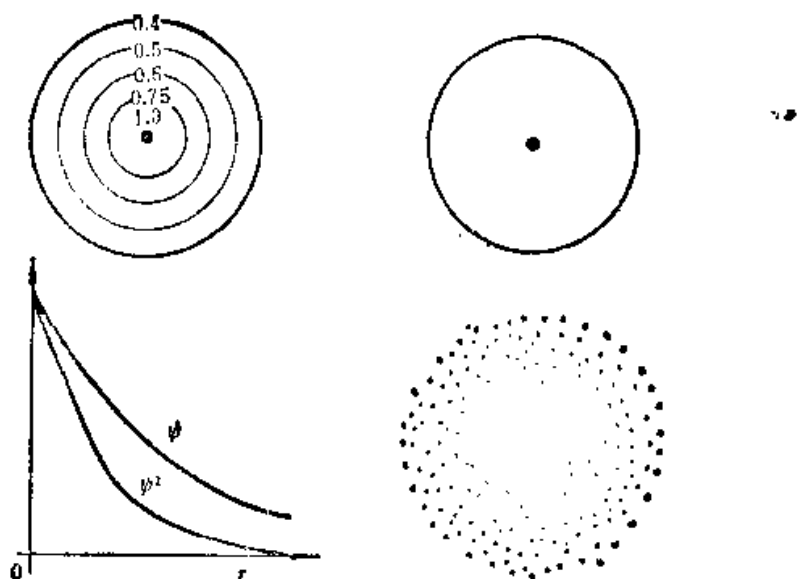


图 2.4 氢原子 1s 轨道的电子云

由于波函数 $\psi(r, \theta, \phi)$ 是三个变量的函数,因此无法在三维空间画出轨道函数 ψ 和几率密度函数 $|\psi|^2$ (电子云) 的完整图象。为了描述 ψ 和 $|\psi|^2$ 的分布图象,通常有两种方法。

一种方法是画出轨道 ψ 和电子云 $|\psi|^2$ 的径向分布函数 $R_{nl}(r)$, $|R_{nl}(r)|^2$ 及角度分布函数 $Y_l^m(\theta, \phi)$, $|Y_l^m(\theta, \phi)|^2$ 的函数分布图象。

另一种方法是画出 ψ 和 $|\psi|^2$ 的等值线,或画出电子云分布的界面图。下面我们分别就这两种方法加以讨论。

(1) 画出径向波函数 $R_{nl}(r)$ 和 $r^2 |R_{nl}(r)|^2$ 的曲线是比较容

易的。这只要在平面直角坐标系上,根据 r 的取值,找到相应的 R 和 $|R|^2$ 的值,再绘出函数曲线。实际上,我们往往画出 $R^2 \cdot 4\pi r^2$ 的函数曲线,正如前面所述, $R^2 \cdot 4\pi r^2 dr$ 的物理意义是很明确的。

我们注意到, R_{nl} 曲线与坐标轴有一个交点, $R_{nl}^2 \cdot 4\pi r^2$ 除当 $r=0$ 时为 0 外,还有一点为 0,这一点为我们称为节点 ($\psi=0$ 的点称为节点,所以节点形成的空间曲面,称为节面)。可以证明, $R_{nl}(r)$ 轨道的节点数目为 $n-l-1$ 个。所以 R_{1s} 没有节点, R_{2s} 有两个节点, R_{2p} 没有节点, R_{3s} 有一个节点,等等。

因为 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 为两个变量的函数,故求轨道和电子云的角度分布函数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 及 $|Y_l^m(\theta, \phi)|^2$ 的图象需要在三维空间作图。

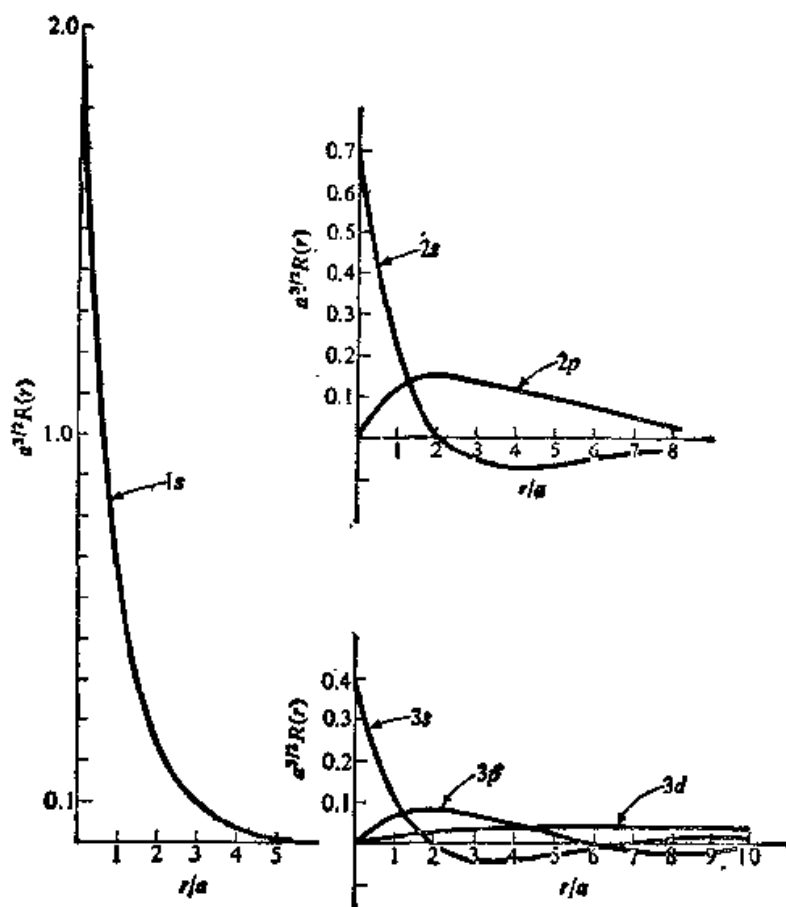


图 2.5 原子轨道径向部分 $R_{nl}(r)$ 的曲线

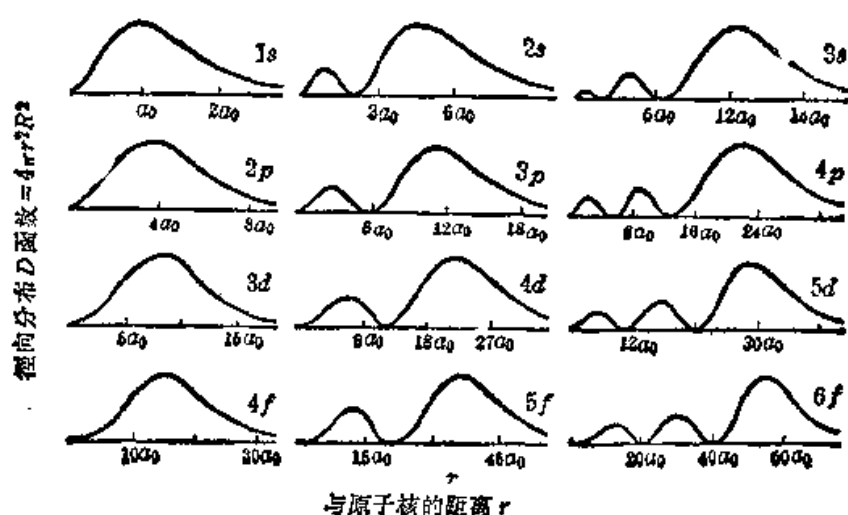


图 2.6 氢原子 $|R_{nl}(r)|^2 \cdot 4\pi r^2$ 函数曲线

在球极坐标中, θ, ϕ 是函数的两个变量, 我们只能用 r 的大小来表示 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 或 $|Y_l^m(\theta, \phi)|^2$ 的值. 例如, $Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$, Y_0^0 的大小与 θ, ϕ 无关, 因此它的图象是一个以 $\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$ 为半径的球面(见图 2.7). 下面讨论 Y_{p_x} 的图形, $Y_{p_x} = Y_{p_0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$, 它与 ϕ 无关, 我们选择 $\phi = 0$ 的平面(即 xz 平面)作图. 下表列出 θ 与 $|Y_{p_x}|$ 的相应关系数据:

θ°	0	15	30	45	60	90	120	135	150	165	180
$ Y $	0.490	0.474	0.424	0.346	0.245	0	0.245	0.346	0.424	0.474	0.490

再根据上表数值作图(见图 2.8). 然后再考虑 ϕ 可取 $0-360^\circ$, 将图 2.7 的曲线绕 z 轴旋转 360° 得到双球形的空间曲面, 这个双球面上的每一点表示一个 Y_{p_x} 值. 很明显, Y_{p_x} 在 xz 平面上的投影得到图 2.8 所示图形.

通常, 我们并不需要画出空间立体图形, 我们只要得到象图 2.8 所示的 Y 或 $|Y|^2$ 在某一个平面上的投影就够了. 但是应该掌

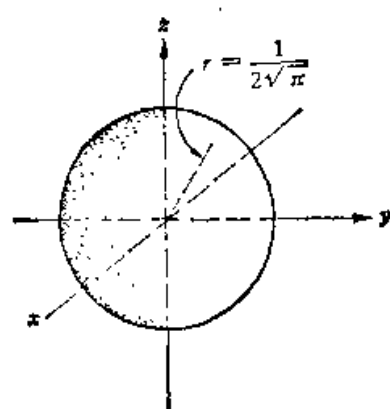


图 2.7 $Y_0^0(\theta, \phi)$ 图

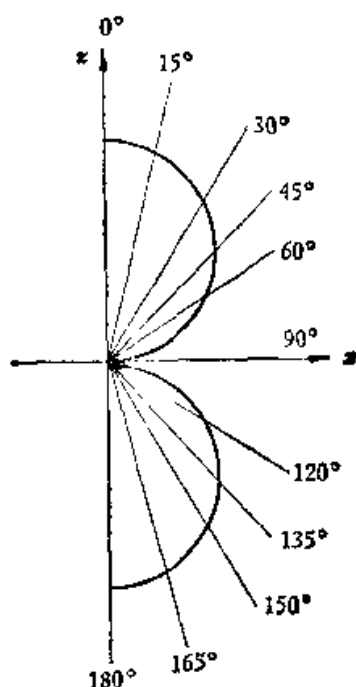


图 2.8 $Y_1^0 \equiv Y_{p_z}$ 图(甲)

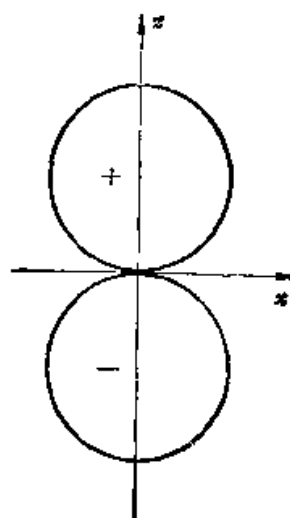


图 2.9 Y_{p_x} 图(乙)

握这种图形的由来,不要产生误解或形成错误的概念。在讨论 Y_{p_z} 的图形时,可以看到 θ 在 $0-90^\circ$ 之间 Y_{p_z} 为正的, θ 在 $90-180^\circ$ 之间 Y_{p_z} 为负的。因此我们在图 2.8 的两个圆上分别标出正负号来表示函数的性质(这在以后讨论原子轨道按对称性匹配组合成分子轨道时将会应用到)。需要再次强调指出,角度分布图不是轨道形状图,所谓轨道形状图是指电子云的界面图。

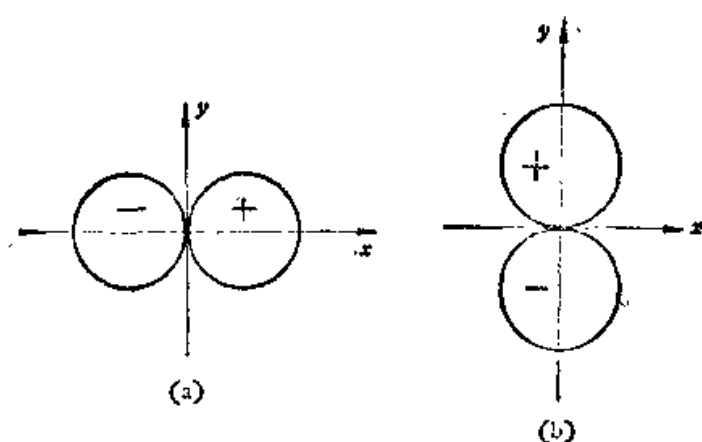


图 2.10 Y_{p_x} 及 Y_{p_y} 的投影图

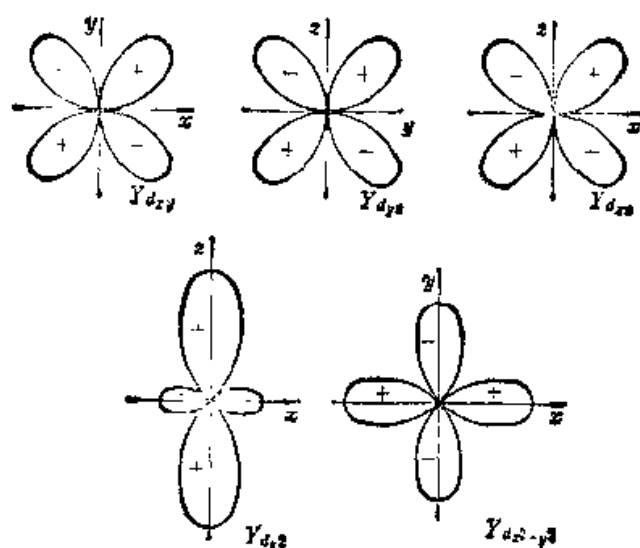


图 2.11 Y_d 的投影图

同样地，我们可以画出 $|Y_T^n|^2$ 的图形，并可看到它的图形与 Y_T^n 的图形相似，只不过比后者“瘦”一些，并且没有正负之分。因为正弦和余弦函数的绝对值总不会大于 1，故 $|Y_T^n|^2 < |Y_T^n|$ ，而 $|Y_T^n|^2$ 总是大于 0。

(2) 通常我们画出 $|\phi|^2$ 的等值线来描述电子云的。所谓 $|\phi|^2$ 的等值线是在平面上由几率密度相同的点组成的曲线。

例 画出 $|\phi_{2p_y}|^2$ 在 yz 平面上的等值线。

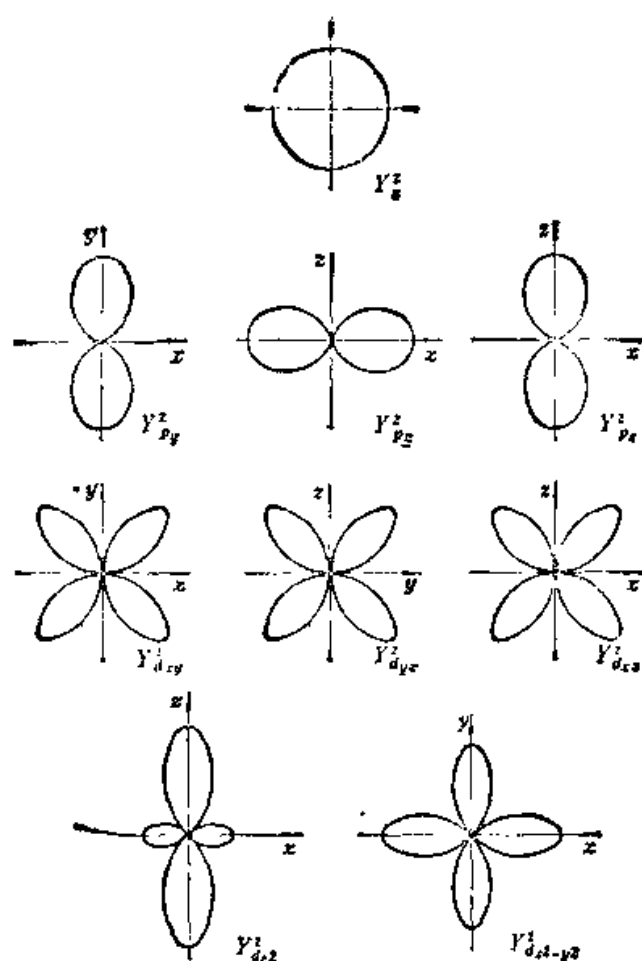


图 2.12 电子云角度分布 $|Y_l^m|^2$ 的投影图

$\phi(c^2)$ θ	$r(a)$ 0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	5	6
90°	0.1516	0.3679	0.5020	0.5413	0.5130	0.4481	0.3699	0.2930	0.1684	0.0892
75°	0.1464	0.3554	0.4849	0.5229	0.4955	0.4328	0.3573	0.2830	0.1627	0.0862
60°	0.1313	0.3186	0.4347	0.4688	0.4443	0.3881	0.3203	0.2537	0.1458	0.0772
45°	0.1072	0.2601	0.3550	0.3828	0.3627	0.3169	0.2616	0.2072	0.1191	0.0630
30°	0.0758	0.1840	0.2510	0.2707	0.2565	0.2241	0.1850	0.1465	0.0842	0.0446
15°	0.0392	0.0952	0.1299	0.1401	0.1328	0.1160	0.0957	0.0758	0.0436	0.0231

$$|\phi_{2p_y}|^2 = [(32\pi)^{-\frac{1}{2}} a^{-\frac{3}{2}} c^{-\frac{r}{2a}} r \sin \theta \sin \phi]^2$$

令 $c = (32\pi)^{-\frac{1}{2}} a^{-\frac{3}{2}}$, 同时在 yz 平面上 $\phi = 0$, 所以

$$|\phi_{2p_y}|^2 = c^2 c^{-r/a} \left(\frac{r}{a}\right)^2 \sin^2 \theta$$

这样根据上述函数关系, 列表找出对应于 r, θ 的 $|\phi_{2p_y}|^2$ 的值, 然后根据上表数据画出 $|\phi_{2p_y}|^2$ 与 r, θ 的关系曲线(如图 2.13), 然后我们取某一 $|\phi|^2$ 值, 例如, 取 $|\phi|^2 = 0.1c^2$ 的直线(如图 2.13)割取图中各曲线, 得到相应的 r 值, 再根据各个角度的 r 值作图, 即得到 $|\phi|^2 = 0.1c^2$ 的等密度曲线(如图 2.14)。

还有一种常见的图示方法, 是画出电子云的界面图, 所谓界面是电子云 $|\phi|^2$ 分布的某一等值面, 在该曲面所包围的区域内找到电子的几率在 90% 以上, 即

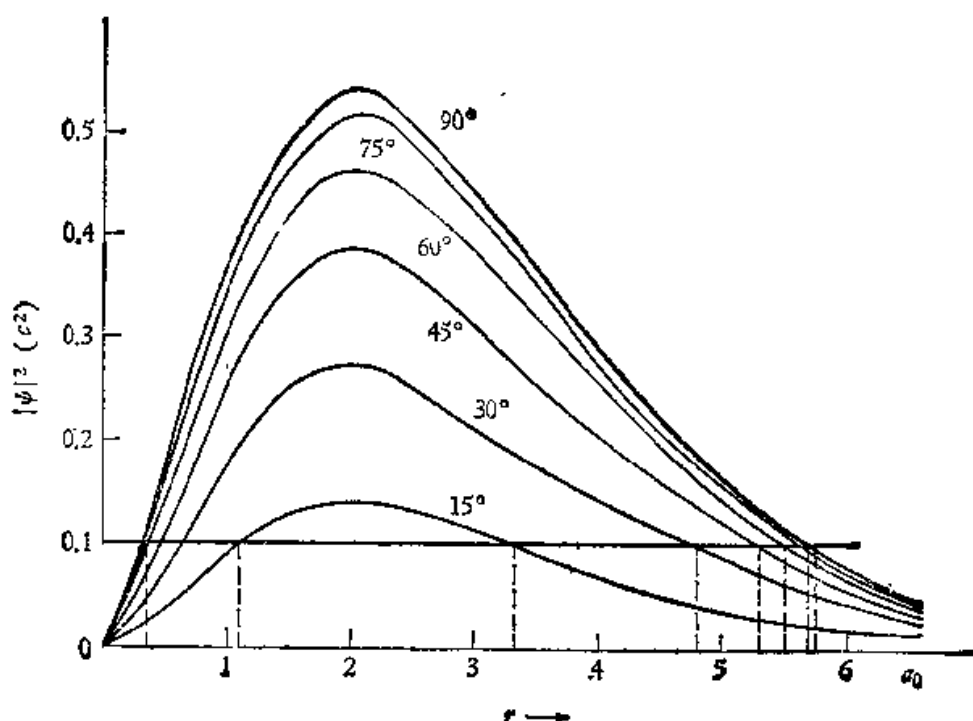


图 2.13 $|\phi_{2p_y}|^2$ 与 r, θ 的关系图

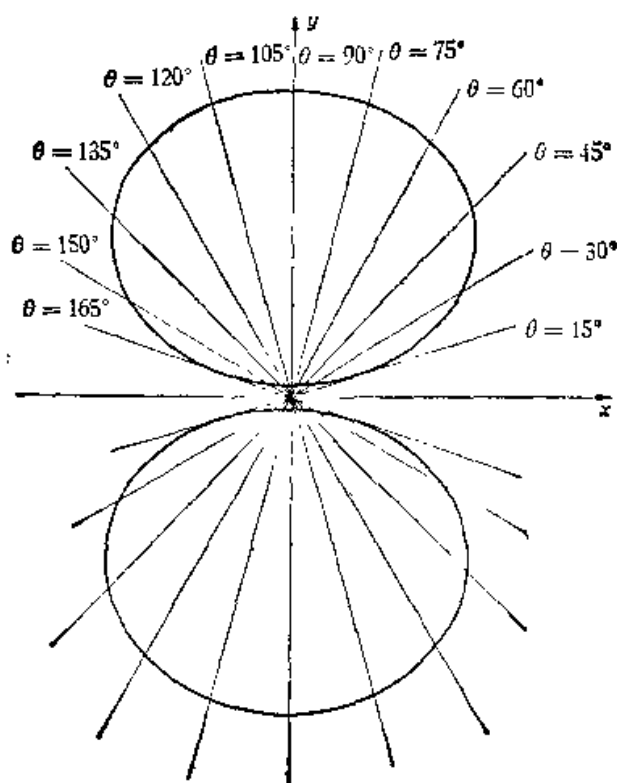


图 2.14 $|\psi_{2p}|^2$ 的等密度线图

$$\int_Q |\psi|^2 d\tau = 0.9$$

式中 Q 为某一等值面所包围的空间区域。例如，很明显， $1s$ 电子云的界面应为一圆球面，该球面的半径 R 可按下式计算得到

$$\int_0^R \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\psi_{1s}|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = 0.9$$

解出 R 约等于 $2.6 a_0$ 。

§ 2.3 多电子原子

多电子原子是由两个或两个以上电子及原子核组成的体系。根据 Oppenheimer 近似，我们仍要处理两个和两个以上的电子运动。因此，不仅要考虑原子核对电子的作用，还要考虑电子与电子之间的排斥作用及其它相关的效应，因此使得求解变得十分困难，

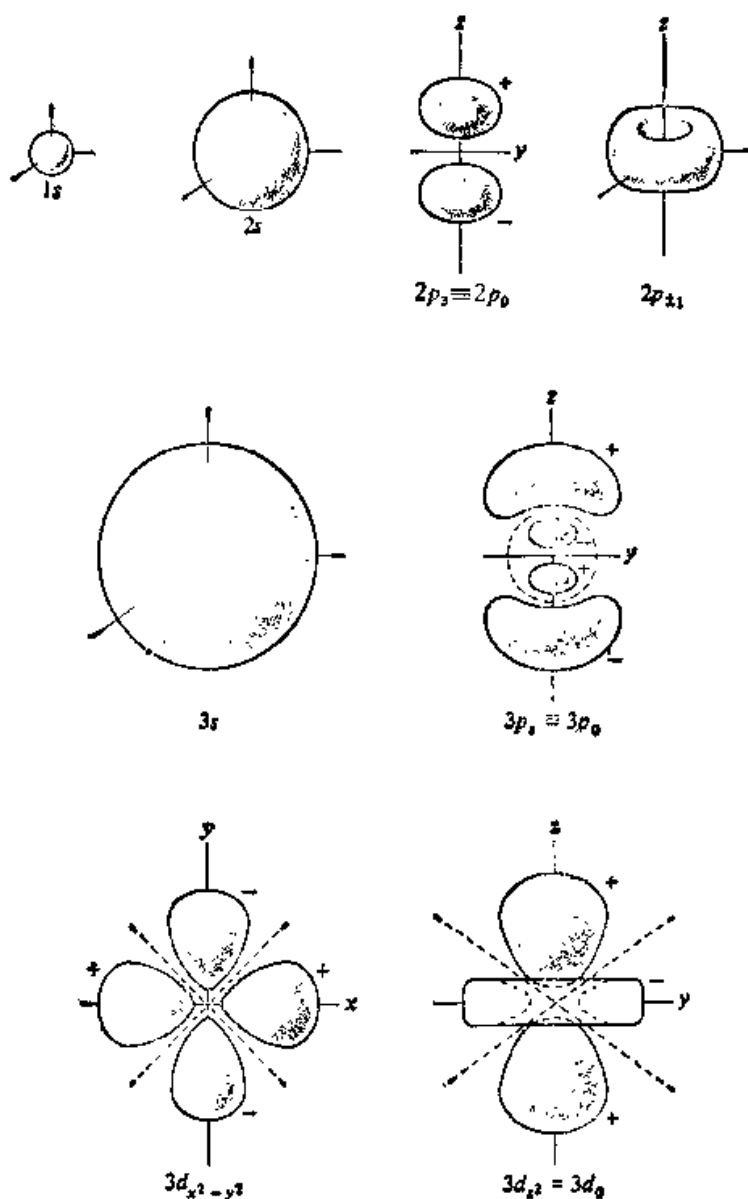


图 2.15 电子云的界面图

以至于无法求得精确解。为此，须要考虑借助物理模型，使问题得到简化

1. 中心势场模型

设有一 n 电子的原子体系，我们先考虑其中某一个电子，不妨

令这个电子为电子 1, 其它电子为电子 2, ..., 电子 n . 电子 1 不仅受到原子核的吸引作用, 还要受到其它 $n - 1$ 个电子对它的排斥作用. 因此, 电子 1 的势能

$$V_1(r_1, r_i) = -\frac{Ze^2}{r_1} + \sum_{i=1}^n \frac{e^2}{r_{i1}} \quad (2.32)$$

式中 r_1 是电子 1 到核的距离, r_{i1} 是第 i ($i \neq 1$) 个电子与电子 1 之间的距离. 同样地, 电子 2 的势能为

$$V_2(r_2, r_i) = -\frac{Ze^2}{r_2} + \sum_{i=1}^n \frac{e^2}{r_{i2}}$$

这样, 可以依次写出 n 个电子的势能的表达式. 体系的总势能为

$$V = V_1 + V_2 + \cdots + V_n = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} = -\sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.33)$$

上式第一项求和为核对所有电子吸引能的总和, 第二项求和为电子之间排斥能的总和(因每两个电子间的排斥能都算了两次, 故 $V \approx \sum_i V_i$).

在单独考察电子 1 时, 可以近似地认为电子 1 所受其它电子的排斥作用可以取一个平均值, (2.32) 式简化为

$$V_1(r_1) = -\frac{Ze^2}{r_1} + \overline{\sum_{i=1}^n \frac{e^2}{r_{i1}}} \quad (2.34)$$

一般说来, $V_1(r_1)$ 不是球对称的, 因为其它电子可以处在非球对称的轨道上(如 p, d, f 轨道). 因此, 我们还要对 $\overline{\sum_{i=1}^n \frac{e^2}{r_{i1}}}$ 在各个方向取平均化, 使得 $V_1(r_1)$ 为一近似的球对称的势能函数, 这样电子 1 的势能就只是 r_1 的函数. 也即相当于电子 1 处于一种只与径向 r 有关的势场(中心势场)中运动. 这个中心势场是原子核和其它电子的电子云所产生的. 这样, 考虑第一个电子运动的问题, 就简化成一个单电子问题. 在这种情况下, Schrödinger 方程是很

容易求解的。这种近似求解的物理模型就叫做中心势场模型。

(2.34) 式中 $\sum_{i=1}^n \frac{e^2}{r_{i1}}$ 经过径向和方向的平均化处理, 得到仅与 r_1 有关的函数, 为此, 可令

$$\sum_{i=1}^n \frac{e^2}{r_{i1}} = \frac{\sigma_1 e^2}{r_1}$$

于是 (2.34) 式变为

$$V_1(r_1) = -\frac{Ze^2}{r_1} + \frac{\sigma_1 e^2}{r_1} = -\frac{(Z - \sigma_1)e^2}{r_1} \quad (2.35)$$

式中 σ_1 称为屏蔽常数。 σ_1 的数值反映了其它 $n-1$ 个电子对电子 1 排斥作用的大小。 将 (2.35) 式所示势能函数代入求解电子 1 (作为独立运动的单电子处理) 的 Schrödinger 方程, 得到

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{(Z - \sigma_1)e^2}{r_1} \right] \psi = E\psi \quad (2.36)$$

若令 $\xi = Z - \sigma_1$, 则 (2.36) 式与求解类氢原子的 Schrödinger 方程 (2.21) 是完全相同的, 只不过用 ξ 代替 Z 。 因此, 我们完全可以看做电子独立地在核电荷为 ξ 的原子核周围运动。 ξ 称为有效核电荷。 σ_1 之所以称为屏蔽常数, 是由于其它电子对电子 1 的排斥作用的结果, 使核对电子 1 的吸引作用减少了 $\frac{\sigma e^2}{r}$, 亦可看做核电荷被屏蔽掉了 σe 。

根据求解类氢原子的完全相同的方法²⁾, 我们可以求解方程 (2.36), 得到电子 1 的可能的波函数——电子 1 的原子轨道。 同样地处理方法, 我们可以得到每个电子的可能的波函数——原子轨道

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

1) 中心势场模型只要求 $\sum_{i=1}^n \frac{e^2}{r_{i1}} = f(r_1)$, 这里是进一步简化近似。

2) 如果 $\sum_{i=1}^n \frac{e^2}{r_{i1}} = f(r_1)$ 的形式不是 $\frac{\sigma e^2}{r_1}$, 则原子轨道的 $R_{nl}(r)$ 可与类氢离子的波函数不同。

和轨道的能量

$$E_{ni} = - \frac{(Z - \sigma_i)^2 \left(\frac{e^2}{2a} \right)}{n^2} \quad (2.37)$$

实际上电子是不可以区分的。因此所解得的原子轨道都不是某一个电子单独所有的，而是任一个电子都可以占据的(以后讲到行列式波函数时，还要提及这个问题)。

从(2.37)式可以看出，原子轨道的能量，不仅决定于 n ，还与屏蔽常数 σ_i 有关。对应于同一主量子数 n ，角量子数 l 不同的原子轨道，其屏蔽常数 σ_i 是不同的。因此原来简并的能级分开了。并且发生了所谓的“能级交错”，主量子数大的某些轨道能级低于主量子数小的某些轨道能级(如图2.16)(严格地讲，多电子原子的状态只能用多电子波函数表示，没有真正的单电子轨道。这里仅是一种近似。参见§2.5)。

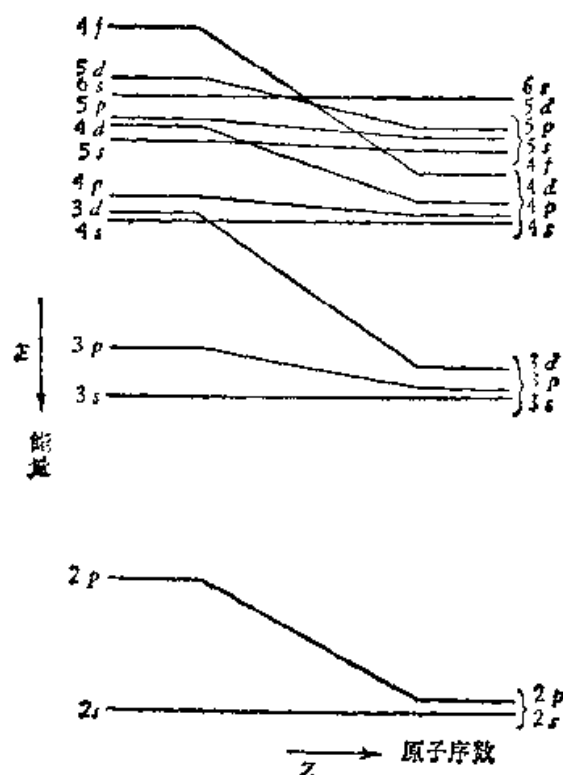


图 2.16 多电子原子轨道能级图

从上图可以看出,原来简并的 $2s, 2p; 3s, 3p, 3d$ 等轨道能级发生了分裂. 从 $n=3$ 的原子轨道来看,能级顺序为 $3d > 3p > 3s$. 对于同一主量子数所确定的原子轨道,角量子数 l 越大,能级越高. 在原子序 (Z) 较小时,能级交错就很明显,而随着 Z 的增大,内层能级交错就减弱了,以至消失. 以锂原子为例,电子组态为 $1s^2 2s^1$ 时,外层的 $2s$ 电子相当等于在一个核电荷为 $\xi = 3.0 - 1.70 = 1.30$ (电荷单位) 电场中独立运动. 换句话说,对于外层的 $2s$ 电子来说,原子核表现出来的电荷不是 3.0 而被内层的两个 $1s$ 电子屏蔽掉 1.70, 故表现出的有效核电荷为 1.30. 这时, $2s$ 电子的能量为

$$E_{2s} = \frac{\xi^2}{2^2} \left(\frac{e^2}{2a} \right) = -5.75 \text{ (eV)}$$

若电子组态为 $1s^2 3d^1$, 外层的一个 d 电子相当于在一个核电荷为 $\xi = 3.0 - 2.0 = 1.0$ (电荷单位) 电场中独立运动, 它的能量为

$$E_{3d} = \frac{\xi^2}{3^2} \left(\frac{e^2}{2a} \right) = -1.51 \text{ (eV)}$$

上面的 1.70 和 2.00 为内层的两个 $1s$ 电子对于不同的外层电子的屏蔽常数. 如何计算屏蔽常数, 这里就不介绍了. 一般规律是内层电子对外层电子的屏蔽效应随外层电子的角量子数 l 的增大而增大. n 相同 l 不同的轨道能级不同还可以从另一个侧面——轨道贯穿效应来理解. 所谓轨道贯穿效应, 简而言之, 就是由于不同 l 的轨道, 贯穿入内层原子轨道中的情况不同, 从而使轨道能量改变不同的一种物理效应. 事实上, 对于轨道能量改变, 贯穿效应往往是与屏蔽效应同时起作用的. 下面我们进一步从物理意义上来讨论这两种效应.

作为一种粗略的近似 (近似认为外层电子的动能基本相同), 可以通过估计外层电子的平均势能的大小来定性地判断它所处轨道的能量高低. 外层电子的势能函数

$$V = -\frac{\xi e^2}{r}$$

则外层电子的平均势能为

$$\langle V \rangle = -e^2 \left\langle \frac{\xi}{r} \right\rangle = -e^2 \int_0^{\infty} \frac{\xi}{r} R^2(r) \cdot 4\pi r^2 dr$$

式中 $R(r)$ 为外层电子的径向函数。为了方便,我们令 $S(r) = R^2(r) \cdot 4\pi r^2$, 它的物理意义在前面已经说过, 称为球面几率函数。

我们可以作图得到 $S(r)$ 曲线和 $\frac{\xi}{r} S(r)$ 曲线, 显然, 后者和 r 轴包围的面积大小反映了外层电子平均势能的大小。

ξ 也是 r 的函数, 显然, 当电子十分靠近核时, 它的有效核电荷就几乎等于核电荷 Z , 而离核越远, 它受到其它电子的屏蔽作用就越显著, ξ 值减小, 以至为 1 个单位电荷。电子势能曲线 $\frac{\xi}{r}$ 随 r 的变化更显著, 如图 2.17 所示。

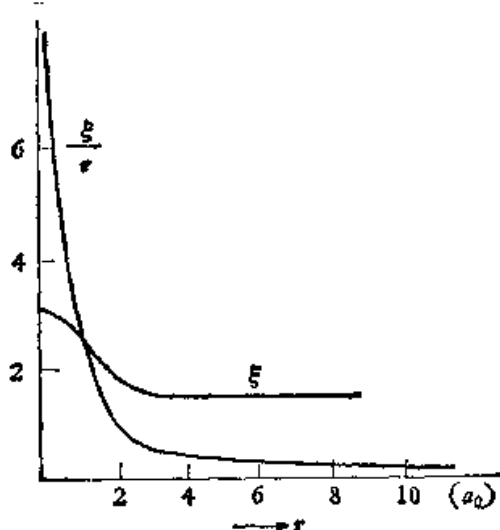


图 2.17 ξ/r 随 r 变化的曲线

以锂原子为例, 外层电子在距核 r 处所对应的有效核电荷 ξ 大小由下式给出:

$$\xi = Z - 2 \int_0^r S_{1s}(r) dr$$

式中 $S_{1s}(r) = R_{1s}^2(r) \cdot 4\pi r^2$, 可以看出, ξ 是 r 的函数, 同时与内壳层的轨道形式有关。

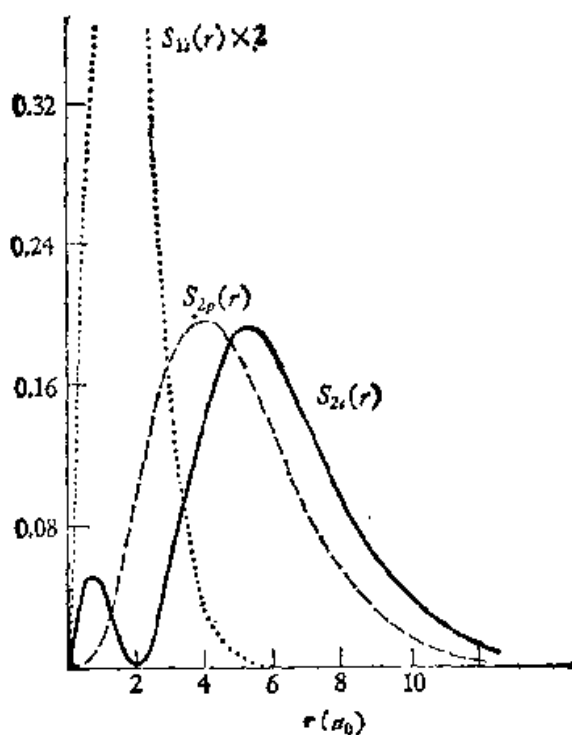


图 2.18 B 原子的内层电子及外层电子的面几率函数曲线

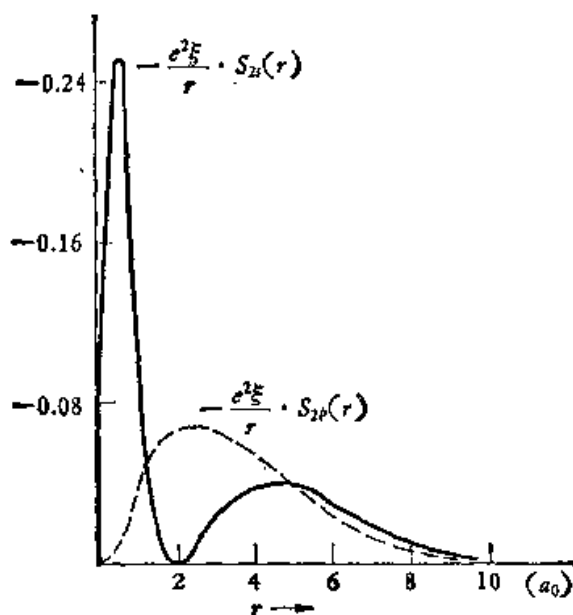


图 2.19 B 原子的外层电子势能分布函数曲线

图 2.18 和图 2.19 分别给出了 B 原子的内层电子及外层电子的面几率函数, 以及外层电子的势能分布函数 $-\frac{e^2\xi}{r} \cdot S$ 。从图 2.18 中外层 $2s$ 和 $2p$ 轨道都有相当一部分钻穿到内层 $1s$ 轨道之中, 两者“浸入”部分似乎差别不大。但是在 $r = 0 - 1.5a_0$ 的范围内, 电子势能曲线 $\frac{\xi}{r}$ 变化很大, 而 $2s$ 轨道“浸入”这个范围内的显然比 $2p$ 轨道的大得多, 故有图 2.19 的曲线形状。从图 2.19 可以看到 $-\frac{\xi e^2}{r} S_{2s}(r)$ 曲线和 r 轴所包围的面积比 $-\frac{\xi e^2}{r} S_{2p}(r)$ 曲线的大, 故电子处于 $2s$ 轨道比 $2p$ 轨道平均势能更低, 体系更稳定。

图 2.20 给出了内层电子组态为 $1s^2 2s^2$ 时外层 $4s$ 和 $3d$ 电子的

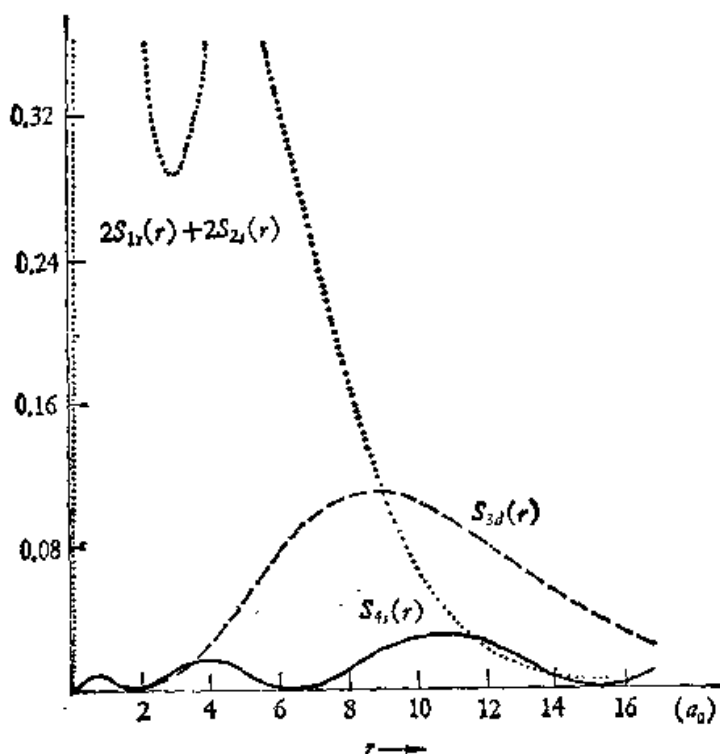


图 2.20 $4s, 3d$ 轨道的钻穿情况(甲)

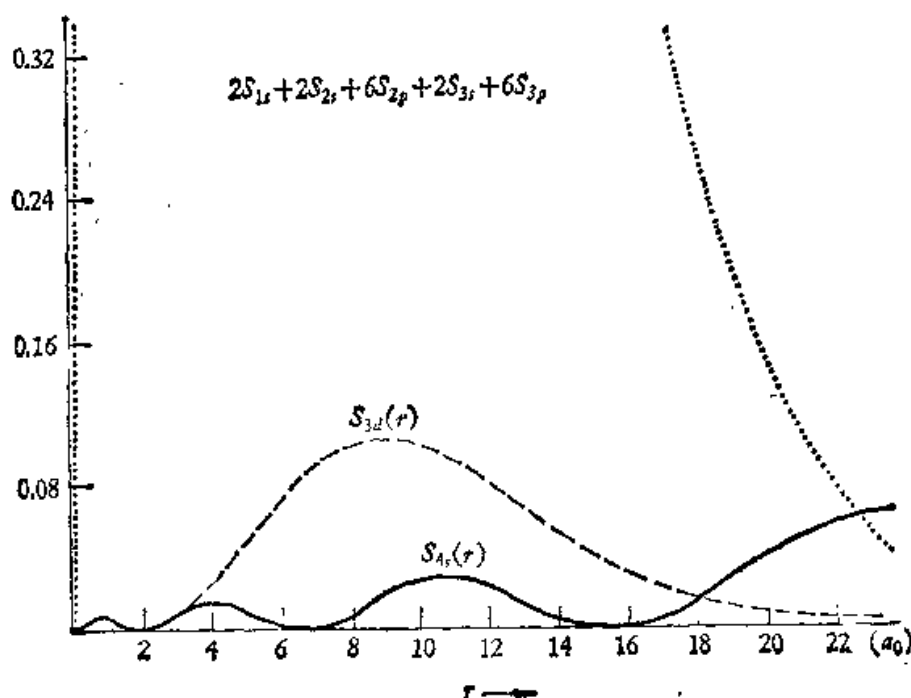


图 2.21 $4s, 3d$ 轨道的钻穿情况(乙)

轨道贯穿情况可以看出,这时 $4s$ 轨道能量比 $3d$ 低。图 2.21 给出了内层电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ 时外层 $4s$ 和 $3d$ 电子的轨道贯穿情况。在图 2.21 所示的情况下, $3d$ 电子贯穿到内层电子轨道的情况与 $4s$ 电子相近。这样, $3d$ 轨道的能量与 $4s$ 轨道接近。这好象与 K 原子的基态的电子组态取 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ 有矛盾,其实并不。因为以自洽场方法考虑了电子排斥作用以后,还是组态 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ 能量低(参见 §2.5)。

伴随贯穿效应而产生的另一个结果是轨道收缩,即几率分布曲线的极值峰向核靠近。贯穿效应越强的轨道收缩越显著,能量降低越多。例如锂原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道不同于氢原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道,它们更向原子核收缩,因而我们上面所讨论的由于贯穿效应产生的 $2s$ 和 $2p$ 轨道的差别就更明显了(参阅文献 [21])。

2. 电子自旋

在原子光谱的精密结构的实验中,人们发现,由给定的 n, l 所

确定的能级又往往分裂成两个能级。对于 $l=0$ 的体系状态，按前面讨论的体系的角动量应该为 0，但实验证明，这种体系的角动量不等于 0 而等于 $\pm \frac{1}{2} \hbar$ 。后来人们认为电子本身具有自旋角动量，它的取值为 $\pm \frac{1}{2} \hbar$ 。现在人们理解，所谓电子自旋角动量，并非由于电子是一个刚体小球自旋而产生的。它是一种电子运动的相对论效应的结果。可以认为自旋角动量是电子运动的一种非轨道角动量的内禀角动量。

电子自旋角动量所对应的量子力学算符用 \hat{S} 来表示， $\alpha(m_s)$ 和 $\beta(m_s)$ 表示电子自旋波函数，其中自旋变量 m_s 分别取 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ （即 $m_s = +\frac{1}{2}$ 的自旋态是 α ， $m_s = -\frac{1}{2}$ 的自旋态是 β ），电子自旋波函数 α 和 β 是自旋角动量的平方 \hat{S}^2 和自旋角动量在 z 轴投影 \hat{S}_z 的共同本征函数。并且有

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}^2 \alpha &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \alpha = \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha \\ \hat{S}^2 \beta &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \beta = \frac{3}{4} \hbar^2 \beta \\ \hat{S}_z \alpha &= +\frac{1}{2} \hbar \alpha \\ \hat{S}_z \beta &= -\frac{1}{2} \hbar \beta \end{aligned} \right\} \quad (2.38)$$

理论上还可以证明，自旋函数 α 和 β 是正交归一的。自旋角动量在 z 轴的投影，只能得到 $+\frac{1}{2} \hbar$ 或 $-\frac{1}{2} \hbar$ ，这两个量子化的数值 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 叫做自旋磁量子数，记为 m_s 。至此，每一个电子的运动状态，就可以被 n, l, m 三个轨道量子数和 m_s 自旋量子数完全确定了。 $\alpha(m_s)$ 和 $\beta(m_s)$ 是与空间坐标 (r, θ, ϕ) 无关的函数，因此 $\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) \alpha(m_s)$ 和 $\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) \beta(m_s)$ 仍是单电子 Schrödinger 方程的解，这种包括自旋函数的原子轨道，称为自旋轨

道。如果两个电子的 m_s 取值相同,我们称为自旋平行,反之,称为自旋反平行。大量的实验证明,自旋相同的电子有互相规避作用,在多电子原子中,每个自旋轨道只能容纳一个电子,即每个由 n, l, m 确定的原子轨道只能容纳两个自旋反平行的电子。这个原理对于原子和分子都适用,称为 Pauli 原理。因此,考虑了电子自旋以后,类氢原子中对应于能量 E_n 的状态的简并度由原来的 n^2 变成了 $2n^2$ 。

3. 多电子原子的波函数——Slater 行列式波函数

通常 Pauli 不相容原理的陈述是,两个自旋相同的电子不能占据相同的轨道,即两个电子不能同时占据相同的“自旋轨道”¹⁾。在量子力学中,这个原理可以表达为下述形式:多电子体系的波函数对于交换电子应是反对称的,即当任何两个电子的坐标(包括自旋坐标)交换后,波函数改变符号。

例如,有一个双电子体系(如 He 原子),其基态的电子组态是 $1s^2$ 。若我们用 ϕ_1 表示自旋轨道 $\phi_{1s}\alpha$, 用 ϕ_2 表示自旋轨道 $\phi_{1s}\beta$, 则体系的波函数好象可以有四种:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_I(1, 2) &= \phi_1(1)\phi_2(2) = \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2) \\ \Psi_{II}(1, 2) &= \phi_2(1)\phi_1(2) = \phi_{1s}(1)\beta(1)\phi_{1s}(2)\alpha(2) \\ \Psi_{III}(1, 2) &= \phi_1(1)\phi_1(2) = \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\alpha(2) \\ \Psi_{IV}(1, 2) &= \phi_2(1)\phi_2(2) = \phi_{1s}(1)\beta(1)\phi_{1s}(2)\beta(2) \end{aligned} \right\} (2.39)$$

显然,由于 Pauli 原理的限制, Ψ_{III} 和 Ψ_{IV} 不能表示 He 原子的状态,而 Ψ_I 和 Ψ_{II} 单独地也不能正确表示 He 原子的基态。因为电子是不可区分的,所以,当两个电子的坐标交换时, Ψ^2 不能改变,即

$$|\Psi(1, 2)|^2 = |\Psi(2, 1)|^2$$

故

$$\Psi(1, 2) = +\Psi(2, 1) \quad \text{这时 } \Psi \text{ 称为对称函数}$$

或

1) “自旋轨道”是包括自旋函数的轨道,其形式为 $\phi_m\alpha(i)$ 或 $\phi_m\beta(i)$, ϕ_m 为轨道函数。

$$\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1) \quad \text{这时} \Psi \text{称为反对称函数}$$

$\Psi_I + \Psi_{II}$ 为对称函数

根据 Pauli 原理, $\Psi(1, 2)$ 必须是反对称函数, 所以 He 基态的波函数(未归一化)为

或简写成

$$\Psi(1, 2) = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \quad (2.40)$$

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \begin{vmatrix} \phi_1(1)\phi_2(1)\cdots\phi_n(1) \\ \phi_1(2)\phi_2(2)\cdots\phi_n(2) \\ \vdots \\ \phi_1(n)\phi_2(n)\cdots\phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.41)$$

$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$, 得到行列式波函数的归一化常数 $\frac{1}{\sqrt{n!}}$, 这样,

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\phi_2(1)\cdots\phi_n(1) \\ \phi_1(2)\phi_2(2)\cdots\phi_n(2) \\ \vdots \\ \phi_1(n)\phi_2(n)\cdots\phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.42)$$

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = |\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_n(n)| \quad (2.43)$$

对于 He 原子基态(组态为 $1s^2$), 其行列式波函数可以具体写

1) 根据行列式性质, 若有两列相同, 行列式的值为零。故行列式波函数中不能两列相同。即不能有两个电子占据一个自旋轨道。这就是 Pauli 原理常用的形式。

为

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}\alpha(1) & \phi_{1s}\beta(1) \\ \phi_{1s}\alpha(2) & \phi_{1s}\beta(2) \end{vmatrix} \quad (2.44)$$

式中 ϕ_{1s} 为中心势场模型近似下的 $1s$ 轨道, 即

$$\phi_{1s} = \left(\frac{\zeta^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\zeta r} \quad (2.45)$$

其中 $\zeta = \frac{Z - \sigma}{n}$, σ 为屏蔽常数(参阅文献[3])。

§ 2.4 量子力学的两种近似方法——变分法和微扰法

在求解 Schrödinger 方程的过程中, 我们会发现, 除了少数几个最简单的体系可以求得精确解, 而其它情况均不可能。为此, 我们必须讨论一些近似求解方法, 使求解过程成为可能, 并且所得近似解尽可能接近真实解。这里就介绍两种最基本的近似方法, 变分法和微扰法。

1. 变分法的基本原理

在我们找到了体系的 Hamilton 量, 确定了 Schrödinger 方程 $\hat{H}\psi = E\psi$, 但无法精确求解时, 我们往往选择一个适当的试探函数 f (满足波函数的一般条件且与波函数具有相同的边值条件), 它包含若干个参数 (c_1, c_2, \dots, c_n) , 即 $f = f(c_1, c_2, \dots, c_n)$ 。可以证明, 由 f 确定的两个积分的商 E 为

$$E = \frac{\int f^* \hat{H} f d\tau}{\int f^* f d\tau} \geq E^0 \quad (2.46)$$

\hat{H} 为体系的 Hamilton 量, E^0 为体系由 \hat{H} 所确定的真实状态的能量。也就是说, 我们任选一个适当的试探函数去表示体系的状态, 其相应的能量总是不会低于体系的真实状态相应的能量。

为了使我们的状态 f 所相应的体系能量 E , 更接近于真实能量 E^0 , 我们需要调节 c_1, c_2, \dots, c_n , 使 $E = E(c_1, c_2, \dots, c_n)$

为最小。为此，我们可以根据数学中求极小值的方法，通过求 $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0, \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0, \dots, \frac{\partial E}{\partial c_n} = 0$ ，确定 c_1, c_2, \dots, c_n 的取值，使得 $f(c_1, c_2, \dots, c_n)$ 所表示的体系状态为最佳。

现举一例来说明变分法这一近似方法，即通过变分法处理而不通过精确求解 Schrödinger 方程来计算氢原子基态的能量。

考虑到氢原子基态是球对称的函数，因此，试探函数可选为仅与 r 有关的函数

$$\phi = e^{-cr^2/a^2}$$

式中 c 为可调节参数，由 ϕ 所相应的能量为

$$E = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}$$

式中 \hat{H} 为氢原子的 Hamilton 算符， $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r}$ ，故

$$\begin{aligned} E &= \frac{\int_0^\infty e^{-cr^2/a^2} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r} \right) e^{-cr^2/a^2} r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta}{\int_0^\infty e^{-2cr^2/a^2} r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta} \\ &= \frac{2\hbar^2}{m\sqrt{\pi}a^2} \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4}c - \sqrt{2c} \right) \end{aligned} \quad (2.47)$$

求 $\frac{\partial E}{\partial c}$ ，并使之等于零求 c ，得

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c} &= \frac{2\hbar^2}{\sqrt{\pi}ma^2} \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4} - \frac{1}{\sqrt{2c}} \right) = 0 \\ c &= \frac{8}{9\pi} \end{aligned}$$

将 c 的值代入 (2.47) 式，得

$$E = -11.6\text{eV}$$

结果比氢原子基态的真实能量 $E^0 = -13.6\text{eV}$ 高 15%。

还有一种常用的变分法，叫做线性变分法。这种方法，在以后

讨论分子轨道时要用到。这种方法是选用一组已知的函数的线性组合作为变分函数,组合系数, c_1, c_2, \dots, c_n 为可调参数

$$\phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n = \sum_i^n c_i\phi_i \quad (2.48)$$

式中 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ 为已知的函数(在分子轨道法中, ϕ_i 为原子轨道,不妨取实函数)。根据前面所述变分法原理

$$E = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\int \left(\sum_i^n c_i \phi_i \right)^* \hat{H} \left(\sum_i^n c_i \phi_i \right) d\tau}{\int \left(\sum_i^n c_i \phi_i \right)^* \left(\sum_i^n c_i \phi_i \right) d\tau}$$

再对 c_1, c_2, \dots, c_n 依次求偏导,通过 $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0, \frac{\partial E}{\partial c_2}, \dots, \frac{\partial E}{\partial c_n} = 0$

得到系数 c_1, c_2, \dots, c_n , 同时解出 E 的久期方程

$$\begin{bmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E & \dots & H_{1n} - S_{1n}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E & \dots & H_{2n} - S_{2n}E \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - S_{n1}E & H_{n2} - S_{n2}E & \dots & H_{nn} - S_{nn}E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.49)$$

根据线性代数知识,若使上述齐次方程有非平庸解¹⁾,须使久期行列式等于零

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E & \dots & H_{1n} - S_{1n}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E & \dots & H_{2n} - S_{2n}E \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - S_{n1}E & H_{n2} - S_{n2}E & \dots & H_{nn} - S_{nn}E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.50)$$

其中 $H_{ij} = \int \phi_i \hat{H} \phi_j d\tau, S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau$, 所取原子轨道可以不满足正交归一条件。通过求解上面的久期行列式,可以求出 E 的 n 个根,然后再分别将 E 的每一个根代回久期方程 (2.49) 中,同时根据 ϕ 的归一化条件,可以得到 n 组系数 c_i ,这样就得到体系的 n 个解 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ 。

1) 所谓平庸解是指 c_1, c_2, \dots, c_n 均为零的解。

2. 微扰法基本原理

微扰法也是一种普遍适用的近似方法。它的基本思想,是将所求体系看作一已知体系与一微扰部分之和。譬如,我们找到了所求未知体系的 Hamilton 算符为 \hat{H} ,但是无法从数学上求解,现在我们已经有了已知体系的 \hat{H}^0 ,并且有了该体系的精确解,而已知体系 \hat{H}^0 与未知体系 \hat{H} 是十分接近的。我们可以设

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (2.51)$$

\hat{H}' 只是未知体系 \hat{H} 与已知体系 \hat{H}^0 的微小差异,即未知体系好象一个已知体系受到一个小的扰动的结果。我们将这已知体系叫做未微扰体系,所求未知体系叫做受微扰后的体系,简称微扰体系。 \hat{H}' 叫做微扰项。

本节仅限于讨论非简并态的微扰法,对于简并态的情况,请看第八章有关章节。对于非简并的体系状态,体系算符 \hat{H} 的本征值 E_n ,只对应一个本征函数 ϕ_n 。在这种情况下,我们通过理论推导,可得

$$\begin{aligned} \phi_n &= \phi_n^{(0)} + \phi_n^{(1)} + \phi_n^{(2)} + \cdots \\ E_n &= E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \cdots \end{aligned} \quad (2.52)$$

ϕ_n 为 \hat{H} 所对应体系状态为能量 E_n 的解。 $\phi_n^{(0)}$ 为未微扰体系 \hat{H}^0 的对应能量 $E_n^{(0)}$ 的本征态,称为零级波函数。 $\phi_n^{(1)}$ 称为一级微扰波函数, $E_n^{(1)}$ 称为一级微扰能。 $\phi_n^{(2)}$ 称为二级微扰波函数, $E_n^{(2)}$ 称为二级微扰能,等等。根据理论推导,则有

$$E_n^{(1)} = \int \phi_n^{(0)*} \hat{H}' \phi_n^{(0)} d\tau \quad (2.53)$$

$$\phi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\int \phi_m^{(0)*} \hat{H}' \phi_n^{(0)} d\tau}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \phi_m^{(0)} \quad (2.54)$$

我们只给出 $E_n^{(1)}$ 和 $\phi_n^{(1)}$ 的表示式,在一般情况下,求得 $E_n^{(1)}$ 和 $\phi_n^{(1)}$ 也就够了。

下面讨论一个例子,氢原子的基态的微扰法处理。

找到氦原子体系的 Hamilton 算符是很容易的

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (2.55)$$

求解上述 \hat{H} 的 Schrödinger 方程的精确解几乎是不可能的。我们用微扰法来处理。先假设,原子核外的两个电子是相互独立的,即相互之间没有作用,这样的体系为未微扰体系,选择 $\hat{H}^0 = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0$ (其中 \hat{H}_1^0 和 \hat{H}_2^0 都为核电荷 $Z = 2$ 的类氢原子体系的 Hamilton 算符),而将两个电子之间的相互作用,看做一种微扰, $\hat{H}' = \frac{e^2}{r_{12}}$ 。因此体系的未微扰状态为(未考虑自旋)

$$\psi^{(0)}(r_1, \theta_1, \phi_1; r_2, \theta_2, \phi_2) = \psi_1^{(0)}(r_1, \theta_1, \phi_1)\psi_2^{(0)}(r_2, \theta_2, \phi_2)$$

求解未微扰体系的 Schrödinger 方程

$$\hat{H}^0\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)}$$

$$(\hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0)\psi_1^{(0)}\psi_2^{(0)} = E^{(0)}\psi_1^{(0)}\psi_2^{(0)} = (E_1^{(0)} + E_2^{(0)})\psi_1^{(0)}\psi_2^{(0)}$$

解得

$$E_1^{(0)} = E_2^{(0)} = -\frac{2^2}{n^2}\left(\frac{e^2}{2a}\right)$$

对于基态, $n = 1$ 时,则

$$E_1^{(0)} = -4 \cdot \frac{e^2}{2a} = E_2^{(0)}$$

$$E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} = -8 \frac{e^2}{2a} = -8 \times 13.6(\text{eV}) = -108.8(\text{eV})$$

再计算一级微扰能 $E^{(1)}$ 。

$$\begin{aligned} \text{对于基态, } \psi_1^{(0)}(r_1, \theta_1, \phi_1) &= \phi_{1s}(1), \psi_2^{(0)}(r_2, \theta_2, \phi_2) = \phi_{1s}(2) \\ E^{(1)} &= \int \psi^{(0)}\hat{H}'\psi^{(0)}d\tau = \int \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)\frac{e^2}{r_{12}}\phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)d\tau = 34.0(\text{eV}) \end{aligned}$$

这样,得到体系的近似能量(基态)

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = -108.8 + 34.0 = -74.8(\text{eV})$$

实验测得氦原子基态能量为 -79.0eV , 计算值比理论值高 5.3%, 由此可见,微扰法处理结果还是比较接近精确求解的结果的(参阅文献[1])。

§ 2.5 原子轨道的自洽场方法简介

1. 多电子原子体系的能量表达式

若我们把多电子原子的波函数写成由单电子自旋轨道组成的 Slater 行列式(这种近似方法叫做“轨道近似”。即在这种模型中,虽然 Hamilton 算符包括了电子间相互作用;但在波函数中仍考虑每个电子占据一定的单电子轨道),则原子的能量表达式可如下求得。

多电子原子的波函数为

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = |\phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_n(N)|$$

式中 $\phi_i(i)$ 为原子的自旋轨道。

体系的 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i + \sum_{i>j} \sum_i \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.56)$$

式中

$$H_i = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}$$

体系的能量为

$$\begin{aligned} E &= \int \Psi^*(1, 2, \dots, N) \hat{H} \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau \\ &= \int |\phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_n(n)|^* \left(\sum_{i=1}^N \hat{H}_i + \sum_{i>j} \sum_i \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \\ &\quad \times |\phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_n(n)| d\tau \end{aligned}$$

经过数学处理,得到

$$E = \sum_{i=1}^N H_{ii} + \sum_{i>j} \sum_{i=1}^N (J_{ij} - K'_{ij}) \quad (2.57)$$

式中 $H_{ii} = \int \phi_i^*(1) \hat{H} \phi_i(1) d\tau_1$, 即相当于 i 电子处于 ϕ_i 原子轨道所具有的能量(忽略电子间相互作用)。

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad \text{称为 Coulomb 积分}$$

$$K'_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_i(2) \phi_j(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad \text{称为交换积分}$$

只有当 1, 2 二电子自旋平行时, K'_{ij} 才不为零。

要注意到, (2.57) 式只是体系能量的一种近似表达式, 因为我们采用的是轨道近似模型, J_{ij} 是 i 电子与 j 电子之间的排斥能, K'_{ij} 是 i 电子与自旋平行的 j 电子之间的交换能, 即由于自旋平行电子互相规避而抵消掉的 i 和 j 电子之间的排斥作用的那一部分。显然, $\sum_{j>i} (J_{ij} - K'_{ij})$ 可以看作其它 $N - i$ 个电子对于 i 电子的平均势场的作用能。

例如锂原子(基态的微扰法处理)。

锂原子的体系状态函数

$$\Psi(1, 2, 3) = |1s(1)1s(2)2s(3)|$$

可得

$$E = H_{1s} + H_{1s} + H_{2s} + J_{1s1s} + J_{1s2s} + J_{1s2s} - K_{1s2s}$$

其中

$$H_{1s} = -9 \left(\frac{e^2}{2a} \right)$$

$$H_{2s} = -\frac{9}{4} \left(\frac{e^2}{2a} \right)$$

$$J_{1s1s} = \frac{15}{4} \left(\frac{e^2}{2a} \right)$$

$$J_{1s2s} = \frac{34}{27} \left(\frac{e^2}{2a} \right)$$

$$K_{1s2s} = \frac{32}{243} \left(\frac{e^2}{2a} \right)$$

故

$$\begin{aligned} E &= 2 \times 9 \times (-13.6) + \frac{9}{4} \times (-13.6) + \frac{15}{4} \times 13.6 + 2 \\ &\times \frac{34}{27} \times 13.6 - \frac{32}{243} \times 13.6 = -190.7 \text{ eV} \end{aligned}$$

实验值

$$E_{\text{实验}} = -(I_1 + I_2 + I_3) = -203.5 \text{ (eV)}$$

其中

$$I_1(\text{第一电离能}) = 5.39 \text{ eV}$$

$$I_2(\text{第二电离能}) = 75.64 \text{ eV}$$

$$I_3(\text{第三电离能}) = 122.45 \text{ eV}$$

2. 自洽场方法的基本物理图象

在多电子原子中,在考虑第 i 个电子的运动时,可近似地认为这个电子是处在原子核及其它电子所产生的平均势场中,即

$$\begin{aligned}\hat{H}(i) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + V(r_i)\end{aligned}$$

因此,必须假定其它电子具有一定的电荷分布函数(即假定知道其它电子所处的原子轨道),才能求得第 i 个电子的“有效单电子 Hamilton 算符” $\hat{H}(i)$, 然后求解一个单电子 Schrödinger 方程

$$\hat{H}(i)\phi(i) = \varepsilon\phi(i)$$

求得这个电子所处的原子轨道 ϕ 和能量 ε 。而在计算其它电子(例如电子 j)的单电子轨道时,又需知道第 i 个电子的原子轨道。如何能求得一组原子轨道是彼此相互一致呢? 这种方式就是 Hartree 首先提出来的自洽场方法(他当时还未考虑到总波函数的反对称化,所以我们也先不考虑)。

我们不妨以一个三电子原子体系为例,说明自洽场方法。

在§ 2.3 讨论中心势场模型时,我们可以单独考虑多原子体系中的每一个电子。譬如电子1,它的 Hamilton 算符

$$\hat{H}_1 = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V(r_1) \right]$$

要求电子的波函数,须解由 \hat{H}_1 确定的 Schrödinger 方程,但是势能函数 $V(r_1)$ [见 (2.34) 式] 是由其它电子(如电子 2 和电子 3 等)的波函数所决定的。同样地求解电子 2, 电子 3 的 Hamilton 算符

$$\hat{H}_2 = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V(r_2) \right]$$

$$\hat{H}_3 = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_3^2 + V(r_3) \right]$$

它们之中又包括所未求得的电子 1 的波函数。看来这是一个鸡生蛋、蛋生鸡的无法求解的循环问题。可是只要我们先给定一组假设的单电子波函数 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 , 使体系状态函数为 $\phi(1, 2, 3) = \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)$ 。这样上面所述的循环就可以开始了。由所给的 $\phi_1(1), \phi_2(2), \phi_3(3)$, 我们可以得到 $V(r_1), V(r_2), V(r_3)$ 的具体形式, 我们就可以求解由 $\hat{H}_1, \hat{H}_2, \hat{H}_3$ 所确定的 Schrödinger 方程

$$\hat{H}_1\phi'_1 = \varepsilon'_1\phi'_1$$

$$\hat{H}_2\phi'_2 = \varepsilon'_2\phi'_2$$

$$\hat{H}_3\phi'_3 = \varepsilon'_3\phi'_3$$

这样, 同时得到一组新的轨道 $\phi'_1, \phi'_2, \phi'_3$ 及相应的能量 $\varepsilon'_1, \varepsilon'_2, \varepsilon'_3$ 。接着, 由这组新的 $\phi'_1, \phi'_2, \phi'_3$ 又可以得到一组新的电子势能项 $V'(r_1), V'(r_2), V'(r_3)$, 得到一组新的 Hamilton 算符 $\hat{H}'_1, \hat{H}'_2, \hat{H}'_3$, 再通过求解由它们所确定的 Schrödinger 方程, 得到又一组新的轨道和相应的能量 $\phi''_1, \phi''_2, \phi''_3$ 和 $\varepsilon''_1, \varepsilon''_2, \varepsilon''_3$ 。依次循环下去, 直到后一组的能量值或轨道与前一组的能量值或轨道十分接近为止。这样, 所得的轨道称为自洽场轨道, 记为 $\phi_1^{\text{SCF}}, \phi_2^{\text{SCF}}, \phi_3^{\text{SCF}}$, 所得能量称为自洽场轨道能量, 记为 $\varepsilon_1^{\text{SCF}}, \varepsilon_2^{\text{SCF}}, \varepsilon_3^{\text{SCF}}$ 。

值得注意的是, 体系的总能量 $E_H \neq \varepsilon_1^{\text{SCF}} + \varepsilon_2^{\text{SCF}} + \varepsilon_3^{\text{SCF}}$, 因为在 $\varepsilon_1^{\text{SCF}}$ 中包含了 1, 2 和 1, 3 电子间排斥能, 同样地, $\varepsilon_2^{\text{SCF}}$ 和 $\varepsilon_3^{\text{SCF}}$ 也是这样。因此体系的总能量要扣除一组电子之间的两两排斥能

$$E_H = \varepsilon_1^{\text{SCF}} + \varepsilon_2^{\text{SCF}} + \varepsilon_3^{\text{SCF}} - (J_{12} + J_{13} + J_{23})$$

其中

$$J_{12} = e^2 \int \frac{|\phi_1^{\text{SCF}}|^2 |\phi_2^{\text{SCF}}|^2}{r_{12}} dv_1 dv_2$$

3. Hartree-Fock 方程

按照以上的自洽场思想, 考虑了 Pauli 原理, 把原子的波函数

写成 Slater 行列式波函数后所得的单电子 Schrödinger 方程称为 Hartree-Fock 方程。

按照§ 2.5 第一小节，多电子原子的波函数为

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = |\phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_N(N)|$$

体系的总能量为

$$\begin{aligned} E &= \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \\ &= \sum_i^N \int \phi_i^*(1) \hat{H}_1 \phi_i(1) d\tau_i + \sum_{i>j}^N \sum_i^N e^2 \left[\iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 - \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) \phi_i(1) d\tau_1 d\tau_2 \right] \end{aligned}$$

这里体系的能量是单电子轨道函数的函数

$$E = E[\phi_i^*, \phi_i]$$

按照变分法的基本原理，需要确定 E 的极小值，要求

$$\frac{\partial E}{\partial \phi_i^*} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial \phi_i} = 0$$

但是，同时要求在求极值过程中应满足单电子轨道函数的正交归一的条件，因此需要按照 Lagrange 待定乘因子法求条件极值，令

$$F[\phi_i^*, \phi_i] = E[\phi_i^*, \phi_i] - \sum_i \sum_j \lambda_{ij} \int \phi_i^* \phi_j d\tau$$

其中 λ_{ij} 为 Lagrange 待定乘因子，并且有

$$\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij}$$

然后求 F 的极小值

$$\delta F = 0$$

通过数学处理，就得到了所谓的 Hartree-Fock 方程

$$\left[\hat{H}_i + \sum_j (J_j - \hat{K}_j) \right] \phi_i^{\text{SCF}}(1) = \epsilon_i^{\text{SCF}} \phi_i(1) \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.58)$$

式中， \hat{H}_i 为 i 电子的单原子的 Hamilton 算符， J_j 为 Coulomb 算符， \hat{K}_j 为交换算符，它们定义为

$$J_i \equiv \int \frac{\phi_i^*(2)\phi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2$$

$$\hat{K}_i \phi_i(1) \equiv \left[\int \frac{\phi_i^*(2)\phi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right] \phi_i(1)$$

我们令 (2.58) 式左边 [] 中的算符为 \hat{H}^{SCF} , 那么, (2.58) 式变为

$$\hat{H}^{\text{SCF}} \phi_i^{\text{SCF}}(1) = \varepsilon_i^{\text{SCF}} \phi_i(1) \quad (2.59)$$

为了求解 Hartree-Fock 方程, 必须按照前面所介绍的自洽场方法, 因为 \hat{H}^{SCF} 算符中包含所要求解的单电子轨道 $\phi_i(j)$. 因此, 我们首先要选取一组适当的单电子原子轨道 $\phi_1(1), \phi_2(2), \dots, \phi_n(n)$. 按自洽场方法依次迭代下去, 最后得到一组比较准确的近似解 $\varepsilon_i^{\text{SCF}}$ 和 ϕ_i^{SCF} ($i = 1, 2, \dots, n$) 和前一节所讨论的情况一样, 体系的总能量

$$E_{\text{总}} = \sum_i^n \varepsilon_i^{\text{SCF}} - \sum_{i>j}^n \sum_i^n (J_{ij} - K_{ij})$$

式中, ε^{SCF} 称为自洽场原子轨道能量, 它是单电子 ϕ_i 轨道运动所具有的能量. 通过自洽场方法计算, 钾原子的 4s 轨道的自洽场轨道能量 ε^{SCF} 高于 3d 轨道的, 但实验测定钾原子基态的电子组态是 $[\text{Ar}]4s^1$, 而不是 $[\text{Ar}]3d^1$. 因为最外层电子处于 4s 轨道使得电子排斥能 $\sum_{j>i} \sum_i J_{ij}$ 增加比处于 3d 轨道时大得多 (交换能 K_{ij} 变化不大). 故电子组态 $[\text{Ar}]4s^1$ 的体系总能量比电子组态 $[\text{Ar}]3d^1$ 的体系总能量要低.

参 考 文 献

- [1] I. N. Levine, "Quantum Chemistry", Chap. 5—11, Allyn and Bacon (1975).
- [2] K. F. Purcell and J. C. Kotz, "Inorganic Chemistry", Chap. 1, W. B. Saunders Company (1977).
- [3] F. L. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry", Chap. 6—13, McGraw-Hill (1968).
- [4] J. N. 默雷尔, S. F. A. 凯特尔, J. M. 特德著, 文振翼、姚惟馨等译, 《原子价理论》, 第二至七章, 第九章, 科学出版社 (1978).

第三章 简单分子轨道理论 (电子独立运动模型)

尽管化合价的概念从 1852 年就已经形成了,但是,最初关于化学键的本质始终是不清楚的,也是不能理解的。人们当时只是用原子间的一根小棍来表示化学键。这根小棍代表什么?当时没有人能够说清楚。随着化学实验材料的积累(例如,分子具有一定的几何构型,碳的四面体结构,络离子的立体化学等),尤其是原子结构理论的发展, Lewis 把化学结构理论和原子结构理论结合起来,于 1916 年提出了自己的化合价理论。这个理论是用共享电子对来说明共价键的,两个原子借共享电子对以分别形成惰性原子的稳定结构。由于这个理论揭露了化学键的物质属性,不再使人感到那条小棍是那样的抽象和难以捉摸,同时又解释了不少实验事实,所以得到了化学家们的普遍承认,直至今天,在许多方面还在用它。

理论是由实践来检验和发展的。Lewis 的理论虽有它合理的一面,但也遇到一系列不可克服的原则性困难。它无法解释共价键的方向性,也不能圆满地解释共价键的饱和性,更不能说明为什么氧分子是顺磁性的而氮分子却不是。1925 年量子力学出现之后,紧接着 1927 年 Heitler 和 London 用量子力学处理氢分子,建立了价键理论。随后, Hund Mulliken 等人也用量子力学处理氢分子问题,只是在变分处理时,根据不同的物理模型,采用了不同的试探波函数,从而发展了分子轨道理论。由于近年来分子轨道法发展较快,应用较广,故这里着重介绍这种方法。

§ 3.1 简单分子轨道法

分子轨道法假定两个或多个原子相互作用形成分子时,原来

在各个原子的原子轨道上运动的电子即转入到整个分子的分子轨道上运动。原来是在单核多电子体系中运动的电子，现在转入到多核多电子体系中运动，原来属于个别原子的电子，现在属于整个分子。每一个电子是在组成分子的所有原子核和其它电子所构成的势场中运动，而且把其它电子所形成的势场近似地看作一个叠加在所有核组成的势场之上的一个平均场来处理，这样势能函数就是电子本身坐标的函数。于是就把一个多电子问题化成了单电子问题来处理。

我们用一个单电子波函数 ϕ 来描述在分子势场中运动的电子，并称它为分子轨道。它服从

$$\hat{H}\phi = E\phi \quad (3.1)$$

其中 \hat{H} 是单电子 Hamilton 算符，它包含单个电子的动能项，这个电子 and 所有原子核的作用能项，这个电子和分子中其它电子的相互作用能的平均值项。 E 是单电子能级的能量。电子填充分子轨道时也是象原子中那样由最低能量轨道逐次往高能量轨道填充，而且每一个分子轨道只允许两个自旋相反的电子存在。这样分子的总能量为

$$\epsilon = \sum_i v_i E_i$$

v_i 是第 i 个分子轨道上的电子数(可能是 0, 1 或 2), E_i 是第 i 个分子轨道的能量。显然，这是一种粗略的近似，因为这种近似把电子看成独立运动的，而没有完整地考虑到电子之间的全部的相互作用。分子的总波函数为

$$\Psi = \phi_1 \phi_2 \cdots \phi_n$$

或是这样乘积的和。因此，可以说分子轨道法本质上是量子力学处理多电子原子体系理论的一种推广。

运用分子轨道法来解决分子体系的问题，大致包括下列几个步骤：

(1) 根据分子体系的物理特征选择恰当的含有可调参数的试探函数，一般常采用原子轨道的线性组合作为试探函数，即

$$\phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdots + c_n\phi_n = \sum_i^n c_i\phi_i \quad (3.2)$$

因而也称为原子轨道线性组合的分子轨道法，简称 LCAO-MO 法。

(2) 求出含有可调参数的能量表达式

$$E = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\int \left(\sum_i c_i \phi_i \right) \hat{H} \left(\sum_j c_j \phi_j \right) d\tau}{\int \left| \sum_i c_i \phi_i \right|^2 d\tau} \quad (3.3)$$

一般 ϕ_i 采用实函数。

(3) 根据变分法原理，积分 $\int \phi \hat{H} \phi d\tau$ (若 ϕ 是归一化的) 的值任何时候不可能小于体系能量的真实值。对可调参数求极值，得到久期方程组。

根据

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \cdots, n) \quad (3.4)$$

并令

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \int \phi_i \hat{H} \phi_j d\tau \\ S_{ij} &= \int \phi_i \phi_j d\tau \end{aligned} \quad (3.5)$$

得

$$\sum_j c_j (H_{ij} - E S_{ij}) = 0 \quad (i, j = 1, 2, \cdots, n) \quad (3.6)$$

(4) 求解久期方程的非零解，加上归一化条件，确定变分参数的值。

(5) 把变分参数值代回试探函数和能量表达式，求得近似分子轨道和对应的轨道近似能量。

§ 3.2 氢分子

这一节我们用上节所述分子轨道法的基本思想来讨论氢分

子,从而进一步掌握和了解这种方法。

氢分子是由两个电子在距离为 R 的两个氢原子核 A 和 B 周围运动组成的体系。这时氢分子的波函数应是两个电子的坐标 (x_1, y_1, z_1) 及 (x_2, y_2, z_2) 的函数,可表示为

$$\Psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2) = \Psi(1, 2)$$

相应地,其 Schrödinger 方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \right] \Psi(1, 2) + \left[-\frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B2}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \times \Psi(1, 2) + \frac{e^2}{R} \Psi(1, 2) = E \Psi(1, 2) \quad (3.7)$$

式中第一项为电子的动能,第二项为电子与核之间的吸引能及两个电子间的排斥能,第三项为两个核之间的排斥能。

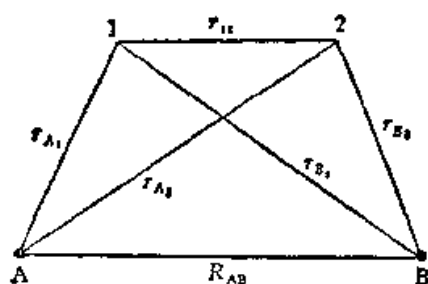


图 3.1 氢分子中质点的相对距离

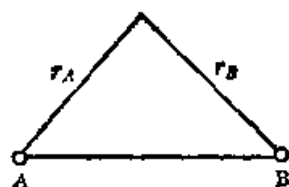


图 3.2 氢分子(电子独立运动模型)中电子的坐标

由于氢分子的 Schrödinger 方程是个多粒子问题,不能求其精确解,只能采用近似方法求解。按上节所述分子轨道法把氢分子中的每个电子看成是在两个核及另一个电子所产生的一个双中心势场中运动,这样势能函数 V 就是电子本身坐标 (r_A, r_B) 的函数(见图 3.2),因而,对于氢分子中的一个电子的 Schrödinger 方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(r_A, r_B) \psi = E \psi \quad (3.8)$$

或

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

它近似地描写了氢分子中一个电子的独立运动情况。整个氢分子的波函数 $\Psi(1, 2)$ 可以认为是两个电子的单电子波函数的乘积

$$\Psi(1, 2) = \phi(1)\phi(2) \quad (3.9)$$

则整个分子的能量等于各个电子能量之和

$$\varepsilon = E(1) + E(2) \quad (3.10)$$

显然,这是一种粗略的近似方法,因为本来电子 1 的运动与电子 2 的运动是相互影响的,然而,在这种近似中把电子看成是独立地运动着的.我们将在第六和第七章中,简单地介绍更精确的分子轨道理论.

对于氢分子来说,在分子轨道中运动的电子在 A, B 两个原子核附近及其中间运动. 每个电子当其在 A 核附近运动时,其运动状态接近以 A 核为中心的氢原子中的运动状态. 当其在 B 核附近运动时,则其运动状态接近以 B 核为中心的氢原子中的运动状态. 所以分子轨道可用这两个原子的原子轨道的某种组合来表示,即

$$\phi = c_1\phi_A + c_2\phi_B \quad (3.11)$$

这里 ϕ_A 和 ϕ_B 都是氢原子的 $1s$ 态函数 $\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}e^{-r/a_0}$, 式中的 c_1 和

c_2 为可调的变分参数,可用变分法来选取,以使 ϕ 是最佳的近似解. 把 (3.11) 式代入 (3.3) 式得

$$E = \frac{\int (c_1\phi_A^* + c_2\phi_B^*)\hat{H}(c_1\phi_A + c_2\phi_B)d\tau}{\int (c_1\phi_A^* + c_2\phi_B^*)(c_1\phi_A + c_2\phi_B)d\tau} = \frac{c_1^2 \int \phi_A^* \hat{H} \phi_A d\tau + 2c_1c_2 \int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d\tau + c_2^2 \int \phi_B^* \hat{H} \phi_B d\tau}{c_1^2 \int \phi_A^* \phi_A d\tau + 2c_1c_2 \int \phi_A^* \phi_B d\tau + c_2^2 \int \phi_B^* \phi_B d\tau} \quad (3.12)$$

由于 \hat{H} 是 Hermite 算符,故

$$\int \phi_B^* \hat{H} \phi_A d\tau = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d\tau$$

并令

$$\int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d\tau = H_{12} \quad \int \phi_A^* \phi_B d\tau = S_{12}$$

由

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$$

得

$$(H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 = 0 \quad (3.13)$$

由

$$\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$$

得

$$(H_{21} - ES_{21})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 = 0 \quad (3.14)$$

(3.13) 和 (3.14) 式组成一个二元齐次方程组, 称为久期方程组, 它具有非零解的条件是系数行列式等于 0, 即

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.15)$$

考虑到原子轨道是归一化的, 所以 $S_{11} = S_{22} = 1$. ϕ_A 和 ϕ_B 是具有相同形式的函数, 令 $H_{11} = H_{22} = \alpha$, $S_{12} = S_{21} = S$, $H_{12} = H_{21} = \beta$, 则 (3.15) 式简化为

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.16)$$

解之, 得

$$(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0 \quad (3.17)$$

这是 E 的二次方程, 得到两个根

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \\ E_2 &= \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \end{aligned} \quad (3.18)$$

把 E_1 和 E_2 代入方程 (3.13) 和 (3.14), 并解之.

对应于 E_1 , 得到 $c_1 = c_2$, 分子轨道

$$\phi_1 = c_1(\phi_A + \phi_B) = N(\phi_A + \phi_B) \quad (3.19)$$

对应于 E_2 , 得到 $c_1 = -c_2$, 分子轨道

$$\phi_2 = c_1(\phi_A - \phi_B) = N'(\phi_A - \phi_B) \quad (3.20)$$

N 和 N' 为归一化因子, 可分别通过下式

$$\int \phi_i^* \phi_i d\tau = 1,$$

求得

$$\int \phi_2^* \phi_2 d\tau = 1$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}$$

$$N' = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}$$
(3.21)

于是得到归一化的分子轨道波函数

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} (\phi_A + \phi_B)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} (\phi_A - \phi_B)$$
(3.22)

可以证明 β 值为负, 而 S 为小于 1 的正数, 所以 $E_1 < \alpha$, 即分子轨道 ϕ_1 的能量比氢原子 $1s$ 轨道的能量低, 而 $E_2 > \alpha$, 即 ϕ_2 的能量比氢原子 $1s$ 轨道的能量高。因此, ϕ_1 称为成键分子轨道, ϕ_2 称为反键分子轨道。分子轨道能级图如图 3.3 所示。易于证明反键轨道的能量升高值大于成键轨道能量下降值。因为

$$\frac{\alpha - \beta}{1 - S} - \alpha = \frac{S\alpha - \beta}{1 - S}$$

$$\alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} = \frac{S\alpha - \beta}{1 + S}$$

因为 $S > 0$, 显然有

$$\frac{S\alpha - \beta}{1 - S} > \frac{S\alpha - \beta}{1 + S}$$
(3.23)

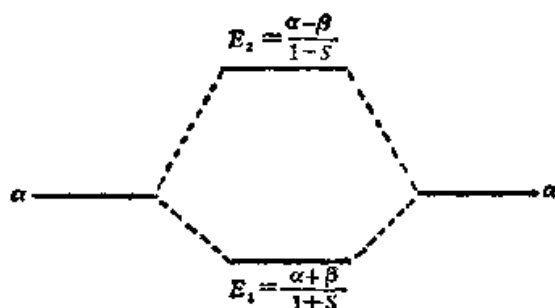


图 3.3 H_2 分子的分子轨道能级图

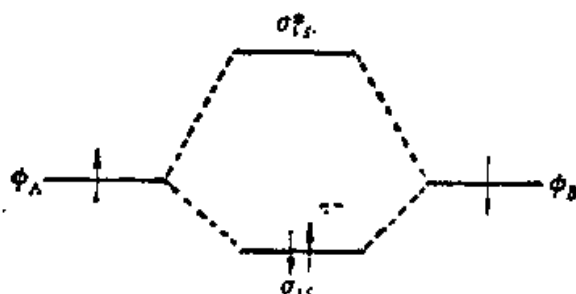


图 3.4 H_2 分子形成示意图

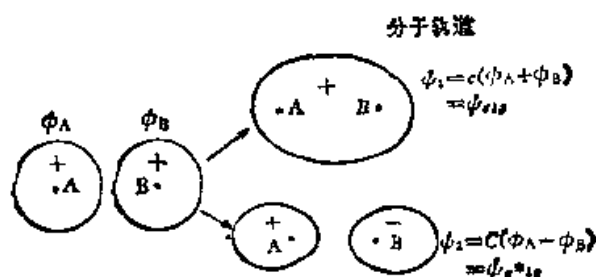


图 3.5 H_2 分子的分子轨道

从图 3.5 可以看出, ϕ_1 和 ϕ_2 对于两个原子核的连线都是圆柱形对称的, 这种轨道称为 σ 轨道. ϕ_1 称为 σ_{1s} (成键轨道), ϕ_2 称为 σ_{1s}^* (反键轨道). 反键轨道 σ_{1s}^* 有一个过两原子核连线中点并垂直该连线的节面. 由于原子形成分子时, 在不违背 Pauli 原理的条件下, 电子将首先占据能量较低的轨道, 所以在氢分子中两个电子均在 σ_{1s} 轨道中 (见图 3.4). 这样氢分子的能量为

$$\varepsilon = 2E_1 = 2\left(\frac{\alpha + \beta}{1 + S}\right) \approx 2(\alpha + \beta) \quad (3.24)$$

两个氢原子形成氢分子时, 能量降低值为

$$\Delta E = 2E_H - E_{H_2} = 2\alpha - 2(\alpha + \beta) = -2\beta \quad (3.25)$$

显然, ΔE 为氢分子中共价键的键能. 这可以通过实验测得, $\Delta E = 104 \text{ kcal/mol}$, 因此, $\beta \approx -52 \text{ kcal/mol}$. 此外, 从 $\psi_{\sigma_{1s}}$ 及 $\psi_{\sigma_{1s}^*}$ 和它们的绝对值平方, 还可以看出分子形成时, 电子几率密度的分布情况 (见图 3.6), 由此可见到, 在成键轨道 $\psi_{\sigma_{1s}}$ 中两核间的 $|\psi_{\sigma_{1s}}|^2$ 的值较大, 也就是核间的电子云密度较分子外侧的要大, 即

成键的电子在核间停留的时间较长,因而产生了足够的吸引作用,反键的 σ^*_{1s} 电子云密度分布则恰恰相反。

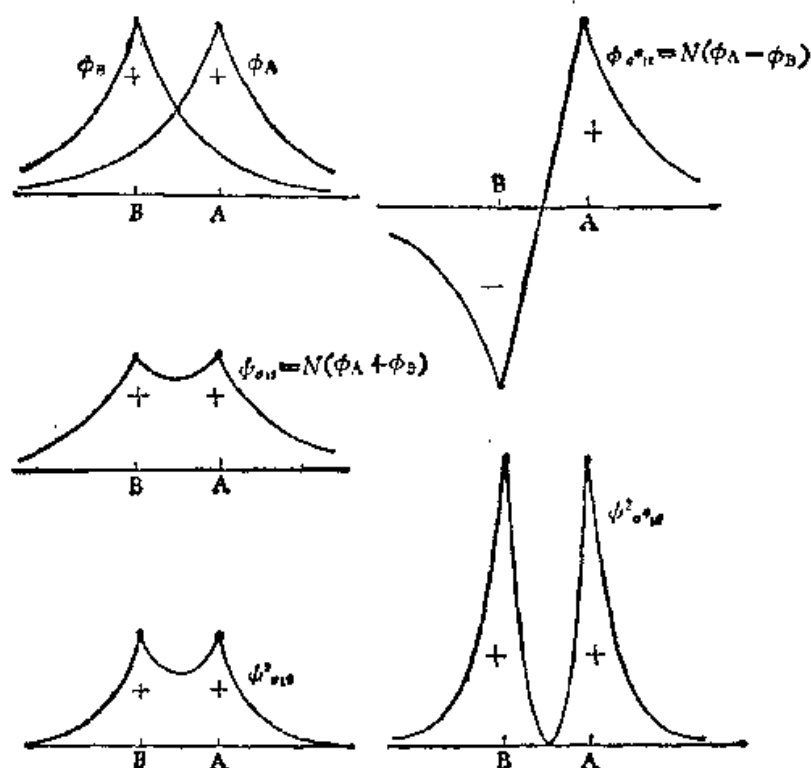


图 3.6 H_2 分子的分子轨道 $\phi_{\sigma_{1s}}$ 和 $\phi_{\sigma^*_{1s}}$ 及相应的几率密度 $\phi^2_{\sigma_{1s}}$ 和 $\phi^2_{\sigma^*_{1s}}$

§ 3.3 分子轨道法成键三原则

以上对于氢分子的讨论,具有一定的普遍意义,即适用于双原子分子或任何定域分子轨道(由两个 AO 组成的 MO)。从形成分子轨道的 α 和 β 积分值所要求的最佳条件,可以归纳为三条原则。

1. 对称性匹配原则

组成分子轨道的原子轨道 ϕ_A 和 ϕ_B 的对称性必须匹配,以保证 $\beta \neq 0$ 。所谓对称性匹配,即要求 $\int \phi_A^* \phi_B d\tau \neq 0$ 。因为若

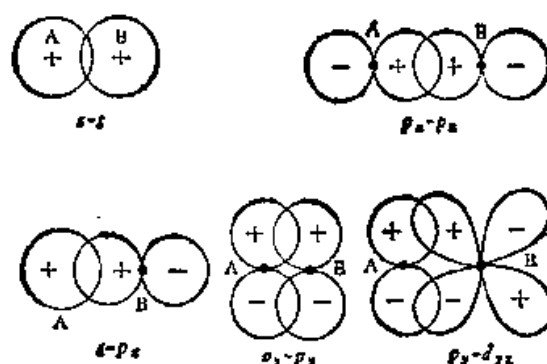


图 3.7 对称性匹配的原子轨道间发生正重叠的情况

$\int \phi_A^* \phi_B d\tau = 0$, 即意味着电子云不重叠, 或两个重叠部分互相抵消。这样 $\beta = H_{ab} = 0$, 因为

$$\begin{aligned} \beta = H_{ab} &= \int \phi_A^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) \right] \phi_B d\tau \\ &= \int \phi_A^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_B} \right] \phi_B d\tau - \int \phi_A^* \frac{e^2}{r_A} \phi_B d\tau + \int \phi_A^* \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) \phi_B d\tau \end{aligned}$$

若将上式最后两项看做相互抵消(这是一种近似), 则

$$\beta = H_{ab} \approx \int \phi_A^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_B} \right] \phi_B d\tau = E_B \int \phi_A^* \phi_B d\tau \quad (3.26)$$

由此可见, β 是否为零, 取决于 $\int \phi_A^* \phi_B d\tau$ 是否为零。如果 $\int \phi_A^* \phi_B d\tau = 0$, $\beta = 0$, 这时 S 也等于零, 则分子轨道的能量 $E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} = \alpha$,

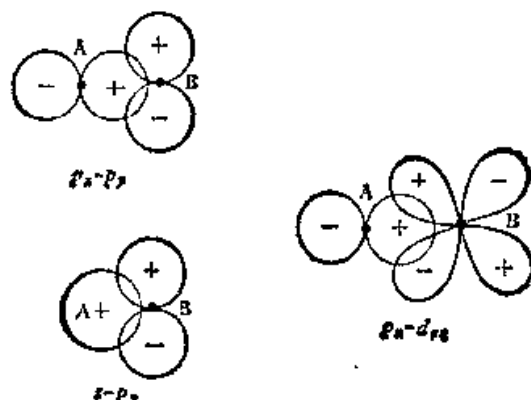


图 3.8 对称性不匹配的原子轨道间重叠积分为零的示意图

$E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} = \alpha$, 这样不能形成稳定的分子轨道, 所以不能成键。

满足对称性匹配的原子轨道组示例于图 3.7, 不符合对称性匹配的原子轨道组示例于图 3.8。

2. 最大重叠原则

在满足对称性匹配的条件下, 原子轨道之间重叠愈大, $|\beta|$ 的值愈大, 即 β 负得越多, 从 $E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$ 和 $E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$ 这两个表

示式可以看出, β 越负, 则 E_1 值越小, E_2 值越大, 即形成的两个分子轨道成键与反键分离得越远, 更有利于形成稳定的分子。

3. 原子轨道能量接近原则

在对称性匹配的情况下, 两个原子轨道的 Coulomb 积分 α_A 和 α_B (近似地等于电子处于各原子的原子轨道中的能量) 愈接近, 形成的分子轨道愈有效。当组成分子轨道的两个原子轨道不一样时, 即 $H_{aa} \neq H_{bb}$, 有行列式多项式

$$(H_{aa} - E)(H_{bb} - E) - (H_{ab} - ES_{ab})^2 = 0$$

解之, 忽略 S_{ab} (在一般情况下, S_{ab} 都很小), 消去 ES_{ab} 项, 并用 $\alpha_A = H_{aa}$, $\alpha_B = H_{bb}$ 代替, 得

$$E^2 - (\alpha_A + \alpha_B)E + (\alpha_A\alpha_B - \beta^2) = 0$$

解出分子轨道的两个能级

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2} \left[(\alpha_A + \alpha_B) - \sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} \right] \\ E_2 &= \frac{1}{2} \left[(\alpha_A + \alpha_B) + \sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} \right] \end{aligned} \quad (3.27)$$

若 $\alpha_A > \alpha_B$, 上式可改写成

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha_B - \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_A - \alpha_B) \right] \\ E_2 &= \alpha_A + \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_A - \alpha_B) \right] \end{aligned} \quad (3.28)$$

由此我们可以看到,在这种情况下,即由能量不同的原子轨道组成分子轨道时,它们的能级变化不象相同能量的原子轨道组成分子轨道那样只与 β 值有关,而还与 $\alpha_A - \alpha_B$ 有关。它们分别以
$$h = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_A - \alpha_B) \right]$$
的值高于和低于各组成原子轨道的能级,如图 3.9。把上述能量代入原久期方程,得到

$$\begin{aligned} \frac{c_{A1}}{c_{B1}} &= \frac{-2\beta}{(\alpha_A - \alpha_B) + \sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2}} \\ \frac{c_{B2}}{c_{A2}} &= \frac{2\beta}{(\alpha_A - \alpha_B) + \sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2}} \end{aligned} \quad (3.29)$$

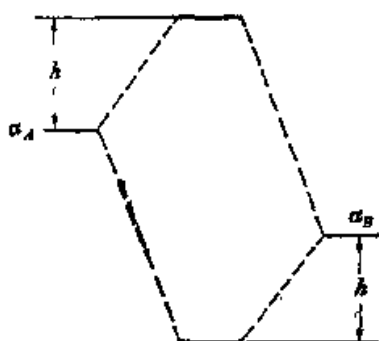


图 3.9 异核双原子分子的分
子轨道能级图

可见当两个原子轨道的能量相差甚大时,即 $\alpha_A \gg \alpha_B$,以至于 $(\alpha_A - \alpha_B) \gg 2(-\beta)$,这时 $\frac{c_{A1}}{c_{B1}}$ 和 $\frac{c_{B2}}{c_{A2}}$ 都要趋于很小的数值,或 $c_{A1} \rightarrow 0$, $c_{B2} \rightarrow 0$ 。这就意味着分子轨道还原为原子轨道,即 $\psi_1 \rightarrow c_{B1}\phi_B$, $\psi_2 \rightarrow c_{A2}\phi_A$,相应的分子轨道能量也就还原为原子轨道能量, $E_1 \rightarrow \alpha_B$,

$E_2 \rightarrow \alpha_A$,因此也就几乎没有成键效应,即不能形成化学键。所以组成分子轨道的原子轨道的能量愈相近愈有利于键的形成。这就是原子轨道能量接近原则。

§ 3.4 N_2 分子的结构

1. 同核双原子分子的分子轨道 (忽略相同对称性的分子轨道之间的相互作用)

从同核双原子的原子轨道 ϕ_A 和 ϕ_B 形成分子轨道 ψ 的过程,如图 3.10 所示。这样,分子轨道能量的顺序,如图 3.11。

氮原子的组态 (即电子层结构)是 $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$,因此,按照上面分子轨道能级的顺序,氮分子的电子结构应是 $(\sigma 1s)^2$

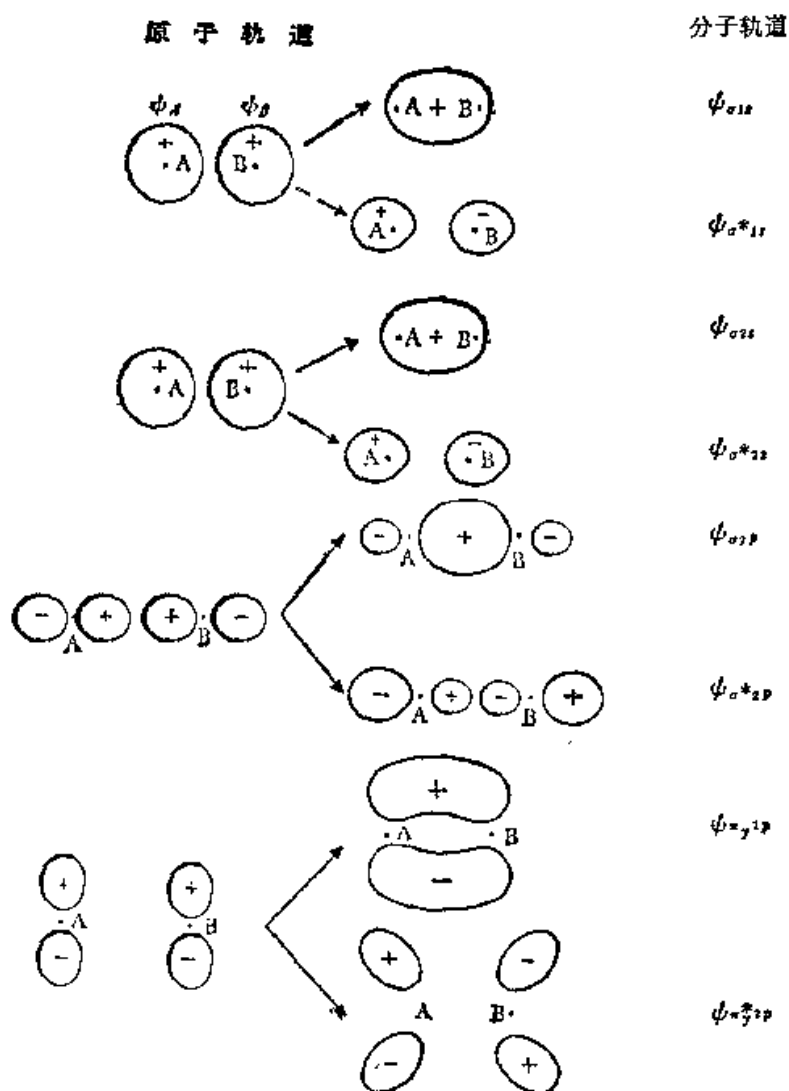
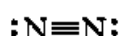


图 3.10 双原子分子的分子轨道形成示意图
(同时有简并的 $\pi_x 2p$ 和 $\pi_y^* 2p$ 分子轨道)

$(\sigma^*1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^*2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi_y 2p)^2(\pi_x 2p)^2$, 内层电子 $1s$ 的能级几乎未变, 故常写成

$$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^*2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi_y 2p)^2(\pi_x 2p)^2$$

其中 $(\sigma 2s)^2$ 与 $(\sigma^*2s)^2$ 的作用抵消, 等于不成键, 相当于两对孤对电子。占据成键轨道 $(\sigma 2p)$, $(\pi_y 2p)$, $(\pi_x 2p)$ 的有三对电子, 相当于一个 σ 键, 两个 π 键。与经典的价键结构式



一样,解释了 $\text{N}\equiv\text{N}$ 的三重键结构.但是,氮分子的这种电子结构与氮分子的电子光谱及光电子能谱的数据^[1]是不一致的(根据光电子能谱的分析,氮分子中电子占据最高轨道是 σ 型,次高轨道才是 π 型);而且也不易说明氮分子的化学性质的特殊稳定性.这是因为上面的讨论中,忽略了对称性相同的分子轨道相互作用的缘故.

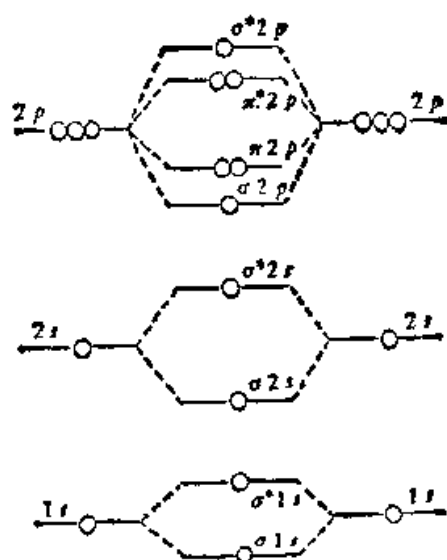


图 3.11 同核双原子分子的分子轨道能级图

2 对称性相同的分子轨道之间的相互作用

从对称性的角度进行分析^[2],可以得到一个重要的结论: 对称性不同的分子轨道之间无作用,而对称性相同的分子轨道之间可以相互作用(且在对称性相同的条件下,两个分子轨道的能量愈近,相互作用愈大).

假设 ϕ_1 是一个对中心反演⁽¹⁾为对称的 σ 轨道,记为 σ_+ (例如 $\sigma 2p$ 就是

1) 参见分子的对称性一节.

这样的轨道), ψ_2 是一个对中心反演为反对称的 σ 轨道, 记为 σ_* (例如 σ^*2s 等), 设 ψ_1 与 ψ_2 发生相互作用, 作用能为 E , 则相应的久期行列式是

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{21} - ES & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

其中 $H_{11} = \int \psi_1 \hat{H} \psi_1 d\tau$, $H_{22} = \int \psi_2 \hat{H} \psi_2 d\tau$, $H_{12} = H_{21} = \int \psi_1 \hat{H} \psi_2 d\tau = \int \psi_2 \hat{H} \psi_1 d\tau$.

我们证明 $S = 0$, $H_{21} = 0$, $H_{12} = 0$, 从而 $E = H_{11}$ 或 $E = H_{22}$, 即 ψ_1 与 ψ_2 无相互作用, 两个轨道的能量不变。

因为 $H_{12} = \int \psi_1 \hat{H} \psi_2 d\tau = \int \sigma_r \hat{H} \sigma_* d\tau$ 是一个由计算定积分得到的数值, 当然与计算所选择的坐标系无关。 \hat{H} 是能量算符, 也是与坐标系无关的, 因为体系的能量是不会随坐标系的选择而改变。 于是我们选用反演算符 \hat{i} , 显然, $H_{12} = \hat{i} H_{12}$, 这样

$$\begin{aligned} H_{12} &= \hat{i} H_{12} = \hat{i} \int \sigma_r \hat{H} \sigma_* d\tau = \int (\hat{i} \sigma_r) (\hat{i} \hat{H}) (\hat{i} \sigma_*) d\tau \\ &= \int (\sigma_r) (\hat{H}) (-\sigma_*) d\tau = - \int \sigma_r \hat{H} \sigma_* d\tau = -H_{12} \end{aligned}$$

显然 H_{12} 应该等于零, 这就是说对称性不同的两个分子轨道间无相互作用。 这一结论虽然上面只是从 σ_r 和 σ_* 轨道为例得到的, 但对于其它不同对称类型的轨道也成立, 因为, 既然两个轨道的对称性不同, 就一定存在某种对称动作算符 \hat{R} , 使得类似以上的证明成立。

相反, 如果相互作用的两个轨道, 对称性相同, 则 H_{12} 将不为零, 作用能可通过解久期行列式求得。 为了简单起见, 假定重叠积分 $S = 0$ (称为零重叠近似), 这时

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

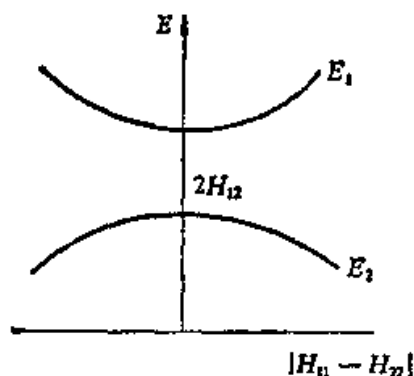


图 3.12 不相交规则示意图

展开后,得

$$E^2 - (H_{11} + H_{22})E - H_{12}^2 + H_{11}H_{22} = 0$$

解得两个根为 E_1 和 E_2 , 则有

$$E_1 - E_2 = \Delta E = \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2}$$

这样, 两个能级将互相排斥, 如 (图 3.12) 所示。能量曲线 E_1 和 E_2 随 $(H_{11} - H_{22})^2$ 变化是双曲线。当 $H_{11} = H_{22}$ 时, ΔE 为最小, 这时 $E_1 + H_{11} + H_{12}$, $E_2 = H_{11} - H_{12}$, $\Delta E = 2H_{12}$ 。

由此可见, 具有相同对称性的轨道相互排斥, 其能级是不能相交的。这就是所谓“不相交规则”。因此, 例如 $1\sigma_g$ 能级由于受到所有其它 σ_g 能级的排斥而下降。如果只有最低的两个 σ_g 轨道, 则计算它们之间相互作用能的久期行列式

$$\begin{vmatrix} E - E(1\sigma_g) & x \\ x & E - E(2\sigma_g) \end{vmatrix} = 0$$

其中 $x = \int \phi(1\sigma_g) \hat{H} \phi(2\sigma_g) d\tau$, 并且已假定作了零重叠近似。当 $E(2\sigma_g) \gg E(1\sigma_g)$ 时, 可以证明

$$E_1 \approx E(1\sigma_g) - \frac{x^2}{E(2\sigma_g) - E(1\sigma_g)}$$

$$E_2 \approx E(2\sigma_g) + \frac{x^2}{E(2\sigma_g) - E(1\sigma_g)}$$

所以, 由于相互作用, 分子轨道能级进一步分裂: 一个能级降低了, 而另一个升高了, 并且低的更低, 高的更高。能级分裂的程度, 即降低或升高的程度与两个因素有关: 相互作用能 x 愈大 (例如核间距小), 分裂愈大; 相互作用的两个轨道能级差愈大, 分裂愈小。所以 $3\sigma_g$ 对 $1\sigma_g$ 的排斥作用较 $2\sigma_g$ 为小, 也即只有最靠近的两个相同对称性轨道间的相互作用才是主要的。

$\sigma 2s$ 轨道和 $\sigma 2p$ 轨道的对称性相同, 且能量较为接近, 所以它们可以相互作用, 形成两个新的分子轨道 $(\sigma 2s)'$ (实际已包含 p 轨道的性质) 和 $(\sigma 2p)'$ (实际已包含 s 轨道的性质); 而且 $(\sigma 2s)'$ 的能量低于 $\sigma 2s$, $(\sigma 2p)'$ 的能量高于 $\sigma 2p$, 如图 3.13 所示。

类似地, 由于 $\sigma^* 2s$ 轨道和 $\sigma^* 2p$ 轨道的对称性相同, 因而也发生相互作用, 形成两个新的分子轨道 $(\sigma^* 2s)'$ 和 $(\sigma^* 2p)'$ 轨道。

这种相互作用的结果, 改变了原来同核双原子分子的各分子轨道能级的顺序, 使 $(\sigma 2p)'$ 轨道的能量高于 $(\pi, 2p) = (\pi, 2p)$ 轨

道的能量,如图 3.14 所示。

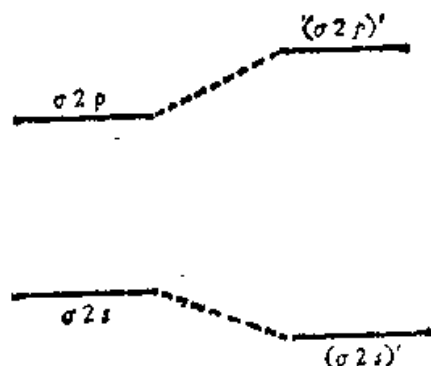


图 3.13 对称性相同的分子轨道 $\sigma 2p$ 与 $\sigma 2s$ 间的相互作用

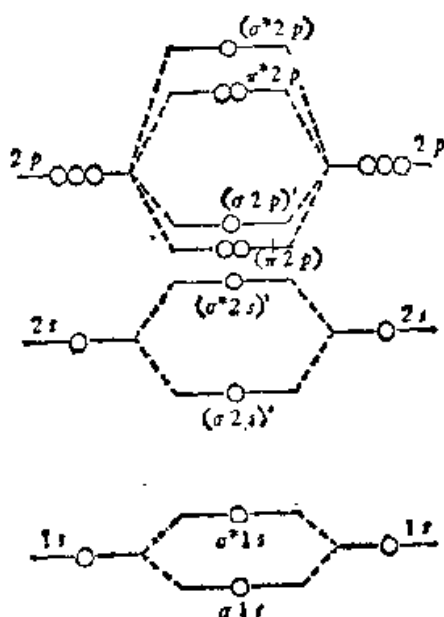


图 3.14 同核双原子分子的分子轨道能级图
(未考虑对称性相同的分子轨道间的作用)

3. 氮分子的结构

按照分子轨道的这个新能级图, N_2 的电子结构是

$$KK[(\sigma 2s)']^2[(\sigma^* 2s)']^2(\pi_y 2p)^2(\pi_z 2p)^2[(\sigma 2p)']^2$$

可以看出,最高占据轨道是 $(\sigma 2p)'$, 是 σ 型, 次高占据轨道是 $\pi 2p$, 是 π 型, 和光电子能谱的结果一致。从简单的计算可以得出 $(\sigma 2p)'$ 轨道的图形(如图 3.15)。

因此,占据 $(\sigma 2p)'$ 的两个电子的几率密度(电子云)主要分布在两核的外侧,所以是孤对电子。且可得出 $(\sigma^* 2s)'$ 轨道的图形(如图 3.16)。



图 3.15 $(\sigma 2p)'$ 轨道的图形

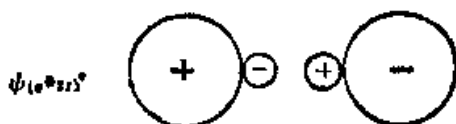


图 3.16 $(\sigma^* 2s)'$ 轨道的图形

可以看出,占据 $(\sigma^* 2s)'$ 轨道的两个电子的电子云也是主要集中在核外侧,因而也是孤对电子。而成键的三对电子是 $[(\sigma 2s)']^2 (\pi_y 2p)^2 (\pi_z 2p)^2$,相当于一个 σ 键及两个 π 键。由于这三个成键轨道能量都很低,所以氮分子的化学性质特别稳定。氮分子的化学性质虽极稳定,但通过过渡金属与它络合,可以形成分子氮络合物^[3]。1975年 Chatt^[4]制备了分子氮络合物,顺式 $[M(N_2)_2 \cdot (PMe_2Ph)_4]$ (其中M为Mo或W,Me表示 CH_3 基,Ph表示 C_6H_5 基),并成功地从这种络合物的水解得到了氨,为常温常压下合成氨提供了有希望的前景。

§ 3.5 异核双原子分子

对于异核双原子分子AB,由于原子轨道 ϕ_A 与 ϕ_B 的不同,分子轨道作为原子轨道的线性组合,显然应具有与同核双原子分子不同的形式

$$\psi = a\phi_A + b\phi_B = N(\phi_A + \lambda\phi_B) \quad (3.30)$$

N 为归一化常数,可由 ψ 的归一化条件求得

$$N^2(1 + \lambda^2 + 2\lambda S) = 1 \quad (3.31)$$

由于A不同于B,分子的对称性降低,例如存在于同核双原子分子中的镜面 σ_h (与两核连接线垂直)和对称中心I已不复存在。又考虑到A和B可以用不同的原子轨道参与组合(例如 $\phi_{A\sigma_z} + \phi_{B\sigma_z}$ 等),这时显然就不能再将分子轨道标记为 $\sigma 1s, \sigma^* 1s, \sigma 2s, \sigma^* 2s, \dots$,而必须采用另一套符号来标记分子轨道。依能量由低

到高的次序, 把 σ 轨道记为 $1\sigma, 2\sigma, 3\sigma, 4\sigma, \dots$, 同样, 把 π 轨道记为 $1\pi, 2\pi, 3\pi, 4\pi, \dots$. 当然这种标记方法对于同核双原子分子也是适用的, 只要把对中心反演为对称的符号 (对称记为“g”, 反对称记为“u”) 标出即可. 对照表 3.1

表 3.1

同 核	$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$1\pi_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_g$	$3\sigma_u$
异 核	1σ	2σ	3σ	4σ	1π	5σ	2π	6σ

对于由在周期表中相距较近的两个元素形成的双原子分子 (例如 CO, NO 这样的分子), 其分子轨道能级如下图所示:

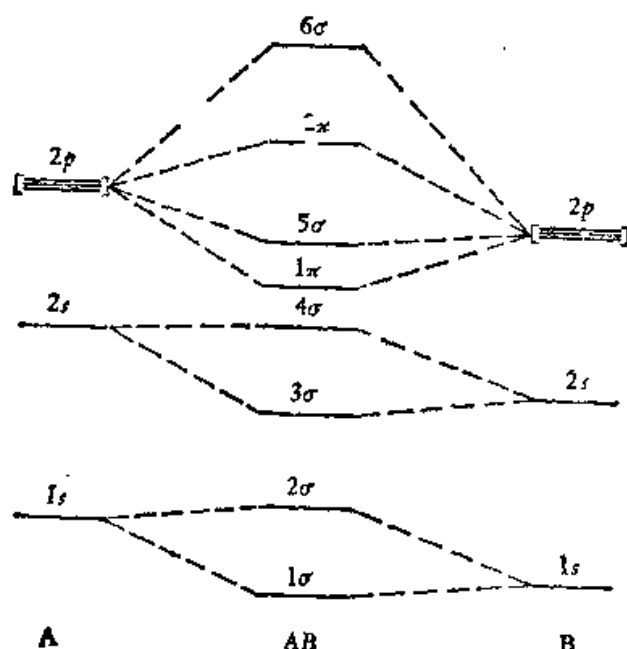


图 3.17 相近元素的异核双原子分子能级示意图

图中假设 B 的原子序数比 A 的大, 因而 B 原子轨道 ϕ_B 的能量 α_B 比相应的 A 原子轨道 ϕ_A 的能量 α_A 为低 (因 B 的有效核电荷大). 同时图中考虑了相同对称性的分子轨道间的相互排斥作用. 4σ 和 5σ 能级靠得最近, 其间排斥作用也最大, 因此 5σ 受到 4σ 的排斥以至能级升高到 1π 之上.

CO 分子有 14 个电子与 N_2 是等电子分子, 基态电子结构是

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$$

与 N_2 相似, CO 分子也是三重成键的, 且 π 键不在前沿, 因而 CO 也表现出特殊的稳定性。尽管如此, 由于其 4σ 和 5σ 轨道(相当于 N_2 的 $(\sigma^*2s)'$ 和 $(\sigma 2p)'$ 轨道)上的电子云较密集于分子的两端, 易于与过渡金属的空轨道发生相互作用(由于碳原子的电负性较小, 所以是碳原子端的孤对电子作为电子的给予体与金属络合), 这就是 CO 之所以能与过渡金属生成所谓“羰基络合物”的原因。

NO 分子比 CO 多一个电子, 其结构是

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^1$$

最后一个电子填入了反键的 2π 轨道, 使分子的稳定性降低了, 并且这个未成对电子使分子表现为顺磁性。

如果 A, B 二原子的有效电荷差别甚大, 例如 LiH 分子(或 HF 等)。锂原子的 $1s$ 轨道比氢原子的 $1s$ 轨道能级低得多, 根据分子轨道的成键原则, 可以近似地将锂原子的 $1s$ 轨道看作非键分子轨道(也即未参与成键, 仍保留为锂原子的原子轨道)。事实上, 我们总可以认为内层轨道不参与成键, 而只须考虑价轨道间的相互作用。这样, LiH 分子的能级图如图 3.18(a) 所示。如果考虑到 1σ 与 2σ 的相互作用, 能级图将如图 3.18(b) 所示。

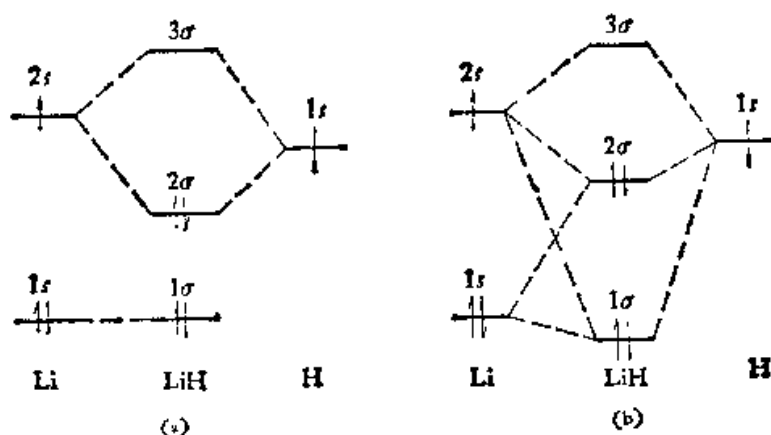


图 3.18 (a) LiH 分子的分子轨道能级图(未考虑 1σ , 2σ 间的相互作用)
(b) LiH 分子的分子轨道能级图(考虑到 1σ , 2σ 间的相互作用)

在§ 3.3 中, 我们已经得到了由两个不同原子轨道组成的分子轨道的原子轨道系数[见 (3.29) 式]及能级[见 (3.28) 式, 图 3.9]。这一结果当然适用于异核双原子分子 AB 的两个原子轨道 ϕ_A 与 ϕ_B 间的相互作用, 将得到成键轨道的能级和波函数(归一化系数 N 由 (3.31) 式按零重叠积分近似得到)

$$E_1 = \alpha_B - \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_A - \alpha_B) \right] \quad (3.32)$$

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} (\phi_A + \lambda \phi_B)$$

反键轨道的能级和波函数则是

$$E_2 = \alpha_A + \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_A - \alpha_B) \right] \quad (3.33)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} (\lambda \phi_A - \phi_B)$$

可知常数 λ 是分子轨道“极性”大小的量度。 λ 愈大, 则电子出现在 B 核附近的几率愈大。若 $\lambda > 1$, 表示电子出现在 B 核附近的几率比出现在 A 核附近的几率大, 故 B 是分子轨道极性的负端。注意在 (3.32) 和 (3.33) 式中, 原子轨道的系数和正负号在成键轨道和反键轨道中的区别。这是分子轨道必须满足正交归一条件的必然结果。可以看出, 若在成键轨道中, 电子出现在 B 核附近的几率较大 ($\lambda > 1$), 则在反键轨道中恰恰相反, 即电子却较多地出现在 A 核附近, 也就是成键轨道与反键轨道具有相反的极性。

另一方面, $\lambda > 1$ 表示成键轨道含有较多的 ϕ_B 成分和较少的 ϕ_A 成分。从能级看, 成键轨道能级接近于能级较低的 α_B , 反键轨道接近于较高的能级 α_A 。所以, 成键分子轨道含有较多的低能级原子轨道的成分, 而反键分子轨道则相反, 含有较多的高能级原子轨道的成分。

§ 3.6 乙烯和乙炔中 π 键强度的差异^[8]

为什么乙烯比乙炔更不饱和? 从定域的分子轨道的观点¹⁾, 在

1) 参阅本章 § 3.8.

乙烯分子中,每个碳原子各以三个 sp^2 轨道的电子中的两个与两个氢原子的 $1s$ 轨道的电子形成两个 C—H σ 键(两个成键的定域的 σ 分子轨道),而两个碳原子各以第三个 sp^2 轨道中的电子形成一个 C—C σ 键;另外,每一个碳原子还有一个 p 电子(例如,可看成是 p_z 电子),这两个电子以其轨道对称轴(z 轴)相互平行,相互重叠,构成一个 π 键(图 3.19)



图 3.19 乙烯的结构

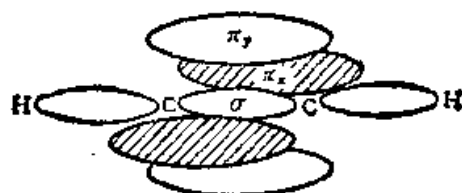


图 3.20 乙炔的结构

类似地,在乙炔分子中,两个碳原子各以一个 sp 轨道的电子与一个氢原子的 $1s$ 电子形成一个 C—H σ 键;两个碳原子各以另一个 sp 轨道的电子相互作用形成一个 C—C σ 键。而每个碳原子尚有两个 p 电子(例如可看成是 p_y 和 p_z 电子)两两相互作用生成两个 π 键(π_y 键和 π_z 键),如图 3.20 所示

认真分析这种简单的定域键的描述方法,就可以理解,为什么乙炔中的 π 键比乙烯中的 π 键强,也就是说乙烯比乙炔更“不饱和”。下面就讨论这个问题。

在形成 σ 键时, C—C 原子间在一定距离形成的 σ 键最稳定(键能最大),也就是说,单从 C—C σ 键来考虑, C—C 键有一定的长度,比这个长度缩短了,能量要升高,即产生所谓 σ 键“压缩”。另一方面,单纯从 C—C 间的 π 键考虑,则两个碳原子间的核间距离愈短愈好,因为 C—C 间的核间距离愈短,两个平行的 p_z 轨道(或两个 p_y 轨道)重叠愈多,形成的 π 键愈稳定。因而乙烯中 C=C 键的键长 (1.34 \AA) 比乙烷中 C—C 键的键长 (1.53 \AA) 要短,这表明,在乙烯中两个碳原子间的 σ 键受到一定程度的“压缩”。在乙炔中,由于有两个 π 键和一个 σ 键,因而两个碳原子间的 σ 键受到了进一步的“压缩”,使键长更短 (1.20 \AA)。这表明,在乙炔中,形成 π 轨道的两个 p_z 原子轨道(或两个 p_y 轨道)重叠程

度比乙烯中要大,因而乙炔中的 π 键更强。实验观测到的电离能数据(乙炔为11.4 eV, 乙烯为10.5 eV)支持了这个论证。从这个观点可以说明乙烯与乙炔反应性能的不同。乙炔与溴水难以反应,而乙烯容易与溴水反应,发生加成作用(这个实验,曾使不少化学教师感到迷惑不解,因为曾错误地认为乙炔比乙烯更不饱和,因而乙炔应比乙烯更易加成)。又如将要谈到的通过烯烃或炔烃的 π 电子与金属原子形成 π 络合物的反应,也是乙烯比乙炔的活性大。至于破坏乙炔中的 π 键比破坏乙烯中的 π 键放出的能量多,这并不是因为乙炔中的 π 键弱,而是由于乙炔中 σ 键被“压缩”程度大, π 键破坏时, σ 键不再受“压缩”,放出了能量。

§3.7 三中心键

存在于共轭分子中多原子间的 π 键(通常称为大 π 键),已为人们所熟知。其实,有多种多样的多中心键(多原子间的化学键)。这里介绍两种三中心键。

1. 三中心 σ 键—— XeF_2 中的化学键

惰性元素Xe和F的化合物 XeF_2 是属于四方晶系的分子型晶体。 $\text{F}-\text{Xe}-\text{F}$ 呈直线型,从X射线衍射测得 $d_{\text{Xe}-\text{F}} = 2.14 \pm 0.14 \text{ \AA}$; 从中子衍射测得 $d_{\text{Xe}-\text{F}} = 2.000 \text{ \AA}$ 。 XeF_2 溶于HF,而不解离。故无论从 XeF_2 的物理性质和化学性质,均表明在这个分子中的原子间的化学键是共价键。从简单的LCAO-MO理论得出,在 XeF_2 中存在着四电子三中心键,因为在这个分子中有如图3.21所示的分子轨道。

可以看出,在 XeF_2 中存在着三个分子轨道,成键分子轨道 ϕ_I ,非键分子轨道 ϕ_{II} ,以及反键分子轨道 ϕ_{III} 。每个氟原子有一个未成对 $2p_z$ 电子,Xe有两个 $5p_z$ 电子,故共有四个价电子。在形成三中心键时,两个电子占据成键轨道 ϕ_I ,两个电子占据非键轨道 ϕ_{II} ,使能量有所降低,因此形成了 XeF_2 分子。关于惰性元素的化合物结构、性能及化学键的性质的讨论,有许多论文,已编成专

集^[5],可以参阅。近年来,对于 XeF_2 , XeF_4 和 XeF_6 分子已有人用“从头计算”的自洽场法进行过计算^[6]。

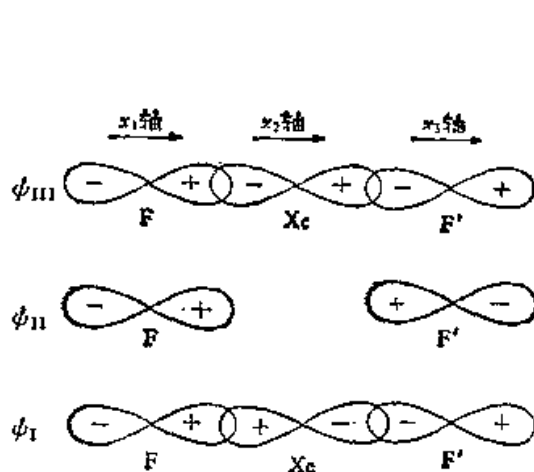


图 3.21 XeF_2 中的分子轨道

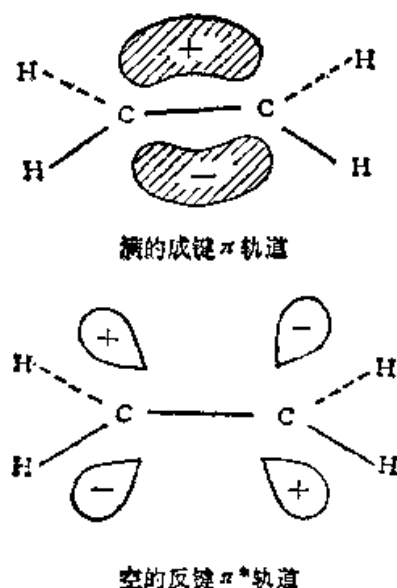


图 3.22 乙烯分子的成键 π 轨道和反键 π^* 轨道

2. π 络合物(烯烃和金属的络合物)——络合催化作用

另一种三中心键存在于所谓“ π 络合物”中。以乙烯和 PdCl_2 之间的络合物为例,按分子轨道理论,乙烯有一个被占据的成键 π 轨道,还有一个空的反键 π^* 轨道(图 3.22)。因此,当一个金属原子 M (或金属离子 M^{n+}) 与乙烯生成络合物时,乙烯与 M 原子(或 M^{n+})

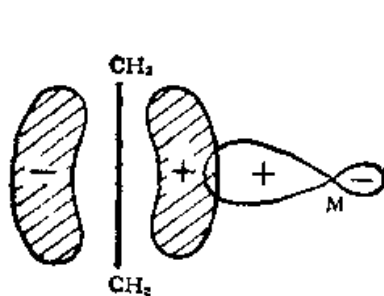


图 3.23 乙烯与 M 间的给电子 σ 键

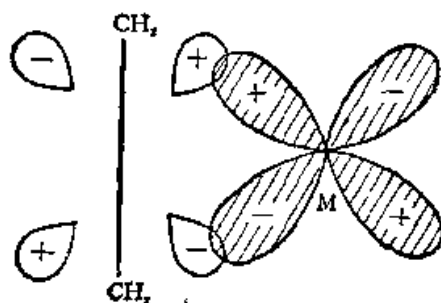
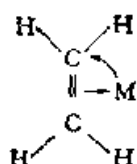


图 3.24 乙烯与 M 间的反馈 $d-\pi$ 配键

离子)侧基络合,可形成两种键,即形成一个从乙烯的成键 π 电子向M的给电子三中心键(图 3.23)。同时,若M(或 M^{n+})有一个对称性相当的被占据 d 轨道, M(或 M^{n+}) 又可以与乙烯形成一个反馈的 $d-\pi$ 配键(也是三中心键),如图 3.24 所示。

例如,在 $C_2H_4 \cdot PdCl_2$ 络合物中,乙烯与 Pd 间的两个三中心键可表示(如图 3.25)或简写为



即乙烯的成键 π 电子部分地进入 Pd 的空 d_{sp^2} 杂化轨道,而 Pd 的 d_{xz} 电子部分地进入乙烯的 π^* 轨道。这种成键的结果,减弱了 C—C 之间的双键,使乙烯的碳原子核附近的电子云密度从 π 轨

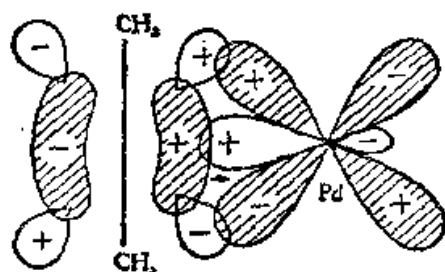
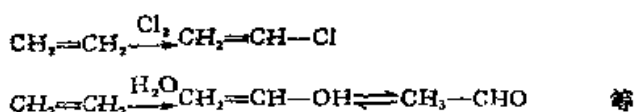


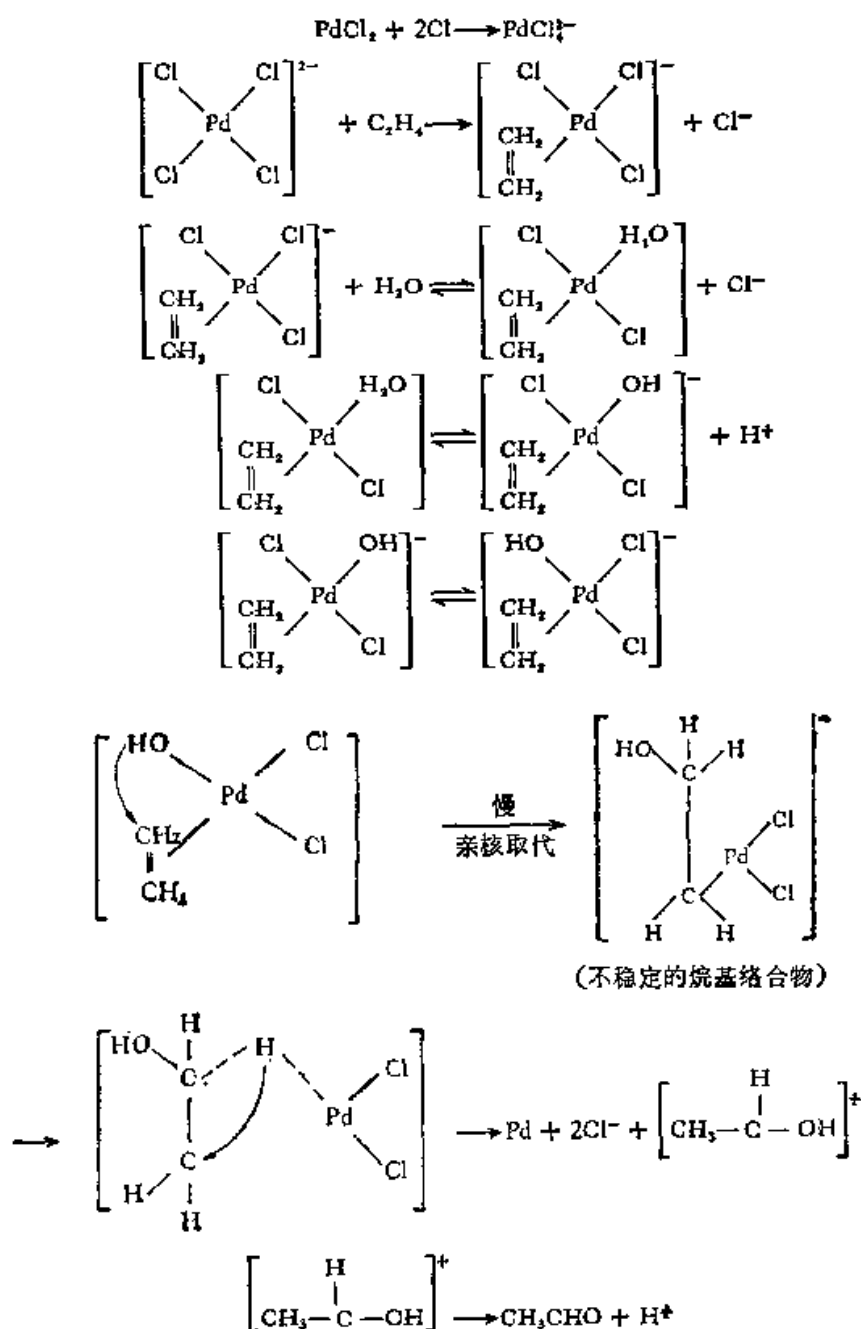
图 3.25 乙烯与 Pd 间的三中心键

道移向 π^* 轨道,从而降低了乙烯的碳原子核附近的电子云密度,改变了烯烃的性质。本来,乙烯容易发生加成反应,而不容易发生取代反应,且加成是亲电加成。而在石油化工中,我们希望乙烯能发生一步取代反应过程(每个反应过程又可包含许多个“基”元反应),例如



但在通常情况下,这是不可能做到的,而需要通过两步反应过程:第一步“加成”,第二步“消去”。现在,通过络合催化作用,可

以一步地完成这类反应。这样，在工艺流程上就可大为简化，例如，用 $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ 作催化剂，使乙烯通过一个反应过程（实际上包含着连续进行的许多基元反应）氧化为乙醛，反应机理大致如下^[7]：



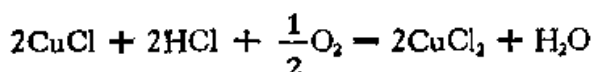
反应的结果是



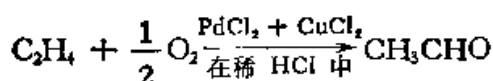
然后用 CuCl_2 使被还原的催化剂再生成 PdCl_2 :



氯化亚铜又用空气氧化为 CuCl_2



故总反应是



这个反应已经工业化。通过这个例子可以看出,以过渡金属为催化剂,通过络合催化作用,在化学工业(特别是石油化工)上可以为改进工艺路线发挥很大作用,而量子化学在说明催化作用的机理,甚至在催化剂的选择上都作出了它的贡献。由于乙炔中的 π 键较稳定,故与金属形成 π 络合物的趋势较小,因而乙炔-金属 π 络合物较难以形成。

§ 3.8 定域分子轨道和离域分子轨道

虽然在分子轨道理论中,多原子分子的分子轨道应该用非定域的多中心分子轨道来描写,但对于多原子分子中的双中心键(主要定域于两个原子间的一对电子),也可用定域的双中心分子轨道来描述^[9],而对于多中心键,则必须用多中心的分子轨道来描写。

甲烷分子是由一个碳原子和四个氢原子组成的,它的立体构型是正四面体,碳原子处于正四面体的中心,氢原子处于正四面体的顶点。若把坐标的原点选在碳原子上,四个氢原子的坐标为 $A(1, 1, 1)$, $B(1, -1, -1)$, $C(-1, -1, 1)$, $D(-1, 1, -1)$ (图 3.26)四个氢原子的 $1s$ 原子轨道对键轴显然是对称的,但碳原子的 $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 轨道, $2s$ 是球形对称的,其它三个 p 轨道的对称轴 分别是 x , y , z 与键轴不一致。按照分子轨道法成键三原则,要形成具有键轴对称性的分子轨道,碳原子的四个轨道必须

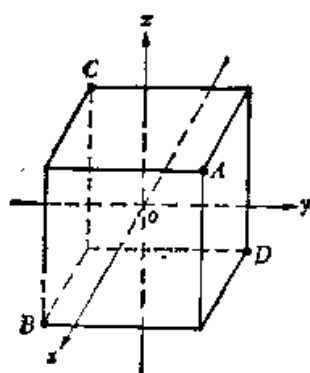


图 3.26 甲烷分子中原子的坐标

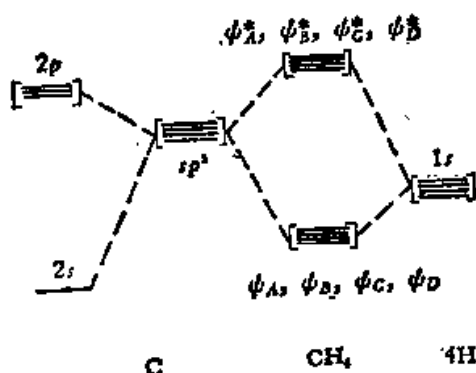


图 3.27 CH_4 分子定域分子轨道能级图

“杂化”组成具有键轴对称性的“杂化”原子轨道，以便和对应的氢原子的 $1s$ 轨道形成较大的重叠。这种“杂化”称为 sp^3 杂化，这四个杂化轨道是

$$\begin{aligned}\phi_A &= \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \\ \phi_B &= \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) \\ \phi_C &= \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \\ \phi_D &= \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z})\end{aligned}\quad (3.34)$$

系数 $\frac{1}{2}$ 是杂化轨道的正交归一条件所要求的， $\phi_A, \phi_B, \phi_C, \phi_D$ 分别对 $\text{C}-\text{H}_A, \text{C}-\text{H}_B, \text{C}-\text{H}_C, \text{C}-\text{H}_D$ 键轴对称。这样与四个 $\text{C}-\text{H}$ 键对应的定域分子轨道为

$$\left. \begin{aligned}\phi_A &= \phi_A + \lambda\phi_{\text{H}_A} & \phi_A^* &= \lambda\phi_A - \phi_{\text{H}_A} \\ \phi_B &= \phi_B + \lambda\phi_{\text{H}_B} & \phi_B^* &= \lambda\phi_B - \phi_{\text{H}_B} \\ \phi_C &= \phi_C + \lambda\phi_{\text{H}_C} & \phi_C^* &= \lambda\phi_C - \phi_{\text{H}_C} \\ \phi_D &= \phi_D + \lambda\phi_{\text{H}_D} & \phi_D^* &= \lambda\phi_D - \phi_{\text{H}_D}\end{aligned}\right\} \quad (3.35)$$

能级图如图 3.27 所示

显而易见，这四个轨道是等价的。这种定域键模型反映了价

电子的平均行为。因而由价电子平均行为决定的性质，如键能、键长，分子几何构型等，这种定域键模型能作出一定的解释，但是，对于那些与单个电子状态有关的性质（例如电子光谱等）就无能为力了。例如实验测得甲烷的电离能值分别为 23eV 和 12.7—16eV。对此定域分子轨道无法解释。实际上，分子中每一个电子都是遍及整个分子的分子轨道上运动的，而且并非限定在某个区域之内，也就是说分子轨道应该是充分离域的。下面我们来求出这些离域分子轨道。

原则上， CH_4 分子的离域分子轨道是由八个原子轨道（即碳原子的四个原子轨道 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 和四个氢原子的 $1s$ 轨道）线性组合而成的，但是，由于原子轨道线性组合时，要符合对称性匹配原则的要求，我们可以根据分子的对称性来使组合方式得以简化。因为碳原子的四个原子轨道对于 CH_4 分子的对称性各不相同，所以每个分子轨道只能有一个碳原子轨道参与组合，而这些分子轨道的对称性分别与相应的原子轨道相同。四个氢原子的 $1s$ 轨道为了能与中心碳原子轨道的对称性相匹配，必须先线性组合成符合分子对称性要求的轨道。由图 3.26 可以看出，具有与碳原子的 $2s$ 轨道对称性（球形对称）匹配的线性组合是

$$\frac{1}{2}(\phi_{\text{H}_A} + \phi_{\text{H}_B} + \phi_{\text{H}_C} + \phi_{\text{H}_D})$$

具有与碳的 $2p_x$ 有相同对称性（对 x 轴对称）的线性组合是

$$\frac{1}{2}(\phi_{\text{H}_A} + \phi_{\text{H}_B} - \phi_{\text{H}_C} - \phi_{\text{H}_D})$$

类似地，与碳的 $2p_y$ 和 $2p_z$ 的对称性匹配的线性组合依次是

$$\frac{1}{2}(\phi_{\text{H}_A} - \phi_{\text{H}_B} - \phi_{\text{H}_C} + \phi_{\text{H}_D})$$

$$\frac{1}{2}(\phi_{\text{H}_A} - \phi_{\text{H}_B} + \phi_{\text{H}_C} - \phi_{\text{H}_D})$$

用中心原子和配位原子相同对称性的原子轨道分别做出四对线性组合，容易按通常的办法求得四组分子轨道，分别是

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_s = \phi_{2s} + \frac{v}{2}(\phi_{H_A} + \phi_{H_B} + \phi_{H_C} + \phi_{H_D}) \\ \phi_s^* = v\phi_{2s} - \frac{1}{2}(\phi_{H_A} + \phi_{H_B} + \phi_{H_C} + \phi_{H_D}) \\ \phi_x = \phi_{2p_x} + \frac{\mu}{2}(\phi_{H_A} + \phi_{H_B} - \phi_{H_C} - \phi_{H_D}) \\ \phi_x^* = \mu\phi_{2p_x} - \frac{1}{2}(\phi_{H_A} + \phi_{H_B} - \phi_{H_C} - \phi_{H_D}) \\ \phi_y = \phi_{2p_y} + \frac{\mu}{2}(\phi_{H_A} - \phi_{H_B} - \phi_{H_C} + \phi_{H_D}) \\ \phi_y^* = \mu\phi_{2p_y} - \frac{1}{2}(\phi_{H_A} - \phi_{H_B} - \phi_{H_C} + \phi_{H_D}) \\ \phi_z = \phi_{2p_z} + \frac{\mu}{2}(\phi_{H_A} - \phi_{H_B} + \phi_{H_C} - \phi_{H_D}) \\ \phi_z^* = \mu\phi_{2p_z} - \frac{1}{2}(\phi_{H_A} - \phi_{H_B} + \phi_{H_C} - \phi_{H_D}) \end{array} \right. \quad (3.36)$$

离域分子轨道能级图如下 (a_1 指 ϕ_s , t_1 指 ϕ_x, ϕ_y, ϕ_z):

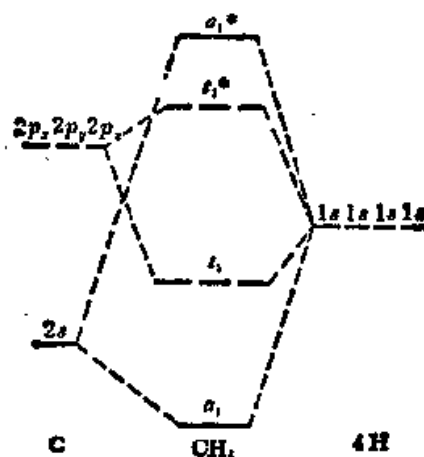


图 3.28 甲烷分子离域分子轨道能级图

由上述离域分子轨道计算的能级值 E_{a_1} 为负 24—25 eV, E_{t_1} 为负 12—15 eV, 与实验结果吻合较好, 由此可知离域分子轨道的成功。这说明在多原子分子中, “真实”分子轨道并非传统的定域键轨道, 而单个电子的实际行为并不象经典价键图象所描写的那样集中在键轴附近, 而是遍及整个分子。

事实上,上述两种描述方法在某种意义上来说是等价的,只是反映的物理图象有所差别。前者是描写运动遍及整个分子中的所有价电子在定域轨道区域内的平均行为,而不是一个或两个电子单独在定域轨道内运动的结果;而后者是描写单个电子在整个分子内运动的行为。实际上,我们可以从被占据离域分子轨道(即填有电子的离域轨道)的适当线性组合就得到定域分子轨道。例如作下列线性组合:

$$\left. \begin{aligned} \phi'_A &= \frac{\mu}{\nu} \phi_i + \phi_x + \phi_y + \phi_z \\ \phi'_B &= \frac{\mu}{\nu} \phi_i + \phi_x - \phi_y - \phi_z \\ \phi'_C &= \frac{\mu}{\nu} \phi_i - \phi_x - \phi_y + \phi_z \\ \phi'_D &= \frac{\mu}{\nu} \phi_i - \phi_x + \phi_y - \phi_z \end{aligned} \right\} \quad (3.37)$$

将 ϕ_i , ϕ_x , ϕ_y 和 ϕ_z 的表达式代入上式,即得到

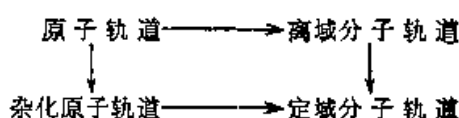
$$\left. \begin{aligned} \phi'_A &= \left[\frac{\mu}{\nu} \phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z} \right] + 2\mu\phi_{H_A} \\ \phi'_B &= \left[\frac{\mu}{\nu} \phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z} \right] + 2\mu\phi_{H_B} \\ \phi'_C &= \left[\frac{\mu}{\nu} \phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z} \right] + 2\mu\phi_{H_C} \\ \phi'_D &= \left[\frac{\mu}{\nu} \phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z} \right] + 2\mu\phi_{H_D} \end{aligned} \right\} \quad (3.38)$$

可以看出,各式中括号内就是碳原子的一个 sp^3 杂化轨道(若 $\mu = \nu$),而每个杂化轨道与一个氢原子的 $1s$ 轨道形成一个定域分子轨道。比较(3.37)和(3.38)式可知,原子轨道对杂化轨道的贡献,等于相应的离域分子轨道对定域分子轨道的贡献。将(3.38)式与(3.34)及(3.35)式作一对比,还可以进一步看出,当 $\frac{\mu}{\nu} = 1$,

且 $2\mu = \lambda$ (即 $\mu = \nu = \frac{\lambda}{4}$) 时, $\phi'_i = \phi_i (i = A, B, C, D)$ (只差

一个常数系数即 $\phi'_i = \frac{1}{2}\phi_i$) 这表明前述定域分子轨道只是离域分子轨道的一种特殊的线性组合形式。但是实际 $\mu \neq \nu$, 因为 ϕ_i 和 ϕ_x (或 ϕ_y 及 ϕ_z) 是分属于不同能级的, (3.36) 式中 ϕ_i 的组合系数 ν 与 ϕ_x (或 ϕ_y 及 ϕ_z) 的组合系数 μ 一般是不相同的, $\frac{\mu}{\nu} \neq 1$, 在(3.38)式中, 就意味着括号内的杂化轨道, 并非象通常认为的那样是由 $\frac{1}{4}$ 的 s 轨道和 $\frac{3}{4}$ 的 p 轨道组成的。

原子轨道、杂化原子轨道、离域分子轨道和定域分子轨道之间的关系可简单图示如下:



关于定域分子轨道与离域分子轨道的关系, 在第七章将作进一步讨论。

§ 3.9 分子轨道理论的图示方法——生成轨道 (GO) 法^[9,10]

现在我们介绍一种不直接用群论或图论等数学方法, 而用比较直观的图示来定性推导分子轨道及其能级的方法。

所谓生成轨道是一组假想的正则原子轨道 (正则原子轨道系指由一组量子数 n, l, m 决定的原子轨道, 以区别于杂化原子轨道) 的角度部分, 即球谐函数 $Y_l^m(\theta, \phi)$, 依次是 $s; p_0, p_1', p_1''; d_0, d_1', d_1'', d_2', d_2'', f_0, f_1', f_1'', f_2', f_2'', f_3', f_3''; \dots$ 。它们都是实函数, 字母后的数字代表量子数 m 的值, 带一撇的是由相应的两个复函数相加所得的实函数, 带两撇的则是由相应的两个复函数相减所得的实函数。例如 $p_1' = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_{-1})$, 即通常的 p_x ,

$p_1'' = \frac{1}{\sqrt{2}i}(p_1 - p_{-1})$, 即 p_y , 等等。

用生成轨道法构成分子轨道的程序是逐一地将各生成轨道置

于分子中央,通过它们的对称性选择的要求,即可生成相应的对称允许的分子轨道(离域分子轨道).再通过适当的杂化生成轨道(由正则生成轨道杂化而形成的),又可导出具有一定方向的定域分子轨道.完成任务后,将这些假想的生成轨道除去.下面我们以平面正三角形的 BH_3 分子为例,用生成轨道法推求其离域和定域分子轨道及相应的能级图,借以阐明生成轨道法的基本要点.

我们从 s 轨道开始,逐一地将各生成轨道放到分子中央,来求与每个生成轨道有相同对称性的氢原子的价轨道的线性组合——对称轨道(SO).图 3.29 是三个这样的对称轨道,它们分别是由正则生成轨道: s , $p1'$ 和 $p1''$ 生成的.任何其它的生成轨道($p0$

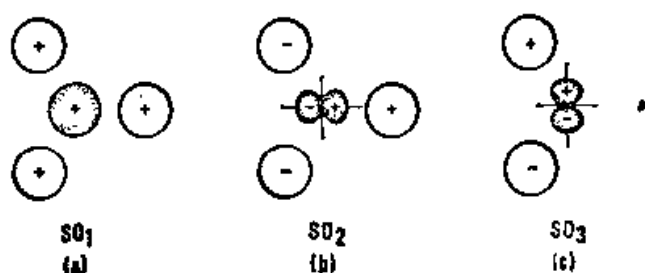


图 3.29 生成轨道和相应的对称轨道

以及所有五个 d 轨道和七个 f 轨道,等等)都生成不了新的对称轨道,而只能重复生成以上三个对称轨道中的某一个,或者什么也生成不成,例如, $p0$ 由于没有 σ 对称性,不能生成分子中所要求的对称轨道.又如由 $d2''$ 生成的对称轨道与 $p1''$ 生成的相同,都是 SO_3 .

硼原子的 SO 很简单,就是硼原子的价轨道 $2s$, $2p_x$, $2p_y$ (分别由相应的 GO: s , $p1'$ 和 $p1''$ 生成).这样,我们建立了两组 SO, 即氢原子的 SO 和硼原子的 SO. GO 法认为,分子轨道是由相同的 GO 生成的 SO 线性组合而成的.所以由 s GO 生成的硼原子的 $2s_1$ 和氢原子的 SO_1 组合形成成键分子轨道(BMO) ϕ_1 和反键分子轨道(ABMO) ϕ_1^* . 同样,由 $p1'$ GO 和 $p1''$ GO 可分别求得 ϕ_2 , ϕ_2^* 和 ϕ_3 , ϕ_3^* . 这些分子轨道图示如下:

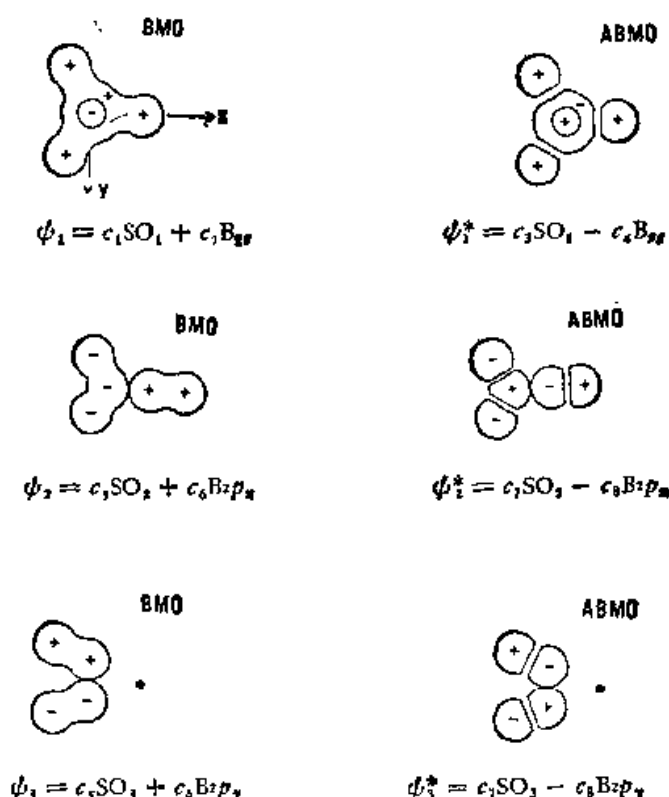


图 3.30 BH_3 分子的离域分子轨道

显然，这些分子轨道是遍布整个分子上的离域分子轨道。定性的分子轨道能级图如图 3.31 所示（分子轨道能级一般有这样的规律：成键分子轨道和反键分子轨道分裂近似相等， σ 相互作用比 π 相互作用大），由于生成轨道的能级次序是 $s < p1' = p1''$ ，所以能级图中 ϕ_1 最低，而 ϕ_2 和 ϕ_3 是简并的。

下面讨论 BH_3 的定域分子轨道。在定域分子轨道的情况，除了对称性要求外，还需要着重考虑围绕分子中心的电子云分布的方向性，因此就要求有反映定域分子轨道方向的 GO，这就是“杂化 GO”。杂化 GO 是由那些引出被占据离域分子轨道的正则 GO 杂化而成。GO 法认为，定域分子轨道是被占据离域分子轨道的线性组合，而这两类分子轨道间的定量关系是由杂化 GO 联系起来的，离域分子轨道对定域分子轨道的贡献与相应的正则 GO 对杂

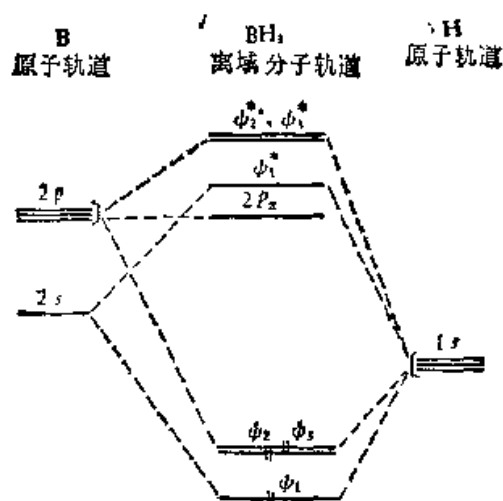


图 3.31 BH_3 离域分子轨道能级图

化 GO 的贡献是相同的。在 BH_3 中，与被占据离域分子轨道 ϕ_1 , ϕ_2 和 ϕ_3 相应的正则 GO 是 s , $p1'$ 和 $p1''$ ，它们杂化成 sp^2 杂化 GO。因此，最有效的定域排布是使三个杂化 GO 指向三个氢原子，如图 3.32(a) 所示。

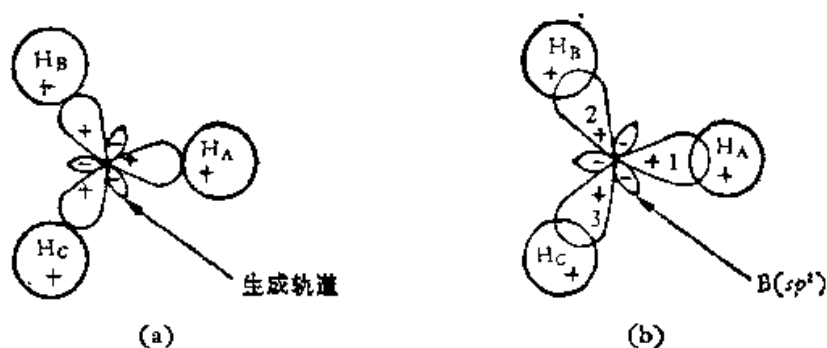


图 3.32 BH_3 杂化生成轨道和定域分子轨道

分析一下定域分子轨道的表达式，对于理解 GO 法定域过程是有必要的。在求 BH_3 的离域分子轨道时，我们曾得到过氢的三个 SO，它们的解析表达式不难从这三个 SO 的正交归一化条件导出，结果是

$$\text{SO}_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\text{H}_{A1s} + \text{H}_{B1s} + \text{H}_{C1s})$$

$$\begin{aligned} \text{SO}_2 &= \sqrt{\frac{2}{3}} \text{H}_{\text{Alz}} - \sqrt{\frac{1}{6}} \text{H}_{\text{Blz}} - \sqrt{\frac{1}{6}} \text{H}_{\text{Clz}} \\ \text{SO}_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\text{H}_{\text{Blz}} - \text{H}_{\text{Clz}}) \end{aligned}$$

相应的被占据的离域分子轨道是

$$\begin{aligned} \phi_1 &= c_1 \text{SO}_1 + c_2 \text{B}_{2z} \\ \phi_2 &= c_5 \text{SO}_2 + c_6 \text{B}_{2px} \\ \phi_3 &= c_5 \text{SO}_3 + c_6 \text{B}_{2py} \end{aligned}$$

若选取 x 轴从 B 指向 H_A , 则一个杂化 GO 是

$$h_x = \sqrt{\frac{1}{3}} s + \sqrt{\frac{2}{3}} p1'$$

用相应的离域分子轨道 ϕ_1 和 ϕ_2 分别代替上式中的正则 GO: s 和 $p1'$, 就得到定域分子轨道

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{1}{3}} \phi_1 + \sqrt{\frac{2}{3}} \phi_2$$

将 ϕ_1 和 ϕ_2 的表达式代入, 并注意到

$$\sqrt{\frac{1}{3}} \text{B}_{2z} + \sqrt{\frac{2}{3}} \text{B}_{2px} = \text{B}(sp^2)_1$$

可以写出

$$\begin{aligned} \phi_1 &= c_6 \text{B}(sp^2)_1 + \sqrt{\frac{1}{3}} (c_2 - c_6) \text{B}_{2z} + \left(\frac{1}{3} c_1 + \frac{2}{3} c_3 \right) \text{H}_{\text{Alz}} \\ &\quad + \frac{1}{3} (c_1 - c_3) \text{H}_{\text{Blz}} + \frac{1}{3} (c_1 - c_3) \text{H}_{\text{Clz}} \end{aligned}$$

(其中已用了 SO_1 和 SO_2 的表达式)。再将各原子的项分别集中, 重写为

$$\phi_1 = c_9 \text{B}(sp^\alpha)_1 + c_{10} \text{H}_{\text{Alz}} + c_{11} \text{H}_{\text{Blz}} + c_{12} \text{H}_{\text{Clz}}$$

式中 $(sp^\alpha)_1$ 表示一个 p 性与 s 性之比 α 不等于 2 的杂化原子轨道 (α 与 2 的差别取决于 $c_2 - c_6$ 的大小)。上式的前两项表示一个硼的 sp^α 杂化轨道 ($\alpha \approx 2$) 与一个氢的 $1s$ 轨道键合。由于 c_{12} 很

B
B
BH₃
H
 原子轨道 杂化原子轨道 离域分子轨道 原子轨道

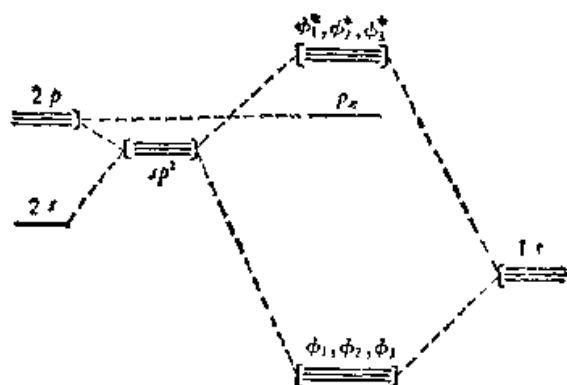


图 3.33 BH₃ 的定域分子轨道能级图

小 $\{c_{11} = (c_1 - c_5)/3\}$, 且正交性进一步要求它们是负的, 所以上式的后两项是很小的修正项, 显然, 当 $c_1 = c_5$ 时 (因而 $c_2 = c_6$), 则修正项消失, $\alpha = 2$, 就得到通常用杂化轨道定域成键的那种直观图象了。

这样, 原来在离域分子轨道上的三对电子就定域在三个等价的双中心成键分子轨道上, 形成了定域键。定域轨道能级图如图 3.33 所示。由于三个杂化生成轨道的等价, 由它们生成的三个定域轨道是简并的。硼原子的 $2p_z$ 因未参与成键而保留为非键分子轨道。

从以上离域分子轨道和定域分子轨道的形成过程可以看出, 分子轨道的对称性是直接联系于原子轨道的对称性的, GO 的节面特征始终贯穿于由它生成的对称轨道和分子轨道之中。

上述 GO 法的基本要点, 对于 π 轨道也是同样适用的。现在以环戊二烯阴离子 $C_5H_5^-$ 的离域 π 分子轨道的形成为例, 作一简要介绍。这时要用到 d 和 f 的 GO。我们逐个地将各正则 GO 依次置于分子中央以求生成 SO。 $s, p1', p1''$ 因为不具有 π 对称性, 而不会生成欲求的 SO。五个 d 轨道只有 $d1'$ 和 $d1''$, 七个 f 轨道中只有 $f1'$ 和 $f1''$ 符合生成 π 轨道的要求。图 3.34 示出了具有 π 对称的五个 GO ($p0, d1', d1'', f1', f1''$) 以及由它们生成的 SO。因

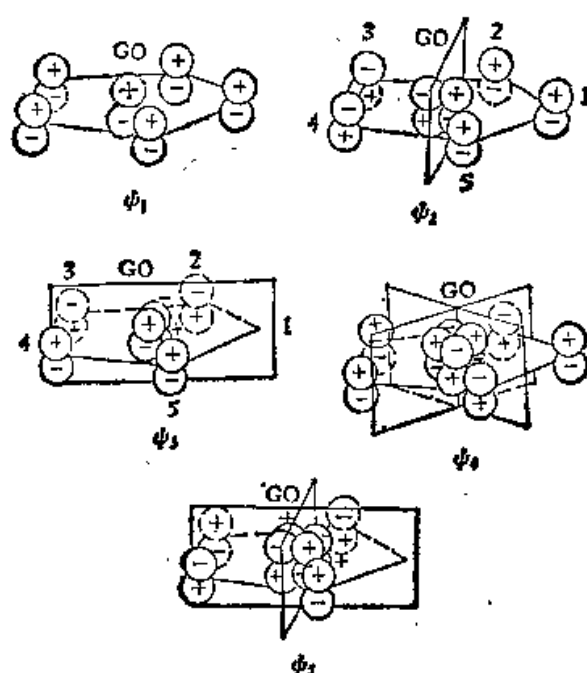


图 3.34

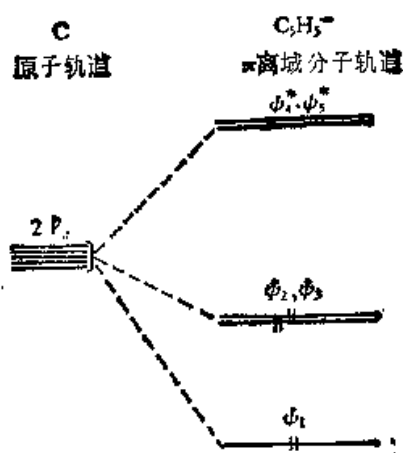


图 3.35 $C_5H_7^-$ 离域分子轨道能级图

为没有其它原子,这五个对称轨道就是离域分子轨道。

由图 3.34 可以再次清楚地看到, GO 对称性的节面特征在由它生成的分子轨道中始终保持着。分子轨道的能级次序,很容易从每个分子轨道中的相邻原子间的节面数推断出来。由 p_0 生成的 ψ_1 没有节面,是全成键分子轨道,能量最低。由 $d1'$ 和 $d1''$ 生

成的一对简并轨道 ϕ_2 和 ϕ_3 各有一个节面,但有一个净成键作用,故仍然是成键轨道。而由 $f1'$ 和 $f1''$ 生成的一对简并轨道 ϕ_4 和 ϕ_5 各有两个节面和三个净反键作用,故为反键轨道,能量最高。

参 考 文 献

- [1] A. K. Baker, "Photoelectron Spectroscopy", Oxford, Pergamon Press (1972).
- [2] C. J. Ballhausen and H. B. Gray, "Molecular Orbital Theory", W. A. Benjamin, INC, New York (1964).
- [3] 吉林大学化学系固氮小组等编译,《化学模拟生物固氮进展》,科学出版社 (1973).
- [4] J. Chatt, *Nature*, **253**, 39 (1975).
- [5] H. H. Hyman, "Noble Gas Compounds", The University of Chicago Press, (1963).
- [6] H. Basch, et al., *J. Chem. Phys.*, **55**, 1922 (1971).
- [7] F. R. Hartley, *J. Chem. Educ.*, **50**, 263 (1973).
- [8] C. A. 柯耳逊著,陆浩等译,《原子价》,科学出版社,147—157 (1966).
- [9] D. K. Hoffman, et al., "Structure and Bonding", Vol. 33, Springer-Verlag, 57 (1977).
- [10] 戴柏青,化学通报, **8**, 40 (1980).
- [11] 刘若庄,化学通报, **5**, 52 (1977).
- [12] M. J. S. 杜瓦著,戴树珊、刘有德译,《有机化学分子轨道理论》,科学出版社 (1977).

第四章 共轭分子的结构与性能

§ 4.1 Hückel 分子轨道法 (HMO 法)

1. HMO 法要点

即使用前述的简单分子轨道法处理较大的多原子分子时, 计算过程还是比较复杂的。Hückel 曾经提出了一个简化的近似计算方法, 称为 HMO 法, 主要用于 π 电子体系, 即平面共轭分子体系。其基本假定是:

(1) π 电子与 σ 电子是互相独立的, 即 π 电子是在核和 σ 键所形成的分子骨架之中运动。

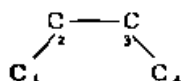
(2) 各碳原子的 Coulomb 积分相同, 都是 α 。

(3) 键连碳原子间的交换积分都相同, 都是 β 。而非键连碳原子间的交换积分都是零, 即忽略非键连原子的原子轨道间的相互作用。

(4) 各原子轨道间的重叠积分都取为零。

下面以丁二烯为例说明 HMO 法的大意。在丁二烯中, π 电子的分子轨道是由四个碳原子的 $2p$ 轨道组合而成的, 即

$$\phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 \quad (4.1)$$



用处理氢分子的相似方法, 写出单电子的 Schrödinger 方程 $H\phi = E\phi$, 将 (4.1) 式代入此方程, 用变分法可以得到下列久期方程:

$$c_1(\alpha_1 - E) + c_2(\beta_{12} - ES_{12}) + c_3(\beta_{13} - ES_{13}) + c_4(\beta_{14} - ES_{14}) = 0$$

$$c_1(\beta_{21} - ES_{21}) + c_2(\alpha_2 - E) + c_3(\beta_{23} - ES_{23}) + c_4(\beta_{24} - ES_{24}) = 0$$

$$c_1(\beta_{31} - ES_{31}) + c_2(\beta_{32} - ES_{32}) + c_3(\alpha_3 - E) + c_4(\beta_{34} - ES_{34}) = 0$$

$$c_1(\beta_{41} - ES_{41}) + c_2(\beta_{42} - ES_{42}) + c_3(\beta_{43} - ES_{43}) + c_4(\alpha_4 - E) = 0$$

根据 HMO 法的基本假定, 上式可以简化为

$$\left. \begin{aligned} c_1(\alpha - E) + c_2\beta &= 0 \\ c_1\beta + c_2(\alpha - E) + c_3\beta &= 0 \\ c_2\beta + c_3(\alpha - E) + c_4\beta &= 0 \\ c_3\beta + c_4(\alpha - E) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.2)$$

这是一个四元一次的齐次方程组,系数 c_1, c_2, c_3 和 c_4 有非零解的充分必要条件是下列久期行列式为零

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ & \beta & & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (4.3)$$

用 β 除行列式各列,并设 $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, 则得到

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (4.4)$$

展开行列式,得到一个四次方程

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

再设 $y = x^2$, 上式简化为二次方程

$$y^2 - 3y + 1 = 0$$

解之,得

$$y = 0.382, \quad 2.618$$

$$x = \pm 0.618, \quad \pm 1.618$$

这样,根据 $E = \alpha - x\beta$, 得到丁二烯的 π 分子轨道的能量为

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \alpha + 1.618\beta \\ E_2 &= \alpha + 0.618\beta \\ E_3 &= \alpha - 0.618\beta \\ E_4 &= \alpha - 1.618\beta \end{aligned} \right\} \quad (4.5)$$

能级图是:

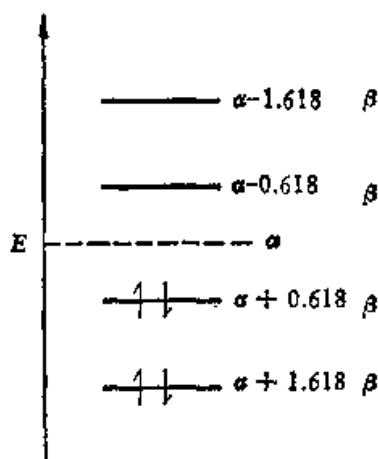


图 4.1 丁二烯 π 分子轨道能级图

因为 β 是负值,故

$$E_1 < E_2 < E_3 < E_4$$

为了求得相应的四个 π 分子轨道,须求出在分子轨道中原子轨道的组合系数 c_1, c_2, c_3 和 c_4 , 可由久期方程

$$\left. \begin{aligned} c_1 x + c_2 &= 0 \\ c_1 + c_2 x + c_3 &= 0 \\ c_2 + c_3 x + c_4 &= 0 \\ c_3 + c_4 x &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.6)$$

及分子轨道 ψ 的归一化条件

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1 \quad (4.7)$$

求得。根据代数知识,可得到

$$\frac{c_i}{c_1} = + \frac{(\text{余因子})_{ii}}{(\text{余因子})_{11}} \quad (\text{其中 } i = 1, 3)$$

$$\frac{c_i}{c_1} = - \frac{(\text{余因子})_{ii}}{(\text{余因子})_{11}} \quad (\text{其中 } i = 2, 4)$$

这样

$$\frac{c_1}{c_1} = 1$$

$$\frac{c_2}{c_1} = - \frac{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix}} = - \frac{x^2 - 1}{x^3 - 2x}$$

$$\frac{c_3}{c_1} = + \frac{\begin{vmatrix} 1 & x & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & x \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix}} = \frac{x}{x^3 - 2x}$$

$$\frac{c_4}{c_1} = - \frac{\begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix}} = - \frac{1}{x^3 - 2x}$$

再利用 (4.7) 式, 即得

$$c_i = \frac{c_i/c_1}{\sqrt{\sum (c_i/c_1)^2}}$$

这里, 对于 $x = -1.618$, 有

i	c_i/c_1	$(c_i/c_1)^2$	c_i
1	1.000	1.000	0.372
2	1.618	2.618	0.602
3	1.618	2.618	0.602
4	1.000	1.000	0.372

于是, 相应于能量 $E_1 = \alpha + 1.618\beta$ (即 $x = -1.618$) 的分子轨道为

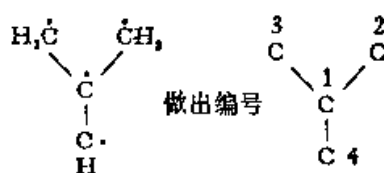
$$\phi_1 = 0.372\phi_1 + 0.602\phi_2 + 0.602\phi_3 + 0.372\phi_4$$

同样地,可以得到

$$\left. \begin{aligned} \phi_2 &= 0.602\phi_1 + 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 - 0.602\phi_4 \\ \phi_3 &= 0.602\phi_1 - 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 + 0.602\phi_4 \\ \phi_4 &= 0.372\phi_1 - 0.602\phi_2 + 0.602\phi_3 - 0.372\phi_4 \end{aligned} \right\} \quad (4.8)$$

由于分子轨道 ϕ_1 和 ϕ_2 的能量 E_1 和 E_2 低于原子轨道的能量 α , 电子处于这样的分子轨道中时, 其能量比在原子中为低, 因而起成键作用, 故称分子轨道 ϕ_1 和 ϕ_2 为成键轨道. 相反地, E_3 和 $E_4 > \alpha$, 故分子轨道 ϕ_3 和 ϕ_4 称为反键轨道. 在基态丁二烯分子中, 四个 π 电子填充在两个成键轨道 ϕ_1 和 ϕ_2 中.

从丁二烯这个例子可以看出, 用 HMO 法求各分子轨道的能量 (本征值) 及各分子轨道中原子轨道的系数 (本征函数成本征向量) 的步骤是, 先从久期行列式中解出本征值, 将各本征值分别代回原来的方程组中以求得各分子轨道中的系数. 实际上, 只要根据分子的 σ 骨架, 将碳原子编号, 就可直接写出 x 的久期行列式. 例如, 三次甲基甲烷



根据碳原子的键连情况, 得久期行列式

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 1 & 0 & x & 0 \\ 1 & 0 & 0 & x \end{vmatrix} = 0$$

相应的久期方程为

$$\begin{aligned} c_1x + c_2 + c_3 + c_4 &= 0 \\ c_1 + c_2x &= 0 \\ c_1 + c_3x &= 0 \\ c_1 + c_4x &= 0 \end{aligned}$$

解得 x

$$x_1 = -\sqrt{3}$$

$$x_2 = x_3 = 0$$

$$x_4 = \sqrt{3}$$

四个分子轨道的能量为

$$E_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta$$

$$E_2 = E_3 = \alpha$$

$$E_4 = \alpha - \sqrt{3}\beta$$

将 x 的四个解分别代入久期方程, 可得到分子轨道中系数的四组值, 从而得到四个正交归一化的分子轨道

$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \\ \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3) \\ \phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_4 - \phi_2 - \phi_3) \\ \phi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \end{aligned} \right\} \quad (4.9)$$

2. 共轭能和分子的稳定性

丁二烯(基态)分子的四个 π 电子应填充在能级较低的 E_1 和 E_2 中, π 电子的总能量是

$$E_\pi = 2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 4.472\beta$$

与只形成两个孤立的定域 π 键时的能量

$$E'_\pi = 2(2\alpha + 2\beta) = 4\alpha + 4\beta$$

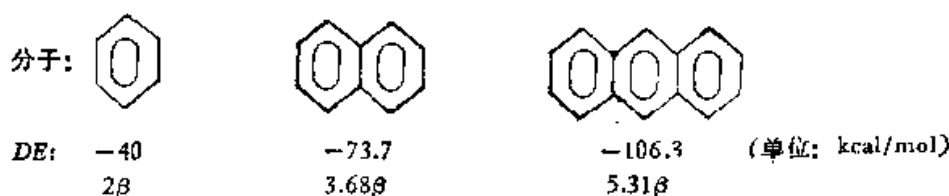
相比较, 体系的能量由于 π 电子离域化而下降了

$$DE = E_\pi - E'_\pi = 0.472\beta$$

这个差值 DE 称为离域能或共轭能, 表示由于共轭作用而使体系获得的额外稳定化能。

一般说来, 如果共轭分子的共轭能(绝对值)比较大, 则分子也

就相对地比较稳定。例如碳环体系(苯、萘、蒽)的共轭能可由 HMO 法算得



由于共轭能(绝对值)依次增大,分子的稳定性也依次增高。

相反,在三次甲基甲烷的情况下,由能级图和四个 π 电子填充结果(按 Hund 规则,两个电子分别占据简并的 ψ_2 和 ψ_3 成为双自由基),得到的总 π 键能是

$$E_{\pi} = 2E_1 + E_2 + E_3 = 2(\alpha + \sqrt{3}\beta) + \alpha + \alpha = 4\alpha + 3.464\beta$$

与两个孤立双键的总 π 能 $4\alpha + 4\beta$ 相比,共轭能为 -0.536β ,这说明这个双自由基不如两个双键稳定。

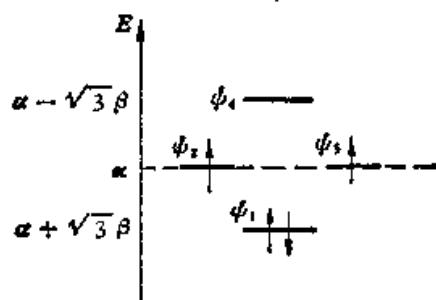
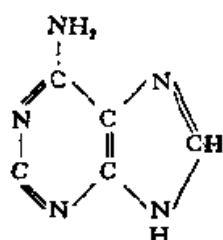


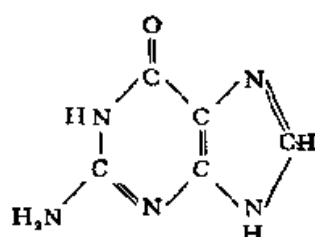
图 4.2 三次甲基甲烷分子轨道能级图

我们再举一个生物化学方面探讨地球上生命起源的例子。根据现代生物化学知识,蛋白质和核酸是构成生命的基本物质。蛋白质是由 20 种氨基酸通过肽键 ($-\text{NH}-\text{CO}-$) 连接成的高分子化合物,而核酸是由碱基(主要有四种:腺嘌呤,鸟嘌呤,胸腺嘧啶和胞嘧啶)、戊糖与磷酸组成的核苷酸,通过磷酸酯键结合起来的高分子化合物。在地球的发展过程中,怎样从简单的无机化合物生成了有生命的物质,是个重大科学问题。有一种生命起源学说观点如下:从许多科学证据看来,有理由认为,在蛋白质、核酸

这些物质生成之前，地球上大气的主要成分是 H_2 , CH_4 , NH_3 和 N_2 。以后 CH_4 逐渐被 CO_2 所替代，而 O_2 则是以后由于光合作用才出现在大气中的。1953 年有人^[5]将 CH_4 , NH_3 , 水蒸气和 H_2 的混合物通过放电，生成了两种氨基酸：丙氨酸 (CH_3-CHNH_2COOH) 和甘氨酸 (CH_2NH_2COOH)。这个实验表明，在地球上，生命开始产生的时代，很可能氨基酸——构成蛋白质的材料——是在简单的自然条件下(例如放电)从无机物生成的。1963 年又有人^[6]利用电离辐射处理类似的混合物，得到了核酸的主要成分之一——腺嘌呤，并在用紫外线照射氢氰酸时，得到了少量的鸟嘌呤。辐射为什么使简单的分子(如 CH_4 , NH_3 , H_2O 和 HCN 等)生成核酸的主要成分如腺嘌呤和鸟嘌呤这样的物质？



腺嘌呤



鸟嘌呤

在这个问题上量子化学首先给出了初步的回答。Pullman 等^[1]从量子化学的计算证实，由 C, N, H 和 O 四种原子所组成的各种可能结构的复杂分子中，嘌呤碱和嘧啶碱属于最稳定构型(能量低)的一些化合物，且稳定性顺序为

腺嘌呤 > 鸟嘌呤 > 胞嘧啶 > 胸腺嘧啶

这些分子所以稳定性高，是由于其中都存在着多原子间的共轭 π 键的缘故。

3. 键级

在共轭分子中， π 电子处在多中心分子轨道中，那么怎样估计两个相邻原子间成键的程度呢？“键级”这个量就具有这样的物理意义。在丁二烯分子中，两个分子轨道 ψ_1 和 ψ_2 是成键的，两个分子轨道 ψ_3 和 ψ_4 是反键的。进一步分析，各分子轨道成键或反键

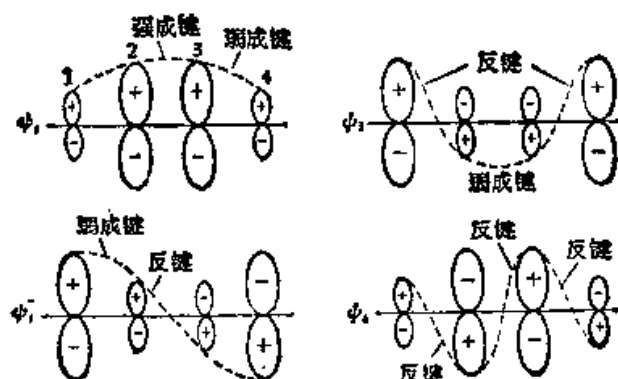


图 4.3 丁二烯的分子轨道

作用的大小又是不一样的。把丁二烯的四个 π 分子轨道按系数的相对大小画成示意图,如图 4.3 所示。由图可以看出,在 ψ_1 中,相邻原子间都是成键作用,故 ψ_1 是强成键轨道。在 ψ_2 中,1—2 间与 3—4 间的成键作用大于 2—3 间的反键作用,故 ψ_2 是弱成键轨道。在 ψ_3 中,2—3 间的成键作用小于 1—2 间和 3—4 间的反键作用,故 ψ_3 是弱反键轨道。在 ψ_4 中,相邻原子间都是反键作用,故 ψ_4 是强反键轨道。并且可以看出,相邻原子间成键程度的大小与各分子轨道中这两个原子的原子轨道系数的大小有关。因而两相邻原子(第 i 个和第 j 个原子)间的“键级”定义为

$$p_{ij} = \sum_k n_k c_{ki} c_{kj} \quad (4.10)$$

式中 n_k 是第 k 个被占据的分子轨道中的电子个数, c_{ki} 和 c_{kj} 分别为第 k 个分子轨道中第 i 个和第 j 个原子轨道的系数,求和是对所有被占据分子轨道 k 进行的。例如,基态丁二烯分子中,两个电子占据 ψ_1 ,另外两个电子占据 ψ_2 ,所以第 1, 2 两原子间 π 键的键级是

$$\begin{aligned} p_{12} &= 2c_{11}c_{12} + 2c_{21}c_{22} \\ &= 2(0.372)(0.602) + 2(0.602)(0.372) = 0.894 \end{aligned}$$

2—3 原子间 π 键的键级是

$$\begin{aligned} p_{23} &= 2c_{12}c_{13} + 2c_{22}c_{23} \\ &= 2(0.602)(0.602) + 2(0.372)(0.372) = 0.447 \end{aligned}$$

3-4 原子间 π 键的键级是

$$p_{34} = 2c_{13}c_{14} + 2c_{23}c_{24} \\ = 2(0.602)(0.372) + 2(-0.372)(-0.602) = 0.894$$

以上讨论的“键级”都是指 π 键的键级。若把相邻原子的 σ 键也计算在内,则总键级

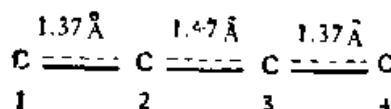
$$P_{(ij)} = p(\sigma) + p(\pi) = 1 + p(\pi)$$

例如,在丁二烯分子中(基态)

$$P_{12(\pi)} = 1 + p_{11}(\pi) = 1.894$$

$$P_{23(\pi)} = 1 + p_{23}(\pi) = 1.447$$

可见,1—2 原子间和 3—4 原子间的双键特性要比 2—3 原子间的强一些,因而相应的键长要短一些,键能要大一些。仍以丁二烯为例,碳-碳键的键长如下所标:



对于芳香族化合物,还可以利用 π 键的键级和键长的线性关系(图4.4)来估算它们的键长。

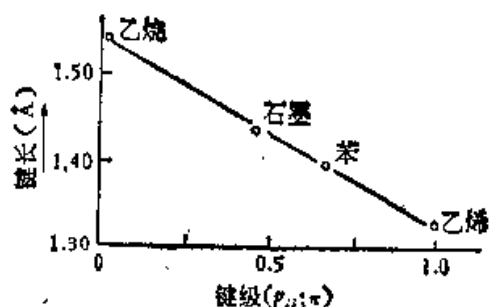
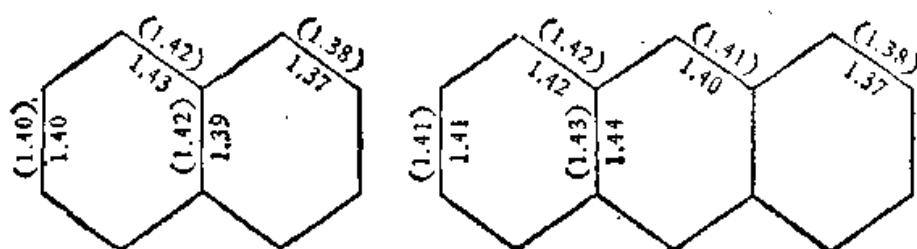


图 4.4 键长与 π 键级 p_{ij} 的关系

下面列出键长的估算值和实验值比较的二例,可以看到估算值与实验值是十分接近的(列在括号中的为实验值)。



4. 自由价

分子中某个原子 i 的自由价 F_i 是它与相邻原子间的最大可能成键程度及现有成键程度的差值，而相邻原子间的成键程度是用键级来衡量的，所以

$$F_i = N_{\max} - \sum_j p_{ij} \quad (4.11)$$

式中 N_{\max} 是 i 原子的最大可能的成键程度， $\sum p_{ij}$ 是 i 原子包括 σ 键在内的所有键的键级的总和。

共轭分子中，以三次甲基甲烷的中心原子的成键程度为最大，它与三个相邻原子形成了最大可能的三个 σ 键（ σ 键的键级是 1），并且与所有三个相邻原子形成共轭 π 键，这就是最大可能的成键程度了。由这个分子的分子轨道波函数的表示式 (4.9) 可计算出中心原子 1 与相邻原子间的 π 键的键级

$$\begin{aligned} p_{12} &= 2c_{11}c_{12} + 1c_{21}c_{22} + 1c_{31}c_{32} \\ &= 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (c_{21} = c_{31} = 0) \end{aligned}$$

而 $p_{13} = p_{14} = p_{12} = \frac{1}{\sqrt{3}}$ ，所以中心原子包括三个 σ 键在内的总

键级是 $3 + 3 \times \frac{1}{\sqrt{3}} = 4.732$ ，即有

$$N_{\max} = 4.732$$

因此共轭分子中原子 i 的自由价可由下式求得

$$F_i = 4.732 - \sum_j p_{ij} \quad (4.12)$$

1) 这里系数 c 的第一个下标是分子轨道，第二个下标是指原子。

例如丁二烯分子的 C_1 和 C_4 原子的自由价

$$\begin{aligned} F_1 = F_4 &= 4.732 - [2p_{C-H} + p_{12}(\sigma) + p_{12}(\pi)] \\ &= 4.732 - (2 + 1 + 0.894) = 0.838 \end{aligned}$$

C_2 和 C_3 原子的自由价

$$F_2 = F_3 = 4.732 - [3 + 0.447 + 0.894] = 0.391$$

5. 电荷密度

设分子的第 k 个分子轨道为 $\phi_k = \sum_i c_{ki} \phi_i$, 由 ϕ_k 的归一化条件, 有: $\sum_i c_{ki}^2 = 1$. 若 ϕ_k 轨道上有一个电子, 则这个电子出现在原子 i 处的几率密度(也称原子 i 的电子密度)为 c_{ki}^2 . 若 ϕ_k 上有 n_k 个电子, 则原子 i 的电子密度为 $n_k c_{ki}^2$. 再对所有被电子占据的分子轨道求和, 得到原子 i 处的总电子密度 (ED) $_i$ 的表示式

$$(ED)_i = \sum_k n_k c_{ki}^2 \quad (4.13)$$

若原子 i 供给 π 体系的电子数为 K_i , 则

$$q_i = K_i - (ED)_i \quad (4.14)$$

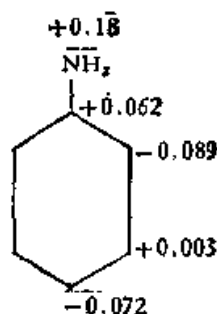
q_i 表示原子 i 上的净电荷密度, 它反映了原子 i 与电中性的偏差. 例如, 对于丁二烯,

$$q_1 = q_4 = 1.000 - 2(0.372)^2 - 2(0.602)^2 = 0.000$$

$$q_2 = q_3 = 1.000 - 2(0.602)^2 - 2(0.372)^2 = 0.000$$

这就表明, 每个碳原子都是电中性的, 净电荷密度为零.

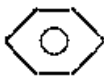

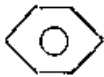
净电荷密度可以是正值也可以是负值. q_i 为负值, 表示原子 i 附近电子密度大于中性原子; q_i 为正值, 表示原子 i 附近电子密度小于中性原子. 例如在苯胺分子中, 各原子上的 q_i



值如图所示, 可见苯环上邻位及对位的净电荷为负的而间位为正

的。

6. 含杂原子的共轭体系

对于含有杂原子的共轭分子，例如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ ，N: 等，可以按照与之等共轭烃分子同样处理，只需对相应的 Coulomb 积分 α 和交换积分 β 的值作适当的修正后，HMO 法就可以适用于这类分子了。当然，对不同的杂原子， α 和 β 就要采用不同的修正值。于是 α 和 β 作为经验参量出现在计算中。即使是同一杂原子，由于在不同的分子中，其杂化状态、电负性、键长、电荷也往往不同，因而会有不同的 α 和 β 值。例如氮原子在 N: 中 和在 -NH₂ 中是不同的。在吡啶中，氮原子以一个 p 电子参与共轭，而在苯胺中却有两个 p 电子与苯环共轭，所以必须采用不同的 α 和 β 值。

若杂原子 X 与碳原子 C 相键连，其 Coulomb 积分 α_X 和交换积分 β_{CX} ，可由下式计算：

$$\begin{cases} \alpha_X = \alpha + h_X \beta \\ \beta_{CX} = k_{CX} \beta \end{cases} \quad (4.15)$$

式中 α 和 β 是碳原子的 Coulomb 积分和交换积分， h 和 k 是经验参数。参数 h 和 k 的值可参看文献[2]。

§ 4.2 分子的对称性和群论的应用

当 HMO 法用于原子个数较多的共轭分子时，需要解高阶久期行列式（例如苯胺分子的久期行列式是七阶的，萘是十阶的。）计算过程十分繁杂。而且分子愈大，计算工作量愈大。对于较大的分子，不借助计算机的计算几乎是不可能的。但是，如果考虑到分子具有一定的对称性，应用群论作为工具，可以将高阶久期行列式

分解,从而使计算简化。

1. 对称操作群

我们说分子具有一定的对称性,就是说对分子施行一种以上的操作可以使分子构型复原(变成等价构型),操作前后,分子的构型在物理上是不可区分的。例如,对水分子施行如下图所示的空间操作,绕通过分子重心的 z 轴旋转 π :



显然, 操作前后, 水分子保持同样构型, 物理上区分不出绕 z 轴旋转 180° 角这个操作施予分子所带来的影响(尽管你可以用不同的下标 1, 2 标记氢原子的号码)。更明确地说, 凡是使对称图象经过不改变其中任何两点间距离的操作仍能使图象复原的操作叫做对称操作。应该注意, 对于有限分子所进行的对称操作, 分子的重心是不动的, 这种对称性称为点对称性。

当我们施行某个对称操作时, 总依据于某个几何元素, 如上述空间旋转, 就要依赖于一个几何元素——一条直线, 通称为轴。所以, 对称操作总与某个几何元素(直线、平面或点)相关联, 我们把这些对称操作赖以实现的几何元素称为对称元素。

对称操作包括:

(1) 旋转 C , 与它关联的对称元素是一个轴, 称为旋转轴, 记为 C 。

(2) 反映 σ , 与它关联的对称元素是一个平面, 称为镜面, 记为 σ 。

(3) 反演 i , 与它关联的对称元素是一个点, 称为对称中心, 记

表

对 称 操 作	操 作 的 定 义	说 明
旋 转 \hat{C}_n	逆时针绕轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 弧度	n 称为重数, $n = \frac{2\pi}{\text{转过的角度}}$ n 最高的轴为主轴
反 映 $\hat{\sigma}$	通过分子对称平面作镜面反映	通过主轴的 $\hat{\sigma}$ 记作 $\hat{\sigma}_v$, 垂直主轴的 $\hat{\sigma}$ 记作 $\hat{\sigma}_h$
反 演 \hat{i}	以分子对称中心作为坐标原点,将分子中各点 $P(x, y, z)$ 变换为 $P'(-x, -y, -z)$	
非真转动 \hat{S}_n (旋转-反映)	对分子先施行 \hat{C}_n 操作,然后再通过垂直于 C_n 轴的平面作反映 $\hat{\sigma}_h$, 即 $\hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n$ (或 $\hat{C}_n \hat{\sigma}_h$)	\hat{S}_n 是一个独立的对称操作,它不包含 \hat{C}_n , 也不包含 $\hat{\sigma}$

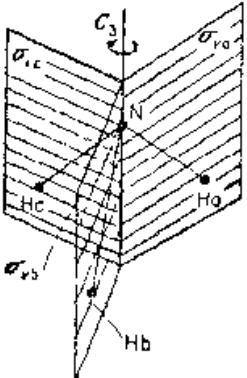
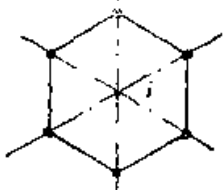
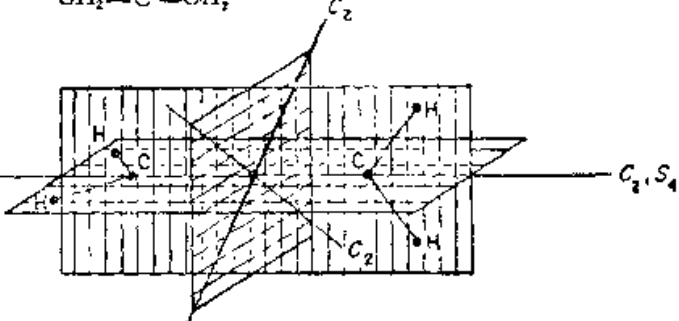
为 i 。

(4) 非真转动 \hat{S}_n , 与它关联的对称元素是一个非真轴,

(5) 恒等操作 \hat{E} , 实际上是使分子不动的操作。

下面将试图给出这些对称操作和对称元素的简单含义 (见表 4.1), 这里, 我们给出一个重要事实: 分子的全部对称操作的集

4.1

对称元素	举 例
对称轴 C_n	<chem>NH3</chem> 
镜 面 σ	同 上
对称中心 i	<chem>C6H6</chem> 
非真轴 (反轴) S_n	<chem>CH2=C=CH2</chem> 

合,构成一个群.即只要我们无一遗漏地找出了分子的全部对称操作,这些对称操作的集合,一定是一个群,由于这些操作都是点对称性操作,我们称之为分子对称点群.为了说明这一点,我们先给出群的数学定义,一些元素 A, B, C, \dots 的集合 G ,若能定义集合中任意两个元素的乘法运算,且满足:

(1) 若 $A \in G, B \in G$, 则 A 与 B 之积 $AB = C \in G$, 对任意 A, B 均成立(符号 $A \in G$ 表示元素 A 属于集合 G).

(2) 若 $A, B, C \in G$, 则 $(AB)C = A(BC) = ABC$, 对任意 A, B, C (乘法结合律).

(3) 有恒等元素 $E \in G$, 使 $EA = AE = A$ 成立, 对任意 $A \in G$.

(4) 对任意 $A \in G$, 存在 A 的逆元素 $A^{-1} \in G$ 使 $AA^{-1} = A^{-1}A = E$, 则称集合 G 是一个群.

群的数学定义比较抽象, 这里不准备举更多的例子. 只想说明几点:

(1) 群中元素相乘一般不满足交换律, 即一般 $AB \neq BA$. 若等式成立, 则称这样的群为对易群 (Abel 群).

(2) 群中的元素 A, B, C 等是个广泛的概念, 它们可以代表一般的数, 或多项式、矩阵、算符、或对称操作, 等等. 元素的个数可以是有限的, 也可以是无限的. 前者称有限群, 后者称无限群. 本书仅讨论有限群.

(3) 所谓定义某种乘法运算也是个广义的概念. 实际上它是指群中元素的一种结合规则, 可以是普通的数乘, 也可以是矩阵相乘或连续进行两个对称操作, 等等.

我们说分子对称操作集合构成分子对称点群, 就是说对称操作乘法满足群的上述四条性质. 那么, 首先我们需要明确规定对称操作相乘的含义.

若分子的全部对称操作集合 G 中的任意两个对称操作 A 和 B , 先把 B 作用于分子, 然后再用 A 去接续作用, 于是分子由原始构型 (I) \xrightarrow{B} 构型 (II) \xrightarrow{A} 构型 (III) (当然构型 (I), (II), (III) 都是物理上不可区分的等价构型). A, B 依次连续作用的净效应对应于集合 G 中的某个对称操作 C , 满足构型 (I) \xrightarrow{C} 构型 (III), 即对称操作 C 的一次操作与对称操作 A, B 的连续操作所得净效应完全相同. 此时, 我们把 A 与 B 的依次连续作用, 叫做对称操作相

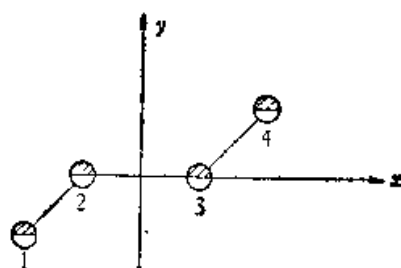
乘,而把对称操作 C 叫做 A 和 B 的乘积,记为

$$C = AB$$

注意,规定 AB 的作用顺序是,先右后左,即 B 先作用, A 后作用。

关于两个对称操作相乘的概念,完全可以推广到三个以至于更多对称操作相乘的情况。

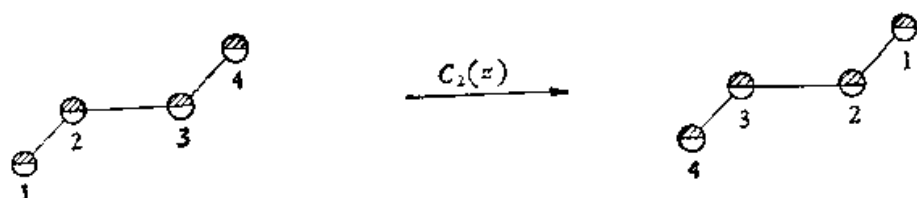
下面,我们就以丁二烯分子为例来说明它的对称操作集合是个群:



上图画出了丁二烯分子的原始构型,四个碳原子中心全部在 xy 平面内,并将四个碳原子画成有体积的小球,在 xy 平面上半部分(即在纸面向上)画成黑色的。

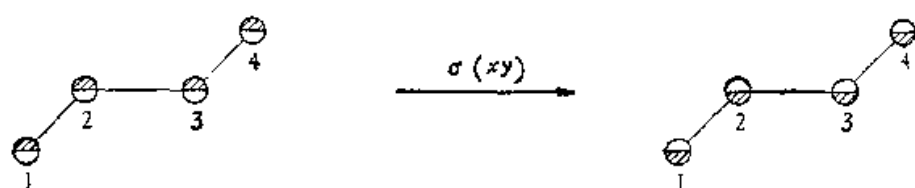
第一,我们需要找出丁二烯分子的全部对称操作。

绕 z 轴旋转 180° 角的操作 $C_2(z)$ (为了方便起见,以后将对称操作符号 \hat{A} , 直记为 A)



是个对称操作,显然,连续施行两次 $C_2(z)$ 操作,分子又回到原始构型,即 $C_2(z)C_2(z) = C_2^2(z) = E$. 所以对于丁二烯分子旋转的对称操作只有一个,且 $C_2(z) = C_2^{-1}(z)$.

以 xy 平面为镜面的反映 $\sigma(xy)$



是个对称操作。显然连续施行两次 $\sigma(xy)$ ，分子又回到原始构型，即 $\sigma(xy)\sigma(xy) \equiv \sigma^2(xy) = E$ 。

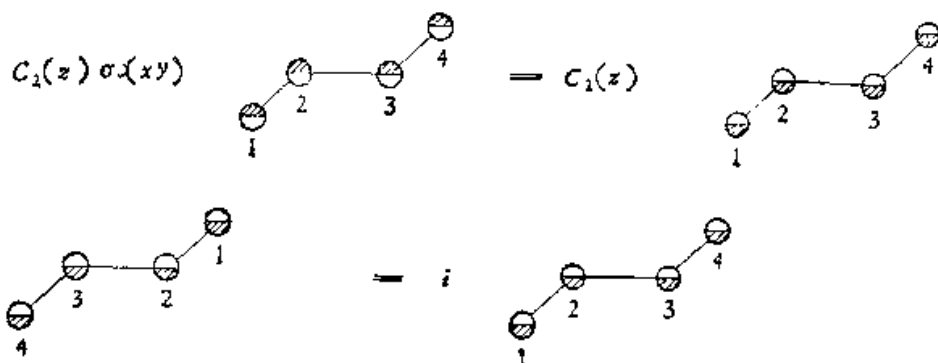
以坐标原点为中心的反演 i



是个对称操作。同样， $i^2 = E$ 。

所以丁二烯分子的全部对称操作一共有四个。

第二，让我们检验一下这四个对称操作构成的集合在对称操作乘法下是否满足群的四条性质。为此，先作出这四个元素的每对乘积，并列成下表（从表 4.2 可以看出，表中上一行的操作先施行）。表 4.2 中乘积元素的求得是很容易的，这里仅举一例。如从表 4.2 中可以看出 $C_2(z)\sigma(xy) = i$ 。因为



其余乘积元素均可照上例得到。

有了乘法表，可依次检验它们满足群的四条性质。第一，集合中四个对称操作中任两个乘积仍属于该集合。第二，集合中任意

表 4.2

$\begin{array}{c} AB \\ \diagdown \\ A \end{array} \quad \begin{array}{c} B \\ \diagup \end{array}$	E	$C_2(z)$	$\sigma(xy)$	i
E	E	$C_2(z)$	$\sigma(xy)$	i
$C_2(z)$	$C_2(z)$	E	i	$\sigma(xy)$
$\sigma(xy)$	$\sigma(xy)$	i	E	$C_2(z)$
i	i	$\sigma(xy)$	$C_2(z)$	E

三个对称操作相乘满足结合律,例如

$$C_2(z)(\sigma(xy)i) = C_2(z)C_2(z) = E$$

$$(C_2(z)\sigma(xy))i = ii = E$$

结合律成立。第三,有恒等操作 E 存在。第四,集合中四个元素的每一个都有逆元素存在,从乘法表中可以看出, $EE = E$, 所以 $E^{-1} = E$; $C_2(z)C_2(z) = E$, 所以 $C_2^{-1}(z) = C_2(z)$; $\sigma(xy)\sigma(xy) = E$, 所以 $\sigma^{-1}(xy) = \sigma(xy)$; 同样, $i^{-1} = i$ 。群的性质均被满足,所以丁二烯分子的四个对称操作组成一个群,通常将它记为 C_{2h} 。

我们再来看另一个例子, NH_3 分子的对称操作群。 NH_3 分子的几何构型是一个氮原子位于顶点的正三角锥。 NH_3 分子的对称操作共有六个,除恒等操作 E 外,有绕通过氮原子垂直于氢原子所在平面的连线旋转 $C_3^{(1)}$ 和 $C_3^{(2)}$ ($C_3^{(2)}$ 是两次连续的 C_3 操作的积),有三个反映 σ_v , σ_v'' 和 σ_v''' (见表 4.1 中的图)。这一对称操作群的乘法表给予表 4.3。

表 4.3

	E	$C_3^{(1)}$	$C_3^{(2)}$	σ_v	σ_v''	σ_v'''
E	E	$C_3^{(1)}$	$C_3^{(2)}$	σ_v	σ_v''	σ_v'''
$C_3^{(1)}$	$C_3^{(1)}$	$C_3^{(2)}$	E	σ_v'''	σ_v	σ_v''
$C_3^{(2)}$	$C_3^{(2)}$	E	$C_3^{(1)}$	σ_v''	σ_v'''	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v''	σ_v'''	E	$C_3^{(1)}$	$C_3^{(2)}$
σ_v''	σ_v''	σ_v'''	σ_v	$C_3^{(2)}$	E	$C_3^{(1)}$
σ_v'''	σ_v'''	σ_v	σ_v''	$C_3^{(1)}$	$C_3^{(2)}$	E

直观地可以看出,两个旋转是相似的,而三个反映彼此也是相似的. 我们定义,若两个元素 A 和 B 满足关系

$$A = R^{-1}BR \quad (4.16)$$

R 是 A 和 B 所在群中某一元素,也可以是 A 或 B 本身,那么,称为 A 和 B 相似. 为了找出某相似元素的同部集合,可用下法. 如找出与 $C_3^{(1)}$ 相似的全部对称变换,令 R 跑遍整个变换群.

当 $R = E$ 时,得出 $E^{-1}C_3^{(1)}E = C_3^{(1)}$

当 $R = C_3^{(1)}$ 时,得出 $(C_3^{(1)})^{-1}C_3^{(1)}C_3^{(1)} = C_3^{(1)}$

当 $R = C_3^{(2)}$ 时,得出 $(C_3^{(2)})^{-1}C_3^{(1)}C_3^{(2)} = C_3^{(1)}C_3^{(1)}C_3^{(2)} = C_3^{(1)}$

当 $R = \sigma'_v$ 时,得出 $(\sigma'_v)^{-1}C_3^{(1)}\sigma'_v = \sigma'_v C_3^{(1)}\sigma'_v = C_3^{(2)}$

当 $R = \sigma''_v$ 时,得出 $(\sigma''_v)^{-1}C_3^{(1)}\sigma''_v = C_3^{(2)}$

当 $R = \sigma'''_v$ 时,得出 $(\sigma'''_v)^{-1}C_3^{(1)}\sigma'''_v = C_3^{(2)}$

以上这些等式,从乘法表易得. 由此,又一次看出群的乘法表的重要性.

我们令 R 跑遍整个群,所得 $R^{-1}C_3^{(1)}R$ 元素的全体,即 $C_3^{(1)}$ 和 $C_3^{(2)}$ 共两个对称变换,这就得出了全部与 $C_3^{(1)}$ 相似的对称操作,我们把这种集合称为类. 仿照此法,可以验证,恒等操作 E , 自成一类. σ'_v , σ''_v 和 σ'''_v 是一类.

按照组成点群的对称操作种类不同,可将点群分为 C_n , D_n , C_{nv} , C_{nh} , D_{nh} , D_{nd} , O 和 T 等. 我们所讨论过的丁二烯分子和 NH_3 分子的对称操作分属于 C_{2h} 和 C_{3v} 群.

2. 群的代表

对称操作群的矩阵表示是指一个由一组矩阵构成的群,且对称操作群中每一个元素都与矩阵群的一个元素相对应,并且这些矩阵的乘法服从相应对称操作群的元素的乘法表.

我们仍以反丁二烯为例,它所属的群记为 C_{2h} , 现在讨论 C_{2h} 群的一个表示是如何形成的. 为此,把对称操作与分子的坐标变换联系起来. 丁二烯分子的坐标图仍如上述. 任一点 $P(x, y, z)$ 在对称操作下,坐标的变换有如下关系:

$$\left. \begin{aligned}
 \text{恒等变换: } E \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \\
 \text{旋转变换 } C_2(z) \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \\
 \text{反映变换 } \sigma(xy) \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} x \\ y \\ -z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \\
 \text{反演变换 } i \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}
 \end{aligned} \right\} (4.17)$$

四个对称操作 $E, C_2(z), \sigma(xy), i$ 分别对应于四个 (3×3) 矩阵, 即

$$\begin{aligned}
 E &\rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \Gamma(E) \\
 C_2(z) &\rightarrow \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \Gamma(C_2) \\
 \sigma(xy) &\rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \Gamma(\sigma) \\
 i &\rightarrow \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \Gamma(i)
 \end{aligned}$$

Γ 表矩阵, 括号中对称操作符号表示矩阵的形式依赖于不同的对称操作。我们可以验证, 第一, 这四个 (3×3) 矩阵, 构成一个群 (即满足群乘法四条性质), 第二, 矩阵群乘法表与对称操作乘法表相类似, 如

$$\begin{array}{ccc}
 \sigma(xy) & i & = & C_2(z) \\
 \downarrow & \downarrow & & \downarrow \\
 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} & = & \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}
 \end{array}$$

但请注意，我们对表示的定义，从对称操作与矩阵的对应关系而言，只要求一个对称操作对应一个矩阵，但并未要求一个矩阵只对应一个对称操作。在特殊情况下，可以有一个矩阵也只对应唯一的一个对称操作的情况，此时，我们为了区分这两种情况起见，两者一一对应的，称为忠实表示，若只是对称操作单向对应一个矩阵（反过来，一个矩阵可能对应多个对称操作）的情况，则称为非忠实表示。当然，既然是表示，那么，不管忠实表示也好，非忠实表示也好，第一，矩阵集合一定要是个群，第二，矩阵群有对称操作群相类似的乘法表。

因此，我们可以很容易地给出群的另一个矩阵表示。即让对称操作群的每一个元素都对应于一个 (1×1) 的矩阵(1)。仍以 C_{2v} 群为例，此时，第一，矩阵(1)自身构成一个矩阵群，第二，它与 C_{2v} 群类似的乘法表，例如

$$\begin{array}{ccc}
 \sigma(xy) & i & = & C_2(z) \\
 \downarrow & \downarrow & & \downarrow \\
 (1) & (1) & = & (1)
 \end{array}$$

这是个非忠实表示(这个表示叫做全对称表示)，它是一维的(指表示矩阵的维数)，且注意，对于非忠实表示而言，对称操作群元素个数(叫做群的阶)与表示矩阵群的元素个数不相等(非忠实表示矩阵群的阶一定小于对称操作群的阶)。

初看起来，好象我们对群表示的限制很严，要找出群的一个表示似乎很不容易。实际上，群表示的定义是个很广泛的概念，即使

仅限于矩阵表示而言,我们也可以在表示定义的限制下,找出千千万万个表示矩阵群。这只从一点就可以看出,由于我们对表示矩阵的维数并未作任何限制,所以 (1×1) 矩阵 (1) 是群的一个一维表示,那么 (2×2) 矩阵群 $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ 也一定是群的一个表示,同样, $(n \times n)$ 矩阵群 $\begin{bmatrix} 1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & 1 \end{bmatrix}$ 也是群的一个表示,当然, n 可取无穷多个正整数。所以建立群的矩阵表示的数目,仅受我们智力的限制,它可以有无穷多个(这里举的例子都是全对称表示)。

同样,对于 NH_3 分子的对称操作群 C_{3v} ,我们也可以都用六个 (1) 矩阵对应于六个对称操作,得到一个群的表示 A_1 。我们还可以用下面六个 1×1 矩阵去对应六个对称操作

$$\begin{array}{cccccc} E, & C_3^{(1)} & C_3^{(2)} & \sigma'_v & \sigma''_v & \sigma'''_v \\ (1) & (1) & (1) & (-1) & (-1) & (-1) \end{array}$$

这六个矩阵也构成 C_{3v} 的一个表示称为 A_1 。如果我们用 C_{3v} 群的六个对称操作对一组坐标 (x, y, z) 进行变换

$$E \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$$C_3^{(1)} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c & -s & 0 \\ s & c & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$$C_3^{(2)} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c & s & 0 \\ -s & c & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned}
\sigma'_v \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \\
\sigma''_v \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -c & s & 0 \\ s & c & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \\
\sigma'''_v \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -c & -s & 0 \\ -s & c & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{4.18}$$

其中 $c = \cos 120^\circ = -\frac{1}{2}$, $s = \sin 120^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2}$. 上面的六个矩阵也构成 C_{3v} 群的一个表示. 读者可以用这些矩阵的乘法服从 C_{3v} 群的乘法表来验证这一结论.

显然, 根据群表示矩阵的定义有, 群中相似元素所对应的矩阵之间也存在相似关系(矩阵的相似, 在线性代数中已经讲过. 如果 $P^{-1}AP = B$, 则 $A \sim B$, 即 A 和 B 相似). 根据线性代数知识, 相似矩阵具有相同的特征标(所谓矩阵的特征标就是矩阵对角元之和), 这一事实也很容易从(4.18)式所列表矩阵得到验证. 这样, 在上述 C_{3v} 群的三维表示(表示的维数就是构成表示矩阵的阶数)中, 与六个对称操作相应的矩阵的特征标分别为 $[X(R)]$ 表示 R 操作对应于矩阵的特征标]

R :	E	$C_3^{(1)}$	$C_3^{(2)}$	σ'_v	σ''_v	σ'''_v
$X(R)$:	3	0	0	1	1	1

显然可见, 同一类操作对应于同一特征标.

在(4.18)中的六个矩阵有一个共同的特点, 都可按同一方式沿主对角线分为一个 2×2 方块阵和一个 1×1 方块阵

$$\left[\begin{array}{cc|c} \times & \times & 0 \\ \times & \times & 0 \\ \hline 0 & 0 & \times \end{array} \right]$$

我们说 C_{3v} 群这一矩阵表示是可约的(所谓不可约表示,就是找不到一种相似变换,能使其矩阵按同一方式方块对角化). C_{3v} 群的三维表示就可以约化为两个不可约表示,一个是二维的,一个是一维的. 此时,我们称这个三维可约表示是一个二维不可约表示和一个一维表示的直和.

具体地说, C_{3v} 的三维表示 Γ

$$\begin{array}{cccc} E & C_3^{(1)} & C_3^{(2)} & \sigma'_v \\ \Gamma: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} c & -s & 0 \\ s & c & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} c & s & 0 \\ -s & c & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ & \sigma''_v & \sigma'''_v & \\ & \begin{bmatrix} -c & s & 0 \\ s & c & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -c & -s & 0 \\ -s & c & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \end{array}$$

可以约化为

$$\begin{array}{l} E: \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & -s \\ s & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & s \\ -s & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -c & s \\ s & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -c & -s \\ -s & c \end{bmatrix} \\ A_1: \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \end{array}$$

写成 $\Gamma = E + A_1$, 并称 Γ 是 E 和 A_1 的直和(请注意 Γ 直和中的 A_1 表示就是前一段文字中提过的 A_1 表示).

即使我们将表示进行约化,得到了若干不可约表示,那么,表示的个数是否有限呢? 回答仍是无限多个. 但是,我们在维数相同的某些不可约表示之间可以发现一种联系,即它们之间存在着一种相似关系. 如群 G 包含元素 (A, B, \dots, Z) , 若有两个不可约表示

$$\begin{array}{l} [\Gamma_1(A), \Gamma_1(B), \dots, \Gamma_1(Z)] \\ [\Gamma_2(A), \Gamma_2(B), \dots, \Gamma_2(Z)] \end{array}$$

且在两个表示矩阵之间,都存在一种相似关系

$$T_1(A) \sim T_2(A), T_1(B) \sim T_2(B), \dots, T_1(Z) \sim T_2(Z)$$

那么,我们说不可约表示 T_1 与不可约表示 T_2 是等价的不可约表示. 若不存在这种矩阵间的相似关系,便称它们是不等价的不可约表示.

这里,我们作为一条定理指出,一个对称操作群的互不等价的不可约表示的个数是有限多个,而且等于群的类的个数(证明从略).

例如,上述 C_{2h} 群有四个元素,分为四类,所以有四个互不等价的不可约表示如下(A_g, B_g, A_u, B_u 为四个不可约表示 T_1, T_2, T_3, T_4 的常用符号):

$$\begin{array}{l} C_{2h} \text{ (群 } G\text{):} \quad E \quad C_2 \quad i \quad \sigma_h \\ \text{表示 } T_1(A_g) \quad (1) \quad (1) \quad (1) \quad (1) \\ \text{表示 } T_2(B_g) \quad (1) \quad (-1) \quad (1) \quad (-1) \\ \text{表示 } T_3(A_u) \quad (1) \quad (1) \quad (-1) \quad (-1) \\ \text{表示 } T_4(B_u) \quad (1) \quad (-1) \quad (-1) \quad (1) \end{array}$$

这四个表示都是一维的,因而一定是不可约的. 而且在 T_1, T_2, T_3 和 T_4 的表示矩阵之间没有任何两个之间存在相似关系,所以它们是互不等价的.

类似地, C_{3v} 群具有三个不等价的不可约表示 A_1, A_2 及 E ,列表如下:

$$\begin{array}{l} C_{3v} \text{ 群} \quad E \quad C_3^{(1)} \quad C_3^{(2)} \quad \sigma'_v \quad \sigma''_v \quad \sigma'''_v \\ A_1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \\ A_2 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad -1 \quad -1 \quad -1 \\ E \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & -s \\ s & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & s \\ -s & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -c & s \\ s & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -c & -s \\ -s & c \end{bmatrix} \\ \left(c = \cos 120^\circ = -\frac{1}{2}, s = \sin 120^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \end{array}$$

下面我们介绍如何用特征标表来实现可约表示的约化.

群的特征标表具有特别重要的意义,它概括了一个群的全部

重要的信息。本书附录中列出了常见的分子所属点群的特征标表。以氨分子所属 C_{3v} 群为例,其特征标表如下:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

这个群只有三个不可约表示,因为它有三类。字母 A_1 , A_2 和 E 是它们的名称。规定用 A 和 B 来命名一维不可约表示。对于主轴 C_n 为对称的(即特征标为 1), 记为 A , 反对称的(特征标为 -1), 记为 B , 这里 A_1 和 A_2 对于 C_3 都是对称的。下标 1 和 2 用以区别对于垂直于 C_n 的 C_2 轴, 或对于通过 C_n 的反映面, 是对称的, 还是反对称的。这里, σ_v 的特征标为 1, 记为 A_1 , σ_v 的特征标为 -1, 记为 A_2 。二维不可约表示用字母 E 命名, 三维的则记为 T 。

一个可约表示 Γ 约化成若干个不可约表示 A, B, C, \dots , 用式子表示

$$\Gamma = a_A A + a_B B + a_C C + \dots$$

其中 a_A, a_B, a_C, \dots 分别代表各不可约表示在可约表示 Γ 中出现的次数, 它们可以从特征标求得

$$a_A = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_A(R) \quad (4.10)$$

式中 h 是群元素的个数, $\chi(R)$ 和 $\chi_A(R)$ 分别是表示 Γ 和表示 A 中相应于对称操作 R 的矩阵的特征标。其它的系数也可按相同公式求得。例如 C_{3v} 的一个表示 [(4.18) 式], 可根据其特征标及 C_{3v} 群的特征标表将其约化为

$$\begin{array}{ccc} & E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ \Gamma: & 3 & 0 & 1 \end{array}$$

可有

$$a_{A_1} = \frac{1}{6} [1 \times 3 + 2 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times 1] = 1$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{6} [1 \times 3 + 2 \times 1 \times 0 + 3 \times (-1) \times 1] = 0$$

$$a_E = \frac{1}{6} [2 \times 3 + 2 \times (-1) \times 0 + 3 \times 1 \times 0] = 1$$

故

$$\Gamma = A_1 + E \quad (4.20)$$

3. 基函数和对称性匹配函数

在上面讨论反丁二烯和氨分子时，我们都是从一组坐标 (x, y, z) 出发，用群中每个对称操作对这组坐标向量进行变换，这些变换矩阵形成了群的一个表示。如果用一组坐标函数 $[f(x, y, z), g(x, y, z), h(x, y, z)]$ 代替坐标 (x, y, z) 作为我们选定的变换“空间”的“坐标基”的话，我们可以用群中的每一个对称操作对行向量 (f, g, h) 进行变换，同样可以得到一组新的变换矩阵，即得到群的一个新的表示。当然，我们所选择的函数不一定要三个，可以是一个、两个或者更多，这样一组函数称为“基函数”（简称“基”）。选用不同的基函数，可以得到不同的表示。例如 C_{3v} 群，选取 x, y, z 作为基，得到一个如 (4.18) 式的表示，当用 z 作为基时，就得到由六个 (1) 矩阵构成的一维表示。即不可约表示 A_1 。不难验证， x, y 是下列二维不可约表示 E 的基：

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad C_3^{(1)}: \begin{bmatrix} c & -s \\ s & c \end{bmatrix}, \quad C_3^{(2)}: \begin{bmatrix} c & s \\ -s & c \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v': \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \sigma_v'': \begin{bmatrix} -c & s \\ s & c \end{bmatrix}, \quad \sigma_v''': \begin{bmatrix} -c & -s \\ -s & c \end{bmatrix}$$

由此可以看出，属于不同不可约表示的基函数，在变换时是不会相混杂的。

这是说，对称操作作用在基函数 x 和 y 上，不会混进基函数 z 成分，但作用在 x 上，可以是 x, y 的线性组合（对 y 亦然）。

特别有意义的是，选择一组波函数作为群表示的基。例如，我们可以选择氨分子中的氮原子的 $2p_x, 2p_y$ 和 $2p_z$ 作为一组基。由于

$$p_x \sim x, \quad p_y \sim y, \quad p_z \sim z$$

所以 p_x, p_y, p_z 分别与 x, y, z 具有相同的变换性质。我们可以说 p_x, p_y 属于 E 表示, 而 p_z 属于 A_1 表示。

根据群表示理论可知, 属于不同的不可约表示的基函数是正交的。如果 ϕ_1 和 ϕ_2 是两个不同不可约表示的基, 则有 $\int \phi_1 \phi_2 d\tau = 0$, 并且还有 $\int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau = 0$ 。我们可以通过两个例子来说明, 一个例子是氢分子, 它属于点群 $C_{\infty v}$, 该群中仅包含两个对称动作 E 和 σ (通过分子中心且垂直于键轴的面的反映)。我们取两个氢原子的 $1s$ 轨道 ϕ_1 和 ϕ_2 作为基, 这样, 群中元素对于基的变换, 得到的群表示的矩阵为

$$E \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{bmatrix}$$

$$\sigma \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{bmatrix}$$

如果我们不用 ϕ_1 和 ϕ_2 本身而是用它们的某种线性组合作为基, 例如, 以 $\phi_1 = \phi_1 + \phi_2, \phi_2 = \phi_1 - \phi_2$ 作为基, 则可以得到由 ϕ_1 和 ϕ_2 生成的表示

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma: \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

由上面的矩阵可见它们是可约化的, 因此这个表示可约化为两个一维不可约表示:

$$A_1: \quad (1) \quad (1)$$

$$A_2: \quad (1) \quad (-1)$$

显然, ϕ_1 和 ϕ_2 是属于不同的不可约表示, 于是应有 $\int \phi_1 \phi_2 d\tau = 0$, $\int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau = 0$, 下面我们通过计算来验证这一结论:

1) 实际氢分子轴是一个 $n = \infty$ 的对称轴, 这里不讨论这一对称元素。

$$\begin{aligned}
S_{1,2} &= \int \phi_1 \phi_2 d\tau \\
&= \int (\phi_1 + \phi_2)(\phi_1 - \phi_2) d\tau \\
&= \int (\phi_1^2 - \phi_2^2) d\tau \\
&= \int \phi_1^2 d\tau - \int \phi_2^2 d\tau \\
&= 1 - 1 \\
&= 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{1,2} &= \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau \\
&= \int (\phi_1 + \phi_2) \hat{H} (\phi_1 - \phi_2) d\tau \\
&= \int \phi_1 \hat{H} \phi_1 d\tau - \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau + \int \phi_2 \hat{H} \phi_1 d\tau - \int \phi_2 \hat{H} \phi_2 d\tau \\
&= H_{11} - H_{12} + H_{21} - H_{22} \\
&= 0
\end{aligned}$$

又一个例子是氮分子,我们取三个氢原子的 $1s$ 轨道 ϕ_1, ϕ_2 和 ϕ_3 作为基,则群元素对它们的变换是

$$C_3^{(1)} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{bmatrix}$$

$$C_3^{(2)} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v' \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v'' \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v'' \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{bmatrix}$$

$$E \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{bmatrix}$$

由此可见,这一组基生成一个三维表示,如果不用 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 本身,而用它们的某种线性组合

$$\psi_1 = \phi_1 - \phi_2,$$

$$\psi_2 = \phi_1 + \phi_2 - 2\phi_3,$$

$$\psi_3 = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3$$

作为基函数,则可以证明,由 ψ_1, ψ_2 和 ψ_3 生成的表示是可以约化为一个一维不可约表示 A_1 和一个二维不可约表示 E , ψ_1 和 ψ_2 属于 E 表示, ψ_3 属于 A_1 表示. 可以验证, $\int \psi_1 \psi_3 d\tau = 0$, $\int \psi_2 \psi_3 d\tau = 0$, 而 $\int \psi_1 \psi_2 d\tau \neq 0$. 事实上,这种正交性不是偶然的,是分子对称性的必然结果. 因为 ψ_3 是全对称的,而 ψ_2 和 ψ_1 各有一对称节面(如图 4.5 所示),它们之间的正交关系可以从图中清楚地看出.

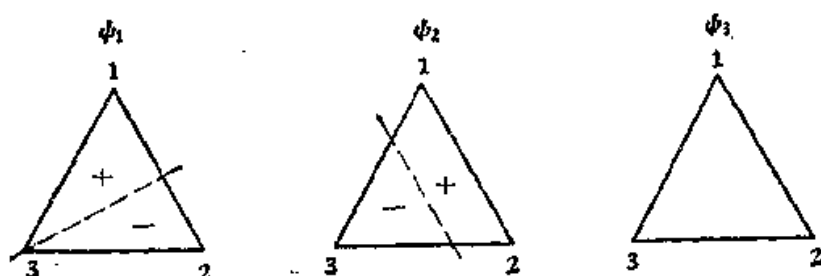


图 4.5 波函数 ψ_1, ψ_2, ψ_3 的节面特征

具有上述这种性质的波函数(如 ψ_1, ψ_2, ψ_3 等),叫做“对称性匹配函数”(symmetry-adapted function),而原子轨道的这种线性组合,叫做对称性匹配的线性组合(SALC). 应用对称性匹配函数,由于它们的正交性可以使久期行列式得以简化. 仍以氢分子为例,取原子轨道 ϕ_1 和 ϕ_2 作为基,相应的久期行列式是二阶的,即

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E \end{vmatrix} = 0$$

而取对称匹配函数 ϕ_1 和 ϕ_2 作为基时, 由于正交性, 相应的久期行列式为

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & 0 \\ 0 & H_{22} - S_{22}E \end{vmatrix} = 0$$

于是, 上式的计算简化为只要解两个一阶行列式。对于原子个数较多的分子, 这种简化的意义就显得十分突出了。

怎样才能得到原子轨道的这种线性组合呢? 即如何求得对称性匹配函数呢? 我们可以利用“投影算符”作到这一点, 所谓投影算符由下式给出:

$$\hat{O}_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_i(R) \hat{R} \quad (4.21)$$

式中 \hat{O}_i 为投影算符, h 为群的阶数, $\chi_i(R)$ 是不可约表示 i 中相应于对称操作 R 的矩阵的特征标。我们任选一组适当的基函数, 它们就生成一个群的表示, 按 (4.19) 式可将它约化为群的几个不可约表示。然后用投影算符 \hat{O}_i 分别作用于所选这组基中的每一个波函数, 就可以得到对称性匹配函数 ϕ , 即

$$\phi_i = \hat{O}_i \phi \quad (4.22)$$

下面我们以反丁二烯为例来说明如何从原子轨道出发来求对称性匹配函数, 从而在 HMO 法中使得求解久期方程简化。

反丁二烯属于 C_{2h} 点群(其特征标表由附录 II 给出), 我们选择四个 p 轨道 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 和 ϕ_4 作为基, 根据前一节所述方法, 找到由这组基生成的表示矩阵 \mathbf{D} , 然后就有了这个四维表示 Γ 的特征标:

$$\begin{array}{rcllcl} R: & E & C_2 & i & \sigma_h \\ \chi_\Gamma(R): & 4 & 0 & 0 & -4 \end{array}$$

- 1) 我们只要注意到, C_2 操作使 $\phi_1 \rightarrow \phi_4, \phi_2 \rightarrow \phi_3, \phi_3 \rightarrow \phi_2, \phi_4 \rightarrow \phi_1, i$ 操作使 $\phi_1 \rightarrow -\phi_1, \phi_2 \rightarrow -\phi_2, \phi_3 \rightarrow -\phi_3, \phi_4 \rightarrow -\phi_4, \sigma_h$ 操作使 $\phi_1 \rightarrow -\phi_1, \phi_2 \rightarrow -\phi_2, \phi_3 \rightarrow -\phi_3, \phi_4 \rightarrow -\phi_4$, 就很容易找到这组变换矩阵了。

利用 C_{2h} 群的特征标表, 由 (4.19) 式可将 Γ 约化为不可约表示, 其结果是

$$a_{A_g} = 0, \quad a_{B_g} = 2, \quad a_{A_u} = 2, \quad a_{B_u} = 0$$

所以

$$\Gamma = 2B_g + 2A_u$$

下一步是利用投影算符, 从 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 和 ϕ_4 求得属于 B_g 表示的两个对称性匹配函数 ψ_1 和 ψ_2 , 以及属于 A_u 表示的两个对称性匹配函数 ψ_3 和 ψ_4 . 由 (4.21) 和 (4.22) 式可得

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \hat{O}_{B_g} \phi_1 = \frac{1}{4} (E\phi_1 - C_2\phi_1 + i\phi_1 - \sigma_H\phi_1) \\ &= \frac{1}{4} [\phi_1 - \phi_4 + (-\phi_4) - (-\phi_1)] \\ &= \frac{1}{2} (\phi_1 - \phi_4) \end{aligned}$$

然后将 ψ_1 归一化, 得

$$\psi'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_4)$$

同样地

$$\begin{aligned} \psi_2 &= \hat{O}_{B_g} \phi_2 = \frac{1}{4} (E\phi_2 - C_2\phi_2 + i\phi_2 - \sigma_H\phi_2) \\ &= \frac{1}{4} [\phi_2 - \phi_3 + (-\phi_3) - (-\phi_2)] \\ &= \frac{1}{2} (\phi_2 - \phi_3) \end{aligned}$$

归一化, 得

$$\psi'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_3)$$

继续用 \hat{O}_{B_g} 作用于 ϕ_3 和 ϕ_4 , 则会发现仍然得到 ψ_1 和 ψ_2 (实际上 1 和 4, 2 和 3 在分子中处于等价位置)。所以, 属于 B_g 的不可约表示的对称性匹配线性组合是¹⁾

1) 这里 ψ_1 和 ψ_2 上不再打撇, 要注意, 这已经是归一化的了。

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_4)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$$

同法可以得到属于 A_u 的不可约表示的对称性匹配线性组合，
即

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_4)$$

$$\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 + \phi_3)$$

在用 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 和 ϕ_4 作 HMO 计算时，由于

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau = 0$$

$$H_{ij} = \int \phi_i \hat{H} \phi_j d\tau = 0$$

(当 ϕ_i 和 ϕ_j 属于不同的不可约表示时)

则久期行列式为

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & 0 & 0 \\ H_{21} & H_{22} - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} - E & H_{34} \\ 0 & 0 & H_{43} & H_{44} - E \end{vmatrix} = 0$$

其中

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int \phi_1 \hat{H} \phi_1 d\tau \\ &= \int \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_4) \hat{H} \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_4) d\tau \\ &= \frac{1}{2} \left[\int \phi_1 \hat{H} \phi_1 d\tau - \int \phi_1 \hat{H} \phi_4 d\tau - \int \phi_4 \hat{H} \phi_1 d\tau + \int \phi_4 \hat{H} \phi_4 d\tau \right] \\ &= \frac{1}{2} [\alpha - 0 - 0 + \alpha] \\ &= \alpha \end{aligned}$$

$$H_{12} = \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau$$

$$\begin{aligned}
&= \int \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_4) \hat{H} \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_3) d\tau \\
&= \frac{1}{2} \left[\int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau - \int \phi_1 \hat{H} \phi_3 d\tau - \int \phi_4 \hat{H} \phi_2 d\tau + \int \phi_4 \hat{H} \phi_3 d\tau \right] \\
&= \frac{1}{2} [\beta - 0 - 0 + \beta] \\
&= \beta \\
H_{22} &= \int \phi_2 \hat{H} \phi_2 d\tau \\
&= \int \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_3) \hat{H} \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_3) d\tau \\
&= \frac{1}{2} \left[\int \phi_2 \hat{H} \phi_2 d\tau - \int \phi_2 \hat{H} \phi_3 d\tau - \int \phi_3 \hat{H} \phi_2 d\tau + \int \phi_3 \hat{H} \phi_3 d\tau \right] \\
&= \frac{1}{2} [\alpha - \beta - \beta + \alpha] \\
&= \alpha - \beta
\end{aligned}$$

可以验证, $H_{21} = H_{12} = \beta$, $H_{31} = H_{13} = \beta$, $H_{32} = \alpha$, $H_{41} = \alpha + \beta$, 这样,久期行列式可写成

$$\begin{vmatrix}
\alpha - E & \beta & 0 & 0 \\
\beta & \alpha - \beta - E & 0 & 0 \\
0 & 0 & \alpha - E & \beta \\
0 & 0 & \beta & \alpha + \beta - E
\end{vmatrix} = 0$$

上式又可以分解为两个二阶行列式

$$\begin{vmatrix}
\alpha - E & \beta \\
\beta & \alpha - \beta - E
\end{vmatrix} = 0 \quad \text{和} \quad \begin{vmatrix}
\alpha - E & \beta \\
\beta & \alpha + \beta - E
\end{vmatrix} = 0$$

这样,比选用 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 和 ϕ_4 作 HMO 计算时必须解一个四阶行列式要简便得多。

对于苯分子,则利用群论可以把解一个十阶行列式,变为解两个二阶和两个三阶行列式,计算的简化就显得更为突出了。

解得能量后,回到久期方程求分子轨道时,利用对称性也会带

来方便。由于属于不同不可约表示的对称性匹配轨道是不互相混杂的,所以反丁二烯的每个分子轨道只能是属于 B_g 对称性或属于 A_g 对称性。例如,属于 B_g 对称性的分子轨道只是属于 B_g 不可约表示的两个对称性匹配轨道 ϕ_1 和 ϕ_2 的线性组合

$$\phi_{MO} = a\phi_1 + b\phi_2$$

原来有四个未知系数,现在只有两个了。

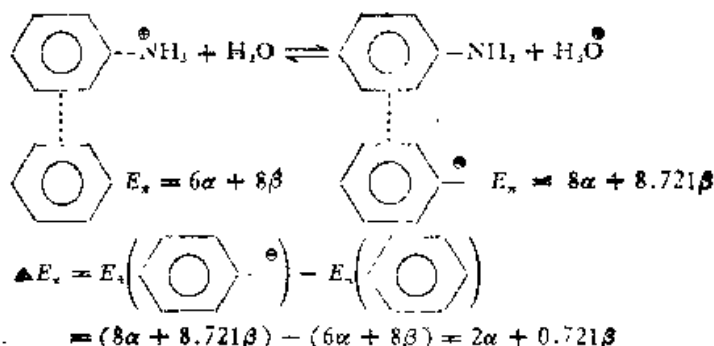
§ 4.3 化学平衡和分子的反应性能

量子化学的根本目的之一是要解决反应的产物、速度和平衡的问题。但是,目前除了最简单的分子体系外,用量子化学方法直接计算化学反应速度还是做不到的,只是在解决反应相对活性方面取得了一些进展。例如,某试剂在同一分子的不同位置上进行反应的相对活性如何;又如,当一系列相关的分子进行同一反应时,反应活性改变的规律如何,等等。我们知道,化学反应速度是由活化自由能决定的,它包含活化焓和活化熵两部分。在讨论相对活性时,可以近似地忽略活化熵的差异,而只考虑活化焓的差异这一能量因素,从而使问题简化。

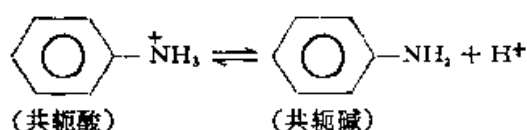
下面介绍将 HMO 法的结果用于讨论反应活性的几个例子。

1. 化学平衡

作为 HMO 方法用于解决化学平衡问题的一例,我们来讨论共轭酸碱的结构变化,对酸碱平衡解离常数的影响。例如



若在书写时略去水,上式的酸碱平衡可写为

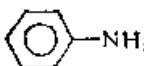
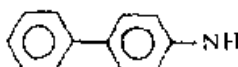
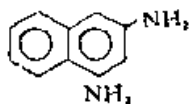
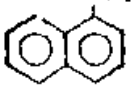

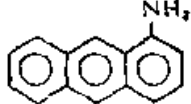
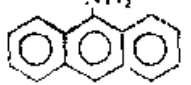


酸的解离常数 K 为

$$K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2][\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_3^+]}$$

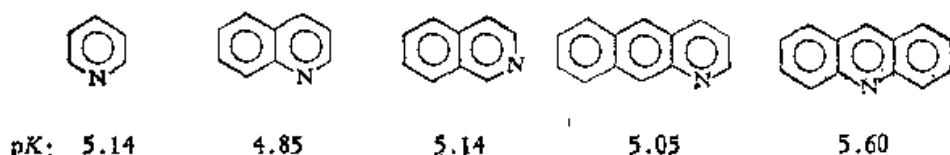
可以看出,酸的解离常数愈大, $\text{p}K(-\log K)$ 值愈小,碱的碱性愈弱。而从量子化学的角度分析,当忽略熵变的差异时, ΔE_π (负值)的绝对值愈大,酸的解离常数愈大, $\text{p}K$ 值愈小,共轭碱的碱性愈弱。表 4.4 列出了用 HMO 法计算的系列化合物的 π 能以及酸碱强弱的实测结果的比较。

表 4.4 苯胺类化合物的 $\text{p}K$ 与 π 电子能量

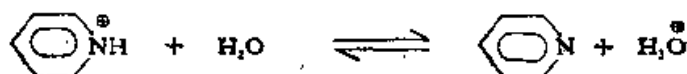
化 合 物	$\text{p}K$	$E_\pi(\text{碱})$	$E_\pi(\text{酸})$	$\Delta E_\pi - 2\alpha$
	4.19	$8\alpha + 8.721\beta$	$6\alpha + 8\beta$	0.721β
	3.81	$14\alpha + 17.139\beta$	$12\alpha + 16.383\beta$	0.756β
	3.77	$12\alpha + 14.427\beta$	$10\alpha + 13.683\beta$	0.744β
	3.40	$12\alpha + 14.495\beta$	$10\alpha + 13.683\beta$	0.812β
	3.40	$16\alpha + 20.083\beta$	$14\alpha + 19.314\beta$	0.769β
	3.22	$16\alpha + 20.162\beta$	$14\alpha + 19.314\beta$	0.848β
	2.70	$16\alpha + 20.265\beta$	$14\alpha + 19.314\beta$	0.951β

如若再与下表所列相应的吡啶类碱的 $\text{p}K$ 值加以比较,更可

看出苯胺类碱是相对的弱:



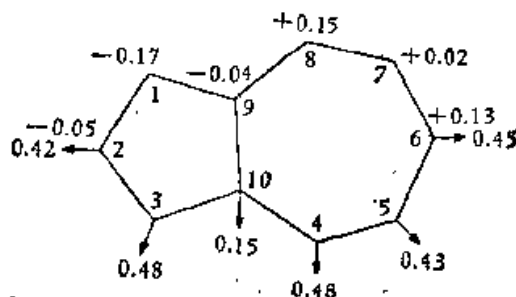
这是因为在吡啶类的情况下,解离平衡



无论是 $2p_z$ 原子轨道数或 π 电子数,在解离前后都没有发生变化, ΔE_π (绝对值) 很小。但在苯胺类的情况下,解离后 π 电子体系变化大,这种变化伴随着共轭酸去质子化程度的增大,因而碱性较弱。

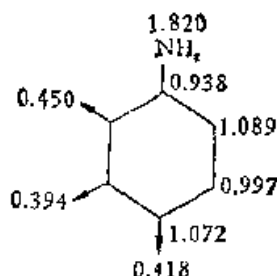
2. 分子图

把由 HMO 法计算的自由价、净电荷密度(或电子密度)标记在分子结构式的适当地方,画出反应物分子的“分子图”,可用来讨论其反应活性。例如,萘的分子图为



图中在 i 原子处以箭头表示的数是分子中 i 原子的自由价 F_i 值,直接标在 i 原子旁的数是其净电荷密度 q_i 。从分子图可以看出,对于萘分子,亲电试剂在电子密度最大(电荷为负值)的位置“1”处最容易反应,而亲核试剂则在正电荷密度较大的“4”和“6”处最容易反应。自由价较高的“3”和“4”位置则对电中性的自由基反应活性最大。这些推断和实验事实基本上是一致的。

又如,苯胺的分子图为



[图中所标的是各原子的 π 电子密度 (ED_i) 值, 它与净电荷密度 q_i 值的关系见 (4.14) 式]由图可知, 氨基的邻位和对位上的电子密度和自由价都比较大, 因此苯胺容易在邻位和对位上与亲电试剂或自由基发生反应。

3. 前线轨道^[a]

在很多情况下, 例如丁二烯、苯、萘等分子, 从分子图往往看不出反应活性的位置, 因为这些分子中各原子的净电荷密度都相同 ($q_i = 0$), 因此不能根据电荷密度的大小来判断亲电试剂或亲核试剂的进攻位置。这时可以利用前线轨道理论来作出判断。

前线轨道理论认为, 在发生化学反应时, 分子轨道中最活跃的是所谓“前线轨道”, 即“最高占据轨道”(HOMO) 和“最低空轨道”(LUMO), 这些轨道处于反应的前沿, 最容易与试剂发生作用。因此, 分子的活性位置是由这些分子轨道上各原子轨道的系数平方决定的, 而不取决于原子的总电荷密度。这样, 亲电试剂的进攻位置就应该是最高占据轨道中电子密度最大的位置, 而亲核试剂则应该进攻最低空轨道的空穴密度最大的位置, 因为亲核试剂趋向于把它的一对电子给反应物分子, 而由反应物的最低空轨道来接纳这对电子, 这个轨道的最大空穴密度位置, 也是轨道系数平方 $c_{i\nu}^2$ 最大的位置 (下标 i 为前线分子轨道的标号, ν 为原子轨道的标号)。

丁二烯的最高占据轨道是 ϕ_2

$$\phi_2 = 0.602\phi_1 + 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 - 0.602\phi_4$$

所以亲电反应将发生在1,4位置上,因为最高占据轨道的电荷密度

$$q_1 = q_4 = 2 \times (0.602)^2, \quad q_2 = q_3 = 2 \times (0.372)^2$$

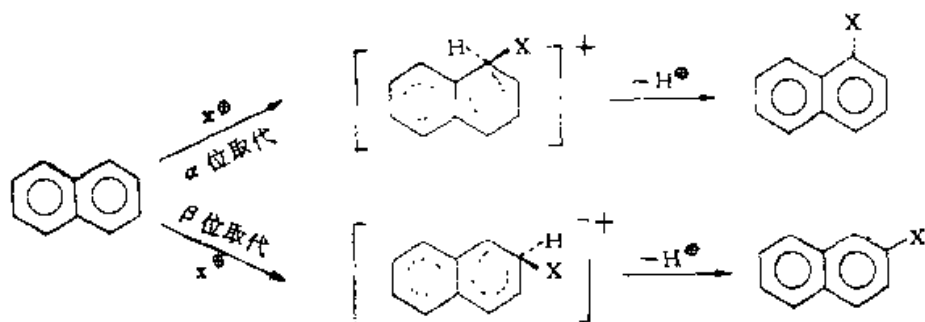
萘的最高占据轨道 ψ_{HOMO} 是

$$\psi_{\text{HOMO}} = 0.425(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) + 0.263(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$$

所以亲电取代容易发生在 α 位(即 1, 4, 5, 8 位), 而 β 位(即 2, 3, 6, 7 位)的亲电取代活性较差. 这些结果都是与实验事实相符合的.

4. 定域能

上述分子图方法或前线轨道理论, 都是孤立地从反应物分子本身来讨论其反应活性的. 如果能从反应过程的初态到过渡态时体系能量的变化(即活化焓)来考察反应活性的大小, 则是更为合理的. “定域能”方法就是这样一种方法. 我们以萘的亲电取代反应为例, 说明这一方法的应用.



萘分子在亲电试剂 x^{\oplus} 的进攻下, 有两个电子从原来的 π 电子体系孤立出来, 而被“定域”(或称“定位”)在某个原子上. 结果形成了一个新的 π 电子体系(过渡态), 它比原来的 π 电子体系少一个原子和两个电子. 若原体系的 π 电子能量是 $N\alpha + M\beta$, 则新体系的 π 电子能是 $(N - 2)\alpha + M'\beta$. “定域能” L^+ 的定义为

$$L^+ = (M' - M)\beta \quad (4.23)$$

由于较小体系的 π 电子能量比较大体系的 π 电子能量小, 而 β 值为负, 故定域能是正值. 这反映了过渡态的形成(电子定位)是需要能量的(由于两个反应同一个试剂, 故上式中不包括 α 的改变).

过渡态的形成是取代反应速度的控制步骤，所以定域能的大小是反应活化能大小的量度。只要计算出定域能的相对大小，就能对反应的相对活性作出判断。对于萘，已计算的萘分子及其取代 α 位和 β 位过渡态的 π 电子能量分别是

$$10\alpha + 13.683\beta$$

$$8\alpha + 11.385\beta$$

$$8\alpha + 11.204\beta$$

因此

$$\alpha \text{ 位定域能是 } L_{\alpha}^{\dagger} = (11.385 - 13.683)\beta = -2.298\beta$$

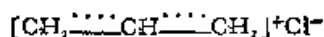
$$\beta \text{ 位定域能是 } L_{\beta}^{\dagger} = (11.204 - 13.683)\beta = -2.479\beta$$

由于 $L_{\alpha}^{\dagger} < L_{\beta}^{\dagger}$ ，所以 α 位比 β 位容易发生亲电反应。

单取代苯在间位和对位上硝化反应的相对速度，可作为另一个例子。下表列出了两类取代基在不同取代反应时的定域能值（以 $-\beta$ 为单位）^[9]，从中可以看出其取代反应的一般规律。

		亲电反应	亲核反应	自由基反应	实验结果 (反应速度)
苯酚(或苯胺)	邻位 o	1.619	1.950	1.785	亲电 $o, p \gg m$
	间位 m	1.854	1.854	1.854	
	对位 p	1.647	1.986	1.816	
硝基苯	邻位 o	1.886	1.783	1.834	亲电 $m > o, p$
	间位 m	1.852	1.852	1.852	亲核 $o, p > m$
	对位 p	1.861	1.757	1.809	自由基 $o, p > m$
亚硝基苯	邻位 o	1.846	1.635	1.740	亲核 $o, p \gg m$
	间位 m	1.854	1.854	1.854	
	对位 p	1.871	1.660	1.765	
萘	α 位	1.639	1.639	1.639	亲电 $\alpha > \beta$
	β 位	1.794	1.794	1.794	

在极性分子或自由基的离解反应中，也存在着与上述定域作用相反的情况，即过渡态比基态的离域作用更大。例如，1-氯丙烯电离过程中的过渡态为



(因为碳鎓离子与氯离子结合的活化能很小,所以取碳鎓离子、氯离子对为过渡态。)由于过渡态烯丙基离子有离域作用,其 π 电子能量将下降,因而可以预期 1-氯丙烯比相应的氯丙烷容易电离,即电离过程的活化能要小。根据计算,1-氯丙烯电离时,体系的 π 电子能量变化为 $2\alpha + 2.828\beta$,而氯丙烷的为 $2\alpha + 2\beta$ 。假定其它能量都相同,则二者的差值 0.828β 反映了活化能的差值。

再看一个协同反应的例子,顺丁烯二酐与蒽的加成(见图 4.6)是 Diels-Alder 反应。由 HMO 法计算在蒽的 9,10 位置上加成, π 电子能量的变化是 $2\alpha + 3.32\beta$,而在 1,4 位置上加成则是 $2\alpha + 3.64\beta$,即定域能分别是 -3.32β 和 -3.64β ,所以加成反应较易发生在 9,10 位置上,这是与实验结果一致的。

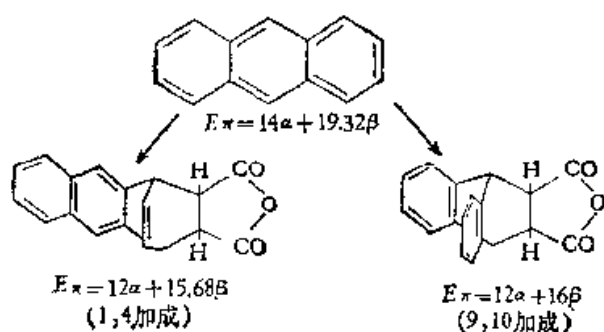


图 4.6

用“定域能”探讨化学致癌物质的致癌原因是很大意义的研究工作。现在对多环芳香烃的致癌性已获得了初步规律^[10]。这些分子中有所谓“K 区”(见图 4.7),其中双键容易发生一步加成反应,“邻位定域能”较小,同时,分子中的“L 区”的“对位定域能”较大。当 K 区的定域能小于 2β ,而 L 区的定域能大于 2.98β 时,分子就可

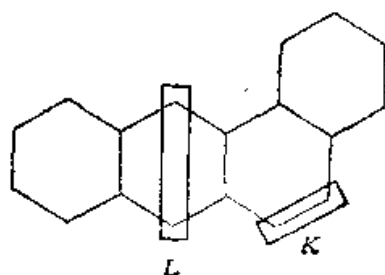
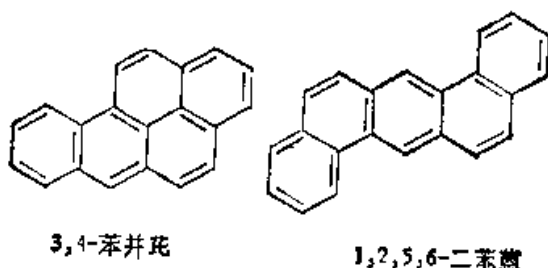


图 4.7

能有致癌性。其致癌的可能原因是，这样的分子可以通过打开K区双键发生加成反应。例如加成到去氧核糖核酸DNA分子上，因而影响了细胞中生物化学过程。根据以上判断，3,4-苯并芘和1,2,5,6-二苯蒽可能具有致癌性。



最近，用分子轨道法讨论致癌性又有了新发展，读者可参考文献[11]。

HMO法虽然是一个比较粗糙的近似方法，但在讨论一些化学问题时，对于共轭分子用它来进行定性的或半定量的估算，还是可以得到很多有用的规律，所以它仍不失为一种常用的简化计算方法。

§ 4.4 微扰分子轨道理论^[12]

1. 分子内微扰

在§ 4.1中，我们采用对等共轭体系引入 α 和 β 的经验参量值的办法，来建立含杂原子的共轭体系的久期方程，求解得到这种体系的 π 电子能量和 π 分子轨道。但是，由于杂原子的出现，分子的对称性大为降低，因而，即使利用群论方法，久期行列式的可分解程度也很小，求解的计算工作量比相应的共轭烃大得多。但是将微扰理论用于HMO，就能比较容易地解决这一问题。我们知道，在HMO法中，杂原子的出现对共轭烃的影响只是引起相应位置上的 α 和 β 值的某种变化。如果我们把这种变化看作是对原体系的微扰，则由微扰理论就可求得微扰体系（即含杂原子的共轭体系）的能量和波函数。

设 $\psi_{\mu}^{(0)}$ 是未受微扰体系R的第 μ 个分子轨道（其能量为 E_{μ} ）

$$\psi_{\mu}^{(0)} = \sum_i a_{\mu i} \phi_i \quad (4.24)$$

式中 $a_{\mu i}$ 是组成 ϕ_μ 的原子轨道 ϕ_i 的系数。现在的问题是，当原子 i 的 Coulomb 积分 α_i 和交换积分 β_{ij} 分别发生一微小变化 $\delta\alpha_i$ 和 $\delta\beta_{ij}$ 时， E_μ 和 ϕ_μ 将如何变化。

根据微扰理论，微扰 \hat{H}' 对体系的一级微扰有

$$\begin{aligned} E'_\mu &= \int \phi_\mu^{(0)*} \hat{H}' \phi_\mu^{(0)} d\tau \\ &= \int \left(\sum_i a_{\mu i} \phi_i \right) \hat{H}' \left(\sum_j a_{\mu j} \phi_j \right) d\tau \end{aligned}$$

由 $\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0$ (\hat{H} 和 \hat{H}^0 分别是受微扰体系和未受微扰体系的 Hamilton 算符)，有

$$\begin{aligned} \int \phi_i \hat{H}' \phi_i d\tau &= \int \phi_i \hat{H} \phi_i d\tau - \int \phi_i \hat{H}^0 \phi_i d\tau = \delta\alpha_i \\ \int \phi_i \hat{H}' \phi_j d\tau &= \int \phi_i \hat{H} \phi_j d\tau - \int \phi_i \hat{H}^0 \phi_j d\tau = \delta\beta_{ij} \end{aligned}$$

所以

$$E'_\mu = \sum_i a_{\mu i}^2 \delta\alpha_i + 2 \sum_{i \neq j} a_{\mu i} a_{\mu j} \delta\beta_{ij} \quad (4.25)$$

即

$$E_\mu = E_\mu^0 + \sum_i a_{\mu i}^2 \delta\alpha_i + 2 \sum_{i \neq j} a_{\mu i} a_{\mu j} \delta\beta_{ij} \quad (4.26)$$

式中 E_μ 和 E_μ^0 分别是微扰后及微扰前第 μ 个分子轨道的能量。

由微扰理论得到一级微扰的分子轨道 ϕ_μ

$$\phi_\mu = \phi_\mu^{(0)} + \sum_{\nu \neq \mu} \frac{\int \phi_\mu^{(0)*} \hat{H}' \phi_\nu^{(0)} d\tau}{E_\mu^0 - E_\nu^0} \phi_\nu^{(0)} \quad (4.27)$$

式中 $\phi_\nu^{(0)}$ 和 $E_\nu^{(0)}$ 分别是第 ν 个分子轨道的未受微扰的波函数和能量。将 $\phi_\mu^{(0)} = \sum_i a_{\mu i} \phi_i$ 和 $\int \phi_i \hat{H}' \phi_i d\tau = \delta\alpha_i$ 代入 (4.27) 式，若仅 α_i 改变，得到

$$\phi_\mu = \phi_\mu^{(0)} + \sum_{\nu \neq \mu} \frac{a_{\mu i} a_{\nu i} \delta\alpha_i}{E_\mu^{(0)} - E_\nu^{(0)}} \phi_\nu^{(0)} \quad (4.28)$$

这样，由等共轭烃的分子轨道及其能量（以及 $\delta\alpha_i$, $\delta\beta_{ij}$ ）就可以通过上述方法求得含杂原子共轭分子的分子轨道和能量。

2. 分子间微扰

将微扰理论用于化学反应体系具有更重要的意义。设有两个分子 R 和 S 发生化学反应



R 的第 i 个分子轨道为 ϕ_{iR} , S 的第 j 个分子轨道为 ϕ_{jS} , 则

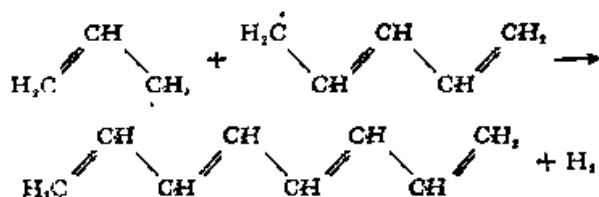
$$\begin{aligned}\phi_{iR} &= \sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_{\mu}^R & \text{能量是 } E_i^R \\ \phi_{jS} &= \sum_{\nu} c_{j\nu} \phi_{\nu}^S & \text{能量是 } E_j^S\end{aligned}$$

式中 $c_{i\mu}$ 和 $c_{j\nu}$ 分别是组成 ϕ_{iR} 和 ϕ_{jS} 的原子轨道 ϕ_{μ}^R 和 ϕ_{ν}^S 的系数。我们把 R 和 S 的相互作用, 看作是对 ϕ_{iR} 和 ϕ_{jS} 的微扰。微扰法分子轨道理论的基本思想是, 当两个相互作用的体系接近时, 受微扰体系的分子轨道 ϕ_{RS} 是两个未受微扰体系的分子轨道 ϕ_{iR} 和 ϕ_{jS} 的线性组合

$$\phi_{RS} = a\phi_{iR} + b\phi_{jS} \quad (4.29)$$

为了简化起见, 我们可先假定 R 和 S 结合时, 只有 R 中的 r 原子和 S 中的 s 原子相键连。

先考虑 ϕ_{iR} 与 ϕ_{jS} 的能级是简并的情况, 例如反应



这些自由基的最高占据轨道都是非键轨道, 其能量都等于 $2p$ 原子轨道的能量 α 。

孤立分子的 Hamilton 算符 \hat{H}_R , \hat{H}_S 分别为

$$\hat{H}_R = T + V_R$$

$$\hat{H}_S = T + V_S$$

相互作用后, 总体系的 Hamilton 算符 \hat{H} 为

$$\hat{H} = T + V_R + V_S$$

对于 $\phi_{RS} = a\phi_{iR} + b\phi_{jS}$, 有

$$\hat{H}\phi_{RS} = a\hat{H}\phi_{iR} + b\hat{H}\phi_{jS} \quad (4.30)$$

又有

$$\hat{H}\phi_{RS} = E\phi_{RS} = E(a\phi_{iR} + b\phi_{jS}) = Ea\phi_{iR} + Eb\phi_{jS} \quad (4.31)$$

由 (4.30) 和 (4.31) 式, 得

$$a\hat{H}\phi_{iR} + b\hat{H}\phi_{jS} = Ea\phi_{iR} + Eb\phi_{jS} \quad (4.32)$$

两边左乘 ϕ_{iR} , 积分

$$a \int \phi_{iR} \hat{H} \phi_{iR} d\tau + b \int \phi_{iR} \hat{H} \phi_{jS} d\tau = Ea \int \phi_{iR} \phi_{iR} d\tau + Eb \int \phi_{iR} \phi_{jS} d\tau$$

由于所给分子轨道是归一的且按 HMO 的类似假定, 忽略 ϕ_{iR} , ϕ_{jS} 间的重叠积分, 则有

$$aH_{RR} + bH_{RS} = Ea$$

即

$$a(H_{RR} - E) + bH_{RS} = 0$$

同样, 使(4.32)式左乘 ϕ_{jS} 后积分, 得到

$$aH_{SR} + b(H_{SS} - E) = 0$$

于是有

$$\begin{vmatrix} H_{RR} - E & H_{RS} \\ H_{SR} & H_{SS} - E \end{vmatrix} = 0$$

其中

$$\begin{aligned} H_{RR} &= \int \phi_{iR} \hat{H} \phi_{iR} d\tau \\ &= \int \phi_{iR} \hat{H}_R \phi_{iR} d\tau + \int \phi_{iR} V_S \phi_{iR} d\tau \\ &\approx \int \phi_{iR} H_R \phi_{iR} d\tau = E_i^R \end{aligned}$$

类似地, $H_{SS} = E_j^S$. 这里假定 $E_i^R = E_j^S = E$ (恰巧 R 与 S 相互作用的两个分子轨道 ϕ_{iR} 和 ϕ_{jS} 是简并的, 而

$$\begin{aligned} H_{RS} = H_{SR} &= \int \phi_{iR} \hat{H} \phi_{jS} d\tau = \int \left(\sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_{\mu} \right) \hat{H} \left(\sum_{\nu} c_{j\nu} \phi_{\nu} \right) d\tau \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu} c_{j\nu} \int \phi_{\mu} \hat{H} \phi_{\nu} d\tau \end{aligned}$$

因为只有 R 中的 r 原子与 S 中的 s 原子间的作用积分不为零, 所以

$$H_{RS} = c_{ir} c_{js} \int \phi_r \hat{H} \phi_s d\tau = c_{ir} c_{js} \beta_{rs}$$

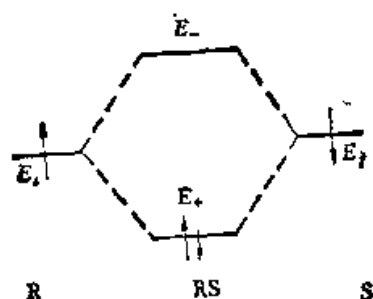
久期行列式成为

$$\begin{vmatrix} E_i - E & H_{RS} \\ H_{RS} & E_j - E \end{vmatrix} = 0$$

解得

$$E = E_i \pm H_{RS} = E_i \pm c_{ir} c_{js} \beta_{rs}$$

由能级图可以看出



$$E_+ = E_I + c_{Ir}c_{Is}\beta_{rs}$$

于是

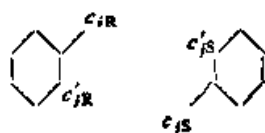
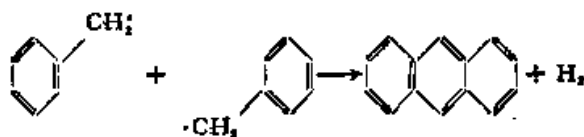
$$\Delta E = 2(E_+ - E_I) = 2c_{Ir}c_{Is}\beta_{rs} \quad (4.33)$$

这就是一级微扰能。

以上只考虑了分子 R 的原子 r 及分子 S 的原子 s ；如两个分子相互作用时，还有 r' 和 s' 原子间作用也不能忽略，则

$$\Delta E = 2[c_{Ir}c_{Is}\beta_{rs} + c_{Ir'}c_{Is'}\beta_{r's'} + \dots] = 2\sum_i \sum_j c_{Ir}c_{Is}\beta_{rs}$$

例如，考虑从两个苄基生成蒽的反应



现在 $c_{Ir} = c_{Is} = -\frac{2}{\sqrt{7}}$, $c'_{Ir} = c'_{Is} = \frac{1}{\sqrt{7}}$, 故

$$\begin{aligned} \Delta E &= E \pm [c_{Ir}c'_{Is} + c'_{Ir}c_{Is}]\beta \\ &= E \pm \left[-\frac{2}{7} - \frac{2}{7}\right]\beta = \alpha \pm \frac{4}{7}\beta \end{aligned}$$

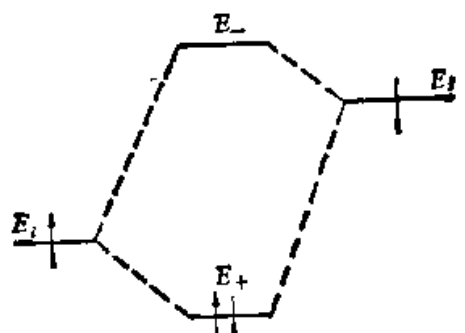
若相互作用的两个分子的分子轨道是非简并的，且 E_I 比 E_I 高得多，则有久期行列式

$$\begin{vmatrix} E_I - E & H_{RS} \\ H_{RS} & E_I - E \end{vmatrix} = 0$$

解得

$$\left. \begin{aligned} E_- &= E_j + \frac{H_{RS}^2}{E_j - E_i} \\ E_+ &= E_i - \frac{H_{RS}^2}{E_j - E_i} \\ \Delta E &= 2(E_+ - E_i) = -\frac{2H_{RS}^2}{E_j - E_i} = \frac{2H_{RS}^2}{E_i - E_j} \end{aligned} \right\} \quad (4.34)$$

能级图如下:



将 $H_{RS} = c_{ir}c_{js}\beta_{rs}$ 代入(4.34)式,得到

$$\Delta E = \frac{2(c_{ir}c_{js}\beta_{rs})^2}{E_i^R - E_j^S} \quad (4.35)$$

上述结果可推广到 R 的若干轨道与 S 的若干轨道同时发生相互作用,这时有

$$\Delta E = 2 \sum_i^R \sum_j^S \frac{(c_{ir}c_{js}\beta_{rs})^2}{E_i^R - E_j^S} \quad (4.36)$$

(i ∈ R)(j ∈ S)

3. 一般化微扰理论^[12b]

实际上, R 与 S 间的相互作用,除了轨道间共价作用外,还包括了 r 原子与 s 原子间的静电作用(例如极性分子或离子间的相互作用).若 r 上的形式电荷为 q_r , s 上的为 q_s ,而两者间的作用距离为 R_{rs} ,则在介电常数为 ϵ 的反应介质(溶剂)中,静电作用能为

$$\Delta E_{\text{静电}} = -\frac{q_r q_s}{R_{rs} \epsilon}$$

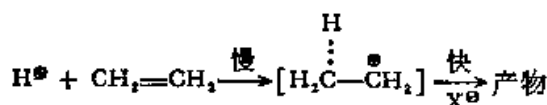
这样,可以推得 R 与 S 间的总作用能

$$\Delta E_{\text{总}} = -\frac{q_r q_s}{R_{rs} \epsilon} + 2 \sum_i^R \sum_j^S \frac{(c_{ir}c_{js}\beta_{rs})^2}{E_i^R - E_j^S} \quad (4.37)$$

(i ∈ R)(j ∈ S)

上式第一项为静电项,第二项为共价项(二级微扰能)。以上的讨论完全是一般性的, R 和 S 未限于共轭烃, 因此, 称为一般化的微扰理论或称为推广的微扰理论。“推广”是指它推广了适用于共轭体系的微扰分子轨道理论 (PMO)。

下面以亲电试剂对 SCN^- 的进攻为例,说明这一理论在讨论反应机理时的应用。亲电取代属于一种“给予体-接受体相互作用”的反应类型,这种反应速度的控制步骤中有电子从给予体向接受体的转移。例如



这时,给予体的占据轨道与接受体的空轨道相互作用, (4.37) 式成为

$$\Delta E_{\text{总}} = -\frac{q_1 q_2}{R_{12}} + 2 \sum_i^{\text{占}} \sum_j^{\text{空}} \frac{(c_{1i} c_{2j} \beta_{12})^2}{E_i - E_j} \quad (i \in R, j \in S) \quad (4.38)$$

若给予体的占据轨道与接受体的空轨道的能级差很大,则相互作用能的共价项小,主要由静电项贡献,这时反应称为电荷控制。反之,若给予体的占据轨道与接受体的空轨道的能级差很小,则相互作用能主要由共价项决定,反应称为轨道控制。当 E_i 和 E_j 极接近时,静电项相对可以忽略,而 $E_i \simeq E_j$, 可以看成是简并的。这时,一级微扰能不为零。两个分子的相互作用,主要是一级微扰能[按(4.33)式]

$$\Delta E \simeq 2c_{1i} c_{2j} \beta_{12}$$

所以,在轨道控制的反应中,给予体分子 R 的最高占据轨道中 r 原子的原子轨道的系数 c_{1i} 和接受体分子 S 的最低空轨道中 s 原子的原子轨道的系数 c_{2j} , 越大,相互作用愈强。

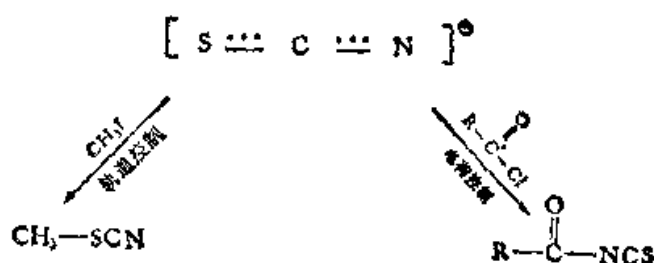
SCN^- 的一组 π 分子轨道,可由 HMO 法求得

$$\begin{aligned} \phi_3 &= 0.59\phi_S - 0.74\phi_C + 0.33\phi_N & E_3 \\ \phi_2 &= 0.74\phi_S + 0.33\phi_C - 0.59\phi_N & E_2 \\ \phi_1 &= 0.33\phi_S + 0.59\phi_C + 0.74\phi_N & E_1 \end{aligned}$$

能级次序是 $E_1 < E_2 < E_3$, 四个电子占据能级较低的分子轨道 ϕ_1 和 ϕ_2 。各原子的电荷密度分别是

$$\begin{aligned} q_S &= 1 - 2[(0.74)^2 + (0.33)^2] = -0.31 \\ q_N &= 1 - 2[(0.59)^2 + (0.74)^2] = -0.79 \\ q_C &= +0.1 \end{aligned}$$

当进攻的亲电试剂的最低空轨道的能级比 E_2 高得多时, 反应由电荷控制, 进攻发生在氮原子上(因为氮原子上电荷密度大)。当亲电试剂的最低空轨道的能级与 E_2 相接近时, 进攻位置则为硫原子, 因为这时反应由轨道控制, 而 SCN^\ominus 的最高占据轨道 ψ_2 上硫原子的系数大。所以有



§ 4.5 分子轨道的图形理论

我们已经知道, HMO法处理共轭分子的首要步骤是解久期行列式以求分子轨道的能量本征值。当分子变大时, 由于行列式的阶次增高, 对其进行展开和求解的难度都增大。解决困难的办法是考虑分子的对称性, 利用群论来分解行列式, 从而减少计算工作量。但也只能是个别分子单独处理, 没有统一的普遍可用的公式。

本章主要介绍了简单分子轨道理论如何用于研究共轭分子的结构与性能的关系。在这方面, 分子轨道图形理论是另一种常用的有效方法。这个理论从分析原子间相互作用入手, 导出了共轭分子图形与久期方程及分子轨道间的明确关系。省去了久期行列式展开这一步, 简化了计算, 且对成系列的化合物导出了久期方程的一般表达式, 有利于讨论同系物结构与性能关系的规律性。有兴趣的读者可参看唐敖庆等所写的专著^[1]。

参 考 文 献

- [1] (a) B. Pullman, "La Biochimie Electronique", Presses Universitaires de France, Paris (1969); (b) A. Pullman and B. Pullman, "Quantum Biochemistry", Interscience, New York (1963).
- [2] A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley & Sons (1961).

- [3] J. D. Roberts, "Notes on Molecular Orbital Calculations", W. A. Benjamin (1962).
- [4] E. Heilbronner and H. Bock, "The HMO Model and its Application", John Wiley & Sons (1976).
- [5] S. M. Miller, *Science*, **117**, 528 (1953).
- [6] C. Ponnampereuma et al., *Nature*, 199, 22 (1963); *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **49**, 737 (1963).
- [7] F. A. 科顿著, 刘春万、游效曾、赖伍江译, 《群论在化学中的应用》, 科学出版社 (1975).
- [8] (a) K. Fukui, "Theory of Orientation and Stereoselection", Springer-Verlag, Berlin (1972); (b) 福井謙一, "化学反応と電子軌道", 丸善株式会社 (1976).
- [9] J. W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 900 (1942).
- [10] (a) A. Pullman and B. Pullman, "Cancérisation par les Substances Chimique et Structure Moléculaire", Masson et Cie, Paris (1955); (b) P. Daudel and R. Daudel, "Chemical Carcinogenesis", John Wiley & Sons, New York (1966).
- [11] (a) I. A. Smith and P. G. Seybold, *Internl. J. Quant. Chem. QES*, No. 5, 311 (1978); (b) R. Lavery, A. Pullman and B. Pullman, *ibid*, 21 (1978).
- [12] (a) M. J. S. 杜瓦著, 戴树珊、刘有德译, 《有机化学分子轨道理论》, 第六章, 科学出版社 (1977); (b) G. Klopman, "Chemical Reactivity and Reaction Path", John Wiley & Sons (1974).
- [13] 唐敖庆、江元生、鄢国森和戴树珊著, 《分子轨道图形理论》, 科学出版社 (1980).

第五章 分子轨道对称守恒原理

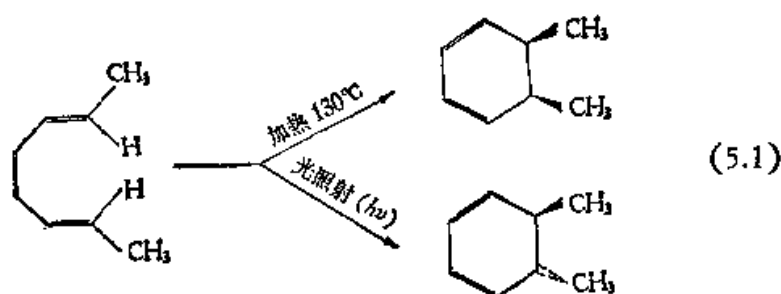
§5.1 周环反应

在有机化学中,有一类一步进行的协同反应(其反应过程中,多中心上各键,协同一致地发生变化),在这类反应的过程中,经过一个环状的过渡态,故称为周环反应。这类反应的特点是遵循一定的立体化学选律。周环反应主要包括电环化反应、环加成反应和 σ 键迁移反应(此外尚有消除反应、螯合反应等)。1965年以前,对于这类反应的机理缺乏理论的说明。1965年,Woodward和Hoffmann提出了协同反应的立体化学选律的理论,称为“Woodward-Hoffmann 规则”^[1],这个理论的实验基础是广大有机化学工作者(特别是 Woodward 本人)长期工作中积累的有关周环反应的立体化学选律的经验规律,而理论观点则是以量子化学的分子轨道理论为依据的(Hoffmann 是一位量子化学家,1963年,他用改进了的简单分子轨道法,即把只能用于共轭分子的 HMO 法推广为可用来讨论包括 σ 键的分子轨道法——EHMO 法,对许多有机反应进行了大量的计算工作),在此同时及稍后的一段时间中(1965—1967)许多量子化学家、理论化学家,从不同角度讨论了这个问题(文献[2])。1969年,Woodward 和 Hoffmann 用他们的理论观点系统地总结了大量的实验事实,写出了专著^[3],在这本专著中,他们以“轨道对称守恒原理”来概括他们在1965年提出的理论解释。故现在文献中,一般均用这个名称。这个原理不但解释了在它提出之前的有关经验规律,而且预言和解释了其后的许多化学反应,证明它是一个有力的预言和解释化学反应的工具。这一原理不但应用于有机反应的研究,也推广于研究某些无机反应,甚至被用来研究过渡金属络合物的催化过程(当然,应该注意到这个原理的应用范围是一步进行的协同反应)。我国科学工作者唐

敖庆等人于 1975 年在 HMO 理论范围内，对这个原理加以发展^[4]。近年来，国外又有许多科学工作者对这个原理的理论基础加以论证，同时也进一步指出了这个原理不适用的条件^[5]。

1. 电环化反应

所谓电环化反应是指共轭多烯烃自身成环的反应。例如 1,6-二甲基己三烯，在一定条件下，可以发生成环作用；但在不同条件下产物的立体结构不同。

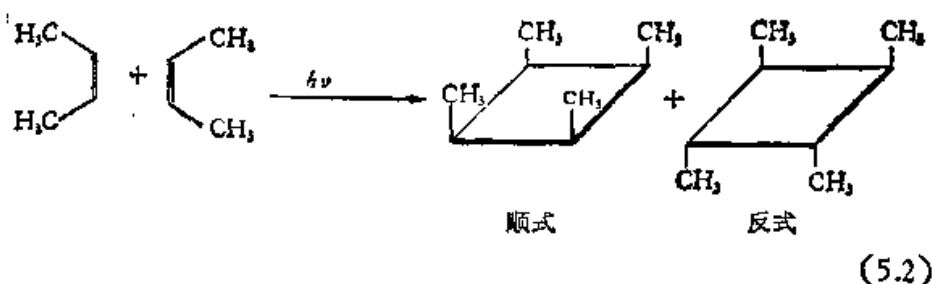


在 130℃ 的加热条件下，1,6-二甲基己三烯环化生成 1,6-二甲基环己二烯(顺式)，而在光照射的条件下，生成 1,6-二甲基环己二烯(反式)。

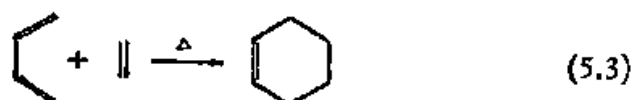
一般说来，有机化合物的电环化反应的热反应与光化反应的结果不同，得到不同的立体异构体。

2. 环加成反应

所谓环加成反应是指烯烃分子间的环化反应(双烯合成)。例如，两个二甲基乙烯分子在光照的条件下生成四甲基环丁烷的两种立体异构体。

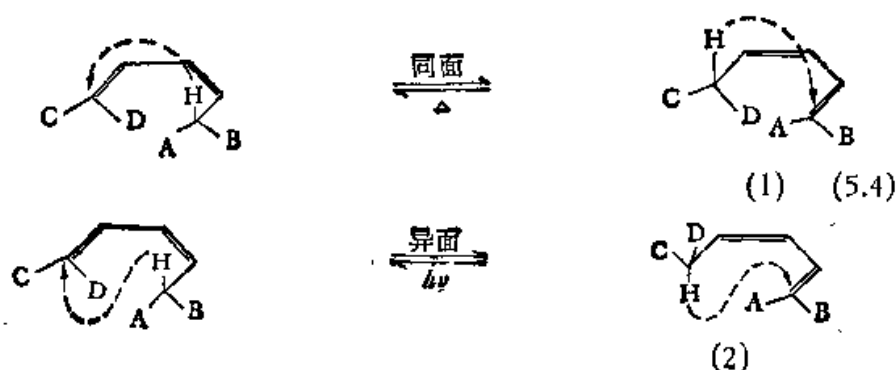


这种反应只有在光照条件下才能发生，而丁二烯和乙烯则在加热条件下，即可生成环己烯。这也是一种典型的环加成反应。



3. σ 键迁移反应

所谓 σ 键迁移反应是指多烯烃在一定条件下，分子中 σ 键的位置发生迁移生成另一种同分异构体的反应，例如，下面的反应：



产物(1)和(2)是两种不同的立体异构体。所谓同面反应，在反应过程被转移的氢原子总是在 π 体系的同一侧面。而在异面过程中，迁移原子从 π 体系所在平面的上面转移到下面。

这一类反应虽非成环反应，我们可以把它放在周环反应中加以讨论。

通过上面所述，可以看到，周环反应的三种类型有一个共同的特点，就是在不同的反应条件下，反应产物的立体化学结构不同。至于如何确定在哪一种条件下生成哪一种立体异构体，也就是如何解释反应中的立体化学选律，“分子轨道对称守恒原理”给予了较圆满的解释。

§ 5.2 分子轨道对称守恒原理

对于分子轨道对称守恒原理的讨论，可从三种观点出发，前线

轨道理论的观点、能量相关图的观点和 Möbius 结构的观点。这三种理论的出发点不同,处理手段也不同,但所说明的化学反应规律基本上是一致的。

1. 前线轨道观点

这一理论的基本出发点,是只考虑参加环合反应的最高填充的 π 轨道或最低未被填充的 π 轨道。正由于这些轨道处于化学反应的前沿,因此称之为前线轨道。

福井謙一于 1952 年提出前线轨道理论,并用以解释多种化学反应规律, Hoffmann 和 Woodward 于 1965 年首先用前线轨道的观点讨论了周环反应的选律(参阅文献[1,2])。

下面以丁二烯的电环化反应为例,来说明这个理论如何用于讨论分子轨道守恒原理。

在分子轨道理论的 HMO 法一节中,我们求解了丁二烯分子的四个 π 轨道 $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$, 轨道能级顺序为 $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$ 。在丁二烯处于基态时, π 电子组态为 $\phi_1^2 \phi_2^2$, 即能量最低的两个 π 轨道 ϕ_1 和 ϕ_2 各填充两个电子,其中 ϕ_2 为最高占据轨道(HOMO), 是反应的前线轨道丁二烯处于第一激发态时,电子组态为 $\phi_1^2 \phi_3^1 \phi_4^1$, 即 ϕ_1 填充了两个电子, ϕ_2 和 ϕ_3 各填充一个电子,这时 ϕ_3 成为最高占据轨道,是反应的前线轨道。

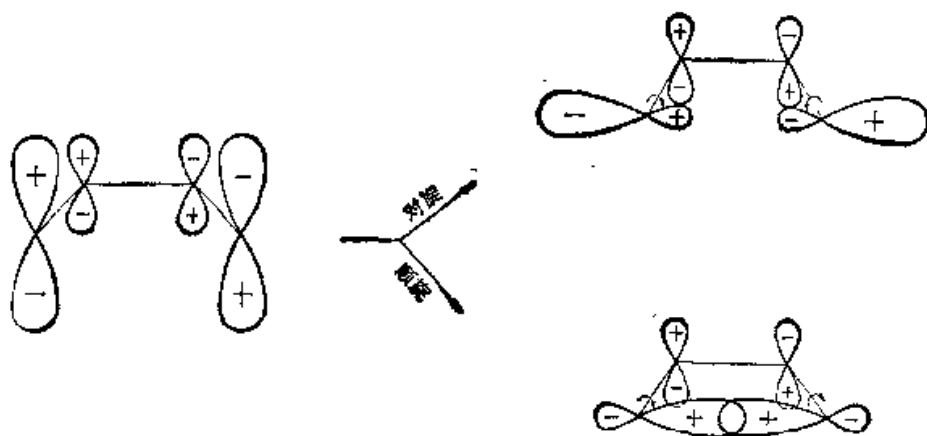


图 5.1 丁二烯 ϕ_i 轨道的对旋和顺旋情况

在一般加热条件下，丁二烯分子并不激发仍处于基态。我们考虑基态的 HOMO，即 ψ_2 。这时由于外界提供能量，1, 4 两个碳原子的轨道发生旋转，而使得轨道重叠，是否成键形成环化物，要看重叠是同相或反相，如图 5.1 所示。可以看到， ψ_2 轨道对旋后，形成反键作用，体系的能量升高，不能形成环化物。而顺旋，同号轨道重叠，符合对称匹配原则，有强烈的成键效应，使体系的能量降低，故生成稳定的环化物。由此可见，象丁二烯这类共轭烯烃，在一般加热条件下产生顺旋环化物。

而在光照条件下，丁二烯激发， ψ_3 成为前线轨道，如图 5.2 所示， ψ_3 只有对旋才能环化。故丁二烯类共轭烯烃在光照条件下生

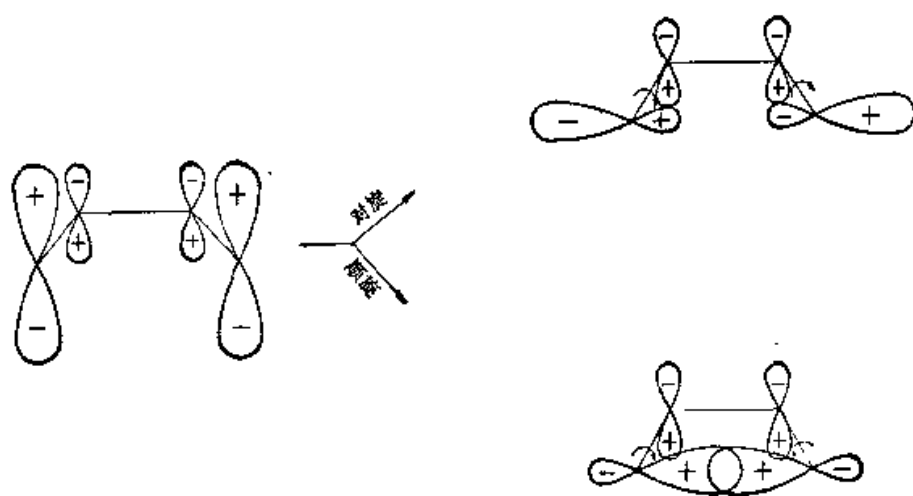


图 5.2 丁二烯 ψ_2 轨道对旋和顺旋的情况

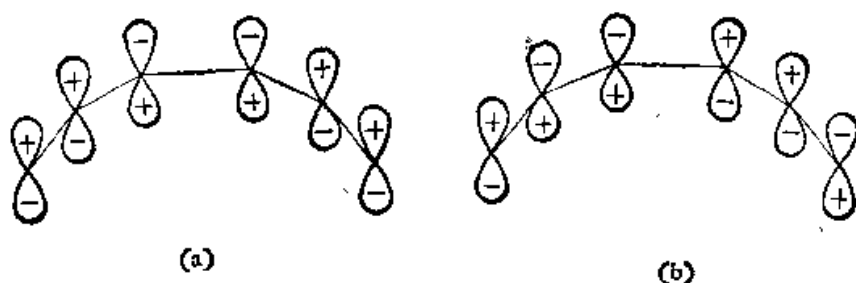


图 5.3 己三烯的分子轨道

(a) ψ_3 轨道示意图

(b) ψ_4 轨道示意图

成对旋环化物。

在前面作为示例反应的己三烯共轭烃的电环化反应中，我们已知己三烯的基态前线轨道 ψ_3 [如图 5.3(a)] 可以对旋成环，故在一般加热条件下己三烯类共轭烃生成对旋产物，而己三烯的第一激发态的前线轨道为 ψ_4 [如图 5.3 (b)]，故在光照条件下，生成顺旋产物。

2. 能量相关原理

这里仍以丁二烯的环化为例，来说明能量相关原理的要点。

从分子的对称性考虑，丁二烯分子有三个对称元素。一个是

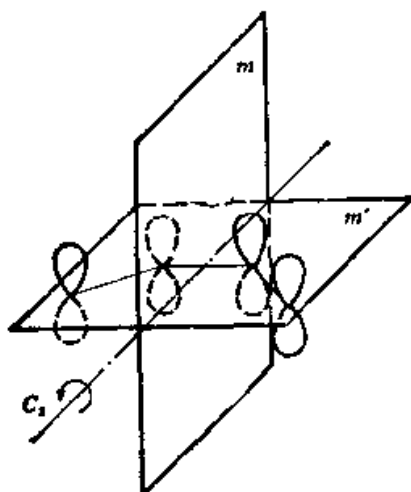
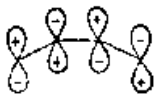

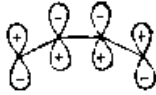

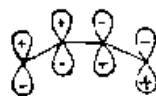

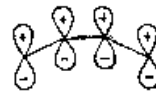



图5.4 丁二烯分子的对称元素

分子平面所在的对称面 m' ，一个是垂直分子平面且平分分子的对称面 m ，一个是 m 和 m' 平面相交而成的直线，为二次对称轴 C_2 [如图 5.4]。可以发现，在整个顺旋过程中，只有二次轴 C_2 这个对称元素保持不变，而对称元素 m 和 m' 则随之消失。在对旋过程中，只有镜面 m 这个对称元素保持不变。因此，在顺旋反应中，我们要对丁二烯的四个 π 轨道以 C_2 对称轴来分类(划分为对称轨道和反对称轨道)。同样地，在对旋反应中要对丁二烯的四个 π 轨道按 m 来分类。我们将分类结果列于表 5.1。

表 5.1 丁二烯和环丁烯分子轨道 (π 轨道) 的分类

丁二烯分子轨道	按 C_2 分类	按 m 分类	环丁烯分子轨道	按 C_2 分类	按 m 分类
	对称	反称		反称	反称
	反称	对称		对称	反称
	对称	反称		反称	对称
	反称	对称		对称	对称

下一步, 就根据上表画出能量相关图(见图 5.5)。图中 S 表示轨道按给定分类方式为对称的, A 表示反称的。作图步骤, 首先在图左部按轨道的能量高低画出丁二烯分子(反应物分子)的四个轨道

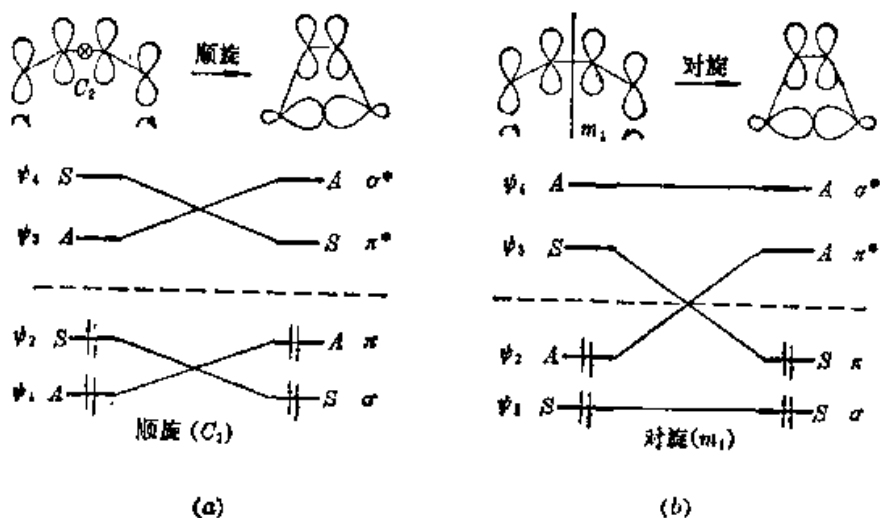


图 5.5 丁二烯和环丁烯分子轨道的能级相关图

道, 然后在图的右部同样按轨道能量高低画出环丁烯(产物分子)的四个轨道, 然后按同一分类方式将两边轨道的对称性标明。然后画出丁二烯分子与环丁二烯分子的具有相同对称性的轨道之间

的连线。这就反映了分子轨道的对称守恒。在连线时,必须遵循以下三条原则:

(1) 一一对应原则 反应体系的一个分子轨道,只能和产物体系的一个分子轨道相连。如果反应体系的两个分子轨道与产物体系的一个分子轨道相连,那么就会出现违背 Pauli 原理的情况。也即会有多于两个以上的电子出现在产物体系的一个分子轨道上。

(2) 能量近似原则 在不违背轨道对称守恒及一一对应的条件下,尽量使能量相近的轨道相互关联。

(3) 不相交原则 对称性相同的关联线(例如,两条 $S-S$ 或两条 $A-A$ 连线)绝不能相交。因为对称性相同的轨道间会产生相互排斥的作用。

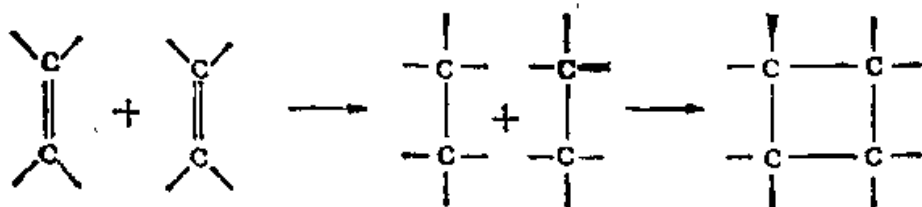
下一步,可根据作好的相关图来确定反应的选律。从相关图 5.5(a)中,可以看到在顺旋环化时,反应物的成键分子轨道与产物的成键分子轨道相关。说明反应物处于基态就可以直接转化为基态的产物,反应的活化能较小,这在一般加热条件下就可以实现。这种反应叫做对称性允许的反应。从相关图 5.5(b)中,可以看到在对旋环化时,存在反应物的反键分子轨道与产物的成键分子轨道相关的情况(也存在反应物的成键分子轨道与产物的反键分子轨道相关的情况),说明反应物必须先处于激发态时,才能转化为产物的基态,反应的活化能较大。这就需要在光照的条件下才能实现。这种反应称为对称性禁阻反应。

Woodward 和 Hoffmann 根据能量相关理论预言,含有 $4n$ 个 π 电子的共轭体系,它的顺旋反应是对称允许的,对旋反应是对称禁阻的。含有 $4n + 2$ 个 π 电子的共轭体则相反,即顺旋是对称禁阻的,而对旋是对称允许的。这个规律说明并证实了电环化反应的立体选律。

下面应用能量相关图的观点,来说明环加成反应的选律问题。这里在于说明为什么两个乙烯分子要在光照的条件下才可以进行环加成反应,而乙烯和丁二烯则在加热条件下即可以进行环加成

反应.

两个乙烯分子合成环丁烷的反应



反应过程中, 两个乙烯分子的两个 π 键转变为一个环丁烷的两个 σ 键。这是 4 个 π 电子转变为 4 个 σ 电子的反应。我们可以假设, 两个乙烯分子在平行靠近时, 才可能发生反应。我们可以按反应过程中保持不变的对称元素, 镜面 m 和 m' (如图 5.6 所示, m 为 xz 平面, m' 为 yz 平面) 对反应物和产物的分子轨道分类。当两

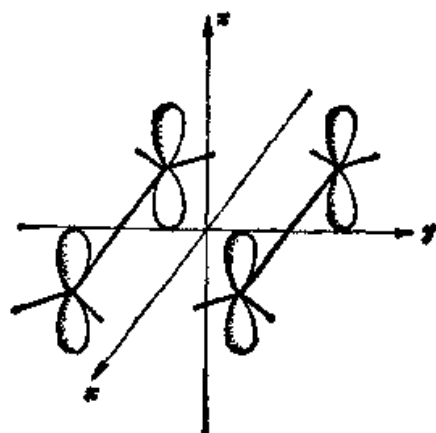


图 5.6 两个平行靠近的乙烯分子模型图

个乙烯分子接近到 van der Waals 距离之内, 它们的 π 成键和 π^* 反键轨道要分裂, 并在两个分子间形成 π 轨道的重新组合



表 5.2 乙烯加成反应过程反应物与产物的分子轨道按 m 和 m' 分类¹⁾

<p>行的乙烯分子组合轨道</p> <p>两个在范氏距离内的平</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> m' m </div> <div style="text-align: center;"> $\pi_1 + \pi_2$ </div> <div style="text-align: center;"> $\pi_1 - \pi_2$ </div> <div style="text-align: center;"> $\pi_1^* + \pi_2^*$ </div> <div style="text-align: center;"> $\pi_1^* - \pi_2^*$ </div> </div>	<p>SS</p> <p>AS</p> <p>SA</p> <p>AA</p>	<p>对称性</p>
<p>环丁烷分子轨道</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> m' m </div> <div style="text-align: center;"> $\sigma_1 + \sigma_2$ </div> <div style="text-align: center;"> $\sigma_1 - \sigma_2$ </div> <div style="text-align: center;"> $\sigma_1^* + \sigma_2^*$ </div> <div style="text-align: center;"> $\sigma_1^* - \sigma_2^*$ </div> </div>	<p>SS</p> <p>SA</p> <p>AS</p> <p>AA</p>	<p>对称性</p>

1) 此图中的分子轨道只是示意图。

然后按对称元素 m 和 m' 对这组双分子组合轨道和产物的分子轨道分类。

根据上面的分类, 画出能量相关图(图 5.7), 图中电子的分布是基态。

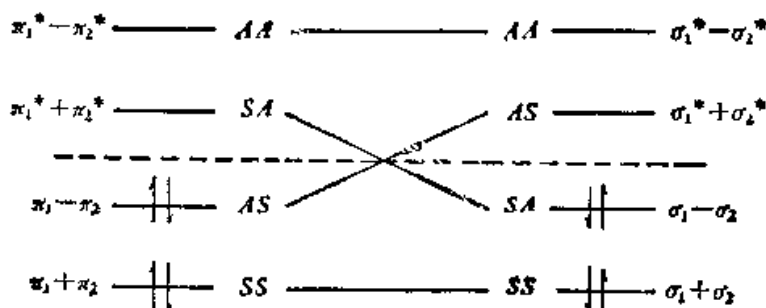
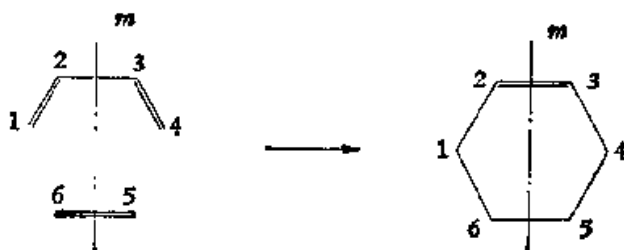


图 5.7 乙烯环加成反应的能量相关图

显然, 这是一个对称禁阻反应, 只有在光照的条件下才能发生。

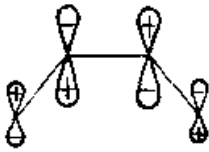
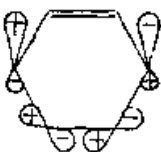
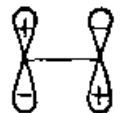
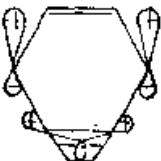
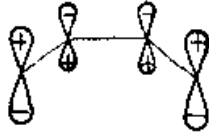
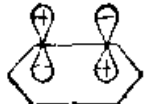
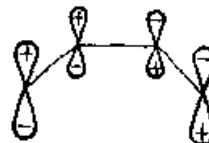
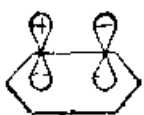
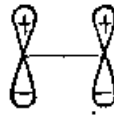
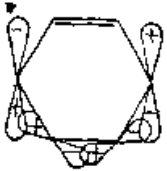
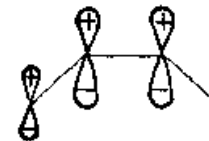
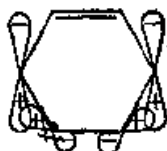
下面再来讨论丁二烯和乙烯的环加成反应。这也是一个两个 π 键转变为两个 σ 键, 4 个 π 电子转化为 4 个 σ 电子的反应。这三个分子(丁二烯、乙烯和生成物环己烯)都具有对称元素镜面 m , 并且这一对称元素在反应过程中始终不变, 因此可按 m 来分类, 分类结果列于表 5.3。然后画出能级相关图(图 5.8)。从能级相关图



可看出, 这是一个对称允许反应, 只须在加热条件下进行。

可以证明这样一个结论, 对于由那些具有 m 个 π 电子的共轭

表 5.3 乙烯-丁二烯及环己烯分子轨道对称性分类表(按镜面 m 分类)

反应物分子轨道 (丁二烯 + 乙烯)	对称性	产物分子轨道(环己烯)	对称性
 ψ_1	A	 $\sigma_1^* - \sigma_2^*$	A
 ψ_2	A	 $\sigma_1^* + \sigma_2^*$	S
 ψ_3	S	 π^*	A
 ψ_4	A	 π	S
 ψ_5	S	 $\sigma_1 - \sigma_2$	A
 ψ_6	S	 $\sigma_2 + \sigma_3$	S

烯烃与具有 n 个 π 电子的共轭烯烃的环加成反应时, 选择规律如下:

当 $m + n = 4q$ ($q = 1, 2, \dots$) 时, 该反应在加热条件下不能进行, 即对称禁阻反应。

当 $m + n = 4q + 2$ ($q = 1, 2, \dots$) 时, 该反应在加热条件下可以进行, 即对称允许反应。

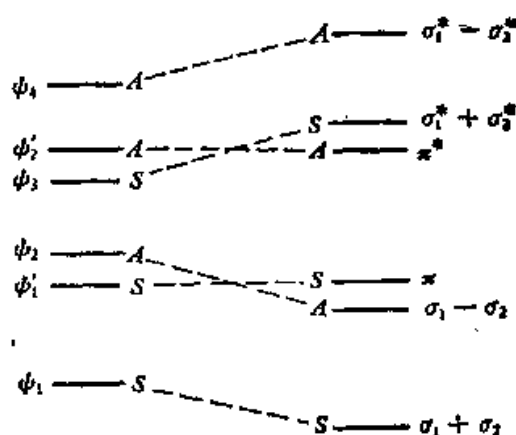


图 5.8 乙烯丁二烯环加成反应能量相关图

从上所述，我们可以看到能量相关图如何说明协同反应的选择。为了判别反应活化能 E_a 的大小，要知道反应物及生成物分子轨道的能级顺序，才能应用这种方法。

能量相关图的观点，能够较好地解释、说明实验事实，它考虑了反应的始态和终态，同时这种理论具有量子力学基础，因此它应用得较普遍（对于 σ 键迁移反应，画不出能量相关图）。

3. Möbius¹⁾ 结构理论

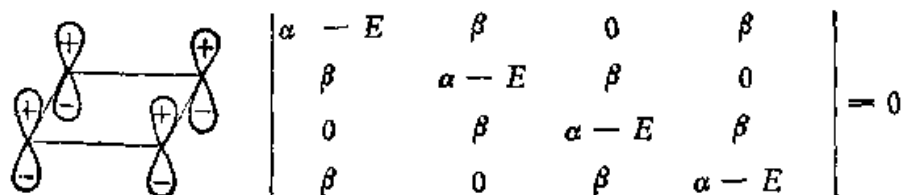
Zimmerman 为了考虑环化反应的中间过程，提出了一种假说。下面仍以丁二烯为例来说明之。

丁二烯的环化有两种假想的过程，当对旋时，即直链的丁二烯直接连成一个环，形成类似环丁二烯的中间过渡态，然后生成对旋产物。当顺旋时，始末两端碳原子扭转 180° ，然后形成一种环形中间态（Möbius 环），这种中间态，只是始末两个碳原子的作用能为 $-\beta$ ，而其它碳原子之间的作用能仍为 β 。这种中间态叫做 Möbius 结构。

对旋过渡态环丁二烯的轨道能量，可按 HMO 法计算得到。

令 $\phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4$ ，得到久期行列式

1) A. F. Möbius 是德国数学家。著名的“Möbius 环”是指由一个纸条扭转 180° 后两端粘在一起而形成的带。



令 $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, 则久期行列式简化为

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & -x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = 0$$

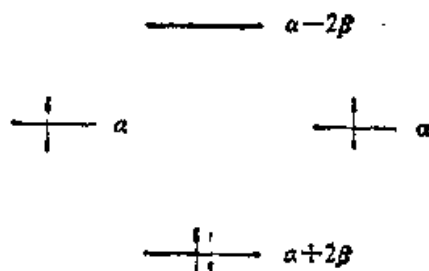
得到

$$x^2(x^2 - 4) = 0$$

$$x_1 = 0 \quad x_2 = 0 \quad x_3 = 2 \quad x_4 = -2$$

因此求得 $E_1 = \alpha$, $E_2 = \alpha$, $E_3 = \alpha + 2\beta$, $E_4 = \alpha - 2\beta$.

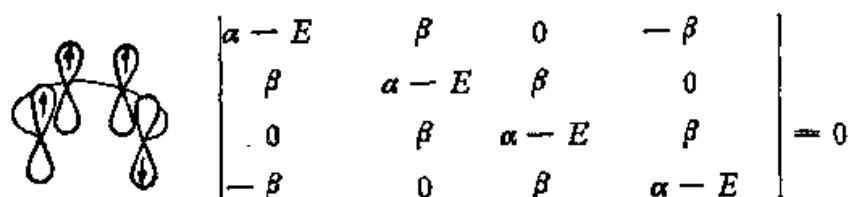
画出环丁二烯的能级图



环丁二烯的 π 电子能量

$$E = 4\alpha + 2\beta$$

顺旋过渡态 Möbius 结构计算轨道能量得到久期行列式



解得 (假定只有 1, 4 两个 p_z 轨道间相互作用为 $-\beta$, 其它两个邻

近 p_z 轨道间相互作用均为 β)

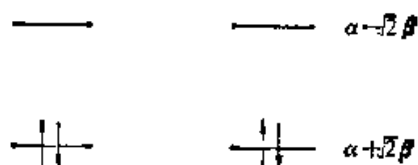
$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$E_2 = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

$$E_4 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

Möbius 结构能级图



Möbius 结构的 π 电子能量

$$E = 4\alpha + 4\sqrt{2}\beta$$

通过上述计算,显然,顺旋过渡态 Möbius 结构的 π 电子总能量低于对旋过渡态环丁二烯的 π 电子总能量。

Zimmerman 指出,丁二烯对旋环化时,中间过渡态接近环丁二烯,而丁二烯顺旋环化时,中间过渡态接近 Möbius 结构,而 Möbius 结构的 π 电子能量比环丁二烯的低得多,因此在加热条件下,丁二烯环化生成接近 Möbius 结构的中间过渡态,反应得到顺旋产物。

Möbius 结构理论的特点是考虑了反应的中间过程,但是这种理论难以说明光化学反应过程。

§ 5.3 分子轨道对称守恒原理的新发展

70 年代中,在分析比较国际上分子轨道对称守恒原理的理论基础上,我国量子化学工作者发展了分子轨道对称守恒原理这一理论。这里仅对唐敖庆等人的分子轨道守恒原理的新发展加以介绍。

为了说明这一理论的新发展,我们还是以丁二烯的电环化反应为例。对于这一反应,唐敖庆等是这样解释的。他们认为,在反

应过程中，只有两端的碳原子的 p_z 轨道发生了旋转，而中间两个碳原子的 p_z 轨道不旋转。两端碳原子的 p_z 轨道旋转的角度可以用 φ 表示， φ 为 p_z 轨道的对称轴与未旋转的相邻 p_z 轨道的交角，如图 8.7 所示。反应前丁二烯的四个碳原子 (C_1, C_2, C_3, C_4) 的 p_z 轨道相互平行， $\varphi = 0$ ；这时 C_1-C_2 ， C_2-C_3 ， C_3-C_4 的 p_z 轨道间的相互作用能均为 β ，而 C_1 与 C_4 的 p_z 轨道间无相互作用。当发生对旋反应时， φ 角逐渐增加， C_1-C_4 间的相互作用能从无到有，逐渐加大，直到 $\varphi = \frac{\pi}{2}$ 时， C_1-C_4 间的相互作用能为最大，其值以 γ 表示，在其它 φ 角的作用能则为 $\gamma(1 - \cos\varphi)$ 。这可以从边

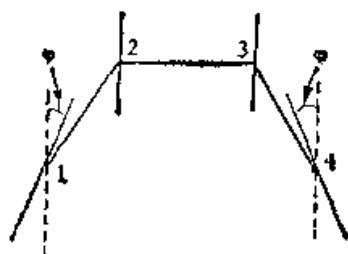
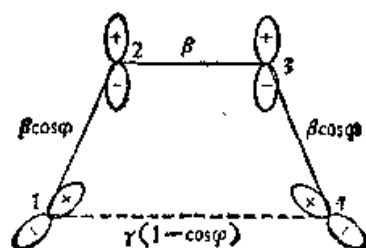
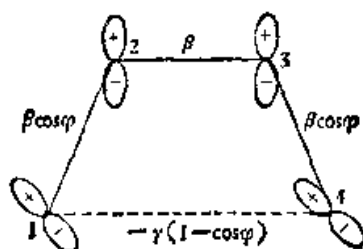


图 5.9 p_z 轨道旋转示意图(对旋)



(a) 对旋



(b) 顺旋

图 5.10 丁二烯电环化反应中各碳原子的 p_z 轨道间的作用能

值条件看出, 当 $\varphi = 0$ 时, $\gamma(1 - \cos \varphi) = 0$; 当 $\varphi = \frac{\pi}{2}$ 时, $\gamma(1 - \cos \varphi) = \gamma$. 由于 C_2 和 C_3 的 p_x 轨道不旋转, 其相互作用能保持不变, 仍为 β ; 而 C_1-C_2 , C_3-C_4 间的 p_x 轨道作用能则随着旋转过程中 φ 角的增加而减小, 可以用 $\beta \cos \varphi$ 表示, 见图 5.10(a). 同理, 对于顺旋反应, C_1-C_4 的 p_x 轨道间的作用能为 $-\gamma(1 - \cos \varphi)$, 即 $\varphi = 0$ 时为 0, $\varphi = \frac{\pi}{2}$ 时为一 γ . 这是因为对旋导致 p_x 波函数符号相同部分重叠, 则顺旋导致符号相反部分重叠, 见图 5.10(b).

有了 p_x 轨道间的作用能表示, 就可以用分子轨道理论求出各分子轨道的能量与 φ 角的关系, 进一步得到基态 4 个 π 电子的总能量 E 与 φ 角的关系, 以及在第一激发态时, 总能量 E' 与 φ 的关系. 其基本步骤如下:

根据 HMO 法计算对旋反应过程中各分子轨道的能级. 首先用原子轨道线性组合成分子轨道

$$\phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4$$

用变分法得到久期行列式

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \cos \varphi & 0 & \gamma(1 - \cos \varphi) \\ \beta \cos \varphi & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \cos \varphi \\ \gamma(1 - \cos \varphi) & 0 & \beta \cos \varphi & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

展开后, 得到一个自变量为 E 的四次方程. 对于一个固定的 φ 角可求得 E 的四个解 E_1, E_2, E_3 和 E_4 , 相当于四个分子轨道的能量 (这样, 每个 E_i 可看成是 φ 的函数). 反应前, 处于基态的丁二烯分子中, 四个 π 电子的两个处于第一个分子轨道, 两个处于第二个分子轨道, 四个 π 电子的总能量为

$$E_s = 2E_1 + 2E_2$$

当对旋 φ 角时, E_1 和 E_2 都发生了变化, 因而 E_s 也随之改变. 求解 φ 从 $0 \rightarrow \frac{\pi}{2}$ 的过程中各步的 E_1 和 E_2 及 E_s 的值, 可用以画出

$E_*(\text{对})$ 随 φ 变化的关系曲线,以及 $E_*(\text{顺})$ 随 φ 变化的关系曲线(图 5.11)。从图 5.11 可以清楚地看出,对于基态丁二烯分子,发生对旋环化时,四个 π 电子的总能量 $E_*(\text{对})$ 随着 φ 角增大而逐渐增大,因此这个反应不会发生。 $E_*(\text{顺})$ 则有一个最大值,此后 $E_*(\text{顺})$ 随着 φ 增大而减小, $E_*(\text{顺})$ 最大时相当于过渡态。由于 $E_*(\text{顺})$ 一直都比 $E_*(\text{对})$ 小,且 $E_*(\text{顺})$ 有极大值,这就充分说明了为什么在加热过程中顺旋环化是允许的,而对旋环化是禁阻的。

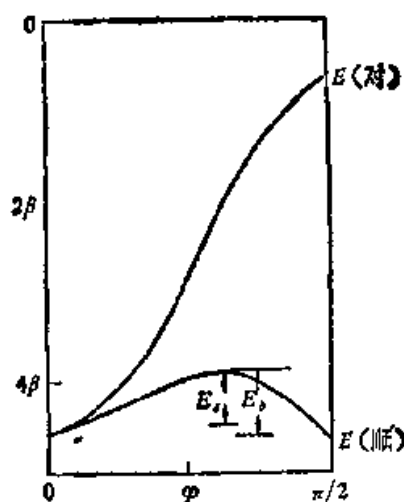


图 5.11 基态总能量和 φ 的关系(热反应)

另一方面,在图 5.12 中,又示出了处于第一激发态的丁二烯分子,对旋环化和顺旋环化过程的 π 电子总能量[$E'_*(\text{顺})$ 和 $E'_*(\text{对})$]与 φ 的关系。因为有一个电子被激发了,所以

$$E'_* = 2E_1 + E_2 + E_3$$

从图 5.12 中可以看出,在光照使丁二烯分子被激发的情况下, $E'_*(\text{对})$ 位于 $E'_*(\text{顺})$ 之下,且 $E'_*(\text{对})$ 有最高点。因此,在光化反应中,对旋环化是允许的,而顺旋环化是禁阻的。此外,从曲线最高点的位置还可以估计反应的活化能。对于加热顺旋反应,环化活化能为 -0.6β ,其逆反应(开环反应)活化能为 -0.8β 。对于光化对旋反应,环化活化能为 -0.7β ,逆反应为 -0.3β 。若以非共轭 π 键键能为 62kcal/mol 来定 β 值,则 β 值为 -31kcal/mol ,由此可算出

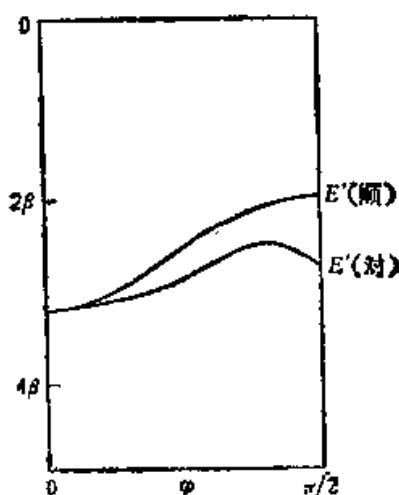


图 5.12 第一激发态总能量和 φ 的关系(光化反应)

丁二烯加热环化活化能为 19kcal/mol , 开环活化能为 26kcal/mol , 约达实验值的 70—80%。这是一个很合理的结果, 因为只考虑了 π 电子能级变化的贡献, 而忽略了 π 电子与分子骨架 σ 键的相互作用等因素。

从以上讨论可以看出, 唐敖庆等对“分子轨道对称守恒原理”的新发展, 比其它理论更能反映反应的全过程, 并得出了半定量的结果。此外有一些周环反应, 例如 σ 键迁移反应, 完全失去了对称性, 不再存在对称轴或对称平面, 因而原来形式的“分子轨道对称守恒原理”中的能量相关理论已无能为力, 因而更显出新发展的优越性了。最近, 一些外国科学家对轨道对称守恒的理论又有所论证, 读者可参考文献[3,4,5]。

§ 5.4 键对称规律及其应用

如上所述, 轨道对称守恒原理通常是以非定域的分子轨道法为基础的。在某些情况下, 若能用定域键的观点来讨论反应机理, 则更容易为人们所理解, 也更符合一般化学的直观性。

70 年代以来, Pearson 等利用群论的方法及定域键的观点把分子轨道对称守恒原理表述为“键对称规律”, 就是这样一种尝试。他把键对称规律用于解释很多无机化学反应的机理, 因而使

轨道对称守恒原理的这个新形式已日益成为讨论无机反应的有力工具(参阅文献[51])。

1. 键对称守恒规律

(1) 正则分子轨道和键轨道

在无机化学中,往往借助“化学键”和“孤对电子”的概念,它们的应用上比离域的“正则分子轨道”更为直观和简便。所谓正则分子轨道是指由量子力学变分法所得到的久期方程的解。在原子轨道线性组合近似中,这种正则分子轨道主要是由原子的价轨道组合成的。分子轨道理论告诉我们,无论在反应前、反应中和反应后,组成分子轨道的原子轨道是不变的,改变的只是各原子轨道的系数,即各原子轨道的贡献大小改变了。我们可以作这样的近似,在分子中,对于成键情况不变的区域,新的分子轨道和原来的分子轨道差异甚小,而相当于成键作用发生变化的位置,则分子轨道发生了明显的更动。因此,我们为了反映在反应中变化的化学键的特点,可以把反应物及产物的正则分子轨道重新线性组合变换为定域于某两个原子之间的分子轨道。但要注意的是,这里只取具有相同对称性的正则分子轨道进行组合,与通常所说的化学键定域轨道不同,它是取不同对称性的分子轨道组合的。上述由相同对称性重新组合的和某个键有对应特点的分子轨道称为键轨道。由对称匹配的占据分子轨道组合成成键轨道,由对称性匹配的空轨道组合成反键轨道。

Thompson^[6]证明了可以用分子中的键和孤对电子作为对称性分类的基集合。分子中的每一个键都有一定的对称符号,两个或两个以上的等同键,可以按对称性匹配的线性组合,这样,经过线性组合的键轨道才是和上面述及的由对称匹配的占据分子轨道组合的成键轨道相当。

下面,以水分子为例说明键轨道与正则分子轨道的关系。

水分子属于 C_{2v} 点群,如图 5.13 所示,两对孤对电子¹⁾分别处

1) 关于孤对电子的立体化学的讨论请看 Gillespie 的文章,参见文献[4]。

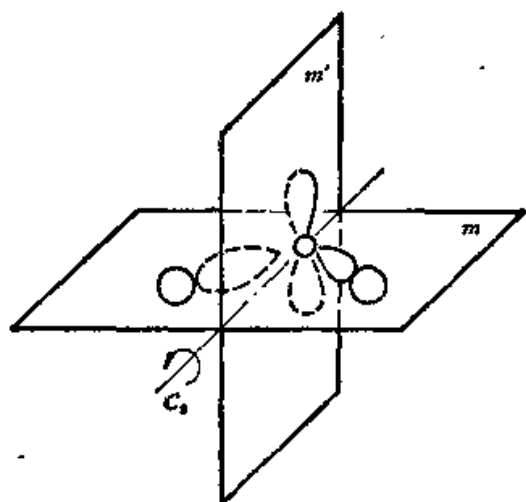


图 5.13 水分子结构示意图

于分子平面上下。显然,分子平面是一个对称面,记为 m 。垂直分子平面,并平分水分子的平面也是一个对称面,记为 m' 。 m 和 m' 二平面的交线为一个二次对称轴 C_2 。根据第四章所介绍的群论的知识,以及点群 C_{2v} 的特征标表(见表 5.4),我们可以将水分子的

表 5.4 点群 C_{2v} 的特征标表

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

各个键(包括孤对电子)的不同线性组合划分为 C_{2v} 点群的不同不可约表示的基。由于两个 O—H 键是完全等同的,故须将它们重

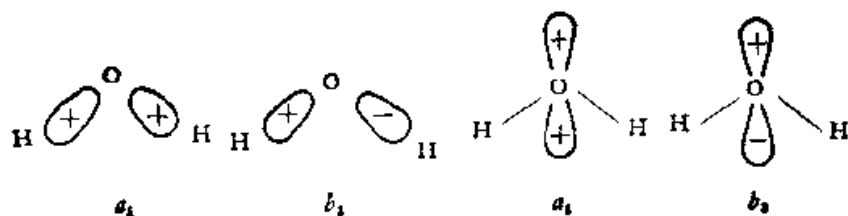


图 5.14 水分子键轨道示意图

新线性组合得到两个键轨道。从 5.14 图中可以看出,两个 O—H 键相加成为 A_1 表示的基 a_1 , 相减成为 B_1 表示的基 b_1 。同样地,两个孤对电子相加为 A_1 表示的基 a_1 , 相减为 B_2 表示的基 b_2 。

水分子的基态有 5 个能量最低的分子轨道充满了电子, 这 5 个分子轨道用对称性符号表示, 并按能级由低到高的顺次排列

$$1a_1, 2a_1, 1b_1, 3a_1, 1b_2$$

表 5.5 列出了各个正则分子轨道的对称性。(以图 5.15 所示坐标

表 5.5 按对称性区分的正则分子轨道

$1a_1$:	$\psi_1 = 1.000\phi_{O_{1s}}$
$2a_1$:	$\psi_2 = 0.845\phi_{O_{2s}} + 0.133\phi_{O_{2p_x}} + 0.178(\phi_{H_{1s}} + \phi_{H'_{1s}})$
$1b_1$:	$\psi_3 = 0.543\phi_{O_{2p_y}} + 0.776(\phi_{H_{1s}} - \phi_{H'_{1s}})$
$3a_1$:	$\psi_4 = -0.460\phi_{O_{2s}} + 0.828\phi_{O_{2p_x}} + 0.334(\phi_{H_{1s}} + \phi_{H'_{1s}})$
$1b_2$:	$\psi_5 = 1.000\phi_{O_{2p_z}}$

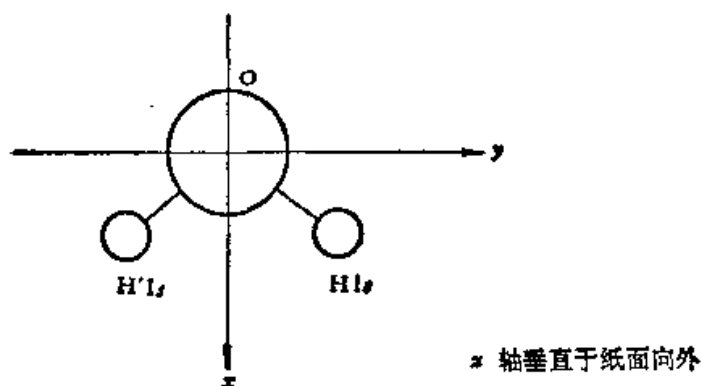


图 5.15 水分子正则分子轨道的坐标选取

取原子轨道, 显然, xy 平面为 m 对称面, xz 平面为 m' 对称面, x 轴为 C_2 轴。回顾第四章所讨论的群论基础知识, 可根据 C_{2v} 点群的各个对称操作分别作用于各分子轨道, 考察所得变换矩阵的特征标, 容易看出各分子轨道所属的对称性表示。例如, 用 C_{2v} 点群各对称操作分别作用于 ψ_3 , 显然

$$\hat{E}\psi_3 = \psi_3 \quad \chi(E) = 1$$

又有

$$\hat{C}_2\psi_3 = \hat{C}_2[0.543\phi_{O_{2p_y}} + 0.776(\phi_{H_{1s}} - \phi_{H'_{1s}})]$$

$$\begin{aligned}
&= 0.543 \hat{C}_2 \phi_{O_2 p_y} + 0.776 (\hat{C}_2 \phi_{H_{1s}} - \hat{C}_2 \phi_{H'_{1s}}) \\
&= -0.543 \phi_{O_2 p_y} + 0.776 (\phi_{H'_{1s}} - \phi_{H_{1s}}) \\
&= -\phi_3
\end{aligned}$$

$$\chi(C_2) = -1$$

类似地, 可得

$$\chi(\sigma_v) = 1$$

$$\chi(\sigma'_v) = -1$$

对照 C_{2v} 点群的特征标表, ϕ_3 属于 B_1 表示, 故按照对称性分类, 轨道符号记为 $1b_1$ 。

考察表 5.5, 可以看出, $1b_1$ 轨道相当于两个 O—H 键轨道的差所成的反对称键轨道 b_1 (如图 5.16 所示。注意, 在量子化学中, 两个波函数只是符号不同被视为一个波函数, 即表示一个单电子

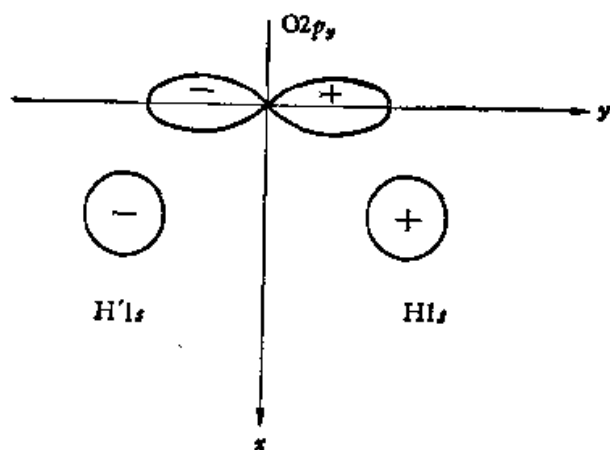


图 5.16 水分子 $1b_1$ 正则分子轨道示意图

态)。 $1b_2$ 轨道由氧原子的 $2p_x$ 轨道构成, 它相当于反对称的孤对电子轨道 b_2 。再将具有相同对称性的 $2a_1$ 和 $3a_1$ 轨道重新组合, 将 $2a_1$ 和 $3a_1$ 轨道分别乘一系数相减消去 $(\phi_{H_{1s}} + \phi_{H'_{1s}})$ 项, 得到一主要是 $\phi_{O_{2s}}$ 的新轨道, 它相当于属于 A_1 表示的孤对电子轨道 a'_1 。再将 $2a_1$ 和 $3a_1$ 分别乘一系数相加消去 $\phi_{O_{2s}}$ 项, 得到由 $\phi_{O_2 p_x}$ 和 $(\phi_{H_{1s}} + \phi_{H'_{1s}})$ 组合而得到的新轨道, 它相当于属于 A_1 表示的对称的 O—H 键轨道 a_1 。

(2) 键对称守恒规律

有了键轨道的概念之后,键对称守恒规律就容易理解了。

所谓键对称守恒规律是,在一个化学反应中,如果生成键的对称性和断裂键的对称性相同,则反应是对称允许的;反之,反应是对称禁阻的。这一规律对化学反应的判断和从轨道相关原理所得到的结论是一致的,不过前者比后者更方便些。在化学反应中分子轨道对称守恒,即反应物和产物的分子轨道按某种对称性保持一一对应,这是我们所熟知的。如果反应物和产物分子轨道间的一一对应只保持在基态与基态、激发态和激发态之间,则反应是对称允许的,这时断裂键和生成键都分别是由生成物和产物的具有相同对称性的分子轨道组合而成,故它们之间具有相同的对称性。反之,若反应物的激发态和产物的基态之间有一一对应关系,这也是我们所说的对称禁阻反应,显然,这时反应物基态的对称性相同的轨道组合成的键轨道不会同产物基态的对称性相同的轨道组合成的键轨道,具有相同的对称性。

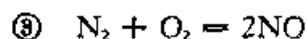
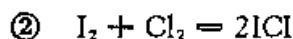
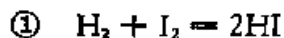
对于那些无新键生成的反应,或无旧键断裂的反应,譬如分子离解为原子和自由基(或其逆反应),键对称守恒规律仍然适用。在分子离解为原子的反应中,遗留下来的电子所处的原子轨道仍要保留原来键的对称性。

2. 键对称守恒规律的应用

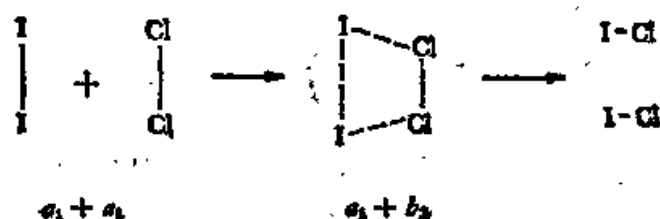
键对称守恒规律可以用来说明一些反应是否能够发生,反应机理如何。下面通过几个例子来说明键对称守恒规律的应用,同时,可从中进一步了解这一规律的基本原理。

(1) 同核双原子分子生成异核双原子分子的反应

属于这一类反应的例子很多,例如



我们分析上面第二个反应,若反应机理如下图所示,那么整个反应过程保持 C_{2v} 点群的对称性,如图 5.17 所示。显然, $\text{I}-\text{I}$ 和



Cl—Cl 键轨道均属于点群的 a_1 表示。梯形过渡态或生成的两个 HCl 分子具有两个等同的 H—Cl 键，因此需要将它们重新线性组合得到两个属于不同表示的键轨道。两个 H—Cl 键相加，得到 a_1 表示的键轨道，两个 H—Cl 键相减，得到 b_2 表示的键轨道。从图 5.17 中可以看出，若一个 H—Cl 键取+号，另一个 H—Cl 键取-号表示两个键之差。用 $\hat{\sigma}_v$ 和 \hat{C}_2 作用于它们，其结果使一个 H—Cl 键由+号变为-号，而使另一个 H—Cl 键由-号变为+号。显然，用 \hat{E} 和 $\hat{\sigma}_v'$ 作用于它们，保持两键之差不变。因此，根据 C_{2v} 点群的特征标表，可查知由两个 H—Cl 键之差所成键轨道属于 b_2 表示。这样，反应物的断裂键和生成物的生成键的对称性不完全相同，故反应是对称禁阻的。

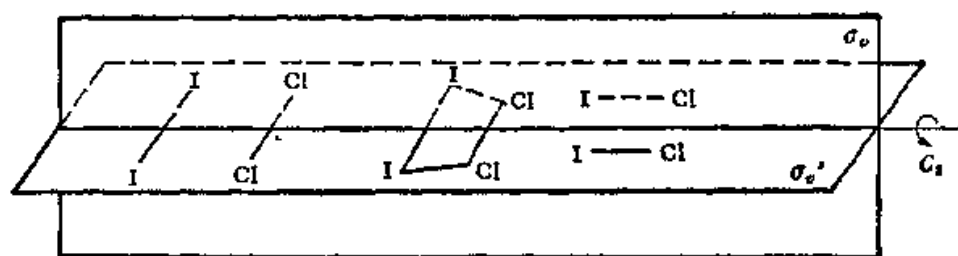


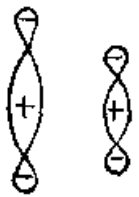
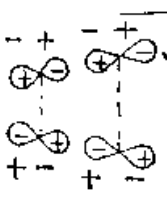
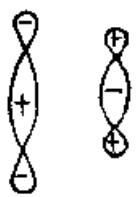
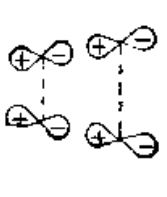
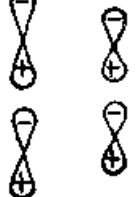
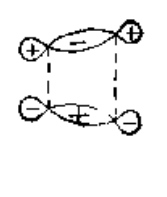
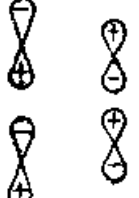
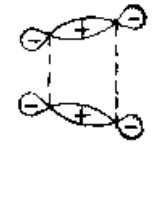
图 5.17

当然，这一反应也可以用轨道对称守恒的能量相关图的观点来说明。在整个反应中保持 σ_v 和 σ_v' 的对称性，我们可以按这二对称元素对反应物和中间过渡态的分子轨道进行分类（由于 σ_v' 为分子平面，故可只按 σ_v 分类）（见表 5.6）。然后可画出能量相关图（图 5.18）。根据能量相关图，我们也可得出，反应是对称禁阻的结论。

通过上述实例，我们可以归纳出一般性的结论，反应物的分子

的断裂键写成上下连接的,而生成物的分子的生成键写成左右连接的(或反过来),这类反应是对称禁阻的。

表 5.6 I_2 和 Cl_2 及中间过渡态分子轨道按 σ_v 对称性分类表

反应物分子轨道	按对称性分类	中间过渡态分子轨道	按对称性分类
 $\sigma_1 + \sigma_2$	S	 $\sigma_1 + \sigma_2$	S
 $\sigma_1 - \sigma_2$	S	 $\sigma_1 - \sigma_2$	A
 $\sigma_1^* + \sigma_2^*$	A	 $\sigma_1^* + \sigma_2^*$	S
 $\sigma_1^* - \sigma_2^*$	A	 $\sigma_1^* - \sigma_2^*$	A

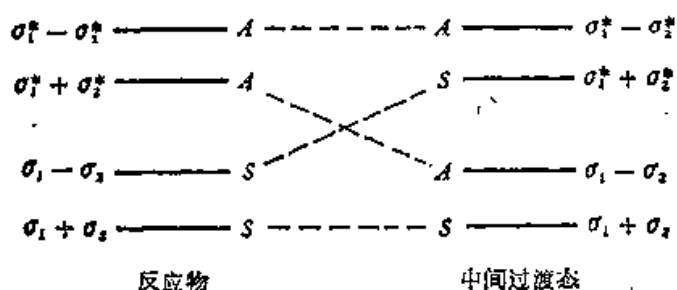
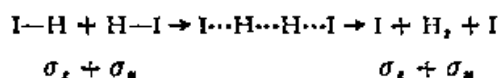


图 5.18 I_2 和 Cl_2 形成中间过渡态的能量相关图

对于前面的反应,如果不采取双分子侧面进攻的形式,而采取在一条直线上进攻的形式



这时反应过程保持 $D_{\infty h}$ 点群对称性。两个等同的断键 $\text{H}-\text{I}$, 相加形成 σ_g 对称性键轨道, 相减形成 σ_u 对称性键轨道。而生成键 $\text{H}-\text{H}$ 为 σ_g 对称性键轨道, 碘原子留下的电子保留在 p_σ 轨道, 两个 p_σ 轨道相加可得到 σ_u 对称性键轨道。故反应是对称性允许的。Minn 和 Hanratty 的半经验计算结果表明, 对于上面反应的

中间过渡态 $\text{I} \cdots \text{H} \cdots \text{H} \cdots \text{I}$ 比 $\begin{array}{c} \text{H} \cdots \text{H} \\ | \quad | \\ \text{I} \cdots \text{I} \end{array}$ 稳定。通过上面的反应可得

出一条结论: 较低的对称性可以抵消部分轨道对称性的限制, 但是产物以较高能量形式出现。

如果双原子分子交叉接近, 这样反应也是对称禁阻的。在下面的反应中, 如保持 C_2 点群的对称性¹⁾, 仍是断键与生成键的对称性不同。



(2) 其它类型的双分子反应

SO_2 和 Cl_2 反应是十分缓慢的, 并且需要在较高温度下进行。根据键对称守恒规律, 这是一个对称禁阻反应, SO_2 和 Cl_2 及产物 SO_2Cl_2 都保持 C_{2v} 点群的对称性, SO_2 的孤对电子轨道 (即最高占据轨道) 平行于 SO_2 分子所在的平面, 这一断裂键属于 C_{2v} 的 a_1 表示。生成的 SO_2Cl_2 分子, $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ 平面垂直于 $\text{Cl}-\text{S}-\text{Cl}$ 平面。生成的两个 $\text{S}-\text{Cl}$ 键重新组合, 属于 $a_1 + b_1$ 表示, 故按键对称守恒规律判断为对称禁阻反应 (如图 5.19 所示)。

而 SCl_2 和 Cl_2 的反应则是对称允许的。 SCl_2 比 SO_2 多一对孤

1) 过 $\text{H}-\text{H}$ 与 $\text{I}-\text{I}$ 交叉点并垂直交线平面的轴为 C_2 轴。

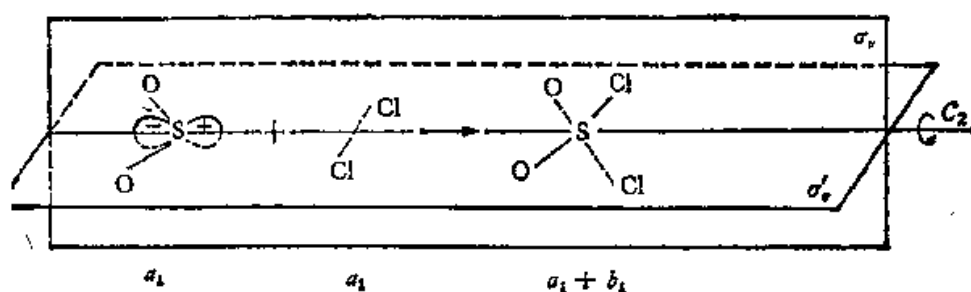


图 5.19

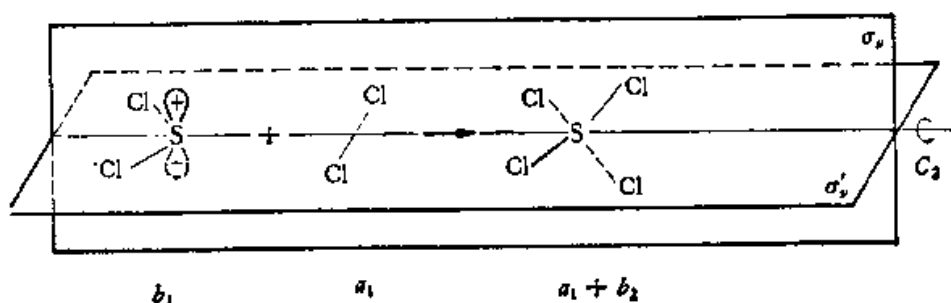
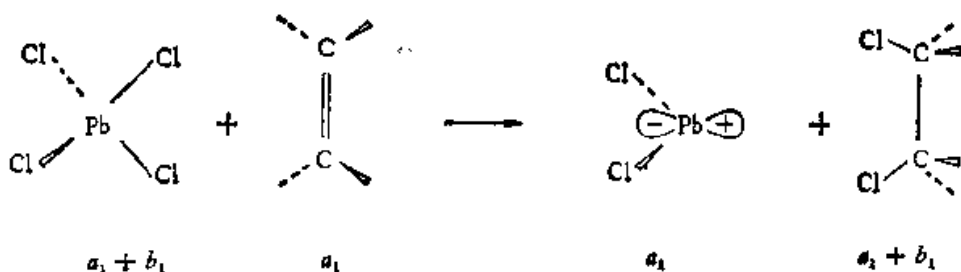


图 5.20

对电子，这对孤对电子轨道垂直于 $\text{Cl}-\text{S}-\text{Cl}$ 平面，属于 C_{2v} 点群的 b_2 表示，故反应是对称允许的[如图 5.20 所示]。事实上，这个反应在 0°C 就可以发生。

前面已经讨论过同核双原子分子对烯烃的顺式加成是对称禁阻反应。 PbCl_4 中可以以对称允许的情况下在烯烃上进行顺式加成，断裂键与生成键的对称性情况如下式所示。



3. 轨道对称守恒原理的局限性

轨道对称守恒原理(或其等价形式——键轨道对称守恒规律)

和其它原理一样,不是在所有情况下都是有效的。从严格的理论分析结果表明,轨道对称守恒原理只有在 Born-Oppenheimer 近似(即忽略原子核的运动和电子运动之间的相互作用)和 Frank-Condon 近似(在电子跃迁时,核间距不变)成立,同时忽略轨旋偶合的情况下才是正确的。若这三个条件之中有一个不存在,轨道对称守恒原理就可能不成立。

例如,反应物在某个受激振动态时产生的核位置与产物的某振动态的核位置很相近。在这种情况下,可以用增加反应物振动能的方法(加热等)增加禁阻反应的速率,使反应正常进行。例如 H_2 和 I_2 的反应,在 I_2 分子处于振动的基态时,正如前面所讨论

的 Cl_2 与 I_2 反应的情况一样, H_2 和 I_2 分子经过梯形过渡态:

$$\begin{array}{c} H \cdots I \\ : \\ H \cdots I \end{array}$$

生成 $H-I$ 的反应是对称禁阻的。但是,当 I_2 分子处于振动的激发态(这时 $I \cdots I$ 原子的核间距达到 5 \AA)时,则反应有一半的机会是通过形成梯形过渡态的途径进行的。看来,它不再遵循轨道对称守恒原理了。关于这个问题的详细讨论可参考文献 [5(b)]。

参 考 文 献

- [1] R. B. Woodward and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 395(1965); **87**, 2046 (1965); **87**, 2511 (1965).
- [2] (a) H. C. Longuet-Higgins and E. W. Abrahamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2045, (1965).
(b) K. Fukui, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 2009, 2427; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 498(1966).
(c) H. E. Zimmerman, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1564 (1966).
- [3] R. B. Woodward and R. Hoffmann, *Angew. Chem. (Int. Ed.)*, **8**, 781 (1969). "The Conservation of Orbital Symmetry", Academic, New York (1969). 中译本: 王志中、杨忠志译,《轨道对称性守恒》,科学出版社(1978).
- [4] 唐敖庆,中国科学, **2**, 213(1975).
- [5] (a) R. G. Pearson, *Topics in Current Chemistry*, **41** (Springer-Verlag Berlin), Heidelberg, New York (1973).
(b) H. Metiu, et al., *Angew. Chem. (Int. Ed.)*, **18**, 377 (1979).
- [6] H. B. Thompson, *Inorg. Chem.*, **7**, 604(1968).

第六章 自洽场分子轨道法简介

为了讨论自洽场分子轨道法,我们首先需要知道如何写出多电子体系波函数,以及体系的能量表达式.所以我们首先讨论这两个问题,然后再扼要说明“自洽场”法的基本物理观念及方法大意(参阅文献[1]).

§ 6.1 多电子体系(分子)的近似波函数——“轨道近似”

在分子轨道法中,我们把分子中每个电子近似地看成处于某个分子轨道 ϕ_i (单电子函数,多中心的分子轨道)中,因此整个分子的波函数,可以近似地用这些单电子轨道(分子轨道)的乘积来描述.例如,对基态的 H_2 分子,认为两个电子都处于 $\sigma_g 1s$ 分子轨道中,所以 H_2 分子的波函数为

$$\begin{aligned}\Psi(1, 2) &= \phi_{\sigma_g 1s}(1)\phi_{\sigma_g 1s}(2) \\ &= [\phi_{a1s}(1) + \phi_{b1s}(1)][\phi_{a1s}(2) + \phi_{b1s}(2)] \quad (6.1)\end{aligned}$$

其中 ϕ_{a1s} 为 H_a (组成氢分子的一个氢原子) 的 $1s$ 轨道, ϕ_{b1s} 为 H_b (另一个氢原子) 的 $1s$ 轨道.但是, (6.1) 式中还未考虑到电子自旋. 我们知道电子自旋有两个态 $\alpha\left(m_s = +\frac{1}{2}\right)$ 和 $\beta\left(m_s = -\frac{1}{2}\right)$, 且根据 Pauli 原理的要求,整个体系的波函数必须是反对称的——即交换任何两个电子的坐标,波函数要改变符号.因此, H_2 分子的基态波函数必须写成

$$\Psi(1, 2) = N[\phi_{\sigma_g 1s}(1)\alpha(1)\phi_{\sigma_g 1s}(2)\beta(2) - \phi_{\sigma_g 1s}(2)\alpha(2)\phi_{\sigma_g 1s}(1)\beta(1)] \quad (6.2)$$

式中 N 为归一化常数. 上式可写为行列式的形式

$$\Psi(1, 2) = N \begin{vmatrix} \phi_{\sigma_g 1s}(1)\alpha(1) & \phi_{\sigma_g 1s}(1)\beta(1) \\ \phi_{\sigma_g 1s}(2)\alpha(2) & \phi_{\sigma_g 1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (6.3)$$

为了书写方便,把 $\phi_{\sigma_g 1s}\alpha$ 写成 $\psi_{\sigma_g 1s}$, 把 $\phi_{\sigma_g 1s}\beta$ 写成 $\bar{\psi}_{\sigma_g 1s}$. 这样,包括

自旋的轨道称为“自旋轨道”。采用这种符号之后， H_2 分子波函数变为

$$\Psi(1, 2) = N \begin{vmatrix} \phi_{\sigma_{g1s}}(1) & \bar{\phi}_{\sigma_{g1s}}(1) \\ \phi_{\sigma_{g1s}}(2) & \bar{\phi}_{\sigma_{g1s}}(2) \end{vmatrix} \quad (6.4)$$

或者将 (6.4) 式的行列式只写对角元，并略去归一化常数，简写为

$$\Psi(1, 2) = |\phi_{\sigma_{g1s}}(1) \bar{\phi}_{\sigma_{g1s}}(2)| \quad (6.5)$$

推广到一般的情况，若一个分子有 $2n$ 个电子充满 n 个分子轨道（这种分子称为“闭壳层分子”，一般稳定分子皆属于闭壳层分子），则其波函数为

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = N \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \bar{\phi}_1(1) & \dots & \phi_n(1) & \bar{\phi}_n(1) \\ \phi_1(2) & \bar{\phi}_1(2) & \dots & \phi_n(2) & \bar{\phi}_n(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \phi_1(2n) & \bar{\phi}_1(2n) & \dots & \phi_n(2n) & \bar{\phi}_n(2n) \end{vmatrix} \quad (6.6)^{1)}$$

因为分子轨道相互正交，可以证明归一化常数 $N = \frac{1}{\sqrt{2n!}}$ 。 (6.6)

式可简写成

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\dots\phi_n(2n-1)\bar{\phi}_n(2n)| \quad (6.7)$$

§ 6.2 多电子体系(分子)的能量表达式

在 Born-Oppenheimer 近似下，多电子体系的 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\Psi(1, 2, \dots, 2n) = E_{\text{电子}}\Psi(1, 2, \dots, 2n) \quad (6.8)$$

其中 Hamilton 算符 \hat{H} 为

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{2n} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}} \right] + \sum_{i>j} \sum_{i=1}^{2n} \sum_{j=1}^{2n} \frac{1}{r_{ij}} \quad (6.9)^{2)}$$

式中下标 i 指电子，下标 a 指原子核， Z_a 为第 a 个原子核的电

1) 每个单电子波函数 ϕ_i 通常是原子轨道的线性组合

$$\phi_i(\text{空间部分}) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (\phi_{\mu} \text{ 为原子轨道})$$

2) 该式采用的是原子单位。

荷。显然, (6.9) 式中第一项为第 i 个电子的动能算符, $-\sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}}$ 为所有原子核对第 i 个电子的吸引能, 而 $\frac{1}{r_{ij}}$ 为第 i 个电子与第 j 个电子间的排斥能。(6.9) 式又可写成

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{2n} \hat{h}(i) + \sum_{i>j} \sum_{l=1}^{2n} \frac{1}{r_{ij}} \quad (6.10)$$

式中 $\hat{h}(i)$ 为单粒子算符 $\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}}\right]$, 后一项 $\sum_{i>j} \sum_{l=1}^{2n} \frac{1}{r_{ij}}$ 为双粒子算符。

对于含 $2n$ 个电子的闭壳层分子(充满 n 个分子轨道), 分子波函数为(6.7)式所表示的。可以证明体系的总电子能量($2n$ 个电子能量的总和)是

$$E_{\text{电子}} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (6.11)$$

式中积分元 $d\tau = dv_1 d\omega_1 \cdots dv_{2n} d\omega_{2n}$, 并且

$$\begin{aligned} H_{ii} &= \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle \\ &= \langle \phi_i(1) | -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}} | \phi_i(1) \rangle \end{aligned} \quad (6.12)$$

H_{ii} 为一个电子处于分子轨道 i 中时的动能和核吸引能的和(即不考虑其它电子与该电子间的排斥能时, 处于 ϕ_i 中一个电子的能量)。再有

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) dv_1 dv_2 \\ &= \iint \frac{|\phi_i(1)|^2 |\phi_j(2)|^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (6.13)$$

J_{ij} 称为“Coulomb 积分”, 它表示处于分子轨道 ϕ_i 中的一个电子与处于分子轨道 ϕ_j 中的另一个电子间的排斥能。因此 $\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n 2J_{ij}$ 是 $2n$ 个电子(处于 n 个分子轨道中, J_{ij} 积分前要乘以 2)相互间的双电子排斥能。还有

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(1)\phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1)\phi_i(2) d\nu_1 d\nu_2 \quad (6.14)$$

K_{ij} 称为“交换积分”，这个积分只有 1, 2 两个电子自旋平行时才不为零。实际上， $\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$ 项表示了 $2n$ 个电子两两之间的排斥能，由于自旋平行的一对电子有相互规避的作用（服从 Pauli 原理，这点我们以反对称化的波函数体现出来了），故其电子间排斥能较小，所以减去交换积分就是这种校正。总之，体系的总电子能量等于单电子能量的和（这种单电子能量忽略了电子间排斥能），加上表示每对电子间静电排斥能的 Coulomb 积分，减去每对自旋平行电子间的交换积分（因为自旋平行电子间的排斥能较小）。

举以下两个例子来说明，如何利用能量表示式 (6.11) 计算分子的总电子能量。

例 1. H_2 (氢分子) 基态。电子数 $2n = 2$ ，充满的分子轨道数 $n = 1$ ， $\phi_1 = \phi_{\sigma_{g1s}}$ ，体系的波函数

$$\Psi(1, 2) = |\phi_{\sigma_{g1s}}(1)\bar{\phi}_{\sigma_{g1s}}(2)|$$

总电子能量为

$$E_{\text{电子}} = 2 \sum_{i=1}^1 H_{11} + \sum_{i=1}^1 \sum_{j=1}^1 (2J_{ij} - K_{ij}) = 2H_{11} + 2J_{11} - K_{11}$$

可以得知 $J_{11} = K_{11}$ ，故

$$\begin{aligned} E_{\text{电子}} &= 2H_{11} + J_{11} = 2 \langle \phi_{\sigma_{g1s}}(1) | -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} | \phi_{\sigma_{g1s}}(1) \rangle \\ &\quad + \iint \frac{|\phi_{\sigma_{g1s}}(1)|^2 |\phi_{\sigma_{g1s}}(2)|^2}{r_{12}} d\nu_1 d\nu_2 \\ &= 2\epsilon_{\sigma_{g1s}} + J_{\sigma_{g1s}, \sigma_{g1s}} \end{aligned}$$

因为氢分子中没有自旋平行的电子对，故总电子表示式中没有 K_{ij} 项。 $\epsilon_{\sigma_{g1s}}$ 为一个电子处于氢分子离子的 σ_{g1s} 轨道中的能量。 $J_{\sigma_{g1s}, \sigma_{g1s}}$ 为两个电子处于 σ_{g1s} 轨道中的相互排斥能。

例 2. LiH (氢化锂分子) 基态。电子数 $2n = 4$ ，充满的分子轨道数 $n = 2$ 。有 $\phi_1 = \phi_{1\sigma}$ ， $\phi_2 = \phi_{2\sigma}$ 。

$$\phi_{1\sigma} = c_1\phi_{Li1s} + c_2\phi_{Li2s} + c_3\phi_{H1s} \simeq c_4\phi_{Li1s}$$

$$\phi_{2\sigma} = c'_1\phi_{Li1s} + c'_2\phi_{Li2s} + c'_3\phi_{H1s} \simeq c_5\phi_{Li2s} + c_6\phi_{H1s}$$

分子体系的波函数为

$$\Psi(1, 2, 3, 4) = |\phi_{1\sigma}(1)\bar{\phi}_{1\sigma}(2)\phi_{2\sigma}(3)\bar{\phi}_{2\sigma}(4)|$$

总电子能量为

$$\begin{aligned} E_{\text{电子}} &= 2 \sum_{i=1}^2 \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 (2J_{ij} - K_{ij}) \\ &= 2[\langle \phi_{1\sigma} | \hat{h} | \phi_{1\sigma} \rangle + \langle \phi_{2\sigma} | \hat{h} | \phi_{2\sigma} \rangle] \\ &\quad + (2J_{11} + 2J_{12} + 2J_{21} + 2J_{22} - K_{11} - K_{12} - K_{21} - K_{22}) \end{aligned}$$

亦可得知, $J_{11} = K_{11}$, $J_{22} = K_{22}$, $J_{12} = J_{21}$, $K_{12} = K_{21}$, 故

$$\begin{aligned} E_{\text{电子}} &= 2(\epsilon_{1\sigma} + \epsilon_{2\sigma}) + (J_{11} + J_{22} + 4J_{12} - 2K_{12}) \\ &= 2(\epsilon_{1\sigma} + \epsilon_{2\sigma}) + J_{1\sigma,1\sigma} + J_{2\sigma,2\sigma} + 4J_{1\sigma,2\sigma} - 2K_{1\sigma,2\sigma} \end{aligned}$$

下面,我们用 LiH 分子的轨道图解来说明(见图 6.1, 填充在 1σ 和 2σ 轨道的 4 个电子标号为 1, 2, 3, 4), 从图中容易看出, 电子 1 和电子 2 的排斥能为 $J_{1\sigma,1\sigma}$, 电子 3 和电子 4 的排斥能为 $J_{2\sigma,2\sigma}$.

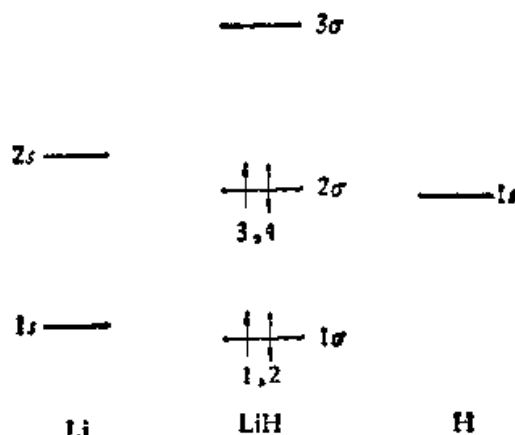


图 6.1 LiH 分子的 1σ 和 2σ 轨道示意图

电子 1 与电子 3, 4 之间的排斥能为 $2J_{1\sigma,2\sigma}$, 同样地, 电子 2 与电子 3, 4 之间的排斥能为 $2J_{1\sigma,2\sigma}$. 由于电子 1, 3 和电子 2, 4 自旋两两平行, 故这两对电子间的排斥能应小于 $2J_{1\sigma,2\sigma}$, 故减去 $2K_{1\sigma,2\sigma}$.

§ 6.3 Hartree-Fock 自洽场方程

1. 自洽场分子轨道法的基本物理思想

和自洽场原子轨道法类似, 设想每个电子处在各原子核及其它电子(具有一定电子云分布)所产生的平均势场中运动, 因此每个电子服从一个单电子 Schrödinger 方程

$$\hat{h}_{\text{eff}}(i)\phi(i) = \epsilon\phi(i) \quad (6.15)$$

式中, \hat{h}_{eff} 为有效单电子算符

$$\hat{h}_{\text{eff}}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_j V_{ij}(i) \quad (6.16)$$

式中 $\sum_j V_{ij}(i)$ 为其它电子对第 i 个电子所产生的平均势场, 经过平均化后, V_{ij} 只是第 i 个电子坐标的函数. 从 (6.16) 式可以看出, 在求解第 i 个电子的单电子 Schrödinger 方程时, 需要假定其它电子具有一定的电子云分布函数 (即需要知道其它电子所占据的分子轨道的具体函数形式). 所谓“自洽场”, 即设法求得一组分子轨道 (单电子波函数), 使得各单电子 Schrödinger 方程的有效单电子 Hamilton 算符中所用到的分子轨道自洽. 这可借助于变分法及迭代法实现.

2. 分子轨道的自洽场方程

设一个闭壳层分子具有 $2n$ 个电子充满 n 个分子轨道 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$, 则其波函数和总电子能量分别如 (6.7) 和 (6.11) 式表示的. 如何选择一套单电子轨道函数 (分子轨道), 使 (6.7) 式表示的体系的波函数逼近体系的精确解. 这可以用变分法得到, 即令 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ 在保持分子轨道相互正交 ($\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij}$) 的条件下变动寻求得到 $\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau$ 的极小值, 这时的波函数 $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$ 就是体系的最佳近似波函数. 也就是在 $\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij}$ 的条件下, 令

$$\delta E = \delta \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = 0 \quad (6.17)$$

还可以说就是求

$$G = E - 2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} S_{ij} \quad (6.18)$$

的极小值, 其中 ϵ_{ij} 为 Lagrange 乘因子, S_{ij} 为重叠积分. 从 $\delta G = 0$, 可求得一套“单电子的 Schrödinger 方程”如下:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}} \right] \phi_i(1) + \sum_j (2f_j - \hat{K}_j) \phi_j(1) = \epsilon_i^{\text{SCF}} \phi_i(1) \quad (6.19)$$

其中 $\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}} \right] = \hat{h}(1)$, 表示一个电子的动能算符与各核对此电子的吸引能算符之和.

$$f_j \phi_i(1) = \left[\int \frac{\phi_j^*(2) \phi_j(2)}{r_{12}} dv_2 \right] \phi_i(1)$$

f_j 称为“Coulomb 算符”, 表示处于分子轨道 ϕ_j 中的一个电子对处于分子轨道 ϕ_i 中的一个电子的排斥能.

$$\hat{K}_j \phi_i(1) = \left[\int \frac{\phi_j^*(2) \phi_i(2)}{r_{12}} dv_2 \right] \phi_j(1)$$

\hat{K}_j 称为“交换算符”(注意: $\hat{K}_j \phi_i(1)$ 得到一个函数乘以 $\phi_j(1)$). \hat{K}_j 这一项是由于总波函数反称化所引起的自旋平行电子间的作用. (6.19) 式可简写为

$$\hat{F}(1) \phi_i(1) = \epsilon_i^{\text{SCF}} \phi_i(1) \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (6.20)$$

式中 \hat{F} 称为 Fock 算符, 则

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_j (2f_j - \hat{K}_j)$$

这里

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}}$$

由 (6.20) 式所示的 n 个微分方程 (n 个单电子 Schrödinger 方程) 称为分子轨道的自洽场方程 (或分子轨道的 Hartree-Fock 方程). 从求解这 n 个方程可得 n 个最佳的分子轨道, 同时求得 n 个“单电子轨道能量 ϵ_i^{SCF} ”. 但求解微分方程组 (6.20) 仍需用迭代法. 求解其中任一个单电子 Schrödinger 方程, 例如, $\hat{F} \phi_i = \epsilon_i^{\text{SCF}} \phi_i$

时,必须先假定一套 $\{\phi_i\}$ (因为 \hat{F} 算符的组成部分, f_i 和 K_i 中都包含其它各分子轨道 ϕ_i), 即先假定一套试探的 $\phi'_1, \phi'_2, \dots, \phi'_n$, 由它们算出各 Coulomb 算符、交换算符, 从而求解 (6.20) 式所示的微分方程组, 得到 n 个单电子本征函数 $\phi''_1, \phi''_2, \dots, \phi''_n$ 及相应的 n 个本征值。这样一轮一轮继续下去(迭代), 直到轨道不再变化(本征值也不再变化)为止。最后得到的一组分子轨道就是“自洽场”分子轨道了。

我们再来看 (6.20) 式中“单电子能级 ϵ_i^{SCF} ”的意义。

$$\begin{aligned}\epsilon_i^{\text{SCF}} &= \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle \\ &= \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_j [2\langle \phi_i | f_j | \phi_i \rangle - \langle \phi_i | \hat{K}_j | \phi_i \rangle] \\ &= H_{ii} + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})\end{aligned}\quad (6.21)$$

$$\text{式中 } H_{ii} = \int \phi_i(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}} \right] \phi_i(1) dv_1$$

$$J_{ij} = \iint \frac{|\phi_i(1)|^2 |\phi_j(2)|^2}{r_{12}} dv_1 dv_2$$

$$K_{ij} = \iint \frac{\phi_i^*(1) \phi_j(1) \phi_i^*(2) \phi_j(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2$$

积分 H_{ii} 是一个电子处在 ϕ_i 分子轨道中(忽略电子排斥能)的能量, 后两项是电子排斥能校正。因此, ϵ_i^{SCF} 表示自洽场中, 处于 ϕ_i 分子轨道中的能量。但这种说法不是十分严格的。因为分子的总电子能 $E_{\text{电子}}$ 不等于各单电子轨道能 ϵ_i^{SCF} 的和, 即 $E_{\text{电子}} \neq \sum_{i=1}^n \epsilon_i^{\text{SCF}}$ 。

而按 (6.11) 式

$$E_{\text{电子}} = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

也可写成

$$\begin{aligned}E_{\text{电子}} &= 2 \sum_{i=1}^n \epsilon_i^{\text{SCF}} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \\ &= \sum_{i=1}^n (H_{ii} + \epsilon_i^{\text{SCF}})\end{aligned}\quad (6.22)$$

(6.22) 式可理解为: 在计算某个电子(例如电子 1)的 ϵ_i^{SCF} 时, 计算了其它电子 2, 3, \dots , $2n$ 对第 1 个电子的排斥能, 而在计算第 2 个电子的 ϵ^{SCF} 时, 又把电子 1, 3, \dots , $2n$ 对第 2 个电子的排斥能计算了一次, 故在计算总电子能时, 要从 $2 \sum_i \epsilon_i^{\text{SCF}}$ 中扣除多计算的电子排斥能。

因此, 所谓“单电子轨道能” ϵ_i^{SCF} 的说法不是严格的。实际上, 多电子体系的状态只能用多电子波函数 $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$ 来表示, 谈不到某个单电子的态函数, 因为电子间是有相互作用的。但可以证明, ϵ_i^{SCF} 近似地等于处于这个分子轨道上电子的电离能的负值

$$I_i = -\epsilon_i^{\text{SCF}} \quad (6.23)$$

§ 6.4 LCAO-MO 的自洽场方程——Roothaan 方程

当每个分子轨道用原子轨道的线性组合表示时, 分子轨道的自洽场方程 (6.20) 就变为一组代数方程, 称为 Roothaan 方程。为了讨论 Roothaan 方程, 我们先介绍“单电子密度函数”及在 LCAO-MO 法中的多电子体系的能量表示式。

1. 电荷密度(单电子密度函数)

对于一个波函数为

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = [\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2) \cdots \phi_n(2n-1)\bar{\phi}_n(2n)]$$

的 $2n$ 个电子的体系, 可以证明(参见第七章 H_2 分子的分子轨道法处理), 在空间一点(坐标为 \mathbf{R})找到其中任何一个电子的几率密度——“电荷密度”为

$$\rho(\mathbf{R}) = 2 \sum_{i=1}^n \phi_i^*(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}) = 2 \sum_{i=1}^n |\phi_i(\mathbf{R})|^2 \quad (6.24)$$

若每个分子轨道 ϕ_i 用原子轨道 ϕ_μ 的线性组合表示

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (6.25)$$

则

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{R}) &= 2 \sum_{i=1}^n \left[\sum_{\mu} c_{\mu i}^* \phi_{\mu}(\mathbf{R}) \right] \left[\sum_{\nu} c_{\nu i} \phi_{\nu}(\mathbf{R}) \right] \\ &= 2 \sum_{i=1}^n \left[\sum_{\mu, \nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \phi_{\mu}^*(\mathbf{R}) \phi_{\nu}(\mathbf{R}) \right] \\ &= \sum_{\mu, \nu} \left\{ 2 \sum_{i=1}^n c_{\mu i}^* c_{\nu i} \right\} \{ \phi_{\mu}^*(\mathbf{R}) \phi_{\nu}(\mathbf{R}) \}\end{aligned}$$

若以 $P_{\mu\nu}$ 表示 $2 \sum_{i=1}^n c_{\mu i}^* c_{\nu i}$, 则

$$\rho(\mathbf{R}) = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}^*(\mathbf{R}) \phi_{\nu}(\mathbf{R}) \quad (6.26)$$

式中 $P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^n c_{\mu i}^* c_{\nu i}$, 称为“密度矩阵”的矩阵元, 因为从 $P_{\mu\nu}$ 可以知道电子云在分子中各原子上及原子间分布的情况, 如果知道每个被占据的分子轨道 ϕ_i 中各原子轨道的系数 $c_{\mu i}$ 就可求得 $P_{\mu\nu}$, 从而求得分子在空间某点 \mathbf{R} 处的电子云密度分布 $\rho(\mathbf{R})$.

2. 能量表示式

当把 $\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}$ 代入分子的总电子能表示式(6.11)

时, 可得(ϕ_{μ} 均取实函数形式)

$$E_{\text{电子}} = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \nu\sigma) \right] \quad (6.27)$$

式中 $P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^n c_{\mu i}^* c_{\nu i}$

$$\begin{aligned}(\mu\nu | \lambda\sigma) &= \iint \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2) \phi_{\sigma}(2) dv_1 dv_2 \\ H_{\mu\nu} &= \int \phi_{\mu}(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}} \right] \phi_{\nu}(1) dv_1 \quad (6.28)\end{aligned}$$

3. Roothaan 方程

如取定一组原子轨道 ϕ_{μ} 作基集合, 分子轨道 ψ_i 表示成 ϕ_{μ} 的

线性组合

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (\mu = 1, 2, \dots, m)$$

(注意: 所取原子轨道的数目 m 与被占据的分子轨道的数目 n 不同.)

变动 ϕ_i (即变动 ϕ_i 中的各原子轨道的系数 $c_{\mu i}$) 使能量表示式 E_{HF} [方程 (6.27)] 取极小值, 并保持分子轨道正交, 得出的条件是一组代数方程 (即 Roothaan 方程)

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} \left\{ H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \right\} = \epsilon_i^{\text{SCF}} \sum_{\nu} c_{\nu i} S_{\mu\nu} \quad (6.29)$$

或

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} [F_{\mu\nu} - \epsilon_i^{\text{SCF}} S_{\mu\nu}] = 0 \quad (6.30)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right]$$

即符合方程组 (6.30) 的要求所得的 ϕ_i (具有系数 $c_{\mu i}$) 是最佳的分子轨道, 且具有相应的单电子轨道能量 ϵ_i^{SCF} . 这时分子电子总能为

$$E_{\text{HF}} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right]$$

Roothaan 方程 (6.30) 实际是一组代数方程, 我们把它具体写出来:

$$\begin{aligned} \mu = 1 \quad & c_1(F_{11} - \epsilon^{\text{SCF}} S_{11}) + c_2(F_{12} - \epsilon^{\text{SCF}} S_{12}) + \dots \\ & + c_n(F_{1n} - \epsilon^{\text{SCF}} S_{1n}) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu = 2 \quad & c_1(F_{21} - \epsilon^{\text{SCF}} S_{21}) + c_2(F_{22} - \epsilon^{\text{SCF}} S_{22}) + \dots \\ & + c_n(F_{2n} - \epsilon^{\text{SCF}} S_{2n}) = 0 \end{aligned}$$

\vdots

$$\begin{aligned} \mu = m \quad & c_1(F_{m1} - \epsilon^{\text{SCF}} S_{m1}) + c_2(F_{m2} - \epsilon^{\text{SCF}} S_{m2}) + \dots \\ & + c_n(F_{mn} - \epsilon^{\text{SCF}} S_{mn}) = 0 \end{aligned}$$

若已知 Fock 矩阵的矩阵元 $F_{\mu\nu}$ 及原子轨道间的重叠积分

$S_{\mu\nu}$, 则可求解上列 m 元一次方程组, 得到 m 个解, 即 m 个本征值 $\epsilon_1^{\text{SCF}}, \dots, \epsilon_m^{\text{SCF}}$, 同时得到 m 个本征向量 (m 个分子轨道, 包括占据轨道和空轨道), 相当于

$$\begin{aligned} \epsilon_1^{\text{SCF}}, & \text{ 有 } c_{11}, c_{21}, \dots, c_{m1} \\ \epsilon_2^{\text{SCF}}, & \text{ 有 } c_{12}, c_{22}, \dots, c_{m2} \\ & \vdots \\ \epsilon_m^{\text{SCF}}, & \text{ 有 } c_{1m}, c_{2m}, \dots, c_{mm} \end{aligned}$$

而 (6.30) 是一组 m 元齐次一次联立方程组, 要有非零解, 必须以下行列式为零

$$\det |F_{\mu\nu} - \epsilon^{\text{SCF}} S_{\mu\nu}| = 0 \quad (6.31)$$

这个行列式展开为 ϵ^{SCF} 的 m 次代数式. (6.31) 式为一个 m 次方程, 可求得 m 个解 $\epsilon_1^{\text{SCF}}, \dots, \epsilon_m^{\text{SCF}}$. 把每一个解 ϵ_i^{SCF} 代入方程组 (6.30) 可求得一组系数 c_{1i}, \dots, c_{mi} , 所以用这个方法求 ϵ_i^{SCF} 和 c_{1i}, \dots, c_{mi} , 需先假定一套 $F_{\mu\nu}$ ($S_{\mu\nu}$ 可从原子轨道系数直接算出), 而从 (6.30) 式

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\sigma\nu) \right]$$

在选定一组原子轨道 ϕ_μ 后, $H_{\mu\nu}$ 和双电子积分 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 均可算出. 但 $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^n c_{\lambda i}^* c_{\sigma i}$ (1 至 n 为占据轨道), 则需要在计算以前, 从假定的一组 ϕ_i 的原子轨道系数来计算, 所以整个求解过程仍需用迭代法, 到自洽为止.

我们以 LiH 为例, 说明 LCAO-MO 自洽场方法计算的大致过程:

Li 原子基态的组态是 $1s^2 2s^1$

H 原子基态的组态是 $1s^1$

取原子轨道 $\phi_{\text{Li}1s}$, $\phi_{\text{Li}2s}$, $\phi_{\text{H}1s}$ 为基集合, 即假定分子轨道 ψ 是这三个原子轨道的线性组合, 即

$$\psi = c_1 \phi_{\text{Li}1s} + c_2 \phi_{\text{Li}2s} + c_3 \phi_{\text{H}1s}$$

第一步: 选取三个 ϕ_i 的九个系数 (根据某种物理模型, 常用

下面将介绍的推广的 Hückel 法的结果)。即假定

$$\phi_1 = c_{11}\phi_{Li,1s} + c_{21}\phi_{Li,2s} + c_{31}\phi_{H,1s}$$

$$\phi_2 = c_{12}\phi_{Li,1s} + c_{22}\phi_{Li,2s} + c_{32}\phi_{H,1s}$$

$$\phi_3 = c_{13}\phi_{Li,1s} + c_{23}\phi_{Li,2s} + c_{33}\phi_{H,1s}$$

第二步：从这些系数可算出 $P_{\mu\nu}$ ，再根据 $\phi_{Li,1s}$, $\phi_{Li,2s}$ 和 $\phi_{H,1s}$ 的具体形式，可算出 $S_{\mu\nu}$ 和 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ ，从而求得 Fock 矩阵元 $F_{\mu\nu}$ 。

第三步：将 $F_{\mu\nu}$, $S_{\mu\nu}$ 值代入久期方程组 (6.30) 求得三个本征值 ϵ_1^{SCF} , ϵ_2^{SCF} , ϵ_3^{SCF} 及三个本征向量

$$\phi'_1 = c'_{11}\phi_{Li,1s} + c'_{21}\phi_{Li,2s} + c'_{31}\phi_{H,1s}$$

$$\phi'_2 = c'_{12}\phi_{Li,1s} + c'_{22}\phi_{Li,2s} + c'_{32}\phi_{H,1s}$$

$$\phi'_3 = c'_{13}\phi_{Li,1s} + c'_{23}\phi_{Li,2s} + c'_{33}\phi_{H,1s}$$

这九个系数的值显然与第一步的假定值可能不同。

第四步：用所得的本征向量 c'_{ii} , c'_{2i} , c'_{3i} ($i = 1, 2, 3$) 求 $F_{\mu\nu}$ ，求解久期方程组的解 ϵ_i^{SCF} 及相应的本征向量。如此循环，直至 ϵ_i^{SCF} 收敛到定值或电子总能量 $E_{\text{电子}}$ 收敛到定值（例如精确度 $\sim 10^{-6}$ ），或者直至系数 $c_{\mu i}$ 收敛为止。这样得到的 ϕ_i 和 ϵ_i^{SCF} ，即自洽场分子轨道和单电子轨道自洽场能量。

例如，对于 LiH，可得三个分子轨道 $\phi_{1\sigma}$, $\phi_{2\sigma}$, $\phi_{3\sigma}$ 和三个单电子轨道能量 $\epsilon_{1\sigma}^{SCF}$, $\epsilon_{2\sigma}^{SCF}$, $\epsilon_{3\sigma}^{SCF}$ 。LiH 分子的基态，四个电子将填充 1σ , 2σ 两个分子轨道，且 LiH 的波函数是

$$\Psi(1, 2, 3, 4) = \{\phi_{1\sigma}(1)\phi_{1\sigma}(2)\phi_{2\sigma}(3)\phi_{2\sigma}(4)\}$$

电子总能量是

$$E_{\text{电子}} = 2[\epsilon_{1\sigma}^{SCF} + \epsilon_{2\sigma}^{SCF}] - [4J_{1\sigma 2\sigma} + J_{1\sigma 1\sigma} + J_{2\sigma 2\sigma} - 2K_{1\sigma 2\sigma}]$$

可以看出，自洽场方法的计算是直接的，但是冗长的，这正好可以利用数字电子计算机进行。

关于从头计算自洽场 MO 法(参见 § 6.6)的应用，本书不准备作详细介绍。由于从头计算的复杂性，它的应用受到很大限制。但由于近代电子计算机的发展，从头计算的应用也越来越广泛。由于它的计算精度高，在许多方面计算的结果能与实验取得比较理想的符合程度，因而吸引着量子化学计算工作者将它应用于越来越

广的领域。如由开始的小分子从头计算发展到大分子从头计算，由分子的静态性质计算到动态性质计算，由分子内相互作用计算到分子间相互作用计算。

从头计算能够计算一个分子在基态的可能构型的能量，并可由此获得与分子的各种热力学性质有关的知识，对激发态分子，也可作出这方面的估计。从头计算用于研究一些小分子的几何构型也获得很大成功。其它分子的可观察量如偶极矩、轨旋偶合常数、磁超精细常数以及内旋转和反转势垒、力常数等均可得到与实验相比较的结果。其它如核附近的“电荷密度”的计算，显然对说明磁共振谱中的超精细相互作用有密切关系；从电荷密度进一步求得分子静电势的计算，可以解释分子的化学反应活性及活性位在何处。特别是对于不容易获得实验结果的激发态，从头计算的结果对估计激发态的性质尤其显得重要，而这正是光化学及天体物理学所需要的信息。

§ 6.5 单组态(单行列式波函数)自洽场 方法的局限性——相关能

利用 § 6.4 的自洽场分子轨道法，借助于用算法语言编制的计算程序，可以在数字电子计算机上，对包括几十个原子，200—300个电子的分子进行定量的计算。从这样的计算，可以较正确地估计分子的电荷密度分布，分子的偶极矩和分子的几何构型，但单组态自洽方法所计算的分子的解离能与实验值有较大偏差，这是不足为奇的，因为它们是一种近似方法。首先，它未考虑相对论效应，而相对论效应对重原子的内层电子是较显著的。但在化学中，我们所关心的问题，一般不是能量的绝对值，而是能量的差值，所以未做相对论校正还不是单组态自洽场方法的主要缺点。更重要的问题是考虑电子间的相关效应不够，即所谓相关能问题。相关能的定义是

$$E_{\text{实验}} = E_{\text{自洽场}} + E_{\text{相对论}} + E_{\text{相关}} \quad (6.32)$$

也就是说，相关能是用最好的 Hartree-Fock 自洽场方法(用数值解

法计算,或分子轨道取尽可能多的原子轨道的线性组合)所计算的
能量和扣除相对论校正能量后与实验值的差。

相关能存在的物理根源是不难找出的,但却不易在计算上克服。在自洽场方法中,假定每个电子在诸原子核及其它电子(每个电子假定有一个平均化的电子云分布)所产生的势场中运动。其实,电子间的相互作用是瞬时相关的,把其它电子看成是具有一定分布函数的云状电荷,显然是很不够的(当然,我们还考虑到了 Pauli 原理所要求的电子自旋的相关性,即采用反对称化形式的波函数)。为了克服这种缺点,就需要用组态混合法,即用几个行列式波函数的线性组合做分子的尝试波函数,在这里就不详加介绍了。

§ 6.6 自洽场分子轨道理论的从头计算方法 与半经验法间的关系

在 § 6.3 中已经指出分子体系的“单电子 Schrödinger 方程”——Hartree-Fock 方程

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i^{\text{SCF}}\phi_i$$

其中有效单电子 Hamilton 算符——Fock 算符 \hat{F} 是

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j (2f_j - \hat{K}_j)$$

式中 $\hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_a}$, f_j 为 Coulomb 算符, \hat{K}_j 为交换算符。在通常所用的 LCAO-MO 法中,分子轨道 ϕ_i 取为原子轨道 ϕ_μ 的线性组合

$$\phi_i = \sum_\mu c_{\mu i}\phi_\mu$$

这时, Hartree-Fock 方程变为 Roothaan 方程的形式

$$\sum_\nu c_{\nu i} [F_{\mu\nu} - \epsilon_i^{\text{SCF}} S_{\mu\nu}] = 0$$

如果求解方程组(6.30)时,不使用实验数据将积分参量化,也不忽略任何种类的积分。而计算所有积分,去求解 Roothaan 方程,就是“从头算法”。

但是,由于许多双电子积分是多中心的。积分 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 可能是单中心的,双中心的,也可能是三中心的,甚至四中心的,不仅这些多中心积分的计算是十分繁琐的,而且双电子积分的数目是随基函数(即原子轨道)的数目而迅猛增加的。因此,虽然在理论上,无论分子中有多少电子,Rootaan 方程都是可求解的。但是实际上,从头计算的工作量是极其巨大和困难的。所以,即使在不远的将来,对于很大的多原子分子,要做日常的从头计算,也不是太乐观的。正因为如此,产生了自洽场分子轨道理论的各种近似计算方案。本节的目的就是简要地介绍这些近似方法与从头计算之间的关系。我们将首先介绍那些能适用任何类型分子的近似方法,然后再介绍那些较常见的、限于 π 电子体系的近似方法。各种近似方法在近似程度上的差别,就表现在如何处理上面出现的那些单电子和双电子积分上。有的令其为零。有的利用半经验的参量来代替。下面我们将按近似方法的粗糙程度的递增顺序来介绍各种半经验近似的自洽场方法。

1. 价电子近似

一个比较合理的近似是,假定分子中各原子的内层电子可视为分子的不极化的原子实的一部分,而只处理价电子。这样,单电子的 $H_{\mu\nu}$ 成为

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A V_A(r) \right] \phi_{\nu} d\tau \quad (6.33)$$

式中 $\sum_A V_A(r)$ 是核实的静电场写成各原子的势能之和的形式。分子体系的总能量为

$$E = E_{\text{核}} + E_{\text{e}} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \left(H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} G_{\mu\nu} \right) + \sum_A \sum_B \frac{Z'_A Z'_B}{R_{AB}} \quad (6.34)$$

其中 Z'_A 是原子 A 上的原子实电荷, $G_{\mu\nu}$ 为

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right]$$

在作进一步的近似时，必须注意确保近似的结果对于基集合的简单变换是不变的。例如坐标轴的转动，用杂化轨道代替单纯的 s 和 p 轨道，等等。

2. 忽略双原子微分重叠 (NDDO)

对双电子排斥积分

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) \equiv \int \phi_\mu(1)\phi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(2)\phi_\sigma(2) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$$

的量子化学计算是最费力气的工作，由于当 $\mu \equiv \nu$ 或 $\lambda \equiv \sigma$ 时（不管 μ 和 ν 同属于一个原子或分属于不同原子， λ 和 σ 亦然），积分 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 的数值很小，我们称之为“微分重叠”。若全部忽略这些微分重叠，便称之为全略微分重叠 (CNDO)，其它不同程度的忽略微分重叠，便产生了所谓间略微分重叠 (INDO) 和忽略双原子微分重叠等近似计算方法。

忽略双原子微分重叠的主要思想是

$$(\mu_A \nu_B | \lambda \sigma) = 0 \quad (\text{当 } A \neq B) \quad (6.35)$$

$$(\mu \nu | \lambda_A \sigma_B) = 0 \quad (\text{当 } A \neq B) \quad (6.36)$$

$$(\mu_A \nu_A | \lambda_B \sigma_B) \approx 0 \quad A \text{ 也可以等于 } B \quad (6.37)$$

符号 μ_A 指原子轨道 μ 属于原子 A ， μ_B 有类似含义。原子轨道未注下标的，则指可属于分子中任何一个原子。

由于将所有双原子微分重叠 $(\mu_A \nu_B | \lambda \sigma)$ 和 $(\mu \nu | \lambda_A \sigma_B)$ 处理为零，故此取名为忽略双原子微分重叠。

作了 NDDO 近似以后，因为忽略了双电子积分中的所有三中心和四中心积分，还忽略了某些二中心积分，Roothaan 方程(6.30)中 $F_{\mu\nu}$ 的计算得到了很大程度的简化，留下来的积分可以由原子轨道的较小基集合计算，或从实验数据参量化。

3. 全略微分重叠 (CNDO)

这是一个比较流行的方法，它比 NDDO 作了更进一步的近似。即它不但把双电子排斥积分 $(\mu_A \nu_B | \lambda \sigma)$ 和 $(\mu \nu | \lambda_A \sigma_B)$ 均处理

为零, 且将 NDDO 法中保留下来的积分 $(\mu_A \nu_A | \lambda_B \sigma_B)$ 的一部分也处理为零:

$$\begin{aligned} (\mu_A \nu_A | \lambda_B \sigma_B) &= 0 & \text{若 } \mu \neq \nu \\ (\mu_A \nu_A | \lambda_B \sigma_B) &= 0 & \text{若 } \lambda \neq \sigma \end{aligned}$$

而

$$(\mu_A \mu_A | \lambda_B \lambda_B) = \gamma_{\mu\lambda} \neq 0 \quad (6.38)$$

上面三个表示式中的下标 A, B 均表示原子, 且 A = B 或 A ≠ B 时均适用。

由此可见, CNDO 将全部微分重叠全部当作零, 故此称全略微分重叠。这是一个相当粗糙的近似, 因为这使一些单中心积分 [如 $(2s_A 2p_{xA} | 2s_A 2p_{xA})$] 被忽略掉了。

由于考虑到旋转不变性 (即积分不随坐标的旋转而改变), 电子相互作用积分 $\gamma_{\mu\nu}$ 被假定为只取决 ϕ_μ 和 ϕ_ν 所属的原子而不取决于原子轨道的类型, 结果是只剩下一组 γ_{AB} , 它们反映了 A 原子的一个价电子与 B 原子的一个价电子间的平均排斥作用。

这时 Fock 矩阵元变成

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu} &= H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} + \sum_{\lambda(\neq\mu)} P_{\lambda\lambda} \gamma_{\mu\lambda} \\ F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (6.39)$$

或写成

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{AA} + \sum_A P_{AA} \gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} P_{BB} \gamma_{AB} \quad (6.40)$$

式中 ϕ_μ 属于 A 原子, 且 $P_{BB} = \sum_{\nu}^B P_{\nu\nu}$, 原子实矩阵元可以进一步写成

$$H_{\mu\mu} = \langle \mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A | \mu \rangle - \sum_{B(\neq A)} \langle \mu | V_B | \mu \rangle \quad (6.41)$$

式中第一项是 A 原子轨道 ϕ_μ 的能量, 其值可以用适当选取的原子轨道算得, 也可以半经验地估计。第二项是 ϕ_μ 上的一个电子与 B 原子实的相互作用能。(6.41) 式也可写成

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \mu \rangle \quad (6.42)$$

类似地有

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \nu \rangle \quad (6.43)$$

式中 $U_{\mu\nu}$ 是原子实的单电子矩阵元，由于对称性，它可能等于零（例如，当 μ 和 ν 分别是 s 轨道和 p 轨道时）。(6.43) 式中后一项代表了电荷分布 $\phi_\mu\phi_\nu$ 与 B 原子实间的相互作用。当 μ 和 ν 属于同一原子 A 时，积分 $\langle \mu | V_B | \nu \rangle$ 等于零（当 $\mu \neq \nu$ 时）或等于 V_{AB} （当 $\mu = \nu$ 时），因而

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB} \quad (\mu \text{ 属于 } A \text{ 原子})$$

和

$$H_{\mu\nu} = 0 \quad (\text{当 } \mu \neq \nu \text{ 且 } \mu \text{ 和 } \nu \text{ 同属于 } A \text{ 原子})$$

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} \quad (\text{当 } \mu \text{ 属于 } A \text{ 原子, } \nu \text{ 属于 } B \text{ 原子})$$

式中 β_{AB}^0 是只与原子 A, B 有关的参量。

至此，LCAO-SCF 方程就可解了。其实，这时大多数双电子积分已经是零或参量化了。

CNDO 这种近似方法，虽然不能给出较好的能量或光谱信息，但是确实可以正确地预见分子的构型，得到的结构与从头计算是很一致的，但在预见键长和振动频率方面却是很差的。

4. 推广的 Hückel 分子轨道 (EHMO) 法

这个近似方法也是从 Roothaan 方程出发，但其中 Hamilton 量是没有解析定义的。

$$\hat{H} \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} = \epsilon_i \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (6.44)$$

轨道系数 $c_{\mu i}$ 和轨道能量 ϵ_i 是通过求解久期行列式

$$|H_{\mu\nu} - \epsilon S_{\mu\nu}| = 0 \quad (6.45)$$

而得到的。其中 $H_{\mu\nu}$ 没有解析形式，并且几乎所有的积分都是用经验参数来表示的。要处理完整的久期行列式，全部相互作用都要计及，而且保留非对角元项。

矩阵元 $H_{\mu\mu}$ 是原子吸引电子的能力的量度, 用电离能的值来估计。例如在计算饱和烃时, 对于 C 的 sp^3 价态, 其值为

$$H_{\mu\mu}(C2p) = -11.4\text{eV}$$

$$H_{\mu\mu}(C2s) = -21.4\text{eV}$$

矩阵元 $H_{\mu\nu} (\mu \neq \nu)$ 常近似地取为

$$H_{\mu\nu} = 0.5K(H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu})S_{\mu\nu} \quad (6.46)$$

式中 K 为一参量, 而 $S_{\mu\nu}$ 是由原子轨道的解析式算得的。

由于矩阵元都是确定的, 通过求解广义特征值的计算方法就可以得到分子轨道能量 ϵ_i , 并从而得到轨道系数 $c_{\mu i}$ 。

对于闭壳层分子, 总 Hückel 能取为 $\sum_i 2\epsilon_i$, 分子中电荷的近似分布则可以由轨道系数来求得。

尽管推广的 Hückel 分子轨道法本质上是很粗糙的, 作了大胆的近似, 然而, 在实践中还有很大作用, 能较好地预见分子构型。但是由于没有专门考虑电子间的相互作用, 因而就没有“交换”这类概念, 并且不能区别开单态和三重态。

5. π 电子近似

π 电子近似对于共轭体系是十分成功的。这一近似的物理含义是假定共轭分子有一个固定的 σ 电子骨架, 而分子状态的变化只是由 π 电子引起的。分子的完全波函数是

$$\Psi = \Sigma \cdot \Pi \quad (6.47)$$

这里的 Σ 和 Π 分别是指 σ 电子和 π 电子的反对称化波函数。这样, Hamilton 量可写为

$$\hat{H} = \hat{H}_\sigma^0 + \hat{H}_\pi^0 + \hat{H}_{\sigma\pi}^0 \quad (6.48)$$

其中 \hat{H}_σ^0 和 \hat{H}_π^0 就是通常的 Hartree-Fock 形式, 但各自分别只与 σ 电子或 π 电子有关。

$$\hat{H}_{\pi\sigma} = \sum_i^{n\sigma} \sum_j^{n\pi} \frac{1}{r_{ij}} \quad (6.49)$$

定义 π 电子 Hamilton 量为

$$\hat{H}^* = \hat{H}_x^0 + \hat{H}_{xc} \quad (6.50)$$

把 \hat{H}_{xc} 包括在原子实部分之中, 即

$$\hat{H}^* = \sum_i^{\pi\pi} \hat{h}_i^* + \sum_{i < j}^{\pi\pi} \frac{1}{r_{ij}} \quad (6.51)$$

于是 Hartree-Fock 算符成为

$$\hat{H} = \hat{h}^* + \sum_j^{\pi\pi} (2J_j - K_j) = \hat{h}^* + \hat{G}_x \quad (6.52)$$

在 π 电子近似的基础上, 也有复杂性各异的多种近似计算方法。这里我们只对其概要作一简短介绍。

(a) Goepfert-Mayer-Sklar 法

此方法在 π 电子近似的基础上作了一些进一步的假定, 分子轨道用 $2p_z$ 原子轨道来展开, 并设原子轨道相互正交。Coulomb 积分和交换积分, 除三中心和四中心积分外, 都作完整的计算。但是 \hat{h}^* 却用近似加以简化了, 忽略氢原子核的影响及 σ - π 效应, 因而

$$\hat{h}^* = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_i V_{ii} \quad (6.53)$$

并且假定

$$\hat{h}^* \phi_i = W_{2p} \phi_i \quad (6.54)$$

这里 W_{2p} 看作是碳在 sp^2 价态的电离势。

(b) Pariser-Parr-Pople (PPP) 法

此方法也是从 Roothaan 方程

$$\left[\hat{h}^* + \sum_i (2J_i - K_i) \right] \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} = e_i \sum_{\mu} e_{\mu i} \phi_{\mu}$$

出发, 作 CNDO 近似, 任何形如

$$\iint \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\sigma}(2) dv_1 dv_2$$

的积分都设为等于 $\delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \gamma_{\mu\lambda}$, 且

$$\gamma_{\mu\lambda} = \iint \phi_{\mu}^2(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}^2(2) dv_1 dv_2$$

取为经验参量

对于原子实积分, 作 Goepfert-Mayer-Sklar 类型的近似。对于

$\mu \neq \nu$, 但 μ 和 ν 属于键连原子, 有

$$H_{\mu\nu}^* = \beta_{\mu\nu}$$

$\beta_{\mu\nu}$ 为另一经验参量, 否则

$$H_{\mu\nu}^* = 0$$

主对角元

$$H_{\mu\mu} = \int \phi_\mu \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A \right] \phi_\mu d\nu + \sum_{\mu \text{ 不属于 } B} \int \phi_\mu V_B \phi_\mu d\nu \quad (6.55)$$

其中 V_A 和 V_B 是由原子 A 和 B 引起的势能。(6.55) 式中第一项可用一经验参量 I_μ (修正了的电离势) 来代替。第二项可近似为 $-Z_B \gamma_{AB}$ (表示电子与另一原子核的吸引作用)。

尽管作了很多简化, PPP 法仍需使用计算机, 不过可以处理相当大的分子。

(c) Hückel 分子轨道法

这一方法已在第四章做过详细介绍。它可以看作是一种最粗糙的自洽场分子轨道理论近似方法。它在 π 电子近似内, 进一步假设了一个不明确的包括电子间排斥作用的有效 Hamilton 量, 即

$$\hat{H} \sum_\mu c_{\mu i} \phi_\mu = \epsilon_i \sum_\mu c_{\mu i} \phi_\mu$$

相应久期方程为

$$\sum_\mu c_{\mu i} (H_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0$$

仅当行列式

$$|H_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}| = 0 \quad (6.56)$$

时, 才有非零解。

为了求解行列式[(6.56)式], 对矩阵元作了以下假定

$$H_{\mu\mu} = \alpha \quad (\alpha \text{ 为一经验参量})$$

$$H_{\mu\nu} = \beta \quad (\text{若 } \mu \text{ 和 } \nu \text{ 键连, } \beta \text{ 为一个无明确定义的参量})$$

$$H_{\mu\nu} = 0 \quad (\text{若 } \mu \text{ 和 } \nu \text{ 不键连})$$

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$$

综上所述, 各种近似方法都是为了在不同程度上避免或简化复杂的积分, 特别是双电子积分的计算。各种近似方法, 往往可以通过对半经验或经验参量的精心选取而得到与从头计算或实

验比较符合的结果，所以这些近似的方法都被广泛应用并在发展着。有兴趣的读者，可进一步阅读有关的各种专著和文献(参阅文献[2])。

参 考 文 献

- [1] J. A. 波普尔、D. L. 贝弗里奇著，江元生译，《分子轨道近似方法理论》，科学出版社(1976)。
- [2] W. G. Richards and J. A. Horsley, "Ab initio Molecular Orbital Calculations", Clarendon Press, Oxford (1970)。

第七章 价键法简介及其与分子轨道法对比

§ 7.1 氢分子(价键法)

对于由一对电子组成的双原子间的共价键的最早的量子力学理论,就是1927年 Heitler 和 London 对 H_2 分子的处理. 这个方法后来经 Pauling 和 Slater 等人推广应用于其它双原子分子及多原子分子,形成化学键理论中的“价键法”. 因此,Heitler 和 London 对 H_2 分子的处理,是价键法的基础,我们就以这个体系为例,来介绍价键法(参阅文献 [1, 2]).

对于氢分子,假定原子核运动与电子运动可分离时,可以认为两个电子在核间距为 R 的两个氢原子核 A 和 B 间运动(见图 3.1). 体系的 Hamilton 算符(以原子单位表示)为

$$\hat{H} = \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} \right] + \left[-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{B2}} \right] + \left[-\frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] = \hat{H}_A(1) + \hat{H}_B(2) + \hat{H}' \quad (7.1)$$

式中 \hat{H}_A 为氢原子 A 的 Hamilton 算符(若电子 1 在 H_A 原子中), \hat{H}_B 为氢原子 B 的 Hamilton 算符(若电子 2 在 H_B 原子中), \hat{H}' 为两个原子组成氢分子后增加的相互作用项.

当然, \hat{H} 也可写成

$$\hat{H} = \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{B1}} \right] + \left[-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A2}} \right] + \left[-\frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] = \hat{H}_A(2) + \hat{H}_B(1) + \hat{H}' \quad (7.2)$$

若以 ϕ_A 表示氢原子 A 的基态(电子处于 $1s$ 轨道), 则 $\phi_A = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}$. 同样,以 ϕ_B 表示氢原子 B 的基态, 则当两个氢原子远离,相互无作用时,整个体系的波函数为

$$\Psi_1(1, 2) = \phi_A(1)\phi_B(2)$$

或

$$\Psi_2(1, 2) = \phi_A(2)\phi_B(1)$$

式中括号内的 1 或 2 表示第 1 个电子或第 2 个电子的坐标。显然, 由 Ψ_1 和 Ψ_2 的线性组合所得的两个波函数, 也是体系的波函数

$$\Psi_{\pm}(1, 2) = N_{\pm}[\phi_A(1)\phi_B(2) \pm \phi_B(1)\phi_A(2)] \quad (7.3)$$

式中 N_{\pm} 为归一化常数, 其值为 $N_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S_{AB}}}$, 且 $S_{AB} = \int \phi_A \phi_B dv$ 称为重叠积分。

当两个氢原子相互接近组成氢分子时, 虽然(7.3)式不再能准确地表示体系的状态, 但是 Heitler 和 London 把它们作为体系的近似波函数。利用这两个近似波函数, 可求得体系的近似能量

$$E_{\pm} = \int \phi_{\pm}^* \hat{H} \phi_{\pm} dv_1 dv_2$$

和

$$E_{\pm} = \int \phi_{\pm}^* \hat{H} \phi_{\pm} dv_1 dv_2$$

为了求算这两个近似能量积分, 需先求得以下两个积分的值。一个积分是

$$\begin{aligned} I_1 &= \int \phi_A(1)\phi_B(2)[\hat{H}_A(1) + \hat{H}_B(2) + \hat{H}']\phi_A(1)\phi_B(2)dv_1dv_2 \\ &= \int \phi_A(1)\phi_B(2)\hat{H}_A(1)\phi_A(1)\phi_B(2)dv_1dv_2 \\ &\quad + \int \phi_A(1)\phi_B(2)\hat{H}_B(2)\phi_A(1)\phi_B(2)dv_1dv_2 \\ &\quad + \int \phi_A(1)\phi_B(2)\hat{H}'\phi_A(1)\phi_B(2)dv_1dv_2 \\ &= \int \phi_A(1)\hat{H}_A(1)\phi_A(1)dv_1 \cdot \int \phi_B(2)\phi_B(2)dv_2 \\ &\quad + \int \phi_A(1)\phi_A(1)dv_1 \cdot \int \phi_B(2)\hat{H}_B(2)\phi_B(2)dv_2 \\ &\quad + \left[-\int \frac{\phi_A^2(1)}{r_{B1}} dv_1 \cdot \int \phi_B^2(2) dv_2 - \int \frac{\phi_B^2(2)}{r_{A2}} dv_2 \cdot \int \phi_A^2(1) dv_1 \right. \\ &\quad \left. + \int \frac{\phi_A^2(1)\phi_B^2(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 + \frac{1}{R} \int \phi_A^2(1) dv_1 \int \phi_B^2(2) dv_2 \right] \end{aligned}$$

因为 ϕ_A 和 ϕ_B 都是氢原子的归一化波函数, 故有

$$\begin{aligned}\int \phi_A^2(1) dv_1 &= 1 \\ \int \phi_B^2(2) dv_2 &= 1\end{aligned}$$

又因为

$$\begin{aligned}\hat{H}_A(1)\phi_A(1) &= \epsilon_H\phi_A(1) \\ \hat{H}_B(2)\phi_B(2) &= \epsilon_H\phi_B(2)\end{aligned}$$

其中 ϵ_H 是氢原子基态的能量 $\left(-\frac{1}{2}\text{原子单位}\right)$, 故 I_1 可写为

$$I_1 = \int \phi_A(1)\phi_B(2)\hat{H}\phi_A(1)\phi_B(2)dv_1dv_2 = 2\epsilon_H + Q \quad (7.4)$$

其中

$$Q = -\int \frac{\phi_A^2(1)}{r_{B1}} dv_1 - \int \frac{\phi_B^2(2)}{r_{A2}} dv_2 + \int \frac{\phi_A^2(1)\phi_B^2(2)}{r_{12}} dv_1dv_2 + \frac{1}{R} \quad (7.5)$$

称为“Coulomb 积分”。它的物理意义是, 当两个氢原子组成氢分子时, 由于电子公有化, 两个核同时对两个电子有吸引作用, 且两个电子间有排斥作用, 因而产生的那一部分“静电”相互作用。

另一个积分是

$$\begin{aligned}I_2 &= \int \phi_A(1)\phi_B(2)\hat{H}\phi_A(2)\phi_B(1)dv_1dv_2 \\ &= \int \phi_A(1)\phi_B(2)[\hat{H}_A(2) + \hat{H}_B(1) + \hat{H}']\phi_A(2)\phi_B(1)dv_1dv_2 \\ &= \int \phi_A(1)\phi_B(2)\hat{H}_A(2)\phi_A(2)\phi_B(1)dv_1dv_2 \\ &\quad + \int \phi_A(1)\phi_B(2)\hat{H}_B(1)\phi_A(2)\phi_B(1)dv_1dv_2 \\ &\quad + \int \phi_A(1)\phi_B(2)\left[-\frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}\right]\phi_A(2)\phi_B(1)dv_1dv_2 \\ &= 2S_{AB}^2\epsilon_H + A \quad (7.6)\end{aligned}$$

这里已用到

$$\begin{aligned}\hat{H}_B(1)\phi_B(1) &= \epsilon_H\phi_B(1) \\ \hat{H}_A(2)\phi_A(2) &= \epsilon_H\phi_A(2)\end{aligned}$$

$$\int \phi_A(1)\phi_B(1)dv_1 = \int \phi_A(2)\phi_B(2)dv_2 = S_{AB}(\text{重叠积分})$$

并且

$$\begin{aligned} A = & \left[- \int \phi_A(2)\phi_B(2)dv_2 \cdot \int \frac{\phi_A(1)\phi_B(1)}{r_{A1}} dv_1 \right. \\ & - \int \phi_A(1)\phi_B(1)dv_1 \cdot \int \frac{\phi_A(2)\phi_B(2)}{r_{B2}} dv_2 \\ & + \int \frac{\phi_A(1)\phi_B(1)\phi_A(2)\phi_B(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \\ & + \frac{1}{R} \left[\int \phi_A(1)\phi_B(1)dv_1 \cdot \int \phi_A(2)\phi_B(2)dv_2 \right. \\ & - S_{AB} \int \frac{\phi_A(1)\phi_B(1)}{r_{A1}} dv_1 - S_{AB} \int \frac{\phi_A(2)\phi_B(2)}{r_{B2}} dv_2 \\ & \left. \left. + \int \frac{\phi_A(1)\phi_B(1)\phi_A(2)\phi_B(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 + \frac{1}{R} S_{AB}^2 \right] \right. \quad (7.7) \end{aligned}$$

A 称为“交换积分”。计算结果表明，表示式(7.7)中的前积分的值大于后两积分，故交换积分为负值。

有了积分 I_1 和 I_2 的表示式，就可计算 ϕ_+ 态的能量 E_+

$$\begin{aligned} E_+ = & \int \phi_+^* \hat{H} \phi_+ dv_1 dv_2 \\ = & N_+^2 \int [\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_A(2)\phi_B(1)] \hat{H} [\phi_A(1)\phi_B(2) \\ & + \phi_A(2)\phi_B(1)] dv_1 dv_2 \\ = & N_+^2 (2I_1 + 2I_2) \\ = & \frac{2}{2 + 2S_{AB}^2} (I_1 + I_2) \\ = & \frac{1}{1 + S_{AB}^2} [(2e_H + Q) + (2S_{AB}^2 e_H + A)] \\ = & 2e_H + \frac{Q + A}{1 + S_{AB}^2} \quad (7.8) \end{aligned}$$

因为在平衡核间距附近， Q, A 均为负的，所以氢分子的 ϕ_+ 态的能量比两个无相互作用的氢原子的能量要低（由于 A 的绝对值大于 Q ，故 A 的贡献是主要的），故 ϕ_+ 表示氢分子的一个稳定态。

同样,可计算 ψ_- 态的能量 E_-

$$\begin{aligned}
 E_- &= \int \psi_-^* \hat{H} \psi_- d\nu_1 d\nu_2 \\
 &= N_-^2 \int [\phi_A(1)\phi_B(2) - \phi_A(2)\phi_B(1)] \hat{H} [\phi_A(1)\phi_B(2) \\
 &\quad - \phi_A(2)\phi_B(1)] d\nu_1 d\nu_2 \\
 &= \frac{1}{2 - 2S_{AB}^2} (2I_1 - 2I_2) \\
 &= \frac{1}{1 - S_{AB}^2} (I_1 - I_2) \\
 &= \frac{1}{1 - S_{AB}^2} [(2e_H + Q) - (2S_{AB}^2 e_H + A)] \\
 &= 2e_H + \frac{Q - A}{1 - S_{AB}^2} \quad (7.9)
 \end{aligned}$$

由于 Q, A 均为负, 但 A 的绝对值大, 故 $\frac{Q - A}{1 - S_{AB}^2} > 0, E_- > 2e_H$, 即氢分子 ψ_- 态的能量比两个无相互作用的氢原子的能量高, 所以, ψ_- 是氢分子的排斥态。

至此, 我们尚未引入电子的自旋。Pauli 原理要求, 当两个电子交换坐标(包括空间坐标和自旋坐标)时, 波函数变一个符号, 即要求波函数对电子交换坐标是反对称的。现在, ψ_+ 态对两个电子空间坐标的交换是对称的, 因而其自旋函数必须是反对称的(完全波函数是空间函数与自旋函数的乘积, 对称函数与反对称函数的乘积才是反对称的)。所以, 能量低的 E_+ 态的完全波函数应为

$$\begin{aligned}
 \psi_+ &= \psi_+(1, 2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2 + S_{AB}^2}} [\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_A(2)\phi_B(1)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) \\
 &\quad - \alpha(2)\beta(1)] \quad (7.10)
 \end{aligned}$$

可以证明, 电子在这个态的总自旋角动量为零, 故自旋量子数 $S = 0$, 在这个态的两个电子自旋是反平行的, 自旋角动量沿键轴的分量也为零, 即 $M_s = 0$, 这是一个非简并的“单态”。

相反,具有能量 E_- 的另一个态的空间函数部分 ϕ_- , 对于两个电子空间坐标的交换是反对称的, 因而 Pauli 原理要求其自旋函数必须是对称的. 包含两个电子体系的对称自旋波函数可以有三个:

$$\alpha(1)\alpha(2) \quad S = 1, M_S = 1$$

$$\beta(1)\beta(2) \quad S = 1, M_S = -1$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \quad S = 1, M_S = 0$$

故具有能量 E_- 的态是“三重态”, 波函数有三个:

$$\begin{aligned} {}^3\Psi_- = & \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}^2}} [\phi_A(1)\phi_B(2) - \phi_A(2)\phi_B(1)] \\ & \times \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \end{cases} \quad (7.11) \end{aligned}$$

在三重简并的这三个态中, 两个电子的自旋是平行的.

综上所述可以看出, 当电子自旋反平行的两个氢原子互相接近时, 可以形成一个稳定的氢分子(具有近似态函数 ${}^1\Psi_+$), 当具有自旋平行电子的两个氢原子接近时, 就会互相排斥, 不能形成稳定的氢分子(具有近似态函数 ${}^3\Psi_-$) (图 7.1).

稳定态氢分子的完全波函数 ${}^1\Psi_+$ 可写成两个行列式波函数的线性组合

$${}^1\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}^2}} \{ |\phi_A\alpha\phi_B\beta| - |\phi_A\beta\phi_B\alpha| \} \quad (7.12)$$

式中

$$\begin{aligned} |\phi_A\alpha\phi_B\beta| &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_A(1)\alpha(1) & \phi_B(1)\beta(1) \\ \phi_A(2)\alpha(2) & \phi_B(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ |\phi_A\beta\phi_B\alpha| &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_A(1)\beta(1) & \phi_B(1)\alpha(1) \\ \phi_A(2)\beta(2) & \phi_B(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

上面我们从能量的观点分析了为什么 ${}^1\Psi_+$ 态是稳定态, ${}^3\Psi_-$ 是排斥态. 下面再从电子云密度分布看一下这个问题.

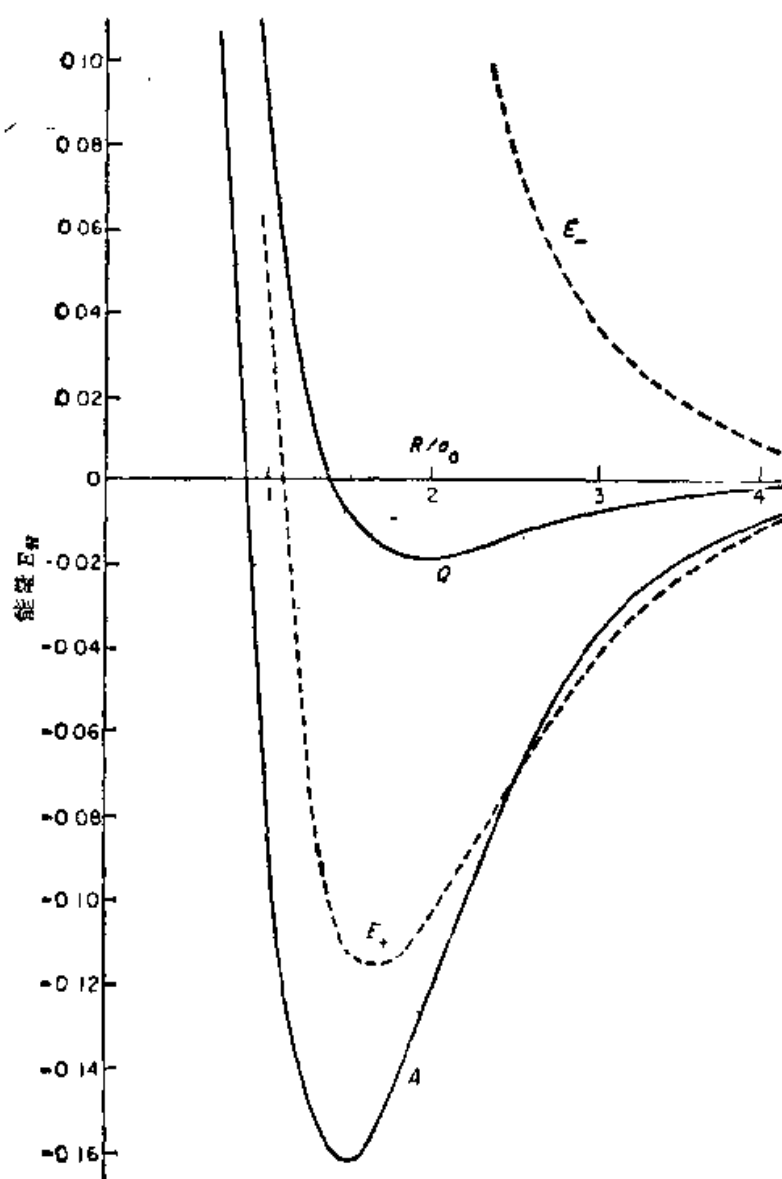


图 7.1 价键法中氢分子体系两个态的能量曲线

所谓电子云密度是指在空间一点 $P(x, y, z)$ 处找到多电子体系中任何一个电子的几率密度 (不考虑自旋方向), 故可以只取波函数的空间部分来讨论 (可以严格证明, 如果先取完全波函数, 然后对自旋空间积分所得结果是完全一致的). 考虑双电子体系, 其空间波函数为 $\Phi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$, 则在 $P_1(x_1, y_1, z_1)$ 处

$dv_1 = dx_1 dy_1 dz_1$ 内找到电子 1, 同时在 $P_2(x_2, y_2, z_2)$ 处 $dv_2 = dx_2 dy_2 dz_2$ 内找到电子 2 的几率为

$$|\Phi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)|^2 dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (7.13)$$

若不论电子 2 在何处, 在 $P_1(x_1, y_1, z_1)$ 处 dv_1 内找到电子 1 的几率则为

$$\left[\int |\Phi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)|^2 dx_2 dy_2 dz_2 \right] dx_1 dy_1 dz_1 \quad (7.14)$$

而在 $P_1(x_1, y_1, z_1)$ 处 dv_1 内找到两个电子中的任何一个的几率应为

$$\begin{aligned} & 2 \left[\int |\Phi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)|^2 dx_2 dy_2 dz_2 \right] dx_1 dy_1 dz_1 \\ & = 2 \left[\int |\Phi|^2 dv_2 \right] dv_1 \end{aligned} \quad (7.15)$$

因此, 所谓电子云密度就应该是

$$\rho(x_1, y_1, z_1) = 2 \left[\int |\Phi|^2 dv_2 \right] \quad (7.16)$$

现在我们就利用(7.16)式来讨论 H_2 分子的稳定态 $^1\Psi_+$ 及排斥态 $^3\Psi_-$ 的电子云密度。

对于稳定态, 电子云密度为

$$\begin{aligned} \rho_1(x_1, y_1, z_1) &= 2 \left[\frac{1}{2 + 2S^2} \left\{ \phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_A(2)\phi_B(1) \right\}^2 dv_2 \right] \\ &= \frac{1}{1 + S^2} \left[\phi_A^2(1) \left\{ \phi_B^2(2) dv_2 + \phi_B^2(1) \left\{ \phi_A^2(2) dv_2 \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 2\phi_A(1)\phi_B(1) \left\{ \phi_A(2)\phi_B(2) dv_2 \right\} \right\} \right] \end{aligned}$$

其中 ϕ_A, ϕ_B 为氢原子的 $1s$ 轨道, 都是归一化的, 故

$$\begin{cases} \int \phi_B^2(2) dv_2 = 1 \\ \int \phi_A^2(2) dv_2 = 1 \end{cases}$$

且 $\int \phi_A(2)\phi_B(2) dv_2 = S$ (重叠积分) 为正值。故

$$\rho_1(1) = \frac{1}{1 + S^2} [\phi_A^2(1) + \phi_B^2(1) + 2\phi_A(1)\phi_B(1) \cdot S] \quad (7.17)$$

处于稳定态的氢分子,由于在核间 ϕ_A 和 ϕ_B 的值均大,故 $\phi_A\phi_B$ 值也大,核间处的电子云密度大于两个孤立氢原子的电子云密度之和,也就是说,在 $^1\Psi_+$ 态时,氢分子的电子云密度在核间密集,因而能对两个核产生吸引能,使体系能量低,处于稳定态。

对于排斥态 $^3\Psi_-$,可求得电子云密度为

$$\rho_{11} = \frac{1}{1 - S^2} [\phi_A^2 + \phi_B^2 - 2S\phi_A\phi_B] \quad (7.18)$$

容易看出, ρ_{11} 值在核间小,而在两核的外侧 $\phi_A\phi_B \simeq 0$, 故 ρ_{11} 值是两侧大于核间,因此体系能量高,不稳定。

§ 7.2 氢分子 (LCAO-MO 法)

在第三章,我们曾用电子独立运动模型讨论过 H_2 分子。由分子轨道理论观点,在 H_2 分子的稳定态,两个电子均处于 $\sigma_g 1s$ 轨道中,自旋反平行,故体系的波函数可近似地用下面的行列式波函数来表示:

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g 1s(1)\alpha(1) & \sigma_g 1s(1)\beta(1) \\ \sigma_g 1s(2)\alpha(2) & \sigma_g 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

或简写为

$$\Psi(1,2) = |\sigma_g 1s \quad \overline{\sigma_g 1s}| \quad (7.19)$$

式中 $\sigma_g 1s = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\phi_A + \phi_B)$, ϕ_A 和 ϕ_B 为氢原子的 $1s$ 轨道。

$\Psi(1,2)$ 的展开式为

$$\begin{aligned} \Psi(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_g 1s(1)\alpha(1)\sigma_g 1s(2)\beta(2) \\ &\quad - \sigma_g 1s(1)\beta(1)\sigma_g 1s(2)\alpha(2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (7.20) \end{aligned}$$

体系的近似能量为

$$E = \int \Psi^*(1,2) \hat{H} \Psi(1,2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (7.21)$$

式中

$$\hat{H} = \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} \right] + \left[-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} \right] \\ + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

为 H_2 分子的 Hamilton 算符, $d\tau_1 = dv_1 d\omega_1$, $d\tau_2 = dv_2 d\omega_2$, 其中 dv 为空间体积元, $d\omega$ 为自旋体积元。

将 $\Psi(1,2)$ 的表示式代入能量积分式, 得

$$E = \frac{1}{2} \int [\sigma_g 1s(1)\alpha(1)\sigma_g 1s(2)\beta(2) - \sigma_g 1s(2)\alpha(2)\sigma_g 1s(1)\beta(1)] \\ \times \hat{H} [\sigma_g 1s(1)\alpha(1)\sigma_g 1s(2)\beta(2) \\ - \sigma_g 1s(2)\alpha(2)\sigma_g 1s(1)\beta(1)] dv_1 d\omega_1 dv_2 d\omega_2$$

由于 \hat{H} 不作用于自旋坐标, 故

$$E = \frac{1}{2} \int \sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) \hat{H} \sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) dv_1 dv_2 \\ \times \left[\int \alpha^2(1)\beta^2(2) d\omega_1 d\omega_2 + \int \alpha^2(2)\beta^2(1) d\omega_1 d\omega_2 \right. \\ \left. - 2 \int \alpha(1)\beta(1) d\omega_1 \int \alpha(2)\beta(2) d\omega_2 \right]$$

自旋波函数是正交归一集合, 有

$$\text{和} \quad \begin{cases} \int \alpha^2(1) d\omega_1 = \int \beta^2(1) d\omega_1 = 1 \\ \int \alpha(1)\beta(1) d\omega_1 = 0 \end{cases}$$

所以

$$E = \int \sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) \hat{H} \sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) dv_1 dv_2 \\ = \int \sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) \hat{H}_1 \sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) dv_1 dv_2 \\ + \int \sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) \hat{H}_2 \sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) dv_1 dv_2 \\ + \int \sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) \frac{1}{r_{12}} \sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) dv_1 dv_2$$

$$+ \frac{1}{R} \int \sigma_g^2 1s(1) \sigma_g^2 1s(2) dv_1 dv_2$$

由于 \hat{H}_1 只作用于第 1 个电子的坐标, \hat{H}_2 只作用于第 2 个电子的坐标, 且 $\sigma_g 1s$ 是归一化的, 即

$$\int \sigma_g^2 1s(1) dv_1 = \int \sigma_g^2 1s(2) dv_2 = 1$$

故

$$\begin{aligned} E = & \int \sigma_g 1s(1) \hat{H}_1 \sigma_g 1s(1) dv_1 + \int \sigma_g 1s(2) \hat{H}_2 \sigma_g 1s(2) dv_2 \\ & + \int \frac{\sigma_g^2 1s(1) \cdot \sigma_g^2 1s(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 + \frac{1}{R} \end{aligned} \quad (7.22)$$

假定 H_2 分子中只有一个电子, 这个电子处于 $\sigma_g 1s$ 轨道上的能量为

$$\epsilon_{\sigma_g 1s} = \int \sigma_g 1s(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} \right] \sigma_g 1s(1) dv_1$$

处于 $\sigma_g 1s$ 轨道上的两个电子间的排斥能, 即 Coulomb 积分, 为

$$J_{\sigma_g 1s, \sigma_g 1s} = \int \frac{\sigma_g^2 1s(1) \sigma_g^2 1s(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2$$

两个氢原子核间的排斥能为 $\frac{1}{R}$. 所以

$$E(H_2 \text{ 分子基态}) = 2\epsilon_{\sigma_g 1s} + J_{\sigma_g 1s, \sigma_g 1s} + \frac{1}{R} \quad (7.23)$$

由于 $2\epsilon_{\sigma_g 1s}$ 的绝对值比 $2\epsilon_H$ (氢原子中 $1s$ 电子能量的二倍) 的绝对值大(二者均为负), 在氢分子中, 虽然多了两个电子的排斥能及两个核间的排斥能, 体系仍是稳定的。

再看氢分子基态的电子云密度分布

$$\begin{aligned} \rho(1) = 2\phi_{\sigma_g 1s}^2(1) &= 2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\phi_A(1) + \phi_B(1)] \right\}^2 \\ &= \frac{1}{1+S} [\phi_A^2(1) + \phi_B^2(1) + 2\phi_A(1)\phi_B(1)] \end{aligned} \quad (7.24)$$

从 ρ 的表示式可以看出, 在两核间 $\phi_A(1)\phi_B(1)$ 的值大, 故电子云在核间密集, 对两核产生吸引, 使体系稳定。

§ 7.3 价键法与分子轨道法的初步对比

我们以对氢分子的处理为例，从两个方面来对比这两种方法的异同。

1. 波函数的对比

考虑氢分子基态的波函数(空间部分)。

在分子轨道法中，未归一化的波函数是

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{MO}}(1,2) &= [\phi_A(1) + \phi_B(1)][\phi_A(2) + \phi_B(2)] \\ &= \phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_A(2)\phi_B(1) + \phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2)\end{aligned}$$

式中第一、二项两个电子分别处于不同原子的原子轨道中，相当于“共价”，故可称为“共价项”。而在第三、四项中，两个电子都处于同一原子的轨道中，故称为“离子项”。在氢分子中，由于两个电子为两个原子所共有，虽然两个电子同时在某个核附近运动的几率是存在的，但不应很大。在 MO 法的波函数中，“共价项”和“离子项”各占 50%，这正是 MO 法计算 H_2 分子离解能不太好的原因。当 $R \rightarrow \infty$ 时，按 MO 法的波函数， H_2 分子的离解产物不仅有氢原子(第一、二项)，还有质子和 H^- 离子(第三、四项)，而实验结果是氢分子只离解成氢原子，这表明在 R 很大时，MO 法的波函数是不大好的。如果在 Ψ_{MO} 中，把“离子项”完全略去，则得到

$$\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_A(2)\phi_B(1) \quad (7.25)$$

这就是价键法所得的氢分子基态的波函数。

虽然“离子项”不应过大，但在氢分子中，两个电子同时在某个核附近出现的几率还是有的，故可改进价键法的波函数如下：

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{VB,改进}}(1,2) &= \phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_A(2)\phi_B(1) \\ &\quad + \delta[\phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2)] \quad (7.26)\end{aligned}$$

参数 δ 是核间距的函数， $\delta = \delta(R)$ 。在价键法的术语中，把 $\Psi_{\text{VB,改进}}$ 说成是“表示了‘共振结构’与‘离子结构’间的共振”。事实上，氢分子基态波函数并非随着时间在“共价结构”与“离子结构”之间来回摆动的，实际情况应该是，氢分子基态的波函数是

不随时间变化的(定态波函数),它是“共价函数”与“离子函数”的“混合物”。因为,当 $R \rightarrow \infty$ 时,氢分子离解成氢原子,故 $\delta(R \rightarrow \infty) = 0$ 。有人以(7.26)式作为试探函数,用变分法做过计算,求得在 R 取平衡核间距时, $\delta = 0.26$, 计算所得的 H_2 分子离解能比未改进的 VB 法要好些。

我们也可以从 Ψ_{MO} 出发进行改进,那就是加其它“组态”到试函数中(称为“组态相互作用”CI),则

$$\Psi_{MO,改进} = [\phi_A(1) + \phi_B(1)][\phi_A(2) + \phi_B(2)] + \lambda[\phi_A(1) - \phi_B(1)][\phi_A(2) - \phi_B(2)] \quad (7.27)$$

即把两个电子都处于反键轨道 $\sigma_u 1s$ 的“组态”也考虑进去。因

(7.27) 式的波函数尚未归一化,故可乘以常数 $\frac{1}{1-\lambda}$, 得

$$\begin{aligned} \Psi_{MO,改进} = & \phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_A(2)\phi_B(1) + \frac{1+\lambda}{1-\lambda} \\ & \times [\phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2)] \end{aligned} \quad (7.28)$$

将(7.26)式与(7.27)式对比可知,当 $\delta = \frac{1+\lambda}{1-\lambda}$ 时,有

$$\Psi_{VB,改进} = \Psi_{MO,改进}$$

由此可见,价键法和分子轨道法在其初级阶段都是粗略的近似方法,各有其优缺点,而当改进后,两者的结果就彼此接近了。

2. 电子云密度的对比

VB 法所得 H_2 分子基态的电子云密度为

$$\rho_{VB} = \frac{1}{1+S^2} [\phi_A^2 + \phi_B^2 + 2S\phi_A\phi_B]$$

MO 法所得 H_2 分子基态的电子云密度为

$$\rho_{MO} = \frac{1}{1+S} [\phi_A^2 + \phi_B^2 + 2\phi_A\phi_B]$$

两者均表明电子云在核间密集。但由于 $S < 1$, 可以看出,在两核间 $\rho_{MO} > \rho_{VB}$, 即在 MO 法中,把电子云过多地集中到了核间,引起排斥能增大,使由 MO 法算得的 $E(H_2)$ 偏高,因而求

得的 H_2 分子离解能就偏低了。

§ 7.4 多原子分子——VB 法与 MO 法对比^[3]

1. 甲烷分子(价键法)

如果把甲烷分子中各原子的位置,按图 7.2 中所示的坐标标

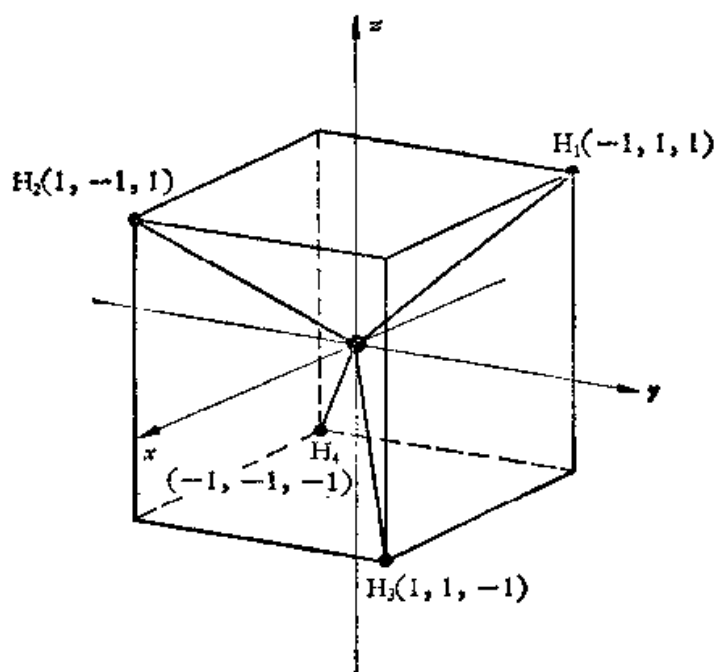


图 7.2 甲烷分子的坐标

出,则中心碳原子的四个 sp^3 杂化轨道分别是

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2} (\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \\ \psi_2 &= \frac{1}{2} (\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \\ \psi_3 &= \frac{1}{2} (\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) \\ \psi_4 &= \frac{1}{2} (\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) \end{aligned} \right\} \quad (7.29)$$

容易证明,这四个杂化轨道是归一化,且彼此正交的。可以看出,每个杂化轨道中, ϕ_{2s} 的系数平方为 $\frac{1}{4}$, 三个 ϕ_{2p} 的系数平方

和为 $\frac{3}{4}$ 。还可看出, t_1 杂化轨道的方向是沿着 C—H₁ 的, t_2 杂化轨道的方向是沿着 C—H₂ 的, 等等。所以, 价键法可以取下列行列式函数(只写出主对角元) 作为甲烷分子的波函数(以 $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$ 表示 H₁, H₂, H₃, H₄ 的 1s 轨道):

$$D_1 = |\overline{t_1(1)}\overline{\phi_1(2)}\overline{t_2(3)}\overline{\phi_2(4)}\overline{t_3(5)}\overline{\phi_3(6)}\overline{t_4(7)}\overline{\phi_4(8)}|$$

式中轨道上标横线的自旋为 β , 未标者为 α 。D₁ 表示 1, 2 两个电子配对形成 C—H₁ 键, 3, 4 两个电子配对形成 C—H₂ 键, 等等。但是, 下列行列式也代表电子的一种可能的配对方式:

$$D_2 = |\overline{t_1(1)}\phi_1(2)\overline{t_2(3)}\overline{\phi_2(4)}\overline{t_3(5)}\phi_3(6)\overline{t_4(7)}\overline{\phi_4(8)}|$$

容易看出, 可以有 $2^4 = 16$ 种行列式, 即 CH₄ 的波函数应该取这 16 个行列式的线性组合。本来, 甚至只取一个行列式, 在计算上已经比 MO 法困难了, 而现在对多原子分子又需取这么多行列式, 因此 VB 法计算多原子分子更加困难, 这是近几十年来量子化学计算多采用 MO 法的主要原因之一。

2. 甲烷分子(离域分子轨道法)

用群论方法, 或用图示方法(生成轨道法), 甚至简单地凭直观考虑对称性匹配原则, 都可以得到甲烷分子的四个成键分子轨道如下(λ 均取正值):

$$\left. \begin{aligned} \psi(a_1) &= \phi_1 = \phi_{C,2s} + \lambda_s[\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4] \\ \psi(t_{2x}) &= \phi_2 = \phi_{C,2p_x} + \lambda_p[-\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4] \\ \psi(t_{2y}) &= \phi_3 = \phi_{C,2p_y} + \lambda_p[\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4] \\ \psi(t_{2z}) &= \phi_4 = \phi_{C,2p_z} + \lambda_p[\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4] \end{aligned} \right\} (7.30)$$

用群论术语, 分子轨道 ϕ_1 属于全对称不可约表示 a_1 , 分子轨道 ϕ_2, ϕ_3, ϕ_4 属于 t_2 不可约表示。 ϕ_1 能量最低, ϕ_2, ϕ_3, ϕ_4 是三个简并轨道。甲烷分子的八个价电子分别填充在这四个分子轨道中。这四个分子轨道都是五中心分子轨道, 即处于每个轨道中的电子都是运动遍及五个原子的。甲烷分子的波函数可以用下列行列式表示:

$$D = |\phi_1(1)\overline{\phi_1(2)}\overline{\phi_2(3)}\overline{\phi_2(4)}\overline{\phi_3(5)}\overline{\phi_3(6)}\overline{\phi_4(7)}\overline{\phi_4(8)}| \quad (7.31)$$

由此看来，价键法与离域分子轨道法对甲烷分子的描述是很不同的，特别是在电子云分布上，在价键法中，每对电子定域在一个键上，而在离域分子轨道法中，电子是离域的。

3. 甲烷分子(定域分子轨道法)

如果把上面所得的四个离域的分子轨道（也称“正则分子轨道”）重新线性组合，可以得到四个定域的分子轨道。即我们可以找到一个正交矩阵（一般性作法请参见文献[4]，第八章 § 8.5），把原来的四个正则 MO 进行线性变换，得到四个新的分子轨道—— Q_1, Q_2, Q_3 和 Q_4 ，即

$$[\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4] \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \end{bmatrix} = [Q_1, Q_2, Q_3, Q_4]$$

所以

$$\left. \begin{aligned} Q_1 &= \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 \\ Q_2 &= \phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4 \\ Q_3 &= \phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 \\ Q_4 &= \phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4 \end{aligned} \right\} \quad (7.32)$$

将 (7.30) 式代入 (7.32) 式，简化整理得

$$Q_1 = \phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z} + (\lambda_s + 3\lambda_p)\phi_1 \\ + (\lambda_s - \lambda_p)\phi_2 + (\lambda_s - \lambda_p)\phi_3 + (\lambda_s - \lambda_p)\phi_4$$

若以新参数 Λ 代替 $\lambda_s + 3\lambda_p$ ，并忽略 λ_s 与 λ_p 之差，则可得

$$\left. \begin{aligned} Q_1 &\cong \phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z} + \Lambda\phi_1 \\ &= \epsilon_1 + \Lambda\phi_1 \\ Q_2 &\cong \epsilon_2 + \Lambda\phi_2 \\ Q_3 &\cong \epsilon_3 + \Lambda\phi_3 \\ Q_4 &\cong \epsilon_4 + \Lambda\phi_4 \end{aligned} \right\} \quad (7.33)$$

同样有

这里, Q_i 是 C 的一个 sp^3 杂化轨道 t_i 与一个 H 的 $1s$ 轨道的线性组合。

因此, Q_1-Q_4 这四个分子轨道是近似地定域在四个 C—H 键上的“双中心”分子轨道。当然,严格地说, Q_i 不是完全定域的,因为 $\lambda_s \approx \lambda_p$ 。所以,我们也可用以下的行列式波函数来描述甲烷分子:

$$D' = |\overline{Q_1(1)Q_1(2)Q_2(3)Q_2(4)Q_3(5)Q_3(6)Q_4(7)Q_4(8)}| \quad (7.34)$$

由于行列式的某行乘以一个常数,加上另外一行乘以一个常数,行列式的值不变,所以,用正则分子轨道表示的甲烷分子的波函数 D 与用定域分子轨道表示的波函数 D' 是相等的。这个事实表明,就电子云分布来说,我们可以把甲烷分子中的八个价电子看成是两个在 $\phi(a_1)$ 分子轨道中,另外六个在三个简并的 $\phi(t_2)$ 轨道中,也可以把这八个电子看成是四对,每对电子处在一个 Q 轨道中。这并不奇怪,因电子是不可区分的,两种方法对八个电子的总电子云分布的描述是等价的。由此看出,在讨论分子的总体性质时,分子轨道法对多原子分子的描述与价键法有相似的一面。但是,在讨论单个电子的行的时,则又有其不同的一面。例如,在离域分子轨道法中,处于 $\phi(a_1)$ 中的两个电子能量低,处于三个 $\phi(t_2)$ 中的六个电子能量高(这与光谱实验数据是一致的)。而在定域分子轨道法中,定域在四个 Q_i 中的八个电子能量是相同的(或严格说来,这样的电子没有特定的“单电子能级”)。

参 考 文 献

- [1] J. N. Murrell, S. F. A. Kettle and J. M. Tedder, "The Chemical Bond", Chap. 13, John Wiley & Sons. (1978).
- [2] I. N. Levine, "Quantum Chemistry", Chap. 13, Allyn and Bacon, Inc. (1975).
- [3] F. L. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry", Chap. 16, 17, McGraw-Hill, Inc. (1968).
- [4] F. A. 科顿著,刘春万、游效曾、赖伍江译,《群论在化学中的应用》,第八章,科学出版社(1975)。

第八章 配位场理论

在1929年左右由 Bethe 及 Van Vleck 所发展的静晶体场理论中,认为过渡金属离子的五重简并的 d 轨道,由于受了周围的、具有一定对称性的几个荷负电的离子(或偶极的负端)的影响(“晶体场”),能级发生了分裂。并以此为基础,利用群论方法讨论具有 d^n “组态”(即电子层结构为 d^n) 的金属离子的行为。在这种理论中,只考虑了 d 轨道受晶体场影响产生的能级分裂,而未考虑金属离子与配位体间的电子公有化,即某种程度的“共价成键作用”。1935年 Van Vleck 把这种作用引入到晶体场理论中来,形成了配位场理论。也就是说,配位场理论是晶体场理论与分子轨道理论相结合而发展起来的。

§ 8.1 自由原子的结构

1. 组态和谱项

当一个原子的每个电子的主量子数 n 和角量子数 l 均被指定以后,便称原子具有某一确定的组态。如碳原子有六个电子,在基态时,六个电子中有两个 $1s$ 电子 ($n=1, l=0$), 两个 $2s$ 电子 ($n=2, l=0$), 还有两个 $2p$ 电子 ($n=2, l=1$), 于是,把碳原子基态的电子组态(即电子层结构)写成 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。然而,一个电子组态显然不是指原子的一个微观态,而是一组微观态。因为每个电子的主量子数 n 和轨道量子数 l 确定以后,磁量子数 m_l 还可以取 $2l+1$ 个不同的值(而且,在多电子原子中,不同电子的角动量之间要相互偶合)。我们所关心的是,一个组态包含多少个微观态,并且如何去确定这些态,比较它们的能量高低。

在多电子原子中,不同电子的角动量之间发生耦合作用,故原子的轨道角动量 \mathbf{L} 是各个电子的角动量 \mathbf{l}_i 的向量和

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$$

类似地,原子的自旋角动量 \mathbf{S} 是各个电子的自旋角动量 \mathbf{s}_i 的向量和

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$$

可以证明以下对易关系式 ($[\hat{A}, \hat{B}]$ 表示 $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$)

$$[\hat{L}^2, \hat{H}] = 0$$

$$[\hat{L}_z, \hat{H}] = 0$$

$$[\hat{S}^2, \hat{H}] = 0$$

$$[\hat{S}_z, \hat{H}] = 0$$

而

$$[\hat{l}_i, \hat{H}] \neq 0$$

$$[\hat{l}_{zi}, \hat{H}] \neq 0$$

$$[\hat{s}_i, \hat{H}] \neq 0$$

$$[\hat{s}_{zi}, \hat{H}] \neq 0$$

其中 \hat{H} 为整个多电子原子体系的 Hamilton 算符,而只有对应于相互对易算符的物理量才有共同的本征态,就是说,整个原子体系的 Hamilton 算符 \hat{H} 的本征函数不再是每个电子的 \hat{l}_i , \hat{l}_{zi} 和 \hat{s}_i , \hat{s}_{zi} 的本征函数。因此,描述单电子体系的量子数 l, m, s, m_s 不再是描述多电子体系的好量子数,也就是用它们不能正确标志体系的状态。而只有 L, S, M_L, M_S 才是多电子体系的好量子数,只有用它们才能正确标志体系的状态。

我们常把具有轨道总角动量量子数 L 和总自旋量子数 S 的一组微观态,称为一个“谱项”(因为这样一组微观态的能量差别很小)。下表列出对应于不同 L 值的谱项符号。

L	0	1	2	3	4	5
谱项符号	S	P	D	F	G	H

将谱项的自旋多重度 $2S + 1$ 值记在谱项符号的左上角, 记为

$$^{2S+1}L$$

例如, $L = 2, S = 0$ 的谱项符号记为 1D , $L = 1, S = 1$ 的谱项符号记做 3P .

下面分别以 p^2, d^1, d^2 组态为例, 对组态和谱项加以讨论.

(1) p^2 组态

碳的最低能量的组态是 $1s^2 2s^2 2p^2$, 由于它的内层电子 ($1s^2 2s^2$) 达到满壳层结构, 对于原子体系的角动量、原子磁矩等物理性质的贡献为零, 而只有最外层的两个 p 电子才对原子体系的角动量、原子磁矩等物理性质有贡献, 故我们可以将这一类组态划归为 p^2 组态.

对于形成 p^2 组态中的第一个 p 电子可以采取以下六个状态之一:

$$\begin{array}{ccc} (1^+) & (0^+) & (-1^+) \\ (1^-) & (0^-) & (-1^-) \end{array}$$

每个圆括号表示一个态, 数字表示态的磁量子数 m_l , 数字右上角的正负号表示态的自旋磁量子数, “+”表示 $m_s = +\frac{1}{2}$, “-”

表示 $m_s = -\frac{1}{2}$. 按照 Pauli 原理, 第二个 p 电子只能采取剩下的五个状态中的任何一个. 这样, p^2 组态可产生的总态数为

$$C_6^2 = \frac{6!}{2!4!} = (6 \times 5) \div 2 = 15$$

在中心势场模型近似下, p^2 组态的 15 个态能量是简并的. 但在考虑了电子相互排斥作用后, 各个态的能量将发生差异, 只有属于同一谱项的态才是简并的, 而不同的谱项, 能量不同. 如果进一步考虑电子轨道和电子自旋之间的相互作用 (轨-旋偶合), 同一谱项的各个态又要产生新的能级分裂.

现在考虑 p^2 组态的 15 个态构成了哪些谱项. 两个电子均为 p 电子, 故 $l_1 = l_2 = 1$. m_{l_1} 可以取 $+1, 0, -1$; m_{l_2} 也可以取 $+1, 0, -1$. $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$. m_{s_1} 可取 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$. m_{s_2} 也可取

$+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ 。但由于 Pauli 原理要求两个电子不能具有完全相同的四个量子数 n, l, m_l, m_s ，故两个 n 相同的 p 电子所有的可能组合如表 8.1 所示。且 $M_L = m_{l_1} + m_{l_2}, M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$ ，故每种组合(每个微观态)都有相应的 M_L 和 M_S 值(一组 M_L, M_S 可包括数个微观态)。表 8.1 中每个圆括号表示 p^2 组态的一个态($m_{l_1}^{m_{s_1}}, m_{l_2}^{m_{s_2}}$)。

表 8.1 M_L 和 M_S 值及相应的态

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
2		(1 ⁺ , -1 ⁻)	
1	(1 ⁺ , 0 ⁺)	(1 ⁺ , 0 ⁻), (1 ⁻ , 0 ⁺)	(1 ⁻ , 0 ⁻)
0	(1 ⁺ , -1 ⁺)	(1 ⁺ , -1 ⁻), (0 ⁺ , 0 ⁻), (1 ⁻ , -1 ⁺)	(1 ⁻ , -1 ⁻)
-1	(-1 ⁺ , 0 ⁺)	(-1 ⁺ , 0 ⁻), (-1 ⁻ , 0 ⁺)	(-1 ⁻ , 0 ⁻)
-2		(-1 ⁺ , -1 ⁻)	

为了更清楚地表明确定的 M_L 和 M_S 体系所包含的态数，我们再列出表 8.2，表 8.2 中的数字表示相应的态数。

表 8.2 M_L 和 M_S 具有一定的值时体系所包含的态数

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
2	0	1	0
1	1	2	1
0	1	3	1
-1	1	2	1
-2	0	1	0

从表 8.2 中可以看出，当 M_L 的最大值为 2 时，仅包含一个态，相应的 M_S 为 0。这样，可以确定有一个 $L = 2, S = 0$ 的单态的谱项 1D 。属于这一谱项的，还有 $M_L = 1, 0, -1, -2, M_S = 0$ 的其它四个态。从表 8.2 中扣除 1D 谱项所包括的五个态，所余下的相应于不同 M_L 和 M_S 的 10 个态的分配列于表 8.3 中。

表 8.3

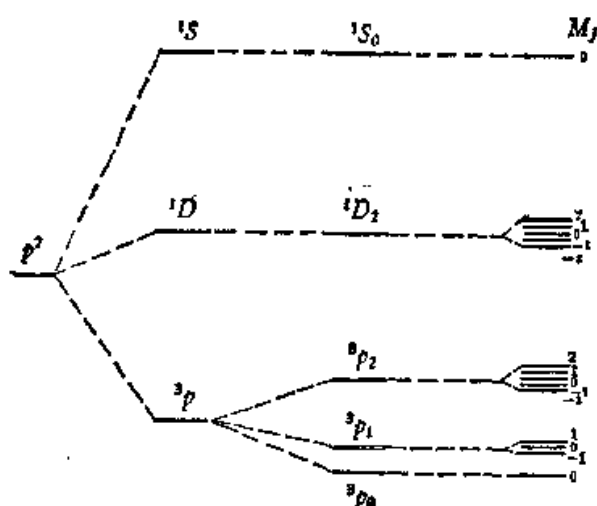
$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
1	1	1	1
0	1	2	1
-1	1	1	1

表 8.3 中 M_L 的最大值为 1, 包括三个态, 相应的 $M_S = 1, 0, -1$, 故有一个 $L = 1, S = 1$ 的三重态谱项 3P 。显然, 这一谱项还包括 $M_L = 0, -1$; $M_S = 1, 0, -1$ 的其它六个态。再从表 8.3 中扣除 3P 谱项包括的九个态, 只剩下一个 $M_L = 0, M_S = 0$ 的态, 显然, 这个态属于 $L = 0, S = 0$ 的 1S 谱项。因此 p^2 组态共包括 $^1D, ^3P, ^1S$ 三个谱项。

考虑到自旋与轨道相互作用, 同一谱项的各态之间的能量又有了差异。自旋与轨道相互作用(旋-轨耦合), 可以用内量子数 J 值来描述。根据向量加和规则, J 值为

$$J = |L + S|, |L + S - 1|, \dots, |L - S|$$

J 值不同, 旋-轨偶合作用也不同, 例如 3P 谱项, $J = |1 + 1|, |1 + 1 - 1|, |1 - 1| = 2, 1, 0$ 。这样, 3P 谱项按 J 值不同分裂



电子相互排斥作用 旋-轨偶合作用 外磁场作用

图 8.1 p^2 组态的能级分裂示意图

为三个支项 $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$, 每个支项符号的下标数字是 J 值(这种能量的分裂表现在原子光谱的“精细结构”上)。在外磁场作用下, 每个光谱支项 $^{2S+1}L_J$, 还要进一步发生能级分裂。由于磁内量子数 $M_J = J, J-1, \dots, 0, \dots, -(J-1), -J$, 共有 $2J+1$ 个值。因此在外磁场作用下, 每一支项还要分裂为 $2J+1$ 个能级。至此, 体系的微观态就全部分开了。

通过上述讨论可知, 每个谱项包括 $(2L+1)(2S+1)$ 个微观态, 而每个光谱支项又包括 $2J+1$ 个态。

(2) d^1 组态

在外层 d 轨道只有一个电子时(内层为满壳层结构), 体系可以是下面 10 个状态中的任何一个:

$$\begin{array}{ccccc} (2^+) & (1^+) & (0^+) & (-1^+) & (-2^+) \\ (2^-) & (1^-) & (0^-) & (-1^-) & (-2^-) \end{array}$$

由于体系的 $L = l = 2, S = s = \frac{1}{2}$, 故谱项为 2D 。显然, 体系的内量子数 $J = \left| 2 + \frac{1}{2} \right|, \left| 2 - \frac{1}{2} \right| = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$ 。这样, 谱项有两个支项 $^2D_{5/2}, ^2D_{3/2}$ 支项包括六个态, 后一个支项包括四个态。

(3) d^2 组态

在外层 d 轨道中有两个电子时, 其中一个电子可选用 d^1 组态的 10 个态中的任何一个。由于 Pauli 原理的限制, 另一个电子只能选用余下的九个态中的任何一个。 d^2 组态的总态数为 $C_{10}^2 = \frac{10!}{2!8!} = (10 \times 9) \div 2 = 45$ 个。表 8.4 列出了相应不同的 M_L 和 M_S 值的各态。表 8.5 列出确定的 M_L 和 M_S 体系所包括的态数。

按照分析 p^2 组态的方法, 同样可以得到 d^2 组态所形成的谱项, 以及各谱项所包括的态数。

d^2 组态共形成五个谱项, 共包括 45 个态:

1G (9 个态), 3F (21 个态), 1D (5 个态), 3P (9 个态), 1S (1 个

表 8.4 M_L 和 M_S 值的各态¹⁾

$M_S \backslash M_L$	1	0
4		$(2^+, 2^-)$
3	$(2^+, 1^+)$	$(2^+, 1^-), (2^-, 1^+)$
2	$(2^+, 0^+)$	$(2^+, 0^-), (2^-, 0^+), (1^+, 1^-)$
1	$(2^+, -1^+), (1^+, 0^+)$	$(2^+, -1^-), (2^-, -1^+), (1^+, 0^-), (1^-, 0^+)$
0	$(2^+, -2^+), (1^+, -1^+)$	$(2^+, -2^-), (2^-, -2^+), (1^+, -1^-), (1^-, -1^+), (0^+, 0^-)$

1) 只列出 M_L 和 $M_S \geq 0$ 的部分。表 8.5 确定的 M_L 和 M_S 体系所包括的态数¹⁾

$M_S \backslash M_L$	1	0
4	0	1
3	1	2
2	1	3
1	2	4
0	2	5

1) 只列出 M_L 和 $M_S \geq 0$ 的部分。表 8.6 d^n 组态所形成的谱项¹⁾

组 态	谱 项
d, d^9	3D
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	$^3D, ^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(2),$ $^1I, ^1G(2), ^1F, ^1D(2), ^1S(2)$
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H,$ $^2G(2), ^2F(2), ^2D(3), ^2P, ^2S$

1) 谱项符号后面的()中的数字表明该谱项出现的次数,无()的表示只出现一次。

态)。

表 8.6 列出 d^n 组态所形成的谱项。从表中可以看到, d^n 和 d^{10-n} 组态形成完全相同的谱项。这可以理解为 d 轨道的满壳层结构是容纳 10 个电子, 而 d^{10-n} 组态, 可视为由 n 个带一个正电荷的“空穴”组成的体系, 它们除了所带电荷的符号与电子相反外, 其它方面的行为(相互间排斥能)与 n 个电子是完全相同的。

2. 谱项的波函数

在不考虑自旋与轨道相互作用时, 对于一个确定的谱项 ^{2S+1}L 就有确定的能量 $E(L, S)$, 确定的轨道角动量量子数 L 和确定的自旋角动量量子数 S 。这个谱项的能级是简并的, 它包含有 $(2L+1)(2S+1)$ 个波函数, 每一个波函数表示原子的一个微观态, 每个态除 L 和 S 固定外, M_L 和 M_S 也都有确定的值。因此每个态的波函数为

$$\Psi(L, M_L, S, M_S) \quad (8.1)$$

或写成右矢的形式

$$|L, M_L, S, M_S\rangle \quad (8.2)$$

如前所述, 对于多电子原子体系, 只有 L, M_L, S, M_S 才是描述体系状态的好量子数。

如何把这些多电子波函数写成单电子波函数的组合? 通常的方法是采用下降算符。下面通过具体实例来讨论这种方法。

例 1. 求 d^2 组态 1G 谱项的波函数(9 个态, 9 个波函数)。

1G 谱项, $L = 4, S = 0$, 从表 8.4 可查到, 对应 M_L 最大值 ($M_L = 4$), $M_S = 0$ 只有一个态, 即 $(2^+, 2^-)$ 。这就是说, 一个电子 $m_{l_1} = +2, m_{s_1} = +\frac{1}{2}$, 另一个电子 $m_{l_2} = +2, m_{s_2} = -\frac{1}{2}$, 故

$$\begin{aligned} \Psi(4, 4, 0, 0) &= \Phi(2^+, 2^-) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{2\alpha}(1) & \phi_{2\beta}(1) \\ \phi_{2\alpha}(2) & \phi_{2\beta}(2) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (8.3)$$

式中 $\phi_1 = d_{+2}$, ϕ_2 的下标数字为 m_l 值.

欲求得 $\Psi(4, 3, 0, 0)$, 我们用轨道角动量下降算符

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y \quad (8.4)$$

其中 $\hat{L}_x = \hat{l}_{x1} + \hat{l}_{x2}$, $\hat{L}_y = \hat{l}_{y1} + \hat{l}_{y2}$. 可以证明

$$\hat{L}_-\Psi(L, M_L) = \hbar\sqrt{(L - M_L + 1)(L + M_L)}\Psi(L, M_L - 1) \quad (8.5)$$

用 \hat{L}_- 作用于 $\Psi(4, 4, 0, 0)$

$$\begin{aligned} \hat{L}_-\Psi(4, 4, 0, 0) &= \hbar\sqrt{(4 - 4 + 1)(4 + 4)}\Psi(4, 3, 0, 0) \\ &= 2\sqrt{2}\hbar\Psi(4, 3, 0, 0) \end{aligned} \quad (8.6)$$

另一方面, 从 \hat{L}_- 的定义出发

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y = (\hat{l}_{x1} - i\hat{l}_{y1}) + (\hat{l}_{x2} - i\hat{l}_{y2}) = (\hat{l}_-)_1 + (\hat{l}_-)_2 \quad (8.7)$$

再将 (8.7) 式作用于 (8.3) 等式的右边, 则得

$$\begin{aligned} \hat{L}_-\Phi(2^+, 2^-) &= [(\hat{l}_-)_1 + (\hat{l}_-)_2] \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_2\alpha(1)\phi_2\beta(2) - \phi_2\beta(1)\phi_2\alpha(2)] \\ &= (\hat{l}_-)_1 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_2\alpha(1)\phi_2\beta(2) - \phi_2\beta(1)\phi_2\alpha(2)] \\ &\quad + (\hat{l}_-)_2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_2\alpha(1)\phi_2\beta(2) - \phi_2\beta(1)\phi_2\alpha(2)] \\ &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sqrt{(2 - 2 + 1)(2 + 2)} [\phi_1\alpha(1)\phi_2\beta(2) \\ &\quad - \phi_1\beta(1)\phi_2\alpha(2)] \\ &\quad + \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sqrt{(2 - 2 + 1)(2 + 2)} [\phi_2\alpha(1)\phi_1\beta(2) \\ &\quad - \phi_2\beta(1)\phi_1\alpha(2)] \\ &= 2\hbar \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1\alpha(1)\phi_2\beta(2) - \phi_2\beta(1)\phi_1\alpha(2)] \\ &\quad + 2\hbar \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_2\alpha(1)\phi_1\beta(2) - \phi_1\beta(1)\phi_2\alpha(1)] \\ &= 2\hbar [\Phi(1^+, 2^-) + \Phi(2^+, 1^-)] \end{aligned}$$

因而

$$2\sqrt{2}\hbar\Psi(4, 3, 0, 0) = 2\hbar[\Phi(1^+, 2^-) + \Phi(2^+, 1^-)]$$

$$\Psi(4, 3, 0, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi(1^+, 2^-) + \Phi(2^+, 1^-)]$$

按照上述过程,连续使用 \hat{L}_- 算符,可依次得到 $\Psi(4, 2, 0, 0)$, $\Psi(4, 1, 0, 0)$, $\Psi(4, 0, 0, 0)$, \dots , $\Psi(4, -4, 0, 0)$.

例2. 求 d^2 组态 3F 谱项的波函数(21个波函数).

和例1类似,可从 $\Psi(3, 3, 1, 1) = \Phi(2^+, 1^+)$ 求得 $\Psi(3, 2, 1, 1) = \Phi(2^+, 0^+)$. 若要求得 $\Psi(3, 2, 1, 0)$, 则须利用自旋角动量下降算符 \hat{S}_-

$$\hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y \quad (8.8)$$

可以证明

$$\hat{S}_-\Psi(S, M_S) = \hbar\sqrt{(S - M_S + 1)(S + M_S)}\Psi(S, M_S - 1) \quad (8.9)$$

用 \hat{S}_- 对 $\Psi(3, 2, 1, 1) = \Phi(2^+, 0^+)$ 的两边作用,有

$$\begin{aligned} \hat{S}_-\Psi(3, 2, 1, 1) &= \hbar\sqrt{(1 - 1 + 1)(1 + 1)}\Psi(3, 2, 1, 0) \\ &= \sqrt{2}\hbar\Psi(3, 2, 1, 0) \end{aligned}$$

$$\hat{S}_-\Phi(2^+, 0^+) = [(\hat{S}_-)_1 + (\hat{S}_-)_2] \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{2\alpha}(1) & \phi_{0\alpha}(1) \\ \phi_{2\alpha}(2) & \phi_{0\alpha}(2) \end{vmatrix}$$

$$\begin{aligned} &= [(\hat{S}_-)_1 + (\hat{S}_-)_2] \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{2\alpha}(1)\phi_{0\alpha}(2) \\ &\quad - \phi_{0\alpha}(1)\phi_{2\alpha}(2)] \end{aligned}$$

$$= \hbar\Phi(2^-, 0^+) + \hbar\Phi(2^+, 0^-)$$

两边对比,即得

$$\Psi(3, 2, 1, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi(2^-, 0^+) + \Phi(2^+, 0^-)]$$

通过以上二例,可以看出,利用下降算符 \hat{L}_- 和 \hat{S}_- ,可以把 d^2 组态的各谱项的所有波函数求出来.

表 8.7 d^2 组态的波函数

谱项	波 函 数
1G	$\Psi(4, 4, 0, 0) = \Phi(2^+, 2^-)$ $\Psi(4, 3, 0, 0) = \sqrt{\frac{1}{2}} [\Phi(2^+, 1^-) - \Phi(2^-, 1^+)]$ $\Psi(4, 2, 0, 0) = \sqrt{\frac{3}{14}} \Phi(2^+, 0^-) - \sqrt{\frac{3}{14}} \Phi(2^-, 0^+) + \sqrt{\frac{8}{14}} \Phi(1^+, 1^-)$ $\Psi(4, 1, 0, 0) = \sqrt{\frac{1}{14}} \Phi(2^+, -1^-) - \sqrt{\frac{1}{14}} \Phi(2^-, -1^+) + \sqrt{\frac{6}{14}} \Phi(1^+, 0^-)$ $\quad - \sqrt{\frac{6}{14}} \Phi(1^-, 0^+)$ $\Psi(4, -1, 0, 0) = \sqrt{\frac{1}{14}} \Phi(1^+, -2^-) - \sqrt{\frac{1}{14}} \Phi(1^-, -2^+) + \sqrt{\frac{6}{14}} \Phi(0^+, -1^-)$ $\quad - \sqrt{\frac{6}{14}} \Phi(0^-, -1^+)$ $\Psi(4, -2, 0, 0) = \sqrt{\frac{3}{14}} \Phi(0^+, -2^-) - \sqrt{\frac{3}{14}} \Phi(0^-, -2^+) + \sqrt{\frac{8}{14}} \Phi(-1^+, -1^-)$ $\Psi(4, -3, 0, 0) = \sqrt{\frac{1}{2}} [\Phi(-1^+, -2^-) - \Phi(-1^-, -2^+)]$ $\Psi(4, -4, 0, 0) = \Phi(-2^+, -2^-)$
3F	$\Psi(3, 3, 1, 1) = \Phi(2^+, 1^+)$ $\Psi(3, 2, 1, 1) = \Phi(2^+, 0^+)$ $\Psi(3, 1, 1, 1) = \sqrt{\frac{6}{10}} \Phi(2^+, -1^+) + \sqrt{\frac{4}{10}} \Phi(1^+, 0^+)$ $\Psi(3, 0, 1, 1) = \sqrt{\frac{1}{5}} \Phi(2^+, -2^+) + \sqrt{\frac{4}{5}} \Phi(1^+, -1^+)$ $\Psi(3, -1, 1, 1) = \sqrt{\frac{6}{10}} \Phi(1^+, -2^+) + \sqrt{\frac{4}{10}} \Phi(0^+, -1^+)$ $\Psi(3, -2, 1, 1) = \Phi(0^+, -2^+)$ $\Psi(3, -3, 1, 1) = \Phi(-1^+, -2^+)$
1D	$\Psi(2, 2, 0, 0) = \sqrt{\frac{2}{7}} \Phi(2^+, 0^-) - \sqrt{\frac{2}{7}} \Phi(2^-, 0^+) - \sqrt{\frac{3}{7}} \Phi(1^+, 1^-)$ $\Psi(2, 1, 0, 0) = \sqrt{\frac{6}{14}} \Phi(2^+, -1^-) - \sqrt{\frac{6}{14}} \Phi(2^-, -1^+) - \sqrt{\frac{1}{14}} \Phi(1^+, 0^-)$ $\quad + \sqrt{\frac{1}{14}} \Phi(1^-, 0^+)$ $\Psi(2, 0, 0, 0) = \sqrt{\frac{4}{14}} \Phi(2^+, -2^-) - \sqrt{\frac{4}{14}} \Phi(2^-, -2^+) + \sqrt{\frac{1}{14}} \Phi(1^+, -1^-)$

表 8.7(续)

谱项	波 函 数
1D	$-\sqrt{\frac{1}{14}}\Phi(1^-, -1^+) - \sqrt{\frac{4}{14}}\Phi(0^+, 0^-)$ $\Psi(2, -1, 0, 0) = \sqrt{\frac{6}{14}}\Phi(1^+, -2^-) - \sqrt{\frac{6}{14}}\Phi(1^-, -2^+) - \sqrt{\frac{1}{14}}\Phi(0^+, -1^-)$ $+ \sqrt{\frac{1}{14}}\Phi(0^-, -1^+)$ $\Psi(2, -2, 0, 0) = \sqrt{\frac{2}{7}}\Phi(0^+, -2^-) - \sqrt{\frac{2}{7}}\Phi(0^-, -2^+) - \sqrt{\frac{3}{7}}\Phi(-1^+, -1^-)$
3P	$\Psi(1, 1, 1, 1) = -\sqrt{\frac{2}{5}}\Phi(2^+, -1^+) + \sqrt{\frac{3}{5}}\Phi(1^+, 0^+)$ $\Psi(1, 0, 1, 1) = -\sqrt{\frac{4}{5}}\Phi(2^+, -2^+) + \sqrt{\frac{1}{5}}\Phi(1^+, -1^+)$ $\Psi(1, -1, 1, 1) = -\sqrt{\frac{2}{5}}\Phi(1^+, -2^+) + \sqrt{\frac{3}{5}}\Phi(0^+, -1^+)$
1S	$\Psi(0, 0, 0, 0) = \sqrt{\frac{1}{5}}[\Phi(2^+, -2^-) - \Phi(2^-, 2^+) - \Phi(1^+, -1^-)$ $+ \Phi(1^-, -1^+) + \Phi(0^+, 0^-)]$

1) 表中没有标出 3F 和 3P 谱项的 $M_S = 0$ 和 -1 的那些波函数, 读者可利用 \hat{S}_- 算符求得。

§ 8.2 有关群论和量子力学的补充知识

1. 波函数是不可约表示的基

属于分子对称点群的任何操作 \hat{R} 作用在分子上, 将分子变换到一个等价构型, 这种操作的结果相当于一个坐标变换。体系的 Hamilton 算符 \hat{H} 与坐标变换无关, 因此 \hat{R} 作用于分子的 \hat{H} , \hat{H} 保持不变。已知

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_i \sum_a \frac{Z_a}{R_{ai}} + \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}}$$

将 \hat{R} 作用于 \hat{H} , 由于 \hat{R} 的作用相当于坐标变换, 故 ∇_i^2 保持不变, R_{ai} 只是互换一下下标 α , $\frac{1}{r_{ij}}$ 也保持不变 (因为坐标变换不改变空间两点距离), 因此

$$\hat{R}\hat{H} = \hat{H}\hat{R}$$

若 ϕ_n 为所讨论体系 \hat{H} 的本征函数, 有

$$\hat{H}\phi_n = E_n\phi_n$$

用 \hat{R} 作用于上面 Schrödinger 方程左右两边, 有

$$\hat{R}\hat{H}\phi_n = \hat{R}E_n\phi_n$$

由于 \hat{R}, \hat{H} 可对易, 故

$$\hat{H}(\hat{R}\phi_n) = E_n(\hat{R}\phi_n) \quad (8.10)$$

可以看出, $\hat{R}\phi_n$ 也是体系 \hat{H} 的本征函数, 且属于本征值 E_n . 下面分两种情况讨论.

(1) 若 E_n 是非简并的, 即属于 E_n 只有一个本征函数 ϕ_n . 由于 ϕ_n 是归一化的, $\hat{R}\phi_n$ 也是归一化的, 根据(8.10)式, 必有

$$\hat{R}\phi_n = \pm\phi_n \quad (8.11)$$

如果分子的对称动作群为 $\{\hat{R}, \hat{S}, \hat{T}, \dots\}$, 则有

$$\hat{R}\phi_n = (\pm 1)\phi_n$$

$$\hat{S}\phi_n = (\pm 1)\phi_n$$

$$\hat{T}\phi_n = (\pm 1)\phi_n$$

...

故从 $\{\hat{R}, \hat{S}, \hat{T}, \dots\}$ 得到一个一维不可约表示 $\{\pm 1, \pm 1, \pm 1, \dots\}$. 结论是, 在 E_n 是非简并的情况, ϕ_n 是分子点群的一个一维不可约表示的基.

(2) 若 E_n 是 k 重简并的, 即属于 E_n 有 k 个本征函数 $\phi_{n1}, \phi_{n2}, \dots, \phi_{nk}$, 且

$$\hat{H}\phi_{n1} = E_n\phi_{n1}$$

$$\hat{H}\phi_{n2} = E_n\phi_{n2}$$

...

$$\hat{H}\phi_{nk} = E_n\phi_{nk} \quad (8.12)$$

把 \hat{R} 作用于 (8.12) 式中任何一个 Schrödinger 方程, 有

$$\hat{R}\hat{H}\phi_{ni} = \hat{R}E_n\phi_{ni} \quad (8.13)$$

i 为 $1, 2, \dots, k$ 中任何一个. 从 (8.13) 式, 得

$$\hat{H}(\hat{R}\phi_{ni}) = E_n(\hat{R}\phi_{ni}) \quad (8.14)$$

$\hat{R}\phi_{n1}$ 也是属于 E_n 的 \hat{H} 的一个本征函数。因为 $\phi_{n1}, \phi_{n2}, \dots, \phi_{nk}$ 为属于 E_n 的 \hat{H} 的线性独立的本征函数, 故 $\hat{R}\phi_{n1}$ 应为它们的线性组合

$$\hat{R}\phi_{n1} = \sum_i r_{i1}\phi_{ni} = r_{11}\phi_{n1} + r_{21}\phi_{n2} + \dots + r_{k1}\phi_{nk} \quad (8.15)$$

$$\hat{R}(\phi_{n1}, \phi_{n2}, \dots, \phi_{nk}) = [\phi_{n1}, \phi_{n2}, \dots, \phi_{nk}] \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \dots & r_{1l} & \dots & r_{1k} \\ r_{21} & r_{22} & \dots & r_{2l} & \dots & r_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{k1} & r_{k2} & \dots & r_{kl} & \dots & r_{kk} \end{bmatrix} \quad (8.16)$$

因此 (8.16) 式的 $k \times k$ 矩阵为 \hat{R} 操作的变换矩阵, 记为 (R) , 同样地, 对于分子的对称操作群 $\{\hat{R}, \hat{S}, \hat{T}, \dots\}$ 中的每一个对称操作, 都有相应的 $k \times k$ 变换矩阵。可以证明 $\{(R), (S), (T), \dots\}$ 组成一个 k 阶矩阵群, 这个群构成分子点群的一个 k 维表示, 基函数集合是 $\phi_{n1}, \phi_{n2}, \dots, \phi_{nk}$ 。

若 $\{(R), (S), (T), \dots\}$ 是分子点群的 k 维表示, 还需证明一点, $(T) = (R) \cdot (S)$, 即矩阵群和点群具有同样的乘法表。

已知

$$\hat{R}\phi_{n1} = \sum_{j=1}^k r_{j1}\phi_{nj} \quad (8.17)$$

$$\hat{S}\phi_{nj} = \sum_{m=1}^k s_{mj}\phi_{nm} \quad (8.18)$$

\hat{R} 和 \hat{S} 为对称操作群中两个元素, 该群中必有另一对称操作 \hat{T}

$$\hat{T} = \hat{S}\hat{R} \quad (8.19)$$

同样地, 从已知

$$\hat{T}\phi_{n1} = \sum_{m=1}^k t_{m1}\phi_{nm} \quad (8.20)$$

将 \hat{S} 作用于 (8.17)

$$\hat{S}(\hat{R}\phi_{n1}) = \hat{S} \sum_{j=1}^k r_{j1}\phi_{nj} = \sum_{j=1}^k r_{j1}\hat{S}\phi_{nj}$$

根据 (8.18) 式, 得到

$$\hat{S}(\hat{R}\phi_{ni}) = \sum_{j=1}^k r_{ji} \left(\sum_{m=1}^k s_{mj} \phi_{nm} \right) = \sum_{m=1}^k \sum_{j=1}^k s_{mj} r_{ji} \phi_{nm} \quad (8.21)$$

再根据(8.19), (8.20)和(8.21)式, 得出

$$\sum_{m=1}^k t_{mi} = \sum_{m=1}^k \sum_{j=1}^k s_{mj} r_{ji}$$

即有

$$(T) = (S) \cdot (R)$$

$\{(R), (S), (T), \dots\}$ 矩阵群不仅是对称操作群的一个 k 维表示, 而且这个表示一定是不可约的。如果这个表示是可约的, 那么, 我们就可以把这 k 个本征函数 $\phi_{n1}, \phi_{n2}, \dots, \phi_{nk}$ 或它们的 k 个线性组合分成一些子集合, 而对称操作只能把子集合的一个函数仍变换到这个子集合的各函数的线性组合。于是, 一个子集合的函数的本征值可以不同于另一个子集合的函数的本征值, 这样, 就与我们初始所假设的所有 ϕ_{ni} 具有相同的本征值相矛盾。

2. 原子轨道构成三维旋转群不可约表示的基

三维旋转群 (R_3) 是一个由无穷多个旋转任意角度的对称操作构成的连续群。一个 s 轨道、三个 p 轨道、五个 d 轨道和七个 f 轨道分别构成三维旋转群 R_3 的一维、三维、五维、七维表示的基函数集合。这样, R_3 的不可约表示可用轨道角量子数 l 来标记。以角量子数 l 的原子轨道为基集合, 构成三维旋转群 R_3 的一个 $2l+1$ 维表示, 例如, 以五个 d 轨道 ($l=2$) 为基, 构成 R_3 的一个五维表示。

为了求得 R_3 的各表示的特征标, 只需讨论绕 z 轴旋转 ϕ 角, 因为绕通过原点的任意轴旋转 ϕ 角同属群的一类。

例如, 求 $l=1$ 表示的特征标, 三个 p 轨道是这一表示的基。由于绕 z 轴旋转 ϕ , 故只考虑原子轨道中与 ϕ 角有关的部分, 即

$$\begin{aligned} p_1 &\sim e^{i\phi} \\ p_0 &\sim 1 \\ p_{-1} &\sim e^{-i\phi} \end{aligned}$$

$\hat{C}(\phi_0)$ 为绕 z 轴转 ϕ_0 角的操作, 有

$$\hat{C}(\phi_0)e^{i\phi} = e^{i(\phi+\phi_0)} = e^{i\phi_0} \cdot e^{i\phi}$$

$$\hat{C}(\phi_0)e^{-i\phi} = e^{-i(\phi+\phi_0)} = e^{-i\phi_0} \cdot e^{-i\phi}$$

故

$$\hat{C}(\phi_0) \begin{bmatrix} p_1 \\ p_0 \\ p_{-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{i\phi_0} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\phi_0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_1 \\ p_0 \\ p_{-1} \end{bmatrix} \quad (8.22)$$

因此, 对于 $l=1$ 表示, $\hat{C}(\phi_0)$ 的特征标为

$$\chi_1(\phi_0) = 1 + e^{i\phi_0} + e^{-i\phi_0} = 1 + 2\cos\phi_0 \quad (8.23)$$

类似地, 可以得到 $l=2$ 表示, $\hat{C}(\phi_0)$ 的特征标为

$$\begin{aligned} \chi_2(\phi_0) &= e^{i2\phi_0} + e^{i\phi_0} + 1 + e^{-i\phi_0} + e^{-i2\phi_0} \\ &= 1 + 2\cos\phi_0 + 2\cos 2\phi_0 \end{aligned} \quad (8.24)$$

归纳得到, 以 l 为标记的表示, $\hat{C}(\phi)$ 的特征标为

$$\begin{aligned} \chi_l(\phi) &= 1 + 2\cos\phi + 2\cos 2\phi + \cdots + 2\cos l\phi \\ &= \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\phi}{\sin\frac{\phi}{2}} \end{aligned} \quad (8.25)^{12}$$

1) (8.25) 式的推导过程为

$$\begin{aligned} \chi_l(\phi) &= e^{il\phi} + e^{i(l-1)\phi} + \cdots + 1 + \cdots + e^{-i(l-1)\phi} + e^{-il\phi} \\ &= e^{-il\phi} [1 + e^{i\phi} + \cdots + e^{i2l\phi}] \end{aligned}$$

式中 $[\]$ 内是一个等比级数, 首项 $a=1$, 公比 $r=e^{i\phi}$, 项数 $n=2l+1$, 根据等比级数求和公式

$$S_n = \frac{a(r^n - 1)}{r - 1}$$

有

$$\begin{aligned} \chi_l(\phi) &= e^{-il\phi} \frac{e^{i(2l+1)\phi} - 1}{e^{i\phi} - 1} \\ &= e^{-il\phi} \left\{ \frac{[e^{i(2l+1)\phi} - 1]e^{-i\left(\frac{2l+1}{2}\right)\phi}}{[e^{i\phi} - 1]e^{-i\frac{1}{2}\phi}}, e^{i\frac{1}{2}\phi} \right\} \\ &= \frac{e^{i\left(\frac{2l+1}{2}\right)\phi} - e^{-i\left(\frac{2l+1}{2}\right)\phi}}{e^{i\frac{1}{2}\phi} - e^{-i\frac{1}{2}\phi}} = \frac{2i\sin\left(\frac{2l+1}{2}\right)\phi}{2i\sin\frac{\phi}{2}} \\ &= \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\phi}{\sin\frac{\phi}{2}} \end{aligned}$$

群论原理指出,当群的一个 $(2l_1 + 1)$ 维表示 Γ_1 的基函数集合为 $\{f_1^{(1)}, f_2^{(1)}, \dots, f_{2l_1+1}^{(1)}\}$, 群的另一个 $(2l_2 + 1)$ 维表示 Γ_2 的基函数集合为 $\{g_1^{(2)}, g_2^{(2)}, \dots, g_{2l_2+1}^{(2)}\}$, 这两组基函数相乘所得的函数集合 $\{f_i^{(1)} g_k^{(2)}; i = 1, 2, \dots, 2l_1 + 1; k = 1, 2, \dots, 2l_2 + 1\}$ 是群的另一个可约表示 Γ 的基, 且 Γ 是 Γ_1 和 Γ_2 的直积

$$\Gamma = \Gamma_1 \times \Gamma_2 \quad (8.26)$$

故特征标有

$$\chi(\Gamma) = \chi(\Gamma_1) \cdot \chi(\Gamma_2) \quad (8.27)$$

对于三维旋转群来说, 有

$$\begin{aligned} \chi_{\Gamma}(\phi) &= \chi_{l_1}(\phi) \chi_{l_2}(\phi) \\ &= [e^{il_1\phi} + e^{i(l_1-1)\phi} + \dots + e^{-il_1\phi}] \\ &\quad \times [e^{il_2\phi} + e^{i(l_2-1)\phi} + \dots + e^{-il_2\phi}] \\ &= [e^{i(l_1+l_2)\phi} + e^{i(l_1+l_2-1)\phi} + \dots + e^{-i(l_1+l_2)\phi}] \\ &\quad + [e^{i(l_1+l_2-1)\phi} + e^{i(l_1+l_2-2)\phi} + \dots + e^{-i(l_1+l_2-1)\phi}] \\ &\quad + \dots \\ &\quad + [e^{i(l_1-l_2)\phi} + e^{i(l_1-l_2-1)\phi} + \dots + e^{-i(l_1-l_2)\phi}] \\ &= \chi_{l_1+l_2}(\phi) + \chi_{l_1+l_2-1}(\phi) + \dots + \chi_{l_1-l_2}(\phi) \quad (8.28) \end{aligned}$$

式中共包括 $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$ 项, 这就是三维旋转群表示的分解公式

例: 求由两组 p 轨道的乘积为基的三维旋转群的特征标.

有 $l_1 = l_2 = 1$

$$\begin{aligned} \chi_1(\phi) \cdot \chi_1(\phi) &= (e^{i\phi} + 1 + e^{-i\phi})(e^{i\phi} + 1 + e^{-i\phi}) \\ &= (e^{i2\phi} + e^{i\phi} + 1 + e^{-i\phi} + e^{-i2\phi}) + (e^{i\phi} + 1 + e^{-i\phi}) + 1 \\ &= \chi_2(\phi) + \chi_1(\phi) + \chi_0(\phi) \end{aligned}$$

即两组 p 轨道乘积的函数组可分为, 一组 5 个 ($l = 2$) 的函数是 $l = 2$ 不可约表示的基, 一组 3 个 ($l = 1$) 的函数是 $l = 1$ 不可约表示的基, 另一组 1 个 ($l = 0$) 的函数是 $l = 0$ 不可约表示的基.

上述群表示理论的结论, 在量子力学中也叫做“向量和规则”.

3. 有关矩阵元的结论

在量子力学中经常出现的一类积分

$$\int \Psi_i \hat{F} \Psi_j d\tau \quad (8.29)$$

或用左右矢的符号表示

$$\langle \Psi_i | \hat{F} | \Psi_j \rangle \quad (8.30)$$

\hat{F} 为量子力学的算符, 这种积分被称为矩阵元, 利用群论知识讨论矩阵元是否为零, 往往可以简化计算. 下面讨论几条重要的结论.

$$(1) \int f_A f_B d\tau \approx 0 \quad \text{当 } \Gamma_A \neq \Gamma_B \text{ 时}$$

这就是说, 两个函数 f_A 和 f_B 的积 $f_A f_B$ 的积分不为零, 必须有以 f_A 为基的不可约表示 Γ_A 等于 f_B 为基的不可约表示 Γ_B .

因为一个积分的值不会随坐标的变换而改变, 总要有

$$\hat{R} \int f_A f_B d\tau = \int f_A f_B d\tau$$

即有

$$\hat{R}(f_A f_B) = f_A f_B \quad (\hat{R} \text{ 是对称群的任一元素})$$

故 $f_A f_B$ 为群的恒等表示(全对称表示)的基.

我们可以证明, 只有 $\Gamma_A = \Gamma_B$, 其直积表示 Γ_{AB} 中才包括全对称表示.

证明: 因为第 i 个不可约表示.

Γ_i 在 Γ_{AB} 中出现的次数 a_i 为

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{AB}(R) \chi_i(R) \quad (8.31)$$

若 i 指全对称表示 A_1 , 则 $\chi_i(R) = 1$, 所以

$$a_{A_1} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{AB}(R)$$

但是, 有

$$\chi_{AB}(R) = \chi_A(R) \chi_B(R)$$

所以

$$a_{A_1} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_A(R) \chi_B(R)$$

根据广义正交定理, 若 $\Gamma_A \not\cong \Gamma_B$, 则 $a_{A_1} = 0$, 若 $\Gamma_A = \Gamma_B$, 则

$$a_{A_1} = \frac{1}{h} \sum_R [\chi_A(R)]^2 = \frac{1}{h} \times h = 1$$

所以, 只有在 $\Gamma_A = \Gamma_B$, Γ_{AB} 中才包含全对称表示 A_1 .

$$(2) \int f_i^A f_j^A d\tau = 0 \quad \text{当 } i \not\cong j \text{ 时} \quad (f_i^A \text{ 表示 } f \text{ 是属于 } \Gamma_A$$

不可约表示的第 i 列的基)

也就是说, 只有当 f_i, f_j 属于同一不可约表示, 且属于同一列时, 积分才不等于零.

$$(3) \int \phi_A \hat{H} \phi_B d\tau \neq 0 \quad \text{只有当 } \phi_A \text{ 和 } \phi_B \text{ 属于同一不可约}$$

表示.

\hat{H} 是体系的 Hamilton 量, 它为全对称算符.

$$(4) \int \phi_A \hat{F} \phi_B d\tau \neq 0 \quad \text{只有当 } \Gamma_A \times \Gamma_F \times \Gamma_B \supset \Gamma_{A_1}$$

即波函数 ϕ_A, ϕ_B 和量子力学算符 \hat{F} 的直积表示中包括恒等表示, 矩阵元不为零.

上述的 (2), (3), (4) 条结论都可以参照 (1) 条结论的证明过程去推证 (参阅文献 [2]).

4. 简并态的微扰理论

设 \hat{H}^0 是未受微扰时体系的 Hamilton 算符, 且 $\phi_{n1}, \phi_{n2}, \dots, \phi_{nk}$ 为属于本征值 E_n^0 的 k 个简并本征态. 即

$$\hat{H}^0 \phi_{n1} = E_n^0 \phi_{n1}$$

$$\hat{H}^0 \phi_{n2} = E_n^0 \phi_{n2}$$

...

$$\hat{H}^0 \phi_{nk} = E_n^0 \phi_{nk}$$

当存在微扰 \hat{H}' 时,体系的 Schrödinger 方程为

$$(\hat{H}^0 + \hat{H}')\psi = E\psi$$

体系的零级近似波函数

$$\psi_0 = \sum_{i=1}^k c_i^{(0)} \psi_{ni} \quad (8.32)$$

可以证明,一级微扰能 E' ($E = E^0 + E'$) 和零级近似波函数 ψ_0 可以从解久期方程

$$\begin{bmatrix} H'_{11} - E' & H'_{12} \cdots H'_{1k} \\ H'_{21} & H'_{22} - E' \cdots H'_{2k} \\ & \cdots \\ H'_{k1} & H'_{k2} \cdots H'_{kk} - E' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (8.33)$$

求得,式中 $H'_{il} = \langle \psi_{ni} | \hat{H}' | \psi_{nl} \rangle$.

下面以氢原子的 Stark 效应为例来讨论简并态的微扰理论. 所谓 Stark 效应,是指原子的光谱线在外电场作用下所产生的分裂现象.

未受微扰的氢原子体系

$$\hat{H}^0 = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \quad (\text{以 a.u. 为单位})$$

它的本征函数就是氢原子的各原子轨道. $n=2$ 的氢原子轨道是四重简并的,能量 $E = E_2 = -\frac{1}{8}$ a.u., 对应的四个简并态波函数为

$$\begin{aligned} \phi_{21} = \phi_{200} &= R_{20}(r)Y_0^0(\theta, \phi) \\ \phi_{22} = \phi_{210} &= R_{21}(r)Y_1^0(\theta, \phi) \\ \phi_{23} = \phi_{211} &= R_{21}(r)Y_1^1(\theta, \phi) \\ \phi_{24} = \phi_{21-1} &= R_{21}(r)Y_1^{-1}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (8.34)$$

设外加电场沿 z 轴方向,将外电场的作用视为微扰,则

$$\hat{H}' = e r \cos \theta \sim e r Y_1^0(\theta, \phi) \quad (8.35)$$

为了求解一级微扰能和零级近似波函数, 须解久期方程

$$\begin{bmatrix} H'_{11} - E' & H'_{12} & H'_{13} & H'_{14} \\ H'_{21} & H'_{22} - E' & H'_{23} & H'_{24} \\ H'_{31} & H'_{32} & H'_{33} - E' & H'_{34} \\ H'_{41} & H'_{42} & H'_{43} & H'_{44} - E' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (8.36)$$

式中 $H'_{ij} = \langle \phi_{i1} | \hat{H}' | \phi_{j1} \rangle$. 根据线性方程组理论, 只要久期行列式

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E' & H'_{12} & H'_{13} & H'_{14} \\ H'_{21} & H'_{22} - E' & H'_{23} & H'_{24} \\ H'_{31} & H'_{32} & H'_{33} - E' & H'_{34} \\ H'_{41} & H'_{42} & H'_{43} & H'_{44} - E' \end{vmatrix} = 0 \quad (8.37)$$

(8.36) 方程组才有非零解.

为了简化 (8.37) 式, 我们首先讨论哪些矩阵元 H'_{ij} 为零. 因为 ϕ_{21} 为偶函数, $\phi_{22}, \phi_{23}, \phi_{24}$ 为奇函数, 且 \hat{H}' 算符为奇函数. 根据奇函数和偶函数在对称区间上的积分性质, 可得

$$H'_{1i} = 0 \quad (8.38)$$

例如

$$H'_{12} = \int f_1(\text{奇}) \cdot f_2(\text{奇}) \cdot f_3(\text{奇}) d\tau = \int f(\text{奇}) d\tau = 0$$

又

$$H'_{13} = H'_{24} = H'_{34} = \int f_1(\text{奇}) \cdot f_2(\text{奇}) \cdot f_3(\text{奇}) d\tau = 0$$

而

$$H'_{13} = \int Y_0^0 Y_1^0 Y_1^0 d\tau = -\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int Y_1^0 Y_1^0 d\tau = 0 \quad (\text{因为 } Y_1^0 \text{ 与 } Y_1^1 \text{ 正交})$$

故

$$H'_{13} = 0$$

同样地

$$H'_{14} = 0$$

由于 \hat{H}' 算符是 Hermite 的, 故有 $H'_{ij} = H'_{ji}$. 这样, 只有 $H'_{12} = H'_{21} \neq 0$.

$$\begin{aligned}
 H'_{12} = H'_{21} &= \int \phi_{21}^* \hat{H}' \phi_{22} d\tau \\
 &= \frac{1}{32\pi} \iiint (2-r) r e^{-r} \cos \theta \varepsilon r \cos \theta r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\
 &= \frac{1}{16} \int_0^\infty \int_0^\pi (2-r) r^4 e^{-r} \varepsilon \cos^2 \theta \sin \theta dr d\theta \\
 &= \frac{\varepsilon}{24} \int_0^\infty (2-r) r^4 e^{-r} dr \\
 &= -3\varepsilon
 \end{aligned}$$

久期行列式 (8.37) 变为

$$\begin{vmatrix}
 -E' & -3\varepsilon & 0 & 0 \\
 -3\varepsilon & -E' & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -E' & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -E'
 \end{vmatrix} = 0 \quad (8.39)$$

解得 $E'^{(1)} = 3\varepsilon$, $E'^{(2)} = -3\varepsilon$, $E'^{(3)} = E'^{(4)} = 0$, 再分别代入久期方程 (8.33), 求得相应的四组系数 c_{ij} ($i = 1, 2, 3, 4$), 这样得到四个零级波函数

$$\phi_i^0 = \sum_{j=1}^4 c_{ij} \phi_{2j} \quad (8.40)$$

结果是

微扰体系能量	微扰体系零级波函数
$E^{(1)} = E_2 + E'_0 = -\frac{1}{8} + 3\varepsilon$	$\phi_1^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{21} - \phi_{22})$
$E^{(2)} = E_2 + E'_0 = -\frac{1}{8} - 3\varepsilon$	$\phi_2^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{21} + \phi_{22})$
$E^{(3)} = E_2 = -\frac{1}{8}$	$\phi_3^0 = \phi_{23}$
$E^{(4)} = E_2 = -\frac{1}{8}$	$\phi_4^0 = \phi_{24}$

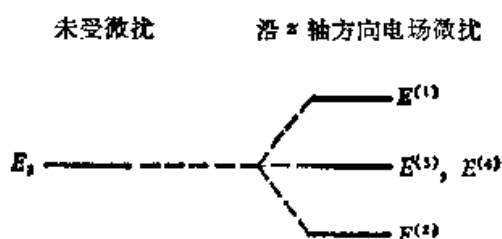


图 8.2 Stark 效应氢原子 $n=2$ 能级分裂示意图

§ 8.3 谱项能量的计算

在 § 8.1 已讨论了电子组态可分解为不同能量的谱项，这是由于考虑了电子之间的相互作用。本节将讨论如何计算谱项的相对能量。

根据微扰理论，电子之间的相互作用，可视为加在电子独立运动模型的体系 \hat{H}^0 上的微扰作用 \hat{H}' 。这样，受微扰后的体系

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (8.41)$$

式中

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 &= \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{R_i} \\ \hat{H}' &= \sum_{i>j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \end{aligned}$$

这样，谱项的相对能量(与电子独立运动模型的体系能量或中心场近似之差)近似为一级微扰能

$$E' = \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle \quad (8.42)$$

式中 ψ 为谱项的 Slater 行列式波函数。

1. 谱项的能量积分

首先，若一电子组态分解出的各谱项没有重复出现的情况(即每个谱项分别属于三维旋转群的互不相同的不可约表示，例如 d^2 组态分解为 ${}^1G, {}^3F, {}^1D, {}^3P, {}^1S$ 谱项，分别属于 R_3 的 $l=4, l=3, l=2, l=1, l=0$ 不可约表示)，则不同谱项中波函数间无相互作用。因为根据群论原理如 \hat{H}' 属于恒等表示，当 $\Gamma_i \neq \Gamma_j$ 时，

$$\langle \psi^{\Gamma_i} | \hat{H}' | \psi^{\Gamma_j} \rangle = 0$$

并且同一谱项(属于同一不可约表示)但属于不同列的波函数间也无相互作用。因为,当 $k \neq l$ 时,

$$\langle \phi_k^r | \hat{H}' | \phi_l^r \rangle = 0$$

那些属于同一表示的同一列波函数间的能量积分值相同,而与列无关,则有

$$\langle \phi_1^r | \hat{H}' | \phi_1^r \rangle = \langle \phi_2^r | \hat{H}' | \phi_2^r \rangle = \cdots = \langle \phi_n^r | \hat{H}' | \phi_n^r \rangle$$

(n 为不可约表示的维数)也就是同一谱项的各波函数的 H'_{ii} 矩阵元相等。

例如, 3P 有波函数 $\Psi(1, 1, 1, M_S)$, $\Psi(1, 0, 1, M_S)$, $\Psi(1, -1, 1, M_S)$, 按 $\Psi(L, M_L)$ 形式简写为 $\Psi(1, 1)$, $\Psi(1, 0)$, $\Psi(1, -1)$, 则有

$$\begin{aligned} \langle \Psi(1, 1) | \hat{H}' | \Psi(1, 1) \rangle &= \langle \Psi(1, 0) | \hat{H}' | \Psi(1, 0) \rangle \\ &= \langle \Psi(1, -1) | \hat{H}' | \Psi(1, -1) \rangle \end{aligned}$$

d^2 组态的 45 个态在中心势场下是简并的,而考虑了电子间排斥作用,由简并态的微扰理论,得到久期行列式

$$\begin{vmatrix} \langle \phi_1^{T_1} | \hat{H}' | \phi_1^{T_1} \rangle - E' & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \langle \phi_2^{T_1} | \hat{H}' | \phi_2^{T_1} \rangle - E' & \cdots & 0 \\ & & \cdots & \\ 0 & 0 & \cdots & \langle \phi_{45}^{T_1} | \hat{H}' | \phi_{45}^{T_1} \rangle - E' \\ = 0 \end{vmatrix}$$

可以看到,久期行列式已经对角化,并且

$$E^{T_1} = \langle \phi_i^{T_1} | \hat{H}' | \phi_i^{T_1} \rangle \quad (i \text{ 是 } T_1 \text{ 不可约表示的任一列})$$

还有

$$E^{T_2} = \langle \phi_i^{T_2} | \hat{H}' | \phi_i^{T_2} \rangle, \text{ 等等}$$

也就是可以选择谱项中任一个波函数作 $\langle \phi_i^r | \hat{H}' | \phi_i^r \rangle$ 矩阵元,以求得谱项的能量。例如

$$\begin{aligned} E(^1G) &= \langle \phi_{M_L}^{G=0} | \hat{H}' | \phi_{M_L}^{G=0} \rangle = \langle \phi(4, 4, 0, 0) | \hat{H}' | \phi(4, 4, 0, 0) \rangle \\ &= \langle \phi(4, 3, 0, 0) | \hat{H}' | \phi(4, 3, 0, 0) \rangle = \cdots \end{aligned}$$

$$E(^3F) = \langle \phi(3, 3, 1, 1) | \hat{H}' | \phi(3, 3, 1, 1) \rangle \\ = \langle \phi(3, 2, 1, 0) | \hat{H}' | \phi(3, 2, 1, 0) \rangle = \dots$$

如果组态分解所得的谱项有重复出现的情况,例如 d^3 组态分解所得谱项中有两个 3D 谱项,为了区别,记为 a^3D 和 b^3D . 由于它们属于相同的不可约表示,故两组属于同一列的波函数间的积分不为零. 例如, $\langle \phi^{(a)}(2, 2, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) | \hat{H}' | \phi^{(b)}(2, 2, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \rangle \neq 0$, 也就是 $\phi^{(a)}(2, 2, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 与 $\phi^{(b)}(2, 2, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 存在相互作用. 为了求得 a^3D 和 b^3D 谱项的能量,需要解一个二阶的久期行列式

$$\begin{vmatrix} \langle \phi^{(a)} | \hat{H}' | \phi^{(a)} \rangle - E' & \langle \phi^{(a)} | \hat{H}' | \phi^{(b)} \rangle \\ \langle \phi^{(b)} | \hat{H}' | \phi^{(a)} \rangle & \langle \phi^{(b)} | \hat{H}' | \phi^{(b)} \rangle - E' \end{vmatrix} = 0$$

由于 3D 有 10 个波函数 $\phi(2, M_L, \frac{1}{2}, M_S)$ ($M_L = 2, 1, 0, -1, -2; M_S = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$), 所以这样的久期行列式要出现 10 次,但只要解一次就够了,因为结果只有一组(不同 M_L 和 M_S , 矩阵元相同)

2. 谱项能量的具体计算

求谱项的能量积分

$$E = \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \left| \sum_{i < j} \sum_{\sigma_i \sigma_j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \Psi \right\rangle \quad (8.43)$$

式中 Ψ 为 Slater 行列式波函数. (8.43) 式展开后,出现形式为

$$\left\langle \phi_a(1)\phi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_c(1)\phi_d(2) \right\rangle$$

的积分,下面我们着重讨论这种积分.

图 8.3 示出两个电子坐标, $\frac{1}{r_{12}}$ 为双电子坐标函数,为了计算积分 [8.43]

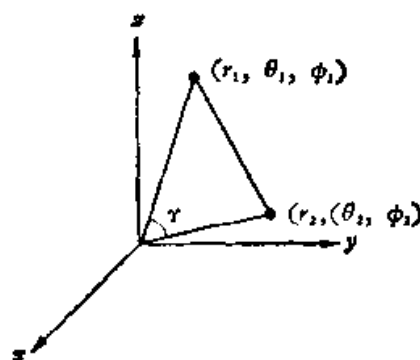


图 8.3 多电子原子中两个电子的坐标

式], 首先变换 $\frac{1}{r_{12}}$ 的形式

$$\begin{aligned}\frac{1}{r_{12}} &= (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \gamma)^{-1/2} \\ &= \frac{1}{r_>} \left(1 + \frac{r_<^2}{r_>^2} - 2\frac{r_<}{r_>} \cos \gamma \right)^{-1/2} \\ &= \frac{1}{r_>} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^k} P_k(\cos \gamma)\end{aligned}\quad (8.44)$$

式中 $r_>$ 为 r_1 和 r_2 两者中较大的, $r_<$ 为两者中较小的。

$$P_k(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k Y_k^q(1) Y_k^{q*}(2)$$

因此

$$\frac{e^2}{r_{12}} = \frac{e^2}{r_>} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r_<^k}{r_>^k} Y_k^q(1) Y_k^{q*}(2) \quad (8.45)$$

将 (6.45) 式代入积分 $\langle \phi_a(1) \phi_b(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_c(1) \phi_d(2) \rangle$ 中, 得

$$\begin{aligned}&\langle \phi_a(1) \phi_b(2) | \frac{e^2}{r_>} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r_<^k}{r_>^k} Y_k^q(1) Y_k^{q*}(2) | \phi_c(1) \phi_d(2) \rangle \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \langle R_{n_a l_a}(1) R_{n_b l_b}(2) | \frac{e^2 r_<^k}{r_>^{k+1}} | R_{n_c l_c}(1) R_{n_d l_d}(2) \rangle \\ &\quad \times \left\langle Y_{l_a}^{m_a}(1) Y_{l_b}^{m_b}(2) \left| \sum_{q=-k}^k \frac{4\pi}{2k+1} Y_k^q(1) Y_k^{q*}(2) \right| Y_{l_c}^{m_c}(1) Y_{l_d}^{m_d}(2) \right\rangle \\ &\quad \times \delta(m_{i_a}, m_{i_c}) \delta(m_{i_b}, m_{i_d})\end{aligned}\quad (8.46)$$

式中 δ 为 Kronecker δ , 若 $m_{ia}=m_{ic}$, $\delta(m_{ia}, m_{ic})=1$, 否则 $\delta(m_{ia}, m_{ic})=0$, 式中第一部分积分, 是径向函数部分, 令

$$R^k(abcd) \equiv \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_1^k r_2^k}{r_1^k + 1} R_{n_a l_a}(1) R_{n_b l_b}(2) R_{n_c l_c}(1) R_{n_d l_d}(2) r_1^4 dr_1 \cdot r_2^4 dr_2 \quad (8.47)$$

式中第二部分是球谐函数部分, 令

$$A_k = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle Y_{l_a}^{m_a} | Y_k^q | Y_{l_c}^{m_c} \rangle \langle Y_{l_b}^{m_b} | Y_k^{q*} | Y_{l_d}^{m_d} \rangle \quad (8.48)$$

由于 $Y_l^m(\theta, \phi) = \Theta_l^m(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$, 对 ϕ 积分时, A^k 不等于零的条件是

$$-m_a + q + m_c = 0$$

$$-m_b - q + m_d = 0$$

$$q = m_a - m_c = m_d - m_b$$

即

$$m_a + m_b = m_c + m_d \quad (8.49)$$

这时有

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{e^{im_a\phi}}{\sqrt{2\pi}} \middle| \frac{e^{i(m_a-m_c)\phi}}{\sqrt{2\pi}} \middle| \frac{e^{im_c\phi}}{\sqrt{2\pi}} \right\rangle &= \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \right)^3 \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \\ \left\langle \frac{e^{im_b\phi}}{\sqrt{2\pi}} \middle| \frac{e^{i(m_d-m_b)\phi}}{\sqrt{2\pi}} \middle| \frac{e^{im_d\phi}}{\sqrt{2\pi}} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \end{aligned}$$

所以

$$A_k = \frac{2}{2k+1} \langle \Theta_{l_a}^{m_a} | \Theta_k^q | \Theta_{l_c}^{m_c} \rangle \langle \Theta_{l_b}^{m_b} | \Theta_k^{q*} | \Theta_{l_d}^{m_d} \rangle \delta(m_a + m_b, m_c + m_d) \quad (8.50)$$

再令

$$C^k(lm, l'm') \equiv \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \langle \Theta_l^m | \Theta_k^{m-m'} | \Theta_{l'}^{m'} \rangle \quad (8.51)$$

则有

$$A_k = C^k(l_a m_a, l_c m_c) C^k(l_d m_d, l_b m_b) \delta(m_a + m_b, m_c + m_d) \quad (8.52)$$

综合以上各式, 则有

$$\begin{aligned} & \left\langle \phi_a(1) \phi_b(2) \middle| \frac{e^2}{r_{12}} \middle| \phi_c(1) \phi_d(2) \right\rangle \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} R^k(abcd) C^k(l_a m_a, l_c m_c) C^k(l_d m_d, l_b m_b) \\ & \quad \times \delta(m_a + m_b, m_c + m_d) \delta(m_{ia}, m_{ic}) \delta(m_{ib}, m_{id}) \end{aligned} \quad (8.53)$$

形式上(8.53)式的加和 k 取从 0 到 ∞ , 但是由于受到“向量加和规则”的限制, 实际上只有几项。由于

$$\Gamma_l \times \Gamma_{l'} = \Gamma_{l+l'} + \Gamma_{l+l'-1} + \cdots + \Gamma_{|l-l'|}$$

故只有当 $k = l + l', l + l' - 1, \dots, |l - l'|$ 时, $C^k(lm, l'm') \neq 0$.

例如, 对于 d^n 组态来说, $l = 2$, 故 k 只能取 $0, 1, 2, 3, 4$ 积分才不为零. 又由于 d 轨道为偶函数, $k = 1$ 或 3 时,

$$C^k(2m_a, 2m_c) = C^k(2m_d, 2m_b) = 0$$

所以 k 仅取 $0, 2, 4$ 三个值.

已有人对于上述所讨论的积分作过大量的计算, 如 $C^k(lm, l'm')$ 值可查有关文献[6], 表 8.8 列出一些 C^k 值可供读者查用.

例: 计算 d^2 组态 3F 谱项的相对能量

$$E(^3F) = \left\langle \Psi(3, 3, 1, 1) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Psi(3, 3, 1, 1) \right\rangle$$

其中

$$\Psi(3, 3, 1, 1) = \Phi(2^+, 1^+) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_2\alpha(1)\phi_1\alpha(2) - \phi_1\alpha(1)\phi_2\alpha(2)]$$

式中 $\phi_1 = R_{n1}(r)Y_1^1, \phi_2 = R_{n2}(r)Y_2^1$,

$$\begin{aligned} E(^3F) &= \left\langle \Phi(2^+, 1^+) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Phi(2^+, 1^+) \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \left[\left\langle \phi_1(1)\phi_1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_2(1)\phi_2(2) \right\rangle - \left\langle \phi_2(1)\phi_1(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_1(1)\phi_2(2) \right\rangle \right. \\ &\quad \left. - \left\langle \phi_1(1)\phi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_2(1)\phi_1(2) \right\rangle + \left\langle \phi_1(1)\phi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_1(1)\phi_2(2) \right\rangle \right] \end{aligned}$$

表 8.8 $C^k(lm, l'm')$ 的数值表

ll'	m_l	m_l'	$k=1$ 单位 $\sqrt{\frac{1}{3}}$	$k=3$
sp	0	± 1	-1	0
	0	0	+1	0
			单位 $\sqrt{\frac{1}{15}}$	单位 $\sqrt{\frac{1}{245}}$
pd	± 1	± 2	$-\sqrt{6}$	$+\sqrt{3}$
	± 1	± 1	$+\sqrt{3}$	-3
	± 1	0	-1	$+\sqrt{18}$
	0	± 2	0	$+\sqrt{15}$
	0	± 1	$-\sqrt{3}$	$-\sqrt{24}$
	0	0	+2	$+\sqrt{27}$
	± 1	∓ 2	0	$+\sqrt{45}$
	± 1	∓ 1	0	$-\sqrt{30}$

表 8.8 (续)

ll'	m_l	m_l'	$k=0$	$k=2$	$k=4$
ss	0	0	+1		
				单位 $\sqrt{\frac{1}{5}}$	
sd	0	± 2	0	+1	
	0	± 1	0	-1	
	0	0	0	+1	
				单位 $\sqrt{\frac{1}{25}}$	
pp	± 1	± 1	+1	-1	
	± 1	0	0	$+\sqrt{3}$	
	0	0	+1	+2	
	± 1	∓ 1	0	$-\sqrt{6}$	
				单位 $\sqrt{\frac{1}{49}}$	单位 $\sqrt{\frac{1}{441}}$
dd	± 2	± 2	+1	-2	+1
	± 2	± 1	0	$+\sqrt{6}$	$-\sqrt{5}$
	± 2	0	0	-2	$+\sqrt{15}$
	± 1	± 1	+1	+1	-4
	± 1	0	0	+1	$+\sqrt{30}$
	0	0	+1	+2	+6
	± 2	∓ 2	0	0	$+\sqrt{70}$
	± 2	∓ 1	0	0	$-\sqrt{35}$
	± 1	∓ 1	0	$-\sqrt{6}$	$-\sqrt{40}$

当 $\phi_a, \phi_b, \phi_c, \phi_d$ 均为 nd 轨道时, 令

$$R^k(abcd) = F^k(nd, nd)$$

故有

$$\begin{aligned}
 E(^3F) = \frac{1}{2} \sum_{k=0,2,4} F^k [& C^k(22, 22)C^k(21, 21) \\
 & - C^k(22, 21)C^k(22, 21) \\
 & + C^k(21, 21)C^k(22, 22) \\
 & - C^k(21, 22)C^k(21, 22)]
 \end{aligned}$$

容易证明

$$C^k(l'm', lm) = (-1)^{m-m'} C^k(lm, l'm')$$

故有

$$\begin{aligned} C^k(21, 22) &= (-1) C^k(22, 21) \\ C^k(21, 22) \cdot C^k(21, 22) &= C^k(22, 21) \cdot C^k(22, 21) \\ E(^3F) &= \frac{1}{2} \sum_{k=0,2,4} F^k [2C^k(22, 22) \cdot C^k(21, 21) - 2C^k(22, 21) \cdot C^k(22, 21)] \\ &= F^0 [C^0(22, 22)C^0(21, 21) - C^0(22, 21)C^0(22, 21)] \\ &\quad + F^2 [C^2(22, 22)C^2(21, 21) - C^2(22, 21)C^2(22, 21)] \\ &\quad + F^4 [C^4(22, 22)C^4(21, 21) - C^4(22, 21)C^4(22, 21)] \\ &= F^0 [1 \times 1 - 0 \times 0] + F^2 \left[-\sqrt{\frac{4}{49}} \times \sqrt{\frac{1}{49}} - \left(\sqrt{\frac{6}{49}} \right)^2 \right] \\ &\quad + F^4 \left[\sqrt{\frac{1}{441}} \left(-\sqrt{\frac{16}{441}} \right) - \left(-\sqrt{\frac{5}{441}} \right)^2 \right] \\ &= F^0 - \frac{8}{49} F^2 - \frac{9}{441} F^4 \end{aligned}$$

定义 $F_0 \equiv F^0$, $F_2 \equiv \frac{1}{49} F^2$, $F_4 \equiv \frac{1}{441} F^4$, F_0, F_2, F_4, \dots 称为 Slater-Condon 参数。

$$E(^3F) = F_0 - 8F_2 - 9F_4$$

后又引进了 Racah 参数 A, B, C 的定义

$$A \equiv F_0 - 49F_4$$

$$B \equiv F_2 - 5F_4$$

$$C \equiv 35F_4$$

这样,又有

$$E(^3F) = A - 8B$$

表 8.9 列出 d^n 组态各谱项的相对能量。

无论采用那一套参数,我们均可以通过原子光谱的实验数据来确定它们。例如,用 Cr^{3+} 离子来测定 Racah 参数。 Cr^{3+} 离子的最外层电子为 d^3 组态,其基态谱项是 4F , 第一激发态是 4P , 根据能级跃迁的光谱数据可计算出二能级差 ΔE 。查表^[6]可得 $E(^4F) = 3A - 15B$, $E(^4P) = 3A$, 故 $\Delta E = E(^4P) - E(^4F) = 15B$ 。这样,可求得 B 值约为 920cm^{-1} 。对于 d^2 组态的各谱项的

表 8.9

谱项	谱项能量		与基态谱项的能量差 ΔE
	Slater-Condon 参数	Racah 参数	
1F	$F_0 - 8F_2 - 9F_4$	$A - 8B$	0
1D	$F_0 - 3F_2 + 36F_4$	$A - 3B + 2C$	$5B + 2C$
1P	$F_0 + 7F_2 - 84F_4$	$A + 7B$	$15B$
3G	$F_0 + 4F_2 + F_4$	$A + 4B + 2C$	$12B + 2C$
3S	$F_0 + 14F_2 + 126F_4$	$A + 14B + 7C$	$22B + 7C$

能级差值是 B 和 C 两个参数的因变量。由大量实验数据归纳总结,可设 $C \approx 4B$ (参阅文献[5, 6])。

§ 8.4 晶体场理论

本节将介绍的是简单晶体场理论。这个理论的基本模型是,中心离子处于配位体所形成的对称分布的静电场之中,中心离子与配位体的相互作用是属于离子键或离子-偶极子作用。由于配位体场具有某一特定的对称性,使得中心离子的按不同方向伸展的简并的 d 轨道¹⁾发生了能级分裂,具有不同对称性的原子轨道分裂为不同的能级(参阅文献[1])。

本章首先从 d^1 组态开始,然后讨论 d^2 组态,再推广到 d^n 组态的情况。

1. d 轨道的能级分裂(d^1 组态)

这一节讨论处于某种对称性的晶体场中的中心原子的 d 轨道的能级分裂情况。先考虑具有 O_h 点群对称性的晶体场,中心离子处于正八面体的中心,配位体处于八面体的六个顶点上,如图 8.4 所示。

如前所述,原子轨道是三维旋转群不可约表示的基。五个 d 轨道 ($d_{x^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{zx}, d_{yz}$) 为三维旋转群 R_3 的 $l=2$ 表示的

1) 本章仅限于讨论中心离子的外层 d 轨道。

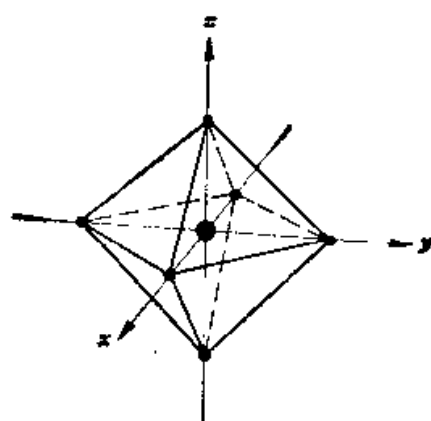


图 8.4 八面体对称晶体场

表 8.10 O 群的特征标

O 群	E	$6C_2$	$3C_2'(C_4^2)$	$8C_3$	$6C_4$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	-1	1	1	-1
E	2	0	2	-1	0
T_1	3	-1	-1	0	1
T_2	3	1	-1	0	-1

基,由(8.24)式可知, $l=2$ 表示的特征标为

$$\chi(\phi) = 1 + 2\cos\phi + 2\cos 2\phi \quad (8.54)$$

ϕ 为通过球的任一条轴旋转的角度。

由于给定的中心离子是处于具有 O_h 点群对称性的正八面体场中,故需要将 d 轨道的三维旋转群的不可约表示,约化为 O_h 点群的不可约表示的“直和”。为了简单起见,可先向 O 群约化,表 8.10 给出 O 群的特征标。根据(8.54)式,按 O 群的每一个操作求出对应的 R_2 不可约表示的特征标。

E 是恒等操作, $\phi = 0$, 故有

$$\chi(E) = \chi(0) = 5$$

C_2 是旋转 180° 的操作, $\phi = 180^\circ$, 有

$$\chi(C_2) = \chi(180^\circ) = 1$$

C_3 是旋转 120° 的操作, $\phi = 120^\circ$, 有

$$\chi(C_3) = \chi(120^\circ) = -1$$

C_4 是旋转 90° 的操作, $\phi = 90^\circ$, 有

$$\chi(C_4) = \chi(90^\circ) = -1$$

显然

$$\chi(C_2) = \chi(C_2) = 1$$

这样, 得到了 O 群的一个可约表示 $\Gamma_d(5, 1, 1, -1, -1)$. 然后根据公式

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_i(R)$$

求得 O 群的各不可约表示 A_1, A_2, E, T_1, T_2 在可约表示 Γ_d 中所出现的次数. 这里 $h = 24$, 有

$$\begin{aligned} a_{A_1} &= \frac{1}{24} [5 \times 1 + 6 \times 1 + 3 \times 1 + 8 \times (-1) + 6 \times (-1)] \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{A_2} &= \frac{1}{24} [5 \times 1 + 6 \times (-1) + 3 \times 1 + 8 \times (-1) \\ &\quad + 6 \times (-1) \times (-1)] \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_E &= \frac{1}{24} [5 \times 2 + 6 \times 0 + 3 \times 2 + 8 \times (-1) \\ &\quad \times (-1) + 6 \times 0] \\ &= 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{T_1} &= \frac{1}{24} [5 \times 3 + 6 \times (-1) + 3 \times (-1) + 8 \\ &\quad \times 0 \times (-1) + 6 \times (-1)] \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{T_2} &= \frac{1}{24} [5 \times 3 + 6 \times 1 + 3 \times (-1) + 8 \times 0 \\ &\quad \times (-1) + 6 \times (-1) \times (-1)] \\ &= 1 \end{aligned}$$

因此

$$\Gamma_d = E + T_2 \quad (8.55)$$

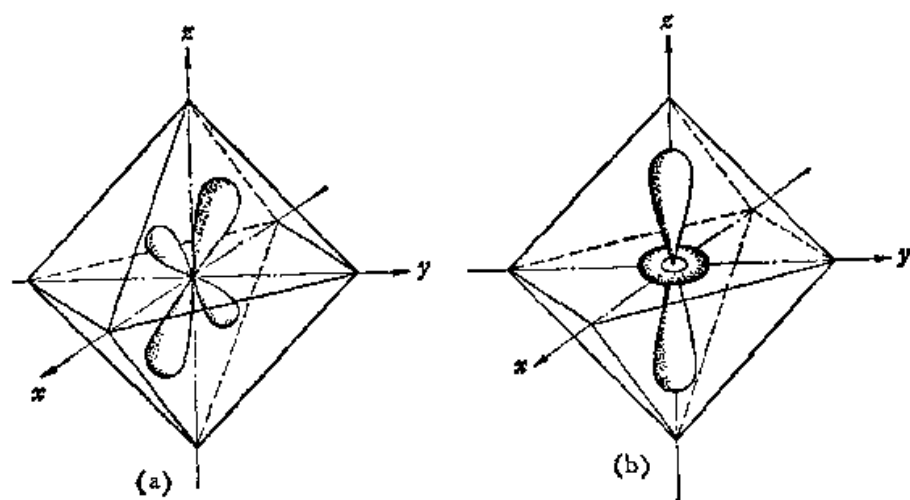


图 8.5 正八面体场中的 d 轨道¹⁾

可以验证, 对于向 O_h 群约化的情况, 只要在向 O 群约化的结果加上中心反演对称即可 (因为五个 d 轨道都是中心反演对称函数), 则有

$$\Gamma_d = E_g + T_{2g} \quad (8.56)$$

这样, 原自由原子的五重简并的 d 轨道分裂为两组, 成为 O_h 群的两个不同不可约表示的基。这两组轨道的能量是不同的, 一组 d 轨道作为 E_g 表示的基, 是二重简并的, 另一组 d 轨道作为 T_{2g} 表示的基, 是三重简并的, 但是, 从群论分析不能得出哪组能级高, 哪组能级低, 差多少, 这还需用物理模型。

下面再从物理图象上进行直观的分析。当中心原子的五个 d 轨道处于正八面体 (O_h 群) 的配位场中, 如图 8.5 所示。可以看到 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 三个 d 轨道在正八面体场中所处的位置是等价的, 它们的轨道伸展方向都指向正八面体的十二条棱, 而 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道²⁾ 的伸展方向都指向正八面体的顶点。因此后者所受配位场的作用要比前者为大, 致使后者的能量高于前者 (因为配位体是带

1) (a) 图中只画出 d_{xy} 轨道, (b) 图中只画出 d_{z^2} 轨道。

2) 实际上, d_{z^2} 是 $d_{x^2-x^2}$ 和 $d_{x^2-y^2}$ 的线性组合, 而 $d_{x^2-x^2}$, $d_{x^2-y^2}$ 和 $d_{x^2-y^2}$ 是完全等价的, 在正八面体场中所受作用是相同的, 具有相同的轨道能量。因此, d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道在正八面体场中具有相同的能量。

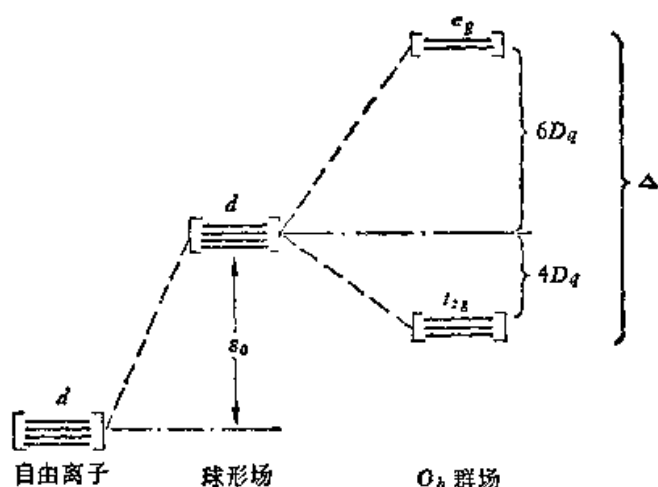


图 8.6 d 轨道在外场作用的能级分裂

负电荷的)。

图 8.6 表示出 d 轨道在外场 (O_h 对称性) 作用下能级分裂的情况, 我们将分裂的能级差记为 Δ , 在光谱学上时有把 Δ 写成 $10Dq^0$ 。

为了说明 d 轨道能级分裂的情况, 我们先假设将外层具有一个 d 电子的离子置于一球面上均匀分布着六个负电荷的球的中心, 这时该 d 电子的能量增加了 ϵ_0 , 并且无论 d 电子处在哪个轨道中, 能量的增加都是一样的 (d 电子在不同的 d 轨道上, 电荷的分布除方向不同外, 是完全相同的)。

然后将球面上的六个负电荷逐渐集中于球面的六个点上, 这六个点成为正八面体的六个顶点, 这时中心离子的 d 电子处于不同的 d 轨道时, 能量就不完全相同了。 d 电子处于属于 E_g 对称性的 e_g 轨道 (二重简并) 的能量比处于属于 T_{2g} 对称性的 t_{2g} 轨道 (三重简并) 的能量高 $10Dq$ 值, 即

$$E(e_g) - E(t_{2g}) = \Delta = 10Dq \quad (8.57)$$

现在, 在中心离子外层的五个 d 轨道中, 按 Pauli 原理的要求填充 10 个电子, 这 10 个 d 电子总体呈球对称分布, 当中心离子

1) Dq 值是 Schlapp 和 Penney 引入的一种场强(能量)参数。

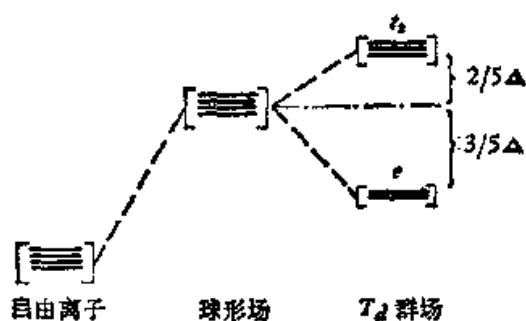


图 8.7 在 T_d 群场中的 d 轨道的能级分裂

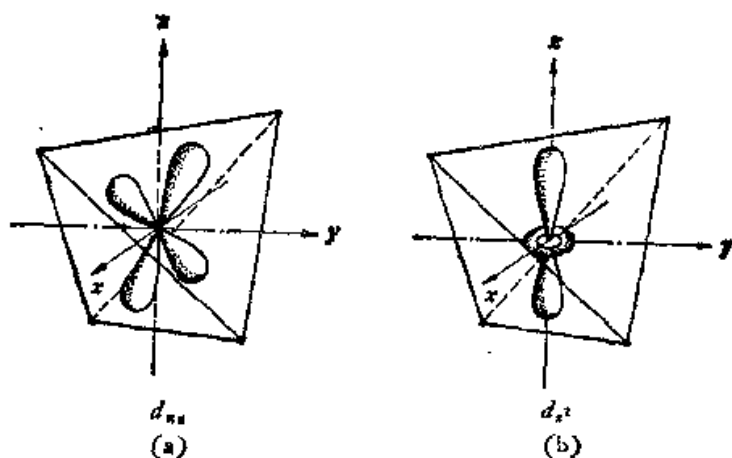


图 8.8 在 T_d 场中的 d 轨道

处于正八面体场中心时,总的势能增加为 $10\varepsilon_0$,当然,四个电子在 e_g 轨道,六个电子在 t_{2g} 轨道,应有

$$4E(e_g) + 6E(t_{2g}) = 10\varepsilon_0 \quad (8.58)$$

我们令 x 为在球形场中和在正八面体场中 t_{2g} 轨道能量之差, y 为 e_g 轨道能量之差,即

$$\begin{aligned} x &= \varepsilon_0 - E(t_{2g}) \\ y &= E(e_g) - \varepsilon_0 \end{aligned} \quad (8.59)$$

于是有

$$x + y = E(e_g) - E(t_{2g}) = \Delta = 10Dq \quad (8.60)$$

将 (8.59) 式代入 (6.67) 式,得到

$$\begin{aligned} 4y - 6x &= 0 \\ 2y &= 3x \end{aligned} \quad (8.61)$$

将(8.61)式代入(8.60)式后,得到

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{2}{5}\Delta - 4Dq \\ y &= \frac{3}{5}\Delta - 6Dq \end{aligned} \right\} \quad (8.62)$$

类似地,在正四面体场(T_d 点群)中, d 轨道也分裂成两组能量不同的轨道,一组是属于 T_2 表示的 t_2 轨道(三重简并的),另一组是属于 E 表示的 e 轨道(二重简并的)。与正八面体场(O_h 群)不同的是,三重简并的 t_2 轨道的能量高于二重简并的 e 轨道,且能级差 Δ_T 为 $\frac{4}{9} \times 10Dq$ (见图8.8)。

从以上的直观讨论,可求得在由六个配位体所形成的正八面体场中,处于不同 d 轨道中的电子所受的微扰能

$$\begin{aligned} \langle d_{x^2} | V_{O_h} | d_{x^2} \rangle &= \langle d_{x^2-y^2} | V_{O_h} | d_{x^2-y^2} \rangle = E(e_g) \\ &= \varepsilon_0 + 6Dq = \varepsilon_0 + \frac{3}{5} \Delta \\ \langle d_{xy} | V_{O_h} | d_{xy} \rangle &= \langle d_{yz} | V_{O_h} | d_{yz} \rangle = \langle d_{zx} | V_{O_h} | d_{zx} \rangle \\ &= E(t_{2g}) = \varepsilon_0 - 4Dq = \varepsilon_0 - \frac{2}{5} \Delta \end{aligned}$$

式中 V_{O_h} 是八面体场对中心离子的势能项。

实际上,我们可假定配位体为点电荷,点偶极(或具有一定分布函数的电荷)严格地计算出上面的结果(当配位体的电荷分布的模型不同时, Dq 具有不同的含义。但只要配位场具有正八面体对称性,都得到以上结果)。而且,我们还可以计算正八面体场对 d_{+2} , d_{+1} , d_0 , d_{-1} , d_{-2} 五个 d 轨道的作用能

$$\begin{aligned} \langle d_{+2} | V_{O_h} | d_{+2} \rangle &= \langle d_{-2} | V_{O_h} | d_{-2} \rangle = Dq \\ \langle d_{+1} | V_{O_h} | d_{+1} \rangle &= \langle d_{-1} | V_{O_h} | d_{-1} \rangle = -4Dq \\ \langle d_0 | V_{O_h} | d_0 \rangle &= 6Dq \end{aligned}$$

还有以下的矩阵元

$$\langle d_{-2} | V_{O_h} | d_{+2} \rangle = \langle d_{+2} | V_{O_h} | d_{-2} \rangle = 5Dq$$

上述各积分都是计算 d^n 组态($n > 1$)的金属离子在八面体场中

所受作用能需要的。

2. 弱场和强场

自由原子的 Hamilton 算符

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{R_i} + \sum_{i>j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (8.63)$$

将原子或离子置于配位场中，原子或离子体系的能量就发生了变化，新体系的 Hamilton 量成为自由原子或离子的 Hamilton 量与配位场势能项之和

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_L \quad (8.64)$$

式中 \hat{H}_L 为配位场势能项。在 O_h 群配位场中

$$\hat{H}_L = \sum_i V_{O_h}(i) \quad (8.65)$$

式中 $V_{O_h}(i)$ 为 O_h 群配位场对金属离子的第 i 个电子的作用能。我们令 \hat{h}_i 为第 i 个电子独立存在的类氢原子的 Hamilton 算符，这样，(8.64) 式写成

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i>j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} + \hat{H}_L \quad (8.66)$$

在我们所讨论的配位场的作用时，要分别考虑两种极限情况，一种是体系的 Hamilton 量中，配位场势能项 \hat{H}_L 远小于电子相互排斥能项 $\sum_{i>j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}}$ ，在这种情况下，我们采取弱场方案处理。另一种是 \hat{H}_L 远大于 $\sum_{i>j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}}$ 项，在这种情况下，我们采取强场方案处理。处于这两者之间的情况，我们则采取中间场方案处理。

为了求得配位场中的轨道能级和波函数，我们需要解以(8.66)式为 Hamilton 算符的多电子体系的 Schrödinger 方程。为了求解该 Schrödinger 方程，我们又需要借助于简并态的微扰理论。

在弱场方案中，认为未受微扰的体系为自由离子，即 $H_0 = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i>j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}}$ ，而将配位场势能项 \hat{H}_L 作为微扰项，零级近

似波函数为

$$\phi_0 = \sum_i c_i \phi_i(L, S) \quad (8.67)$$

式中 $\phi_i(L, S)$ 为自由离子的谱项波函数。

在强场方案中，则认为未受微扰的体系为不考虑电子相互排斥作用的处于配位场中的原子或离子，即 $H_0 = \sum_i h_i + \hat{H}_L$ ，而

将电子相互排斥作用 $\sum_{i>j} \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ 作为微扰项，零级近似波函数为

$$\phi_0 = \sum_i \phi_i(\Gamma, S) \quad (8.68)$$

式中 $\phi_i(\Gamma, S)$ 为配位场中的谱项波函数，即由按配位场分类的单电子轨道 t_{2g} 、 e_g 所组成的谱项波函数。

3. 弱场方案处理 d^2 组态

在弱配位场的情况下，原子中电子的相互作用强于配位场的作用。这样，可以认为自由原子或离子的谱项波函数是未受微扰体系的波函数，而把配位场的势能项视为微扰项。在这种物理模型下，就可以按照微扰理论来处理了。

中心原子(离子)为 d^2 组态，譬如 2 价钛离子(其电子组态为 $[\text{Ar}]3d^2$)、3 价钒离子(其电子组态为 $[\text{Ar}]3d^2$)，等等。已经知道，在自由离子中 d^2 组态形成 3F 、 1D 、 3P 、 1G 、 1S 五个谱项，并且能量是逐个增高的， 3F 为基态谱项。

下面仅以 3F 谱项为例，讨论它在 O_h 群的配位场中如何分裂。

3F 谱项波函数为三维旋转群 R_3 的 $l=3$ 表示的基，该表示的特征标，按 (8.25) 式，可得

$$\chi(\phi) = \frac{\sin\left(3 + \frac{1}{2}\right)\phi}{\sin \frac{\phi}{2}} = \frac{\sin \frac{7}{2}\phi}{\sin \frac{1}{2}\phi}$$

若出现 $\frac{0}{0}$ 的情况, 可按 $\chi(\phi) = 1 + 2 \cos \phi + 2 \cos 2\phi + 2 \cos 3\phi$ 计算。

3F 谱项在 O_h 群配位场中, 则需将 3F 在 R_3 的表示向 O_h 群的表示约化, 可以依次得到

$$\chi(E) = \chi(0) = 7$$

$$\chi(C_2) = \chi(\pi) = \frac{\sin \frac{7\pi}{2}}{\sin \frac{\pi}{2}} = -1$$

$$\chi(C_3) = \chi\left(\frac{2\pi}{3}\right) = \frac{\sin \frac{7\pi}{3}}{\sin \frac{\pi}{3}} = 1$$

$$\chi(C_4) = \chi\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{\sin \frac{7\pi}{4}}{\sin \frac{\pi}{4}} = -1$$

于是得到以 3F 谱项波函数为基的 O_h 群的可约表示 Γ 的特征标

	E	$6C_2$	$3C_2'$	$8C_3$	$6C_4$
$\chi(\Gamma)$	7	-1	-1	1	-1

再根据 O_h 群的特征标表(见表 8.10), 可以得到

$$\Gamma(^3F) = A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$$

即以 3F 谱项波函数为基的三维旋转群的表示约化为 O_h 群的 A_{2g} , T_{1g} , T_{2g} 三个不可约表示的直和。这样在球形场中的 3F 谱项所包含的 21 个简并的波函数, 在 O_h 群配位场中分裂为三组波函数, 这样的每一组波函数构成一个配位场谱项, 谱项符号用对称性表示符号, 自旋多重度的数值 $2s + 1$ 仍标在谱项符号的左上角。由于配位场对电子自旋没有作用, 因此由球形场中的原子谱项转变为配位场的原子谱项时, 自旋多重度是不变的。这样, 球形场中的

3F 谱项分裂为 O_h 场中的 ${}^3A_{2g}$, ${}^3T_{1g}$, ${}^3T_{2g}$ 谱项。 A_{2g} 是一维表示, 故 ${}^3A_{2g}$ 包含三个波函数, T_{1g} 和 T_{2g} 是三维表示, 故 ${}^3T_{1g}$, ${}^3T_{2g}$ 各包含九个波函数。

下面按简并态的微扰理论, 对自由原子谱项波函数进行微扰处理, 求得配位场中各谱项能量和波函数。微扰算符为

$$\hat{H}' = \hat{H}_L = \hat{V}_{O_h}(1) + \hat{V}_{O_h}(2) = V_{O_h} \quad (8.69)$$

式中 $\hat{V}_{O_h}(1)$ 和 $\hat{V}_{O_h}(2)$ 为两个单电子算符, 表示每一电子在 O_h 群的配位体中所受作用能。

由于电子自旋与配位场的作用无关, 故我们只考虑 3F 谱项中自旋相同的(不妨取 $M_s = 1$)一组(七个)波函数

$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &= |{}^3F, 3, 1\rangle^0 \\ \phi_2 &= |{}^3F, 2, 1\rangle \\ \phi_3 &= |{}^3F, 1, 1\rangle \\ \phi_4 &= |{}^3F, 0, 1\rangle \\ \phi_5 &= |{}^3F, -1, 1\rangle \\ \phi_6 &= |{}^3F, -2, 1\rangle \\ \phi_7 &= |{}^3F, -3, 1\rangle \end{aligned} \right\} \quad (8.70)$$

为了求得配位场谱项能, 须解久期行列式

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E' & H'_{12} & \cdots & H'_{17} \\ H'_{21} & H'_{22} - E' & \cdots & H'_{27} \\ & & \cdots & \\ H'_{71} & H'_{72} & \cdots & H'_{77} - E' \end{vmatrix} = 0$$

式中 $H'_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H}' | \phi_j \rangle = \langle \phi_i | \hat{H}_L | \phi_j \rangle = \langle \phi_i | V_{O_h} | \phi_j \rangle$ 。 这些矩阵元可以根据 § 8.3 中所给谱项波函数以及本节第一段所给八面体场对单电子轨道的作用能矩阵元算出, 这里都省略了, 直接给出结果, 为了简单起见, 约定 $\langle {}^3F, M_L, 1 | V_{O_h} | {}^3F, M'_L, 1 \rangle$ 缩写为 $\langle M_L | V | M'_L \rangle$, 则

$$\langle 3 | V | 3 \rangle = \langle \bar{3} | V | \bar{3} \rangle = -3Dq$$

1) 自由原子的谱项波函数亦可写成 $|{}^{2S+1}L, M_L, M_S\rangle$ 的形式。

$$\begin{aligned}
\langle 2|V|2\rangle &= \langle \bar{2}|V|\bar{2}\rangle = 7Dq \\
\langle 1|V|1\rangle &= \langle \bar{1}|V|\bar{1}\rangle = -Dq \\
\langle 0|V|0\rangle &= -6Dq \\
\langle 3|V|\bar{1}\rangle &= \langle \bar{3}|V|1\rangle = -\sqrt{15}Dq \\
\langle 2|V|\bar{2}\rangle &= \langle \bar{2}|V|2\rangle = -5Dq
\end{aligned}$$

其它矩阵元均为 0。这样，可以得到四个线性独立的久期行列式

$$\begin{aligned}
[1] \quad \begin{vmatrix} H'_{11} - E' & H'_{15} \\ H'_{51} & H'_{55} - E' \end{vmatrix} &= \begin{vmatrix} H'_{33} - E' & H'_{37} \\ H'_{73} & H'_{77} - E' \end{vmatrix} \\
[2] \quad &= \begin{vmatrix} -Dq - E' & -\sqrt{15}Dq \\ -\sqrt{15}Dq & -3Dq - E' \end{vmatrix} = 0 \\
[3] \quad \begin{vmatrix} H'_{22} - E' & H'_{26} \\ H'_{62} & H'_{66} - E' \end{vmatrix} &= \begin{vmatrix} 7Dq - E' & 5Dq \\ 5Dq & 7Dq - E' \end{vmatrix} = 0 \\
[4] \quad \begin{vmatrix} H'_{44} - E' \end{vmatrix} &= \begin{vmatrix} -6Dq - E' \end{vmatrix} = 0 \quad (8.71)
\end{aligned}$$

求解 (8.71) 式的四个久期行列式，得根

表 8.11

E'	波 函 数
$E'_1 = -6Dq$	$\Psi_1^1 = \phi(0)^{1)}$ $\Psi_1^2 = \sqrt{\frac{3}{8}}\phi(1) + \sqrt{\frac{5}{8}}\phi(-3)$ $\Psi_1^3 = \sqrt{\frac{3}{8}}\phi(-1) + \sqrt{\frac{5}{8}}\phi(3)$
$E'_2 = +2Dq$	$\Psi_2^1 = \sqrt{\frac{1}{2}}\phi(2) + \sqrt{\frac{1}{2}}\phi(-2)$ $\Psi_2^2 = \sqrt{\frac{5}{8}}\phi(1) - \sqrt{\frac{3}{8}}\phi(-3)$ $\Psi_2^3 = \sqrt{\frac{5}{8}}\phi(-1) - \sqrt{\frac{3}{8}}\phi(3)$
$E'_3 = +12Dq$	$\Psi_3 = \sqrt{\frac{1}{2}}\phi(2) - \sqrt{\frac{1}{2}}\phi(-2)$

1) $\phi(0)$ 是 $|^3F, 0, 1\rangle$ 的简写，以下同。

$$E'_1 = -6Dq \quad (\text{三重, 从 } [1], [2], [4] \text{ 得到})$$

$$E'_2 = +2Dq \quad (\text{三重, 从 } [1], [2], [3] \text{ 得到})$$

$$E'_3 = +12Dq \quad (\text{单, 只从 } [3] \text{ 得到})$$

将这三个根分别代回相应的久期方程中,求得相应于各 E' 的波函数,见表 8.11.

显然,与 $E'_3 = +12Dq$ 相应的 ψ_3 属于一维表示 A_{2g} . 选用 O_h 群中一个适当的操作 (譬如选用 \hat{C}_4), 对相应于 E'_1 的一组 (三个) 波函数和相应于 E'_2 的一组 (三个) 波函数分别作用,然后考察其变换矩阵的特征标属于哪一个表示,可得

$$\hat{C}_4 \begin{bmatrix} \phi_1^1 \\ \phi_1^2 \\ \phi_1^3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & & \\ & -i & \\ & & i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1^1 \\ \phi_1^2 \\ \phi_1^3 \end{bmatrix} \quad \chi(\hat{C}_4) = 1$$

$$\hat{C}_4 \begin{bmatrix} \phi_2^1 \\ \phi_2^2 \\ \phi_2^3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & & \\ & -i & \\ & & i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_2^1 \\ \phi_2^2 \\ \phi_2^3 \end{bmatrix} \quad \chi(\hat{C}_4) = -1$$

$\phi_1^1, \phi_1^2, \phi_1^3$ 属于 T_{1g} 表示, $\phi_2^1, \phi_2^2, \phi_2^3$ 属于 T_{2g} 表示. 这样,我们就找到了自由原子的 3F 谱项,在配位场中分裂所得的配位体谱项 $^3A_{1g}, ^3T_{1g}, ^3T_{2g}$ 的能量及相应的波函数.

由于 Dq 值是配位场强度的参数,配位场越强,配位场谱项间的能量差越大. 图 8.9 表示了 3F 谱项在 O_h 群场中分裂的情况,

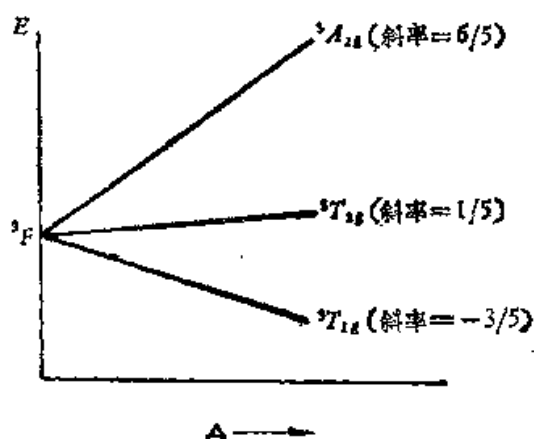


图 8.9

$\Delta = 10Dq$. 同样地, 也可以求得 d^2 组态的其它谱项在 O_h 群配位场的能级分裂情况, 如图 8.10 所示.

根据群论原理, 属于点群同一不可约表示且多重态相同的配位场谱项之间要发生相互作用. 譬如, 3F 谱项分裂形成的 $^3T_{1g}$ 谱项与 3P 谱项分裂形成的 $^3T_{1g}$ 谱项之间要相互排斥, 致使能量随 Δ

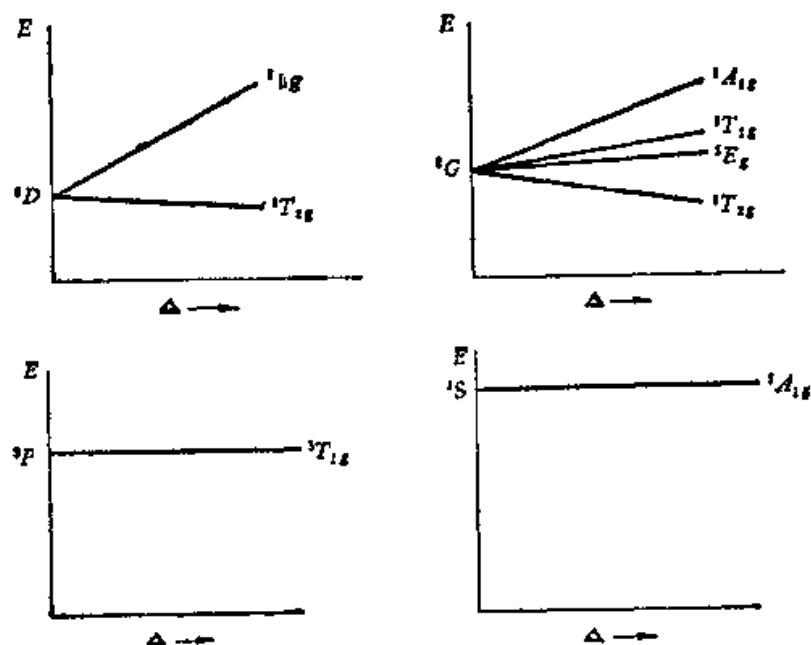


图 8.10 d^2 组态谱项在 O_h 配位场中的分裂

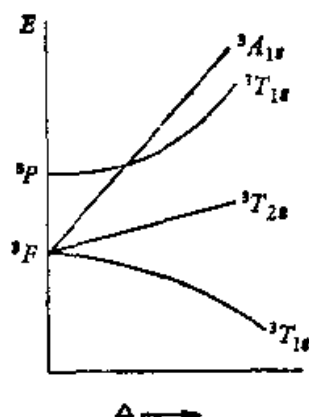


图 8.11 d^2 组态谱项(能量低)的分裂(考虑到对在配位场中对称性相同的谱项间的相互作用)

变化的直线发生上下弯曲,如图 8.11 所示. 图 8.12 示出在弱场中 d^2 组态的能级分裂情况.

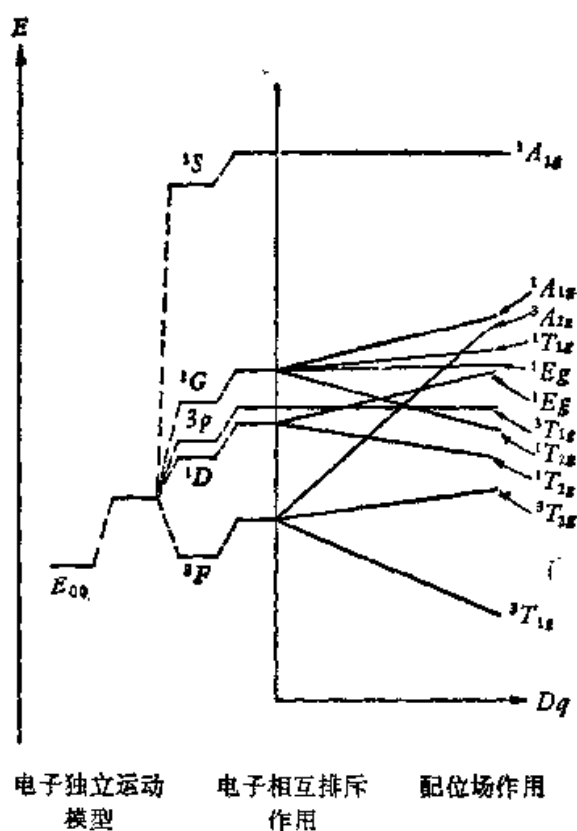
图 8.12 在弱场中 d^2 组态的能级分裂

表 8.12 列出了由 $d^0 \rightarrow d^{10}$ 组态的弱场谱项。从表 8.12 中不难看出, d^0 和 d^{10} , d^1 和 d^9 , d^2 和 d^8 , d^3 和 d^7 , d^4 和 d^6 分别给出了相同的弱场谱项,不同的是能级顺序相反。现以 d^1 和 d^9 组态为例说明之。 d^1 组态比满壳层结构多一个 d 电子,而 d^9 组态比满壳层结构少一个 d 电子,也可以视为比满壳层结构多一个带一个正电荷的“空穴”。因此,它们形成相同的谱项。但由于所考虑的粒子的电荷符号相反,所以它们形成的弱场谱项能级顺序是相反的。

表 8.12 d^n 组态的谱项¹⁾

组 态	自由离子谱项	在 O_h 群中弱场谱项	在 T_d 群中弱场谱项
d^0	1S	$^1A_{1g}$	1A_1
d^1	3D	$^3T_{2g}, ^3E_g$	$^3E, ^3T_2$
d^2	3F	$^3T_{2g}, ^3T_{2g}, ^3A_{2g}$	$^3A_2, ^3T_2, ^3T_1$
	3P	$^3T_{1g}$	3T_1
d^3	4F	$^4A_{2g}, ^4T_{1g}, ^4T_{1g}$	$^4T_1, ^4T_2, ^4A_2$
	4P	$^4T_{1g}$	4T_1
d^4	3D	$^3E_g, ^3T_{1g}$	$^3T_2, ^3E$
d^5	6S	$^6A_{1g}$	6A_1
d^6	5D	$^5T_{2g}, ^5E_g$	$^5E, ^5T_2$
d^7	4F	$^4T_{1g}, ^4T_{2g}, ^4A_{2g}$	$^4A_2, ^4T_2, ^4T_1$
	4P	$^4T_{1g}$	4T_1
d^8	3F	$^3A_{2g}, ^3T_{2g}, ^3T_{1g}$	$^3T_1, ^3T_2, ^3A_2$
	3P	$^3T_{1g}$	3T_1
d^9	2D	$^2E_g, ^2T_{1g}$	$^2T_2, ^2E$
d^{10}	1S	$^1A_{1g}$	1A_1

1) 表中只给出自由离子基态和与基态具有相同自旋多重态的谱项所形成的弱场谱项。表中所列弱场谱项的能级顺序是由低到高的。

4. 强场方案处理 d^2 组态

在配位场势能项 \hat{H}_L 远大于电子之间排斥能 $\sum_{i>j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}}$ 的情况下, 要采取强场方案处理。在强场情况下, 由于 $\hat{H}_L \gg \sum_{i>j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}}$, 首先要考虑的是配位场对原子轨道的作用, 而不是电子之间的排斥作用。

仍以处于 O_h 群配位场中的 d^2 组态为例, 用强场方案来讨论。如前所述, 在 O_h 群配位场中 d 轨道分裂为两组能量不同的轨道 t_{2g} 和 e_g 。由于配位场的作用十分显著, 故 d^2 组态的两个电子分别按可能的形式填入 t_{2g} 和 e_g 轨道, 这样就形成了三种新的电子组态 $t_{2g}^2, t_{2g}^1 e_g^1, e_g^2$ (这里的组态符号用法与自由原子或离子的组态符号用法是相同的)。 t_{2g}^2 组态表明两个 d 电子都处于 t_{2g} 轨道; $t_{2g}^1 e_g^1$ 组态表明一个 d 电子处于 t_{2g} 轨道, 另一个 d 电子处于 e_g 轨

道; e_g^2 组态则表明两个 d 电子均处于 e_g 轨道. 显然, 每一组态的能量是不同的. 在 O_h 群场中, e_g 轨道的能量比在球形场中 (令为 E_0) 高 $\frac{3}{5} \Delta$, t_{2g} 轨道的能量比在球形场中低 $\frac{2}{5} \Delta$. 因此, 在不考虑电子相互排斥作用时, 各组态的能量为

$$\left. \begin{aligned} E(t_{2g}^3) &= E_0 - \frac{4}{5} \Delta \\ E(t_{2g}^1 e_g^1) &= E_0 + \frac{1}{5} \Delta \\ E(e_g^2) &= E_0 + \frac{6}{5} \Delta \end{aligned} \right\} \quad (8.72)$$

根据群论原理, 若以一组基 $\{f\}$ 和另一组基 $\{g\}$ 作为群表示的基函数时, 群表示分别为 $\Gamma(f)$ 和 $\Gamma(g)$, 那么以 $\{f\}$ 和 $\{g\}$ 的积 $\{fg\}$ 作为群表示的基函数时, 群表示为 $\Gamma(f, g)$, 则 $\Gamma(fg)$ 为 $\Gamma(f)$ 和 $\Gamma(g)$ 的直积

$$\Gamma(fg) = \Gamma(f) \times \Gamma(g) \quad (8.73)$$

我们首先按群论的这一原理分别讨论各强场组态所形成的配位场谱项.

(a) t_{2g}^3 组态

t_{2g} 轨道波函数作为 O_h 群 T_{2g} 表示的基函数集合. $T_{2g}(3, -1, -1, 0, 1)$, 括号内的数字为按 E, C_4, C_2, C_3, C_2' 排列的各操作相应的特征标. 因此用 $t_{2g} \cdot t_{2g}$ 作为 O_h 表示的基集合时, 则有

$$\Gamma(t_{2g} \times t_{2g}) = \Gamma(T_{2g}) \times \Gamma(T_{2g})$$

故

$$\chi(\Gamma) = \chi(t_{2g}) \cdot \chi(t_{2g}) = \chi^2(t_{2g})$$

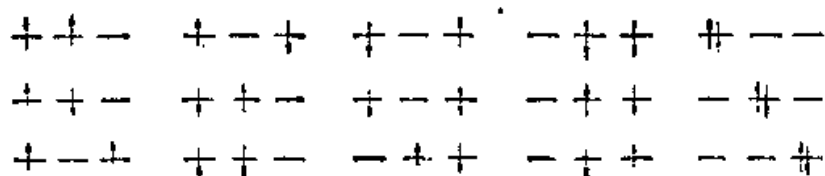
再按 O_h 群的特征标表将 $\Gamma(t_{2g}t_{2g})$ 约化, 得到

$$\Gamma(t_{2g}t_{2g}) = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

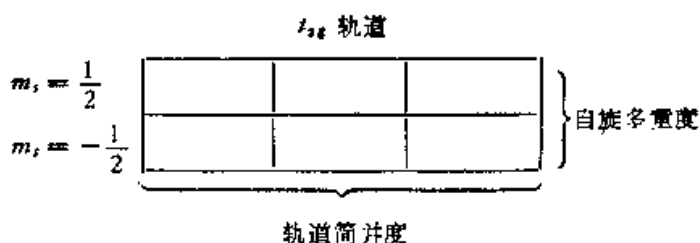
也就是 t_{2g}^3 组态形成了四个配位场谱项.

下面确定每个配位场谱项的自旋多重度. t_{2g} 轨道是三重简并的, 两个电子在不违背 Pauli 原理的条件下, 在这三重简并的轨

道中共有 15 种排列方式,如下图所示.



这可以用下面的方格图来说明.



两个电子占据六个格子,不能同时有两个电子占据一个格子的情况,共有

$$C_6^2 = \frac{6 \times 5}{2} = 15$$

种情况. 现在不妨设配位场谱项 A_{1g} , E_g , T_{1g} , T_{2g} 的自旋多重度分别为 a , b , c , d , 即谱项为 $^aA_{1g}$, bE_g , $^cT_{1g}$, $^dT_{2g}$. 这些谱项共有 15 个态,因此有

$$1 \times a + 2 \times b + 3 \times c + 3 \times d = 15$$

并且要限制 a, b, c, d 只能等于 1 或 3 (因为 d^2 组态的总自旋量子数 $S = 0$ 或 1, 自旋多重态为 1 或 3), 这样, 我们可以得到 a, b, c, d 的三组解究竟取哪一组解呢? 这要结合其它组态的结果

	a	b	c	d
I	1	1	1	3
II	1	1	3	1
III	3	3	1	1

并与弱场方案的结果对照而定.

(b) $t_{2g}^1 e_g^1$ 组态

根据与 t_{2g}^2 组态类似的讨论, 则有

$$\begin{aligned}
\Gamma(t_{2g}^1 e_g^1) &= \Gamma(t_{2g}) \times \Gamma(e_g) \\
&= T_{2g} \times E_g \\
&= (3, -1, -1, 0, 1) \times (2, 0, 2, -1, 0) \\
&= (6, 0, -2, 0, 0)
\end{aligned}$$

通过对照 O_h 群的特征标, 可以得到

$$\Gamma(t_{2g}^1, e_g^1) = T_{1g} + T_{2g}$$

再以方格图来说明 $t_{2g}^1 e_g^1$ 组态所形成态函数的数目。

t_{2g} 轨道			e_g 轨道		
$m_l = \frac{1}{2}$			$m_l = \frac{1}{2}$		
$m_l = -\frac{1}{2}$			$m_l = -\frac{1}{2}$		

两个电子分别分布在上面的两套格子中, 共有

$$C_6^1 \times C_4^1 = 24$$

种情况, 因此共有 24 个独立的态函数。所得谱项的电子多重态只可能有一种情况, 即 ${}^3T_{1g}$, ${}^1T_{1g}$, ${}^3T_{2g}$, ${}^1T_{2g}$, 非此不能满足共有 24 个态函数的要求。读者可自行验证。

再回到 t_{2g}^2 组态谱项的讨论, 它的一组谱项中只能有 ${}^1T_{2g}$ 而不能有 ${}^3T_{2g}$, 因为从弱场方案只得到一个 ${}^3T_{2g}$ 谱项, 而上面已确定 $t_{2g}^1 e_g^1$ 组态要形成一个 ${}^3T_{2g}$ 谱项的。此外, 弱场方案得到了两个 ${}^3T_{1g}$ 谱项, 上面 $(t_{2g})^1(e_g)^1$ 组态已形成了一个 ${}^3T_{1g}$ 谱项, 下面将会看到 e_g^2 组态不能形成该谱项, 故 t_{2g}^2 组态必形成一个 ${}^3T_{1g}$ 谱项。这样, 就确定了 t_{2g}^2 组态形成的谱项为 ${}^1A_{1g}$, 1E_g , ${}^3T_{1g}$, ${}^1T_{2g}$ 。

(c) e_g^2 组态

同样地处理, 得到

$$\Gamma(e_g e_g) = A_{1g} + A_{2g} + E_g$$

e_g 轨道

$m_l = \frac{1}{2}$		
$m_l = -\frac{1}{2}$		

两个电子排布在四个格子里,考虑到 Pauli 原理的限制,共有

$$C_4^2 = \frac{4 \times 3}{2} = 6$$

种情况,即 e_g^2 组态形成 6 个独立的态函数。由于弱场方案只得到 ${}^1A_{1g}$, 1E_g 谱项(而没有 ${}^3A_{1g}$ 和 3E_g 谱项)。因此,可以确定由 e_g^2 组态形成的谱项为 ${}^1A_{1g}$, ${}^3A_{2g}$, 1E_g 。

用类似于弱场方案的处理方法,由简并态微扰理论,以配位场谱项为未受微扰体系,以电子之间的排斥作用能 $\sum_{i>j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}}$ 为微扰项,可以得到配位场谱项的能量及相应的波函数。这里就不作具体的讨论了。只给出 d^2 组态按强场方案处理所得能级分裂的结果,如图 8.13 所示。

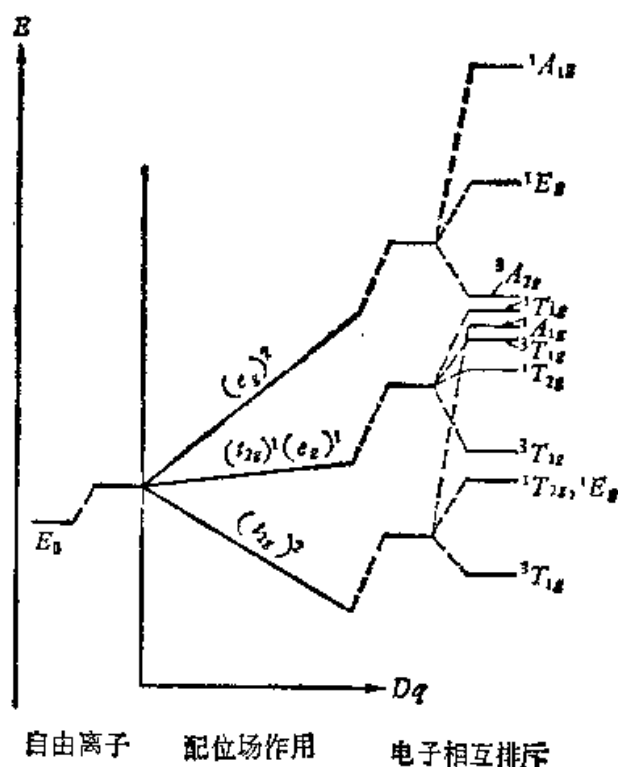


图 8.13 在强场中 d^2 组态的能级分裂

在上面确定配位场谱项自旋多重度时,用到了这样一个原则:强场方案处理与弱场方案处理得到完全相同的谱项。这一原则无

疑是成立的。下面讨论将弱场方案结果与强场方案结果联系起来的谱项能级相关图。由相关图可以定性地得到强场方案所得谱项能级的高低，同时可以看到从弱场到强场过渡时，谱项能级的变化，定性地得到中间场的结论。

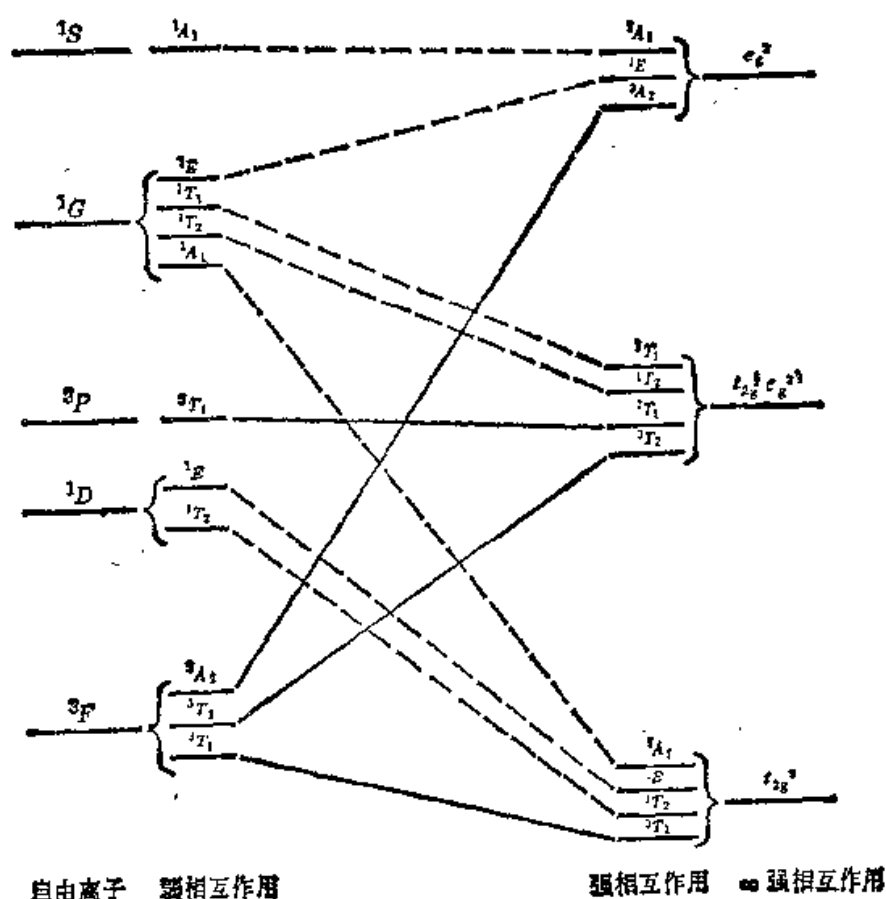


图 8.14 d^2 组态的谱项能级相关图

在连接相关图中的谱项能级时要遵循两条原则：(1)弱场谱项能级与强场谱项能级一一对应。(2)自旋多重度相同且对称性相同的谱项连线不相交。这样，我们可以画出 d^2 组态的谱项能级相关图(图 8.14)。

5. Δ 与络合物光谱

Δ 的大小是配位场场强大小及其中中心离子相互作用程度大小

的反映。由谱项能级相关图可知， $d-d$ 能级跃迁产生的光谱，其谱线的位置和个数是与 Δ 值密切相关的（对 d^n 组态， $n \approx 1$ 和 9，谱线位置还与参数 B 、 C 等有关）。 d^1 组态的 Ti^{3+} ，其八面体络合物 $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ 的吸收光谱，在 $12,750\text{cm}^{-1}$ 处有一个 $d-d$ 跃迁吸收峰，这是 d 电子 $t_{2g} \rightarrow e_g$ 跃迁的结果。所以 $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ 中， $\Delta = 12,750\text{cm}^{-1}$ 。又如 d^9 组态的 Cu^{2+} ，络离子 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 也只有一个吸收带，在 $12,500\text{cm}^{-1}$ 附近（事实上， d^9 组态由于 Jahn-Teller 效应八面体畸变的结果，使吸收带变得很宽）。

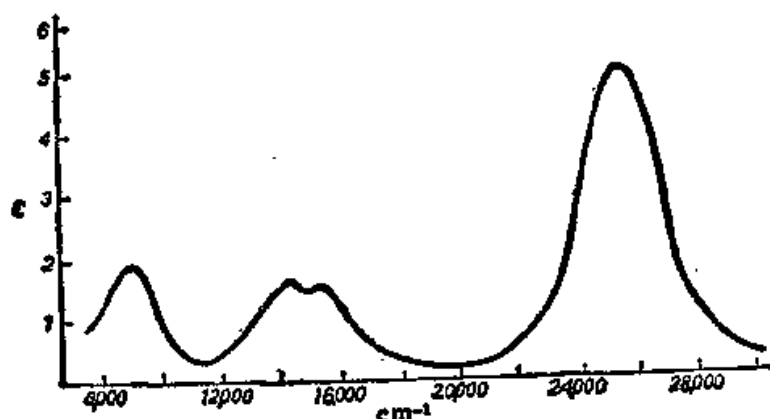


图 8.15 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子的光谱

$d^2 \sim d^9$ 组态的光谱比较复杂，不只一个吸收带，但从能级图也能对 $d-d$ 跃迁的实验结果作出解释。例如 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (d^8 组态) 的光谱，如图 8.15 所示。在 $8,500$ 、 $13,500$ 和 $25,300\text{cm}^{-1}$ 处各有一个吸收带。由 d^8 组态的谱项能级图可知，其基态谱项为 $^3A_{2g}$ ，自旋允许的跃迁发生在三重态谱项之间，即 $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ ， $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(^3F)$ 和 $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(^3P)$ 。所以光谱上有三个吸收带。如果取 $\Delta = 8,500\text{cm}^{-1}$ ，对应于最低的谱带（即 $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ 吸收带），则由能级图可预期其它两个吸收带应分别在 $14,000$ 和 $27,000\text{cm}^{-1}$ 处，这是与实验结果一致的。

又如 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子中， V^{3+} 具有 d^2 组态，基态为 $^3T_{1g}(^3F)$ ，有三个自旋允许的跃迁，即跃迁到 $^3T_{2g}$ ， $^3T_{1g}(^3P)$ 和 $^3A_{1g}$ ，这从 d^2 组态的谱项能级图（为了明显起见，下图只画出了三重态）可清

楚看出。实验测得 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的光谱图 (见图 8.17)。在 $17,100$ 和 $25,200\text{cm}^{-1}$ 处有两个吸收带, 分别对应于由基态向 ${}^3T_{2g}$ 和 ${}^3T_{1g}({}^3P)$ 的跃迁。能量更高的第三个跃迁的吸收带, 由于电荷转移吸收谱带的干扰而观察不到。按 d^2 组态的弱场方案, 这些三重态点群谱项的相对能量分别是:

谱项	能量
${}^3T_{1g}({}^3F)$	-0.6Δ
${}^3T_{2g}$	0.2Δ
${}^3T_{1g}({}^3P)$	$15B$
${}^3A_{2g}$	1.2Δ

若将 $17,100\text{cm}^{-1}$ 吸收带指定为 ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}$ 跃迁, 则有 $0.8\Delta = 17,100\text{cm}^{-1}$, 故 $\Delta = 21,400\text{cm}^{-1}$ 。实际上, 当配位场场强渐增时

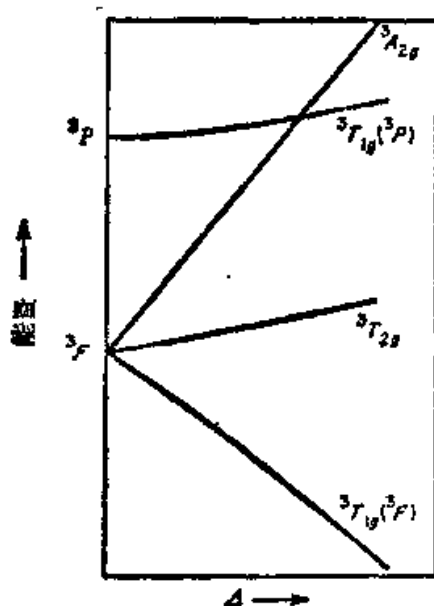


图 8.16 d^2 组态八面体络合物谱项能级图

(过渡到中间场), 由于 ${}^3T_{1g}({}^3F)$ 和 ${}^3T_{1g}({}^3P)$ 的能级接近, 组态相互作用使谱项的相对能量发生变化, ${}^3T_{1g}({}^3F)$ 下降, ${}^3T_{1g}({}^3P)$ 上升。 Δ 的最佳值需要由测得的两个吸收带和点群谱项的相对能量, 通过一系列步骤才能确定下来。例如 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的 Δ 的最佳值

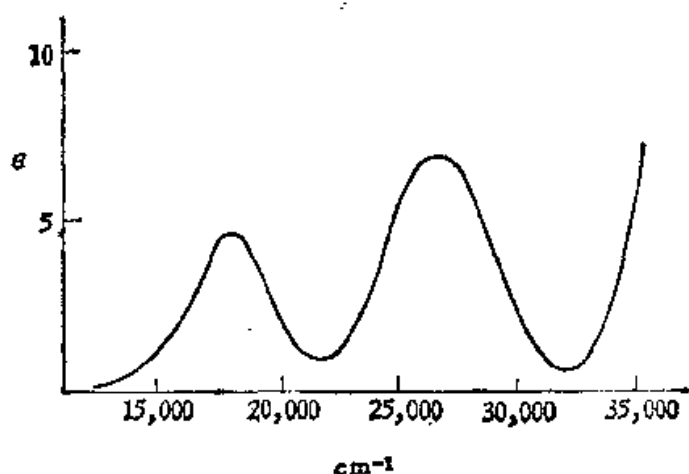


图 8.17 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子光谱

$18,400\text{cm}^{-1}$ 是这样确定的:

(1) 用 Δ 和 B 表示出每个点群谱项在中间场的能级:

谱项	能量
${}^3T_{1g}({}^3F)$	$0.5[15B - 0.6\Delta - (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}]$
${}^3T_{2g}$	0.2Δ
${}^3T_{1g}({}^3P)$	$0.5[15B - 0.6\Delta + (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}]$
${}^3A_{2g}$	1.2Δ

(2) 相应于两个吸收带的能级跃迁:

跃迁	能量
${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}$	$E_1 = 0.5\{0.4\Delta - [15B - 0.6\Delta - (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}]\}$ $= 0.5[\Delta - 15B + (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}]$
${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$	$E_2 = 0.5[15B - 0.6\Delta + (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}] - 0.5[15B - 0.6\Delta - (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}]$ $= (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}$

(3) E_1/E_2 对 Δ/B 作图, 并从图中求出相应于实测 E_1/E_2 时的 Δ/B 值. 由

$$E_1/B = 0.5[\Delta/B - 15 + (225 + 18\Delta/B + \Delta^2/B^2)^{\frac{1}{2}}]$$

$$E_2/B = (225 + 18\Delta/B + \Delta^2/B^2)^{\frac{1}{2}}$$

有

$$\begin{aligned} E_1/E_2 &= \frac{\Delta/B - 15 + (225 + 18\Delta/B + \Delta^2/B^2)^{\frac{1}{2}}}{2(225 + 18\Delta/B + \Delta^2/B^2)^{\frac{1}{2}}} \\ &= f(\Delta/B) \end{aligned}$$

作出 $f(\Delta/B) \sim \Delta/B$ 图 (见图 8.18), 在实验值 $\frac{E_1}{E_2} = \frac{17,100}{25,200} = 0.678$ 处, 得到相应的 $\Delta/B = 29.3$

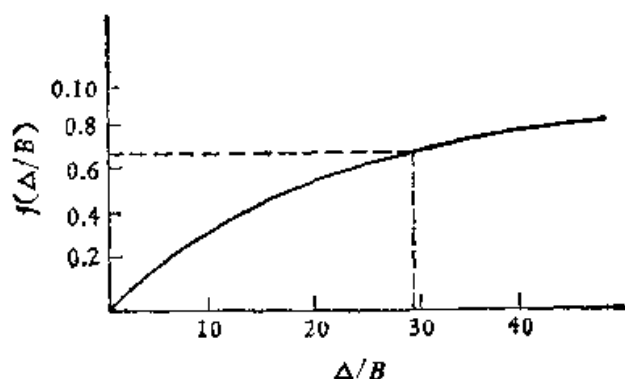


图 8.18 $f(\Delta/B)$ 与 Δ/B 的关系

(4) 将所得 Δ/B 的最佳值代入 E_1/B 和 E_2/B 表示式中, 求出 B 。

将 $\frac{\Delta}{B} = 29.3$ 代入 $\frac{E_1}{B}$ 式, 得 $\frac{E_1}{B} = 27.22$, 故 $B = \frac{17,100}{27.22} = 628\text{cm}^{-1}$ 。

将 $\frac{\Delta}{B} = 29.3$ 代入 $\frac{E_2}{B}$ 式, 得 $\frac{E_2}{B} = 40.14$, 故 $B = \frac{25,200}{40.14} = 625\text{cm}^{-1}$ 。

(5) 由 B 的最佳值, 求出 Δ 的最佳值。

取平均值 $B = 627\text{cm}^{-1}$, 得 $\Delta = 29.3B = 18,400\text{cm}^{-1}$ 。

吸收带的位置与配位场场强有关。对于一定的中心离子, 配位场愈强, 则谱项能级分裂愈大, 吸收带位置愈往短波长方向移动。例如, 无水硫酸铜为无色, 因其配位体 SO_4^{2-} 场强很弱, 吸收带在红外

区,而水合硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 则因配位体 H_2O 的场强比 SO_4^{2-} 强,吸收带移到了可见区,成为蓝色。当进一步用比 H_2O 强的配位体 NH_3 代替 H_2O ,成为铜氨盐 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 后,络合物的颜色也进而由蓝色变成了蓝紫色。又如 Ti^{3+} 的络离子 $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ 的 $\Delta = 12,750\text{cm}^{-1}$, 而 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的 $\Delta = 20,300\text{cm}^{-1}$, 可见配位体 H_2O 的场强比 Cl^- 大。配位体的光谱化学序列就是由分析络合物的光谱,比较各配位体 Δ 的大小而得到的。当然, Δ 除与配位场的强弱有关外,也与中心离子的性质有关,比如,高价中心离子的 Δ 比低价的大,元素周期表中周期数高的中心离子,其 Δ 较周期数低的大。

6. 高自旋和低自旋络合物

(a) 配位场稳定化能 (LFSE)

在配位场中金属离子轨道的能级发生分裂,例如 d 轨道在 O_h 群配位场中分裂为能量不同的 t_{2g} 和 e_g 轨道, t_{2g} 轨道的能量比球形场的 d 轨道低 $4Dq$, 因此, d 电子进入 t_{2g} 轨道后使体系能量下降。这种情况引起体系的总能量下降值,称为配位场稳定化能。假如原来金属离子共有 $n_1 + n_2$ 个 d 电子,在配位场中,有 n_1 个电子进入 t_{2g} 轨道,有 n_2 个电子进入 e_g 轨道。那么,在配位场中, $n_1 + n_2$ 个电子的稳定能量为

$$E_L = n_1 \times \left(-\frac{2}{5} \Delta\right) + n_2 \times \frac{3}{5} \Delta$$

若 E_L 小于零,则称体系获得了 E_L 配位场稳定化能。

例: d^3 组态电子在 O_h 群配位场中形成 t_{2g}^3 组态,配位场稳定化能为

$$E_L = 3 \times \left(-\frac{2}{5} \Delta\right) = -\frac{6}{5} \Delta$$

d^4 组态电子在 O_h 群配位场中形成 $t_{2g}^3 e_g^1$ 组态,配位场稳定化能为

$$E_L = 3 \times \left(-\frac{2}{5} \Delta\right) + 1 \times \frac{3}{5} \Delta = -\frac{3}{5} \Delta$$

(b) O_h 群配位场中 d 电子的排布

同一电子组态的离子在不同强度配位场中, 自旋平行的电子数可以不同, 表 8.13 中列出了 d^n 组态在弱场和强场中 t_{2g} 和 e_g 轨道的排布情况, 其中 n 代表未成对电子个数, μ 代表离子磁矩(单位为玻尔磁子)。在弱场中, Δ 较小, 三个电子充满 t_{2g} 轨道后, 若再加一个电子宁可居于 e_g 轨道也不在 t_{2g} 轨道成对, 这是因为, 自旋平行的电子之间存在一种相互作用, 这种相互作用在于电子之间的交换而使体系的能量降低, 我们称之为电子交换能, 它的值是负的。所以, 处于各轨道的电子尽可能相互自旋平行, 可使体系能量降低 (Hund 规则)。在弱场中电子成对能(电子交换能的负值)大于 Δ , 而在强场中则相反。表 8.14 中列出了弱场与强场的配位

表 8.13 O_h 群配位场中 d 电子的排布

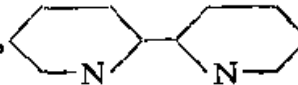
d 电子数	在弱场中				n	μ	在强场中				n	μ
	t_{2g}			e_g			t_{2g}			e_g		
1	↑				1	1.73	↑				1	1.73
2	↑	↑			2	2.83	↑	↑			2	2.83
3	↑	↑	↑		3	3.87	↑	↑	↑		3	3.87
4	↑	↑	↑	↑	4	4.90	↑↓	↑	↑		2	2.83
5	↑	↑	↑	↑↑	5	5.92	↑↓	↑↓	↑		1	1.73
6	↑↓	↑	↑	↑↑	4	4.90	↑↓	↑↓	↑↓		0	0
7	↑↓	↑↓	↑	↑↑	3	3.87	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1	1.73
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑↑	2	2.83	↑↓	↑↓	↑↓	↑↑	2	2.83
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓↑	1	1.73	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓↑	1	1.73

场稳定化能和电子交换能的比较。表中交换能的计算方法如下: 例如 d^7 组态在弱场中为 $t_{2g}^5 e_g^2$ 组态, 这时, 一组五个电子自旋平行, 另外一组两个电子自旋平行, 五个电子与另外两个电子之间是自旋反平行的。我们令每两个电子之间的交换能为 $-K$, 这样五个自旋平行的电子交换能为 $-\frac{5 \times 4}{2}K$ 。另外两个自旋平行的电子间的交换能为 $-K$, 自旋反平行的电子间没有交换能。故 $t_{2g}^5 e_g^2$ 组

表 8.14 O_h 群配位场的 LFSE 和电子交换能

d 电子组态	弱 场			强 场			强场与弱场比较	
	对称轨道电子组态	LFSE	交换能	对称轨道电子组态	LFSE	交换能	强场比弱场多的 LFSE	强场与弱场交换能之差
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	$-\frac{3}{5}\Delta$	$-6K$	t_{2g}^4	$-\frac{8}{5}\Delta$	$-3K$	$-\Delta$	$3K$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	0	$-10K$	t_{2g}^5	-2Δ	$-4K$	-2Δ	$6K$
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	$-\frac{2}{5}\Delta$	$-10K$	t_{2g}^6	$-\frac{12}{5}\Delta$	$-6K$	-2Δ	$4K$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	$-\frac{4}{5}\Delta$	$-11K$	$t_{2g}^6 e_g^1$	$-\frac{9}{5}\Delta$	$-9K$	$-\Delta$	$2K$

态共具有电子交换能为 $\left(-\frac{5 \times 4}{2} - 1\right)K = -11K$, 即具有电子成对能 $11K$ 。

根据表 8.14 所列的结果, 可以判断一般情况下 d^n 电子按对称轨道分布的电子组态。譬如, d^4 组态电子在 O_h 群配位场按对称轨道分布应该采取 $t_{2g}^3 e_g^1$ 还是 t_{2g}^4 组态, 这决定于 Δ 与 $3K$ 绝对值之差。若 $|\Delta| < 3|K|$, 则采取弱场组态, 即高自旋组态。反之, 则采取强场组态, 即低自旋组态。由表 8.14 还可推出 d^6 比 d^5 更容易形成低自旋络合物的结论。 K 是一个正的常数, Δ 的大小是由配位场强弱决定的, 在 O_h 群配位场中 Δ 是一个正值。从表 8.14 可以看出, d^6 组态在 $\Delta > 2K$ 时就形成了低自旋组态, 而 d^5 组态则要在 $\Delta > 3K$ 时才形成低自旋组态。实验完全证实了上述推论。 Fe^{2+} 离子 (属于 d^6 组态) 由 F^- , H_2O 以及脂肪族胺等作配位体形成高自旋络合物,  和 CN^- 等形成低自旋络合物。 Mn^{5+} 离子 (属于 d^5 组态) 只有和 CN^- 络合才形成低自旋络合物。 Co^{3+} 离子 (d^6 组态), 除与 F^- 生成 $[CoF_6]^{3-}$ 外和其它配位体均形成低自旋络合物。 Fe^{3+} 离子 (d^5 组态) 则与少数具有较大 Δ 值的配位体才形成低自旋络合物。

络离子的磁矩为

$$\mu = \sqrt{4S(S+1)} \mu_0 \quad (8.74)$$

式中, μ 为离子磁矩, μ_0 为磁矩单位, 称为玻尔磁子, S 为离子的自旋量子数。若一个离子有 n 个未成对电子, 则离子自旋量子数

$$S = \frac{1}{2} \times n$$

代入 (8.74) 式, 得到

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_0 \quad (8.75)$$

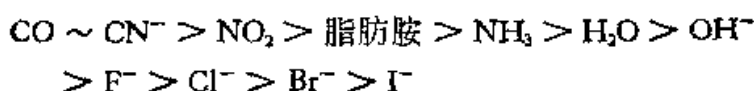
当离子有一个未成对电子时, $n=1$, $\mu = \sqrt{3} \mu_0 = 1.73 \mu_0$, 有两个未成对电子, $\mu = \sqrt{8} \mu_0 = 2.83 \mu_0$, 等等。这与表 8.13 中所列的实验结果是一致的。

水合离子生成热的变化规律也可从中心离子 d 电子排布引起的稳定化能的变化加以解释。以第一过渡元素的二价离子为例, 从 $d^0(\text{Ca}^{2+})$ 到 $d^{10}(\text{Zn}^{2+})$ 随着离子的有效核电荷的逐渐增大而水合作用渐强, 水合离子的生成热也应逐渐增大, 如图 8.19 (a) 中虚线所示。但水合离子生成热的实验值却是如实线那样变化的, 这是因为水合离子 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 作为高自旋 (H_2O 为弱场) 八面体络合物, 由 d^0 到 d^{10} , d 电子的排布和相应的稳定化能列于下表:

	d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
t_{2g} 电子数	0	1	2	3	3	3	4	5	6	6	6
e_g 电子数	0	0	0	0	1	2	2	2	2	3	4
LFSE ($-\Delta$)	0	0.4	0.8	1.2	0.6	0	0.4	0.8	1.2	0.6	0

可以看出, 考虑了稳定化能的影响后, 生成热曲线的“双突起”变化就得到说明了 [三价离子水化热的情况类似, 见图 8.19 (b)]。

晶体场理论, 可以说明络合物的某些性质 (光学性质、磁学性质、热力学性质等)。例如产生高自旋和低自旋络合物的原因, 络离子的吸收光谱及其与配位场场强的关系, 等等。但是在进一步研究 Δ 值的大小时, 晶体场理论出现了困难。从光谱实验得知, 配位场强度以 Δ 值大小顺序排列为



其中 F^- , Cl^- , Br^- , I^- 配位体, Δ 值逐渐减小, 可以用它们的离子半径逐渐增大, 因而电荷分散程度逐渐增大来解释。但卤离子的电荷应该比极性分子更为集中, 为什么卤离子的 Δ 值反而比 NH_3 分子以及 H_2O 分子的 Δ 值还要小? 又有, 为什么 CO 和 CN^- 可以

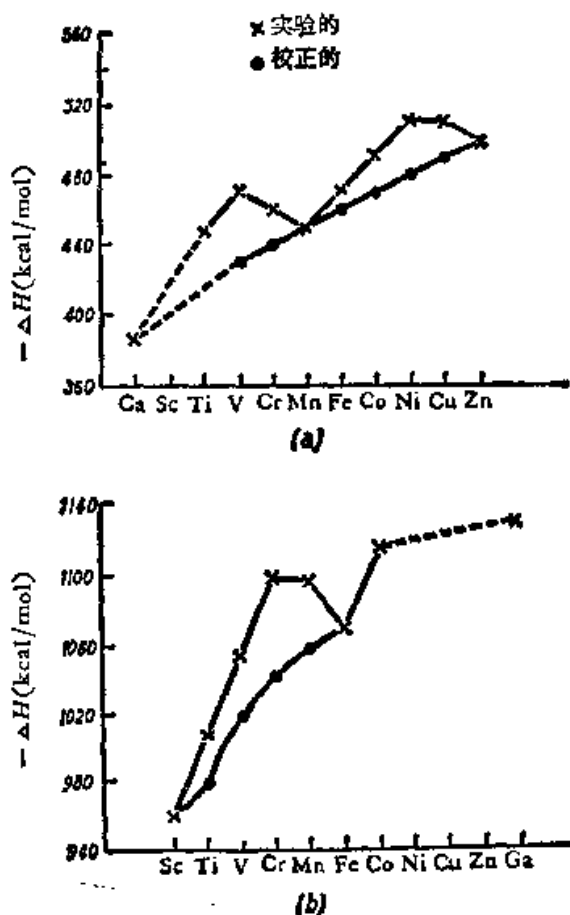


图 8.19

产生特殊大的场强? 这些实验事实都是用静电的晶体场理论所不能解释的。这些矛盾现象的解决, 导致了晶体场理论被突破。实验事实说明, 中心离子与配位体之间不仅只有静电作用, 而且可能有轨道重叠和电子交换, 即它们之间的结合具有共价性。例如离子 Ir^{4+} 与 Cl^- 形成的络离子 $[IrCl_6]^{2-}$, 其顺磁光谱的精细结构说明 Cl^- 附近有 d 电子。因此, 在晶体场理论的基础上发展形成了配位

场理论。

§ 8.5 配位场理论

配位场理论是一种把晶体场理论和分子轨道理论结合起来的理论。事实上，中心离子和配位体之间往往发生轨道重叠，特别是对于那些极性较弱的配位体，轨道重叠常比静电作用更显著。在一定对称性的配位体群中，中心离子的轨道和配位体轨道都要按所属对称点群的对称性，重新组合成作为所属对称点群不可约表示的基的金属离子轨道 ϕ_M 和配位体群轨道 ϕ_L ，然后由它们组合成中心离子与配位体间的分子轨道

$$\psi_{M-L} = c_1\phi_M + c_2\phi_L \quad (8.76)$$

1. 金属离子轨道

仍以具有 O 群对称性的络离子为例，根据群论原理，只有属于 O 群的同—不可约表示的金属离子轨道 ϕ_M 和六个配位体的原子轨道组成的配位体轨道 ϕ_L ，才能形成配位场分子轨道。首先考虑中心离子轨道按 O 群的不可约表示的分类。

s 轨道：显然 s 轨道是 A_1 表示的基（通过 O 群的所有操作，

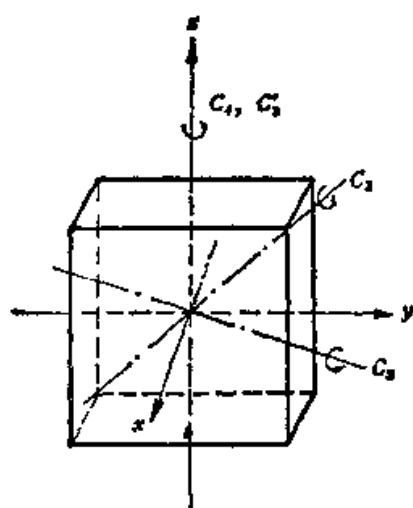


图 8.20 O 群的对称操作

s 轨道保持不变).

p 轨道: 由于 $p_x \sim x, p_y \sim y, p_z \sim z$, 因此, p_x, p_y, p_z 作为 O 群不可约表示的基与 x, y, z 作为 O 群不可约表示的基是等价的. 我们只要讨论 x, y, z 为基的 O 群的不可约表示性质即可. 将 O 群的各个操作分别作用于 x, y, z (如图 8.20)

$$\begin{aligned}
 \hat{E} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \\
 \hat{C}_3 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} z \\ x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \\
 \hat{C}_2' \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \\
 \hat{C}_4 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} y \\ -x \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \\
 \hat{C}_2 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} y \\ x \\ -z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (8.77)
 \end{aligned}$$

得到每个操作表示矩阵的特征标

$$\begin{aligned}
 \chi(E) &= 3 \\
 \chi(C_3) &= 0 \\
 \chi(C_2) &= -1 \\
 \chi(C_4) &= 1 \\
 \chi(C_2') &= -1
 \end{aligned}$$

对照 O 群的特征标表, 可知这一组正是 T_1 表示的特征标. 因此 p_x, p_y, p_z 是 O_h 群 T_{1u} 表示的基 (p 轨道对中心反演为反对称).

d 轨道: 在 § 8.4 已经讨论过, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 是 O_h 群 T_{2g} 表示

的基, $d_{x^2}, d_{x^2-y^2}$ 是 E_g 表示的基。

2. 配位体群轨道

这里主要讨论配位体指向中心离子的 σ 轨道, 配位体的 σ 轨道 ϕ_{σ_i} 是配位体的 s 轨道与指向中心离子的 p_z 轨道的线性组合。六个配位体的六个 σ 轨道为

$$\phi_{\sigma_i} = \alpha \phi_{s_i} + \sqrt{1 - \alpha^2} \phi_{p_{z_i}} \quad (8.78)$$

式中 α 和 $\sqrt{1 - \alpha^2}$ 为 s 和 p_z 轨道对于 σ 轨道贡献大小的系数(我们取局部坐标 z 轴都指向中心离子如图 8.21 所示)。

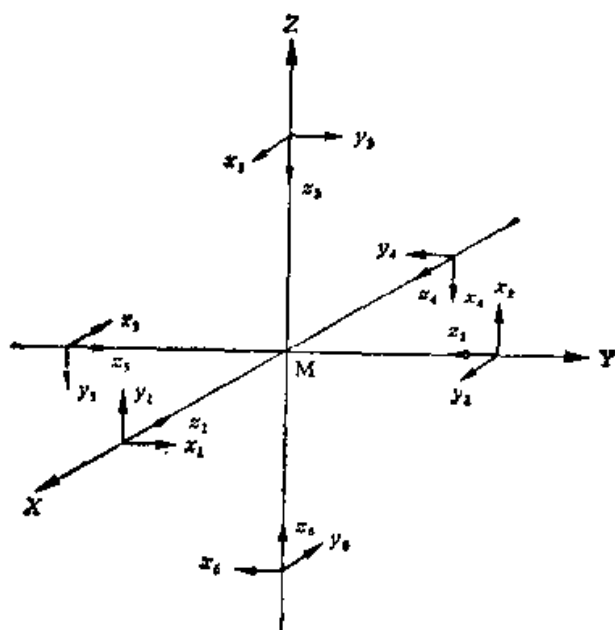


图 8.21 配位体群轨道的局部坐标

下面再根据群表示理论对这六个 σ 轨道分类:

$$\hat{E} \begin{bmatrix} \phi_{\sigma_1} \\ \phi_{\sigma_2} \\ \phi_{\sigma_3} \\ \phi_{\sigma_4} \\ \phi_{\sigma_5} \\ \phi_{\sigma_6} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_{\sigma_1} \\ \phi_{\sigma_2} \\ \phi_{\sigma_3} \\ \phi_{\sigma_4} \\ \phi_{\sigma_5} \\ \phi_{\sigma_6} \end{bmatrix}, \chi(E) = 6$$

$$\hat{C}_3 \begin{bmatrix} \phi_{\sigma_1} \\ \phi_{\sigma_2} \\ \phi_{\sigma_3} \\ \phi_{\sigma_4} \\ \phi_{\sigma_5} \\ \phi_{\sigma_6} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \phi_{\sigma_1} \\ \phi_{\sigma_3} \\ \phi_{\sigma_5} \\ \phi_{\sigma_4} \\ \phi_{\sigma_6} \\ \phi_{\sigma_2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_{\sigma_1} \\ \phi_{\sigma_2} \\ \phi_{\sigma_3} \\ \phi_{\sigma_4} \\ \phi_{\sigma_5} \\ \phi_{\sigma_6} \end{bmatrix}, \chi(C_3) = 0$$

$$\hat{C}_2' \begin{bmatrix} \phi_{\sigma_1} \\ \phi_{\sigma_2} \\ \phi_{\sigma_3} \\ \phi_{\sigma_4} \\ \phi_{\sigma_5} \\ \phi_{\sigma_6} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \phi_{\sigma_4} \\ \phi_{\sigma_3} \\ \phi_{\sigma_2} \\ \phi_{\sigma_1} \\ \phi_{\sigma_6} \\ \phi_{\sigma_5} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_{\sigma_1} \\ \phi_{\sigma_2} \\ \phi_{\sigma_3} \\ \phi_{\sigma_4} \\ \phi_{\sigma_5} \\ \phi_{\sigma_6} \end{bmatrix}, \chi(C_2') = 2$$

$$\hat{C}_4 \begin{bmatrix} \phi_{\sigma_1} \\ \phi_{\sigma_2} \\ \phi_{\sigma_3} \\ \phi_{\sigma_4} \\ \phi_{\sigma_5} \\ \phi_{\sigma_6} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \phi_{\sigma_2} \\ \phi_{\sigma_4} \\ \phi_{\sigma_3} \\ \phi_{\sigma_5} \\ \phi_{\sigma_1} \\ \phi_{\sigma_6} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_{\sigma_1} \\ \phi_{\sigma_2} \\ \phi_{\sigma_3} \\ \phi_{\sigma_4} \\ \phi_{\sigma_5} \\ \phi_{\sigma_6} \end{bmatrix}, \chi(C_4) = 2$$

$$\hat{C}_2 \begin{bmatrix} \phi_{\sigma_1} \\ \phi_{\sigma_2} \\ \phi_{\sigma_3} \\ \phi_{\sigma_4} \\ \phi_{\sigma_5} \\ \phi_{\sigma_6} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \phi_{\sigma_2} \\ \phi_{\sigma_1} \\ \phi_{\sigma_6} \\ \phi_{\sigma_5} \\ \phi_{\sigma_4} \\ \phi_{\sigma_3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_{\sigma_1} \\ \phi_{\sigma_2} \\ \phi_{\sigma_3} \\ \phi_{\sigma_4} \\ \phi_{\sigma_5} \\ \phi_{\sigma_6} \end{bmatrix}, \chi(C_2) = 0$$

这样,以六个 σ 轨道为基,所得 O 群的可约表示为

$$\Gamma_\sigma = (6, 0, 2, 2, 0) \quad (\text{括号内为特征标})$$

通过对照 O 群的特征标表,将这个可约表示约化为

$$\Gamma_\sigma = A_1 + E + T_1$$

又因为六个配位体的 σ 轨道是以中心对称的,故其在 O_h 群的表示

为 A_{1g} , E_g , T_{1u} .

再利用投影算符, 可以得到由 σ 轨道组合的对称性匹配的轨道

$$\left. \begin{aligned} \phi_{\sigma}(A_{1g}) &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_{\sigma_1} + \phi_{\sigma_2} + \phi_{\sigma_3} + \phi_{\sigma_4} + \phi_{\sigma_5} + \phi_{\sigma_6}) \\ \phi_{\sigma}(E_g^1) &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_{\sigma_3} + 2\phi_{\sigma_6} - \phi_{\sigma_1} - \phi_{\sigma_2} - \phi_{\sigma_4} - \phi_{\sigma_5}) \\ \phi_{\sigma}(E_g^2) &= \frac{1}{2}(\phi_{\sigma_1} - \phi_{\sigma_2} + \phi_{\sigma_4} - \phi_{\sigma_5}) \\ \phi_{\sigma}(T_{1u}^1) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{\sigma_1} - \phi_{\sigma_4}) \\ \phi_{\sigma}(T_{1u}^2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{\sigma_2} - \phi_{\sigma_5}) \\ \phi_{\sigma}(T_{1u}^3) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{\sigma_3} - \phi_{\sigma_6}) \end{aligned} \right\} \quad (8.79)$$

3. 金属离子与配位体间只有 σ 键的 ML_6 型络合物

这一类络离子很多, 例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. 上两节讨论了按 O_h 群对称性区分的金属离子轨道和配位体群轨道所得的对称性匹配轨道. 现在只要将它们按相同对称性组合起来就可得到配位场分子轨道.

属于 A_{1g} 对称性的分子轨道, 根据前面结果可以直接写出

$$\left. \begin{aligned} \phi_L(A_{1g}) &= c_1\phi_M(A_{1g}) + c_2\phi_{\sigma}(A_{1g}) \\ \phi_L(A_{1g}) &= c_1\phi_i(M) + c_2 \left[\frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_{\sigma_1} + \phi_{\sigma_2} + \phi_{\sigma_3} \right. \\ &\quad \left. + \phi_{\sigma_4} + \phi_{\sigma_5} + \phi_{\sigma_6}) \right] \\ \phi_L^*(A_{1g}) &= c_2\phi_i(M) - c_1 \left[\frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_{\sigma_1} + \phi_{\sigma_2} + \phi_{\sigma_3} \right. \\ &\quad \left. + \phi_{\sigma_4} + \phi_{\sigma_5} + \phi_{\sigma_6}) \right] \end{aligned} \right\} \quad (8.80)$$

其中不打*号的为成键分子轨道,打*号的为反键分子轨道。

属于 E_g 对称性的分子轨道,由于属于 E_g 对称性的金属离子轨道有两个,配位体群的对称性匹配的轨道也有两个,应当怎样组合成配位场分子轨道呢? 比较简单的方法是图示法(见 § 4.6)。

显然,从图 8.22 中可以得到 $d_{x^2-y^2}$ 与 $\phi_o(E_g^2) = \frac{1}{2} [\phi_{\sigma_1} - \phi_{\sigma_2} + \phi_{\sigma_4} - \phi_{\sigma_5}]$ 相对称匹配。而 d_{z^2} 与 $\phi_o(E_g^1) = \frac{1}{\sqrt{12}} [2\phi_{\sigma_3} + 2\phi_{\sigma_6} - \phi_{\sigma_1} - \phi_{\sigma_2} - \phi_{\sigma_4} - \phi_{\sigma_5}]$ 相对称匹配。由此得到

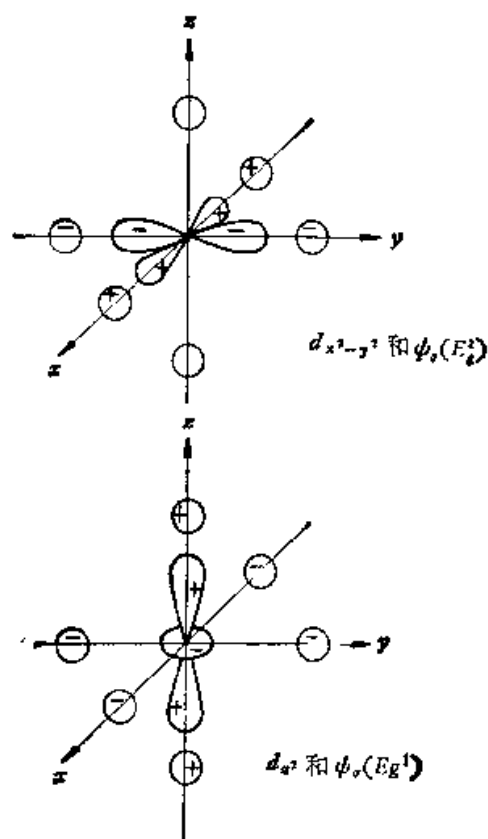


图 8.22 E_g 对称分子轨道

由此得到

$$\left. \begin{aligned}
 \phi_L(E_g)_1 &= c_3 \phi_{d_{z^2}} + c_4 \frac{1}{\sqrt{12}} [2\phi_{\sigma_3} + 2\phi_{\sigma_4} - \phi_{\sigma_1} \\
 &\quad - \phi_{\sigma_2} - \phi_{\sigma_4} - \phi_{\sigma_5}] \\
 \phi_L^*(E_g)_1 &= c_4 \phi_{d_{z^2}} - c_3 \frac{1}{\sqrt{12}} [2\phi_{\sigma_3} + 2\phi_{\sigma_4} - \phi_{\sigma_1} \\
 &\quad - \phi_{\sigma_2} - \phi_{\sigma_4} - \phi_{\sigma_5}] \\
 \phi_L(E_g)_2 &= c_5 \phi_{d_{x^2-y^2}} + c_6 \frac{1}{2} [\phi_{\sigma_1} - \phi_{\sigma_2} + \phi_{\sigma_4} - \phi_{\sigma_5}] \\
 \phi_L^*(E_g)_2 &= c_6 \phi_{d_{x^2-y^2}} - c_5 \frac{1}{2} [\phi_{\sigma_1} - \phi_{\sigma_2} + \phi_{\sigma_4} - \phi_{\sigma_5}]
 \end{aligned} \right\} \quad (8.81)$$

属于 T_{1u} 对称性的分子轨道,也可同样用图示法(图 8.23)得到

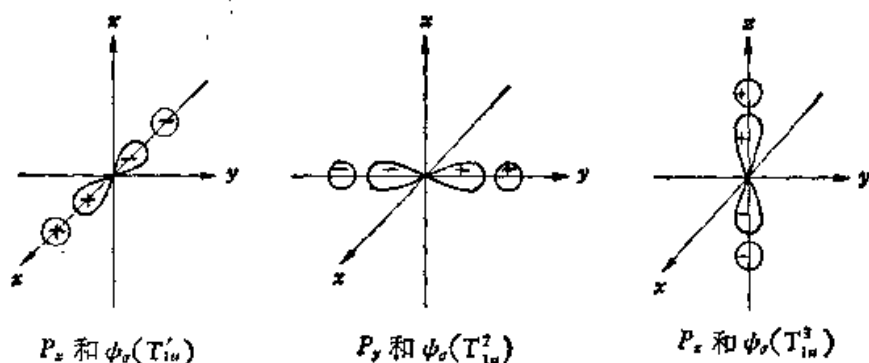


图 8.23 T_{1u} 对称性分子轨道

$$\left. \begin{aligned}
 \phi_L(T_{1u})_1 &= c_7 \phi_{p_x} + c_8 \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{\sigma_1} - \phi_{\sigma_4}) \\
 \phi_L^*(T_{1u})_1 &= c_8 \phi_{p_x} - c_7 \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{\sigma_1} - \phi_{\sigma_4}) \\
 \phi_L(T_{1u})_2 &= c_9 \phi_{p_y} + c_{10} \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{\sigma_2} - \phi_{\sigma_5}) \\
 \phi_L^*(T_{1u})_2 &= c_{10} \phi_{p_y} - c_9 \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{\sigma_2} - \phi_{\sigma_5}) \\
 \phi_L(T_{1u})_3 &= c_{11} \phi_{p_z} + c_{12} \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{\sigma_3} - \phi_{\sigma_6}) \\
 \phi_L^*(T_{1u})_3 &= c_{12} \phi_{p_z} - c_{11} \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{\sigma_3} - \phi_{\sigma_6})
 \end{aligned} \right\} \quad (8.82)$$

以上我们得到了 ML_6 型络离子的配位场分子轨道 [(8.80)~(8.82)]。将这些分子轨道代入相应的久期方程,即可解出轨道系数和能级。计算后,得到 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 配位场的分子轨道能级图,如图 8.24。

可以看到,自由 Co^{3+} 离子有 6 个 d 电子,配位体群共有 12 个 σ 电子,形成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 络离子后,6 个 d 电子进入非键的 t_{2g} 轨道(仍是金属原子的三个 d 轨道)。12 个 σ 电子进入成键的 a_{1g} , t_{1u} , e_g 轨道。这样, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 络离子的价电子层的电子组态为 $(a_{1g})^2(t_{1u})^6(e_g)^4(t_{2g})^6$ 。可见由于有 12 个电子处于成键轨道, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 络离子的稳定性是很大的。如果再多一个电子,则进入 e_g^* 反键轨道,就要破坏体系的稳定性了。

由于 e_g^* 反键轨道主要是金属离子的 e_g 轨道成分,因此在这里亦称配位场的 t_{2g} 轨道和 e_g^* 轨道的能级间隔为 $\Delta(10Dq)$,这与晶体场理论的静电模型所得结果是一致的。但是,在晶体场理论中看不到较高能级的反键性质。

实验证明, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 络离子的磁矩 $\mu = 0$,说明它没有未成对电子,故系低自旋络合物。 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 的磁矩 $\mu = 4.90$ (玻尔磁子),因此它的分子轨道上有 4 个未成对电子,它是高自旋络合物。这是由于在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中 NH_3 配位体的孤对电子的方向性强,使得配位体的 σ 轨道与金属离子轨道能级差较小,因而配位场分子轨道中 e_g 和 e_g^* 轨道的能级分裂变大,而非键轨道 t_{2g} 的能级无大变化,这样, $\Delta = E(e_g^*) - E(t_{2g})$ 值增大。从实验估计 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的 Δ 值约为 66kcal/mol , Co^{3+} 的气态光谱分析得到总的电子配对能约为 50kcal/mol 。因此, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 为低自旋组态。但是,在 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 络离子中,虽然分子轨道中同样也有 18 个电子,由于 F^- 的 σ 电子的方向性差,因此 Δ 值较小,实验估计值约为 37kcal/mol 。这样, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 为高自旋电子组态 $(a_{1g})^2(t_{1u})^6(e_g)^4(t_{2g})^4(e_g^*)^2$ 。这与实验结果是一致的。由于 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 的反键轨道 e_g^* 中填充了两个电子,因此削弱了中心离子与配位体间的共价键,使得它们之间具有更多的离子键的特

征。

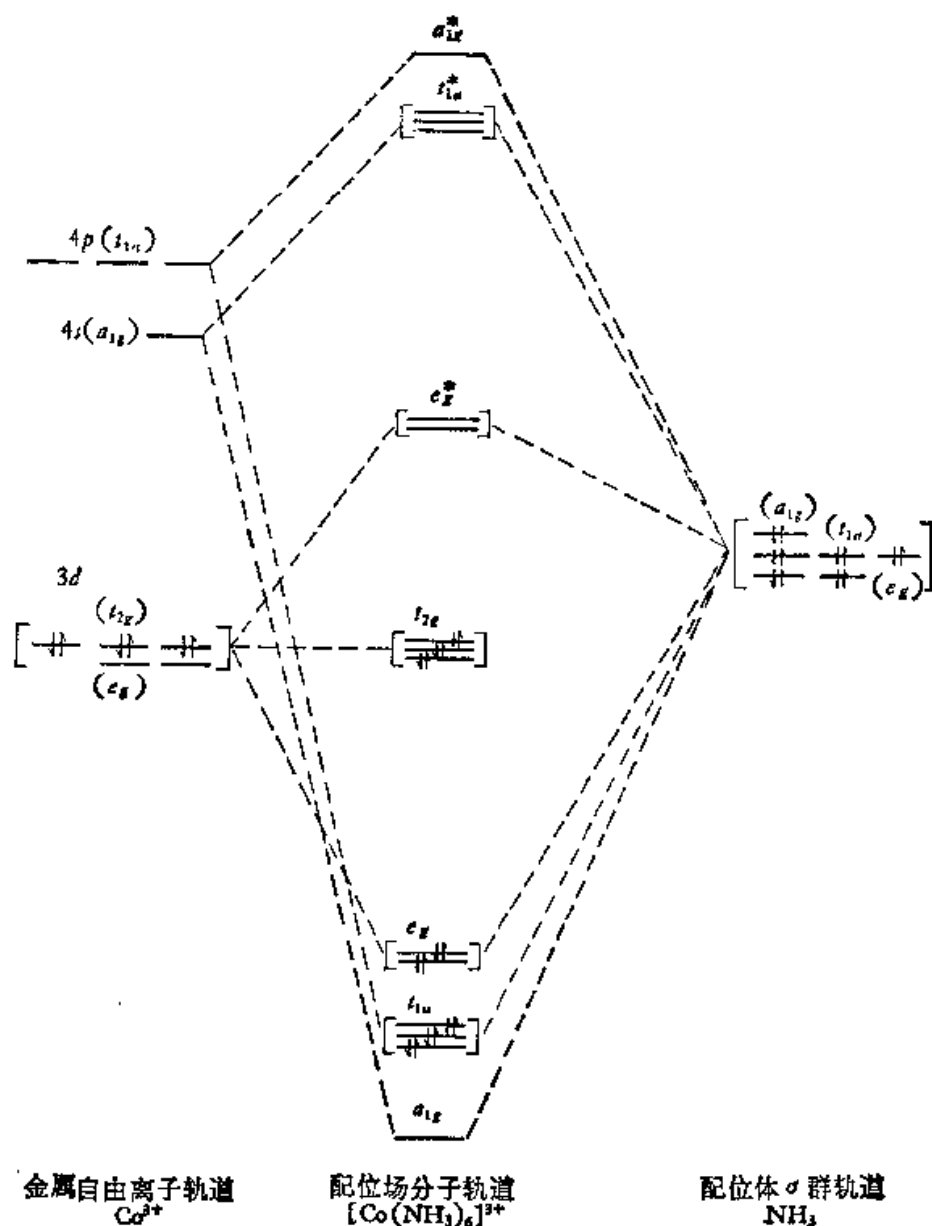


图 2.24 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 分子轨道能级图

4. 金属离子与配位体之间有 σ 键和 π 键的 ML_6 型络离子

上面所提到的 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 就属于这种类型的络离子, 下面讨论

络离子的 π 轨道。

对配位体的 12 个 π 轨道 ($p_{x_1}, p_{y_1}, p_{x_2}, p_{y_2}, p_{x_3}, p_{y_3}, p_{x_4}, p_{y_4}, p_{x_5}, p_{y_5}, p_{x_6}, p_{y_6}$) 按 O_h 群的对称操作变换, 得到一个群的可约表示 Γ_π 。

	E	$6C_4$	$3C_2(C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$	i	$6\sigma_d$
Γ_π	12	0	-4	0	0	0	4

约化为 $\Gamma_\pi = T_{1u} + T_{2g} + T_{1g} + T_{1u}$

可以简便地利用图示法来对配位体的 12 个 π 轨道分类, 并得到对称性匹配轨道。

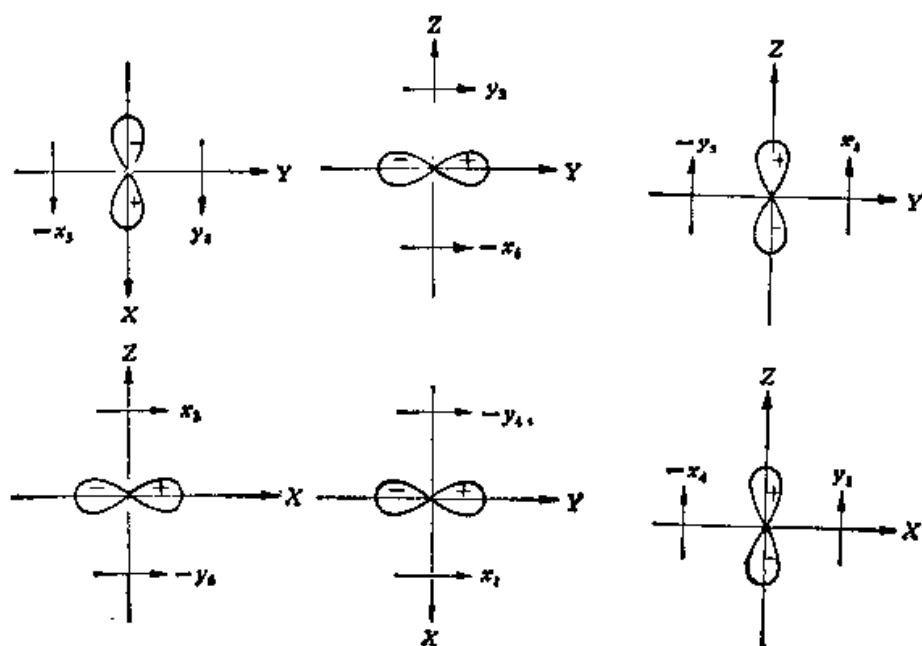


图 8.25 配位体 π 轨道与中心原子 p 轨道的匹配

图 8.25 示明了中心金属离子的 p 轨道与对称性匹配的配位体群的 p 轨道 (后者用“ \rightarrow ”表示) 于是得到了具有 t_{1u} 对称性的配位体群的 π 轨道的对称性匹配轨道 $\phi_\pi(T_{1u})$

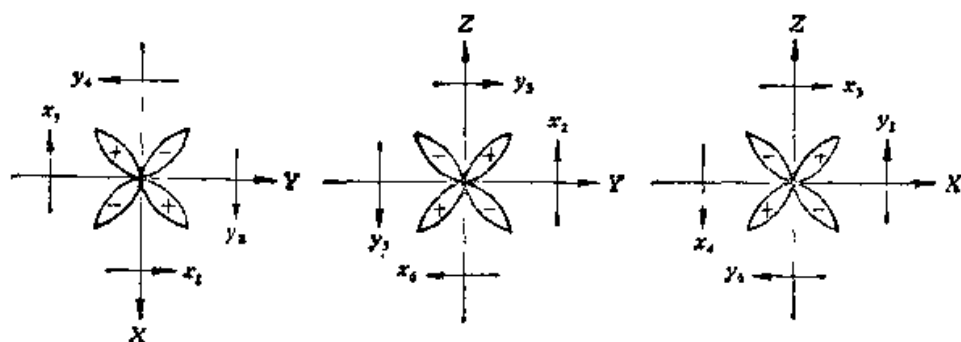


图 8.26 t_{2g} 分子轨道

$$\left. \begin{aligned} \phi_{\pi}(T_{1u})_1 &= \frac{1}{2} (\pi_{x_3} + \pi_{y_2} - \pi_{x_1} - \pi_{y_4}) \\ \phi_{\pi}(T_{1u})_2 &= \frac{1}{2} (\pi_{x_1} + \pi_{y_3} - \pi_{y_4} - \pi_{x_5}) \\ \phi_{\pi}(T_{1u})_3 &= \frac{1}{2} (\pi_{x_2} + \pi_{y_2} - \pi_{x_4} - \pi_{y_5}) \end{aligned} \right\} \quad (8.83)$$

同样,从图8.26可得到具有 t_{2g} 对称性的配位体群的 π 轨道的对称性匹配轨道 $\phi_{\pi}(T_{2g})$

$$\left. \begin{aligned} \phi_{\pi}(T_{2g})_1 &= \frac{1}{2} (\pi_{x_1} + \pi_{y_2} + \pi_{x_3} + \pi_{y_4}) \\ \phi_{\pi}(T_{2g})_2 &= \frac{1}{2} (\pi_{x_1} + \pi_{y_3} + \pi_{y_5} + \pi_{x_6}) \\ \phi_{\pi}(T_{2g})_3 &= \frac{1}{2} (\pi_{x_2} + \pi_{y_1} + \pi_{x_4} + \pi_{y_6}) \end{aligned} \right\} \quad (8.84)$$

此外,同时还可以得到 6 个非键轨道(分别属于 t_{1u} 和 t_{1g} 表示)

$$\left. \begin{aligned} &\frac{1}{2} (\pi_{x_3} + \pi_{y_6} - \pi_{y_1} - \pi_{x_4}) \\ &\frac{1}{2} (\pi_{x_2} + \pi_{y_1} - \pi_{y_3} - \pi_{x_6}) \\ &\frac{1}{2} (\pi_{x_1} + \pi_{y_4} - \pi_{y_2} - \pi_{x_5}) \\ &\frac{1}{2} (\pi_{x_3} - \pi_{y_1} - \pi_{y_6} + \pi_{x_4}) \\ &\frac{1}{2} (\pi_{x_1} - \pi_{y_3} - \pi_{y_4} + \pi_{x_6}) \\ &\frac{1}{2} (\pi_{x_1} - \pi_{y_1} - \pi_{y_5} + \pi_{x_4}) \end{aligned} \right\} \quad (8.85)$$

求解后得到 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 的配位场分子轨道能级图(图 8.27)。

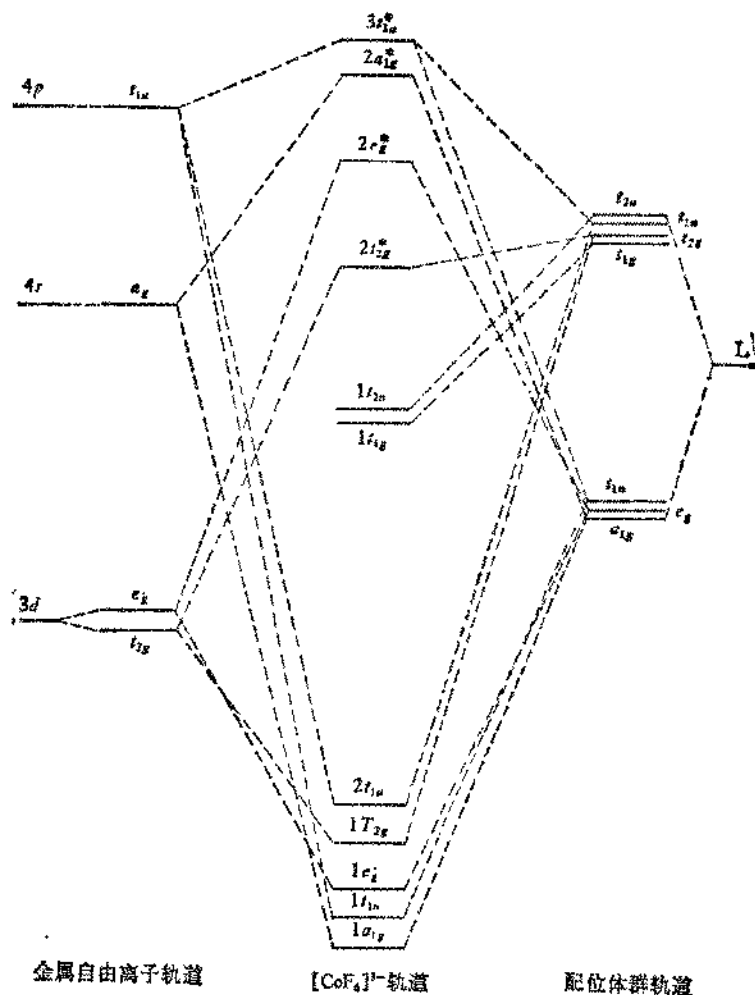


图 8.27 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 轨道能级图

$[\text{CoF}_6]^{3-}$ 络离子, 每个 F^- 有 3 个 p 轨道, 6 个 p 电子。因此 6 个 F^- 共有 36 个 p 电子。中心金属离子 Co^{3+} 有 6 个 d 电子。络合物的电子组态为

$$(1a_{1g})^2(1e_g)^4(1t_{1u})^6(1t_{2g})^6(2t_{1u})^6(1t_{2u})^6(1t_{1g})^6(2t_{2g}^*)^4(2e_g^*)^2$$

这显然为高自旋组态。在这里，

$$\Delta = E[2e_g^*(\sigma)] - E(2t_{2g}^*(\pi)) \quad (8.86)$$

由于在这里考虑了 π 成键作用，使得反键的 π 轨道 t_{2g}^* 能量升高更靠近 e_g^* ，于是 Δ 值减小。

5. 配位体有 π^* 空轨道的情况

上面讨论的络合物分子轨道中的 π 键是由配位体群提供 π 电

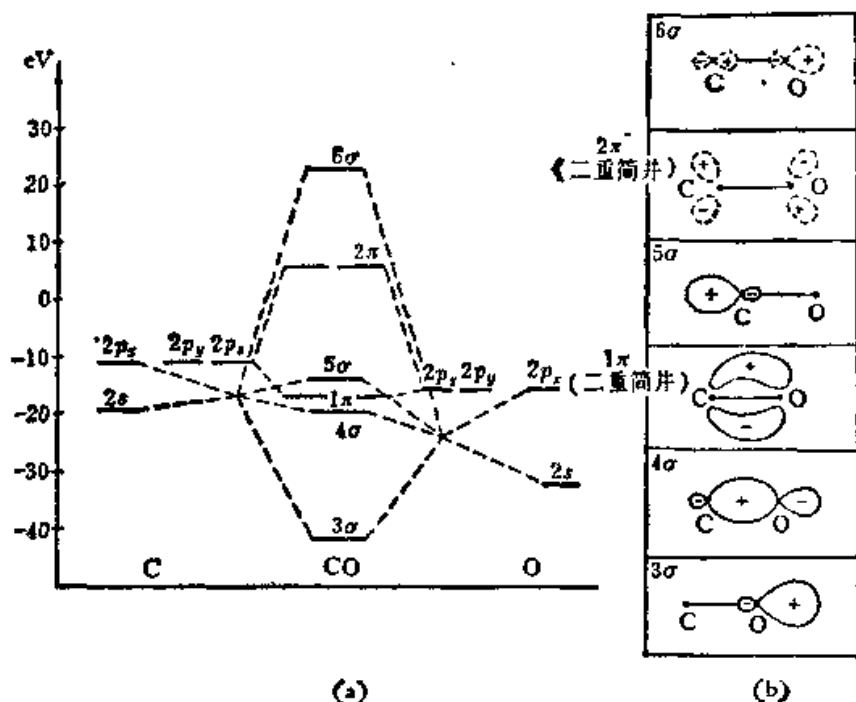


图 8.28 CO 分子轨道能级图

子形成的，结果使 t_{2g} 的能级上移， Δ 值减小。本节要讨论的情况则是配位体有 π^* 空轨道，结果使 Δ 值增大，络合物成为低自旋。其效果和极性很强的配位体使晶体场中 d 轨道的能级分裂的 Δ 值很大一样。实际上，具有这种 π^* 空轨道的配位体往往是极性较小的分子，例如CO分子(见图8.28)。从能级图可以看到，CO分子的最低空轨道是反键的 π 轨道 $2\pi^*$ ，在正八面体配位体群中，

它属于 t_{2g} 轨道，因此它与中央金属离子的 t_{2g} 轨道形成配位场的分子轨道 t_{2g} ，于是使得原来非键的 t_{2g} 轨道能级降低，使得 Δ 值相应增大(见图 8.29)。

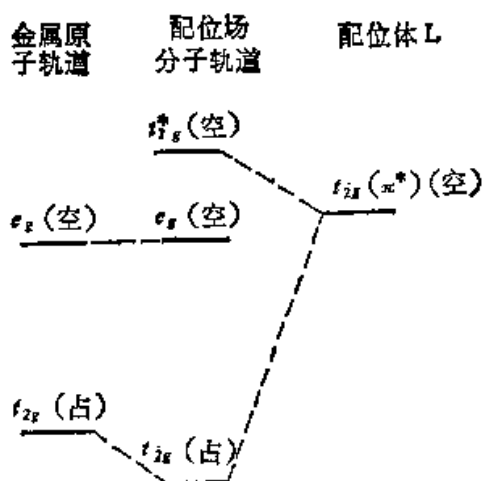


图 8.29 配位体有 π^* 空轨道的配位场能级图

上述金属离子提供 π 电子而配位体提供 π 空轨道所形成的化学键称为反馈键。其物理解释是，由于反馈键的存在，使金属原子的负电荷得到“疏散”而变得电性更“正”了，这就有利于配位体向金属离子给予电子对，加强了络合物的稳定性。另一方面，由于反馈键的形成，CO 分子的反键轨道中添加了电子，这就削弱了 C—O 键。实验事实证实了这一点，在 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 和 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 络合物中，CO 的振动频率由自由 CO 分子的 2143cm^{-1} ，分别降低到 2057cm^{-1} 和 1886cm^{-1} (参阅文献[4])。

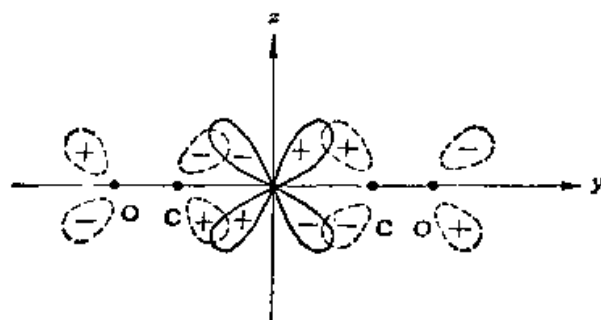


图 8.30 $\text{M} \rightarrow \text{L}$ 反馈键示意图

参 考 文 献

- [1] L. E. 欧格耳著, 游效曾等译,《过渡金属化学导论, 配位场理论》, 科学出版社 (1966).
- [2] F. A. 科顿著, 刘春万、游效曾、赖伍江译,《群论在化学中的应用》, 科学出版社 (1975).
- [3] T. M. Dunn, D. S. McClure and R. G. Pearson, "Some Aspects of Crystal Field Theory", Harper & Row (1965).
- [4] C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", McGraw-Hill (1962).
- [5] C. J. Ballhausen and H. B. Gray, "Molecular Orbital Theory", W. A. Benjamin (1964).
- [6] H. L. Schläfer, G. Gliemann, "Basic Principles of Ligand Field Theory", Wiley-Interscience (1969).

附录 I Laplace 算符的变换

在笛卡儿坐标系中, Laplace 算符 ∇^2 有形

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

利用球坐标与笛卡儿坐标的关系

$$\left. \begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 \\ \cos \theta &= \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ \operatorname{tg} \varphi &= \frac{y}{x} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

由此,我们可以求出

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} [(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}] \\ &= \frac{1}{2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \cdot 2x \\ &= \frac{x}{r} \\ &= \sin \theta \cdot \cos \varphi \end{aligned} \quad (3)$$

同样,可求出

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \sin \theta \cdot \sin \varphi \quad (4)$$

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \cos \theta \quad (5)$$

又,由 $\theta = \cos^{-1} \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$, 可求出

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\cos^{-1} \frac{z}{r} \right]$$

$$= -\frac{\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{z}{r}\right)}{\sqrt{1-\frac{z^2}{r^2}}} \\ = \frac{1}{r} \cos \theta \cdot \cos \varphi \quad (6)$$

同理

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{1}{r} \cos \theta \cdot \sin \varphi \quad (7)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{1}{r} \sin \theta \quad (8)$$

再, 由 $\varphi = \operatorname{tg}^{-1} \frac{y}{x}$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{-\frac{y}{x^2}}{1 + \left(\frac{y}{x}\right)^2} = -\frac{1}{r} \frac{\sin \varphi}{\sin \theta} \quad (9)$$

同理

$$\text{有 } \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{1}{r} \frac{\cos \varphi}{\sin \theta} \quad (10)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \quad (11)$$

有了以上的关系式, 我们便可导出关系式

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ &= \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cdot \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r} \frac{\sin \varphi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned} \quad (12)$$

以上运用了复合函数求导数的原则, 即若 r, θ, φ 都是关于变量 x 的函数, 那么函数 $u(r, \theta, \varphi)$ 的偏导数

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

于是, 有关系

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad [\text{见(12)式}]$$

同样

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$= \sin \theta \cdot \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cdot \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\cos \varphi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \end{aligned} \quad (14)$$

上面求出了一阶微商的关系式，下面再写出二阶微商的情况，由于很繁复，我们试取其中一例，但方法有普遍性。例如

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right) \\ &= \left\{ \sin \theta \cdot \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cdot \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\cos \varphi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\} \frac{\partial u}{\partial y} \quad [\text{其中 } u = u(r, \theta, \varphi)] \end{aligned}$$

这里运用了 $\frac{\partial}{\partial y}$ 的表示式(13)。

上式又出现了 $\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)$, $\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)$, $\frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)$ 项，其中

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial u}{\partial y} &= \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \sin \theta \cdot \sin \varphi \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cdot \sin \varphi}{r} \frac{\partial u}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial u}{\partial \varphi} \right\} \\ &= \sin \theta \cdot \sin \varphi \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - \frac{\cos \theta \cdot \sin \varphi}{r^2} \frac{\partial u}{\partial \theta} + \frac{\cos \theta \cdot \sin \varphi}{r} \frac{\partial^2 u}{\partial r \partial \theta} \\ &\quad - \frac{\cos \varphi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial u}{\partial \varphi} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial^2 u}{\partial r \partial \varphi} \end{aligned}$$

按照同样的方法可求出 $\frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial u}{\partial y}$, $\frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial u}{\partial y}$ ，然后，将求出的 $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 加起来，得出

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\operatorname{ctg} \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \end{aligned}$$

关于柱坐标的 Laplace 算符形式，也可仿照上面方法，只是反复运用复合函数求导原则，这里不再重复。

附录 II 几种点群的特征标表

C_2	E	σ_z		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_i	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	x^2, y^2, z^2
A_u	1	-1	x, y, z	xy, xz, yz

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C_3	E	C_3	C_3^2		$\theta = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & \theta & \theta^* \\ 1 & \theta^* & \theta \end{Bmatrix}$			$(x, y) \quad (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy) \quad (yz, xz)$

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	z, R_z	
E	2	-1	0	$(x, y) \quad (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy) \quad (xz, yz)$

D_4	E	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1		
E'	2	-1	0	2	1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1		
E	2	-1	0	-2	1	0		(xz, yz)

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		$\theta = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
E	$\left\{ \begin{array}{cccc} 1 & \theta & \theta^* & 1 \\ 1 & \theta^* & \theta & 1 \end{array} \right\}$					$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T	3	0	0	-1	$(R_x, R_y, R_z), (x, y, z)$	(xy, xz, yz)

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	σ_d		
A_1	1	1	1	1	1		$x^3 + y^3 + z^3$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2x^3 - x^3 - y^3, x^3 - y^3)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xyz, xzy, yxz)

O	E	$6C_4$	$3C_2 (= C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^3 + y^3 + z^3$
A_2	1	-1	1	1	-1		
E	2	0	2	-1	0		$(2x^3 - x^3 - y^3, x^3 - y^3)$
T_1	3	1	-1	0	-1	$(R_x, R_y, R_z); (x, y, z)$	
T_2	3	-1	-1	0	1		(xyz, xzy, yxz)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ ($=C_4^2$)	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		$(2x^2 - y^2 - z^2, x^2 - y^2)$
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1		(xz, yz, xy)
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

封面页	
书名页	
版权页	
前言页	
目录页	
第一章	量子力学基础知识
	§ 1 . 1 S c h r o d i n g e r 方程及其来源
	§ 1 . 2 S c h r o d i n g e r 方程的算符形式
	§ 1 . 3 算符和物理量
	§ 1 . 4 一维势箱中的粒子
	§ 1 . 5 在半径为 r 的圆环上运动的粒子
	参考文献
第二章	原子结构
	§ 2 . 1 角动量
	§ 2 . 2 类氢原子体系
	§ 2 . 3 多电子原子
	§ 2 . 4 量子力学的两种近似方法——变分法和微扰法
	§ 2 . 5 原子轨道的自洽场方法简介
	参考文献
第三章	简单分子轨道理论 (电子独立运动模型)
	§ 3 . 1 简单分子轨道法
	§ 3 . 2 氢分子
	§ 3 . 3 分子轨道法成键三原则
	§ 3 . 4 N ₂ 分子的结构
	§ 3 . 5 异核双原子分子
	§ 3 . 6 乙烯和乙炔中 键强度的差异
	§ 3 . 7 三中心键
	§ 3 . 8 定域分子轨道和离域分子轨道
	§ 3 . 9 分子轨道理论的图示方法——生成轨道 (G O) 法
	参考文献
第四章	共轭分子的结构与性能
	§ 4 . 1 H u c k e l 分子轨道法 (H M O 法)
	§ 4 . 2 分子的对称性和群论的应用
	§ 4 . 3 化学平衡和分子的反应性能
	§ 4 . 4 微扰分子轨道理论
	§ 4 . 5 分子轨道的图形理论
	参考文献
第五章	分子轨道对称守恒原理
	§ 5 . 1 周环反应
	§ 5 . 2 分子轨道对称守恒原理
	§ 5 . 3 分子轨道对称守恒原理的新发展
	§ 5 . 4 键对称规律及其应用
	参考文献
第六章	自洽场分子轨道法简介
	§ 6 . 1 多电子体系 (分子) 的近似波函数——“ 轨道近似 ”
	§ 6 . 2 多电子体系 (分子) 的能量表达式
	§ 6 . 3 H a r t r e e - F o c k 自洽场方程
	§ 6 . 4 L C A O - M O 的自洽场方程——R o o t h a a n 方程
	§ 6 . 5 单组态 (单行列式波函数) 自洽场方法的局限性——相关能
	§ 6 . 6 自洽场分子轨道理论的从头计算法与半经验法间的关系
	参考文献
第七章	价键法简介及其与分子轨道法对比
	§ 7 . 1 氢分子 (价键法)
	§ 7 . 2 氢分子 (L C A O - M O 法)
	§ 7 . 3 价键法与分子轨道法的初步对比
	§ 7 . 4 多原子分子——V B 法与 M O 法对比
	参考文献
第八章	配位场理论
	§ 8 . 1 自由原子的结构
	§ 8 . 2 有关群论和量子力学的补充知识
	§ 8 . 3 谱项能量的计算
	§ 8 . 4 晶体场理论
	§ 8 . 5 配位场理论
	参考文献
附录	L a p l a c e 算符的变换
附录	几种点群的特征标表
附录页	